

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**



**TESIS DOCTORAL**

**Optimización de las propiedades de  
tenacidad e impacto de formulaciones de  
ácido poliláctico (PLA), mediante mezclas  
con polímeros flexibles y optimización de los  
sistemas de compatibilización**

Autor:

Ramón Tejada Oliveros

Dirigida:

Dr. Néstor Montañés Muñoz

Dr. Juan Ivorra Martínez

Noviembre 2023



# Agradecimientos

Primero que todo me gustaría realizar un especial agradecimiento a Néstor y Juan, mis directores de tesis. Sin su ayuda incondicional esta tesis doctoral no hubiera sido posible.

Me gustaría realizar especial mención a los proyectos concedidos al grupo de investigación en el que he realizado la tesis doctoral. Por un lado, los proyectos del Ministerio de ciencia e innovación MAT2017-84909-C2-2-R y PID2020-116496RB-C22. Igualmente agradecer a la Generalitat Valenciana por los proyectos AICO/2021/025 y CIGE/2021/094.

Agradezco al instituto de Tecnología de materiales (ITM) de la Universitat Politècnica de València por haberme permitido formar parte de su estructura durante estos años.

Muchas gracias los catedráticos David García, Juan López y Lourdes Sánchez, Rafael Balart y Teodomiro Boronat que con el esfuerzo de muchos años han logrado adquirir el equipamiento que ha permitido elaborar esta tesis doctoral.

Agradecer a los titulares de universidad Daniel García, Luis Quiles y Octavio Fenollar por su apoyo a lo largo de estos años.

A Matías, Javi y Pedro, por realizar las labores de mantenimiento de laboratorios, así como por velar por su correcto funcionamiento.

También agradecer a Jaume, Diego, Sandra, Virginia, Antonio, Harrison, y Cris por formar parte de esta etapa académica.

Por último, agradecer enormemente a mi familia, en especial a mis padres y mi hermana por haber estado apoyándome incondicionalmente. Al igual que agradecer a mis amigos por estar ahí siempre que los necesito.



# Resumen

---

El objetivo de esta tesis doctoral radica en el estudio y desarrollo de materiales basados en ácido poliláctico (PLA), con la finalidad de mejorar sus propiedades para su aplicabilidad en diversos sectores industriales. Este estudio se enfoca en la modificación de la fragilidad y rigidez inherentes al PLA mediante la incorporación de diferentes materiales, como plastificantes derivados de aceites vegetales epoxidado y maleinizado del aceite de linaza denominado MLO. Además, se investiga la creación de mezclas binarias con polímeros de mayor ductilidad, como el policarbonato (PC) y el estireno-*b*-(etileno-*ran*-butileno)-*b*-estireno (SEBS), se explora la inclusión de oligómeros de ácido láctico (OLA) y monoterpenos como estrategias para mejorar las propiedades del PLA. Estas investigaciones buscan proporcionar soluciones avanzadas y sostenibles para diversas aplicaciones industriales que demandan materiales con características mejoradas.

En el contexto actual de la industria de los polímeros, la búsqueda de materiales sostenibles y respetuosos con el medio ambiente ha adquirido un protagonismo destacado. Esta creciente conciencia ambiental ha impulsado una profunda investigación y desarrollo de soluciones innovadoras que cumplan con los estándares de sostenibilidad y, al mismo tiempo, ofrezcan propiedades y rendimientos excepcionales. Dentro de este marco, la presente investigación se sumerge en el estudio y evaluación de alternativas prometedoras con las que mejorar la fragilidad y rigidez inherentes al PLA mediante la incorporación de diferentes materiales, como plastificantes, oligómeros, compatibilizantes u otros polímeros en mezclas binarias.

El primer ámbito de estudio de esta investigación se centra en la incorporación de MLO como un agente compatibilizador en mezclas compuestas por PLA y SEBS. Los resultados de este estudio arrojan evidencia sólida de que el MLO supera de manera significativa a los tradicionales compatibilizadores derivados del petróleo. Se logra un incremento notable en la resistencia al impacto de estas mezclas, lo que es esencial en aplicaciones de envasado que requieren una protección adecuada de los productos contenidos. Además, se destaca que la adición de MLO conlleva una ligera disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en la fase rica en PLA. Este efecto puede ser beneficioso en términos de flexibilidad, lo que resulta especialmente relevante en el envasado de productos que necesitan adaptabilidad y resistencia a condiciones variables.

El segundo plano de investigación se enfoca en la comparación exhaustiva entre compatibilizadores de origen natural y aquellos de procedencia petroquímica en mezclas de PLA y PC. Este análisis confirma que los compatibilizadores naturales, incluyendo MLO y el aceite de

linaza epoxidado (ELO), presentan ventajas notables en términos de resistencia al impacto sin comprometer la estabilidad térmica. Este hallazgo subraya la viabilidad y sostenibilidad de los compatibilizadores biobasados en aplicaciones específicas del envasado.

Además, se aborda en el concepto de extrusión reactiva (REX) como una estrategia efectiva para potenciar la tenacidad de las mezclas de PLA. Tanto la inclusión de OLA y MLO durante el proceso de REX producen resultados altamente prometedores. Esto incluye un notable aumento en la resistencia al impacto, un atributo crítico en aplicaciones de envasado donde la integridad del producto es esencial. Es importante destacar que la adición de MLO, en particular, resulta en una transparencia sobresaliente, un factor que potencia aún más su idoneidad para aplicaciones de envasado de alimentos.

Por último, se profundiza en el estudio de los monoterpenoides no esterificados y su impacto en el PLA. Estos compuestos, entre los que se destacan la carvona, el citral, el citronelal y el eucaliptol, han demostrado ser capaces de mejorar significativamente la ductilidad del PLA sin afectar de manera sustancial su transparencia. Este hallazgo adquiere una relevancia especial en el contexto de aplicaciones de envasado, donde la flexibilidad y la resistencia a la deformación son aspectos críticos. Así, estos monoterpenoides no esterificados se presentan como una opción prometedora para la formulación de materiales de envasado respetuosos con el medio ambiente y altamente funcionales.

# Resum

---

L'objectiu d'aquesta tesi doctoral radica en l'estudi i desenvolupament de materials basats en àcid polilàctic (PLA), amb la finalitat de millorar les seues propietats per a la seua aplicabilitat en diversos sectors industrials. Aquest estudi s'enfoca en la modificació de la fragilitat i rigidesa inherents al PLA mitjançant la incorporació de diferents materials, com a plastificants derivats d'olis vegetals epoxidats i maleinizats de l'oli de llinosa denominat MLO. A més, s'investiga la creació de mescles binàries amb polímers de major ductilitat, com el policarbonat (PC) i el estiré-*b*-(etilé-*ran*-butilé)-*b*-estiré (SEBS), s'explora la inclusió de oligomers d'àcid làctic (OLA) i monoterpens com a estratègies per a millorar les propietats del PLA. Aquestes investigacions busquen proporcionar solucions avançades i sostenibles per a diverses aplicacions industrials que demanden materials amb característiques millorades.

En el context actual de la indústria dels polímers, la cerca de materials sostenibles i respectuosos amb el medi ambient ha adquirit un protagonisme destacat. Aquesta creixent consciència ambiental ha impulsat una profunda recerca i desenvolupament de solucions innovadores que complisquen amb els estàndards de sostenibilitat i, al mateix temps, oferisquen propietats i rendiment excepcionals. Dins d'aquest marc, la present investigació se submergeix en l'estudi i avaluació d'alternatives prometedores amb les quals millorar la fragilitat i rigidesa inherents al PLA mitjançant la incorporació de diferents materials, com a plastificants, oligómers, compatibilitzants o altres polímers en mescles binàries.

El primer àmbit d'estudi d'aquesta investigació se centra en la incorporació de MLO com un agent compatibilitzador en mescles compostes per àcid polilàctic (PLA) i poliestiré-*b*-(etilé-*ran*-butilé)-*b*-estiré (\*SEBS). Els resultats d'aquest estudi llancen evidència sòlida que MLO supera de manera significativa als tradicionals compatibilitzadors derivats del petroli. S'aconsegueix un increment notable en la resistència a l'impacte d'aquestes mescles, la qual cosa és essencial en aplicacions d'envasament que requereixen una protecció adequada dels productes continguts. A més, es destaca que l'addició del MLO comporta una lleugera disminució de la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) en la fase rica en PLA. Aquest efecte pot ser beneficiós en termes de flexibilitat, la qual cosa resulta especialment rellevant en l'envasament de productes que necessiten adaptabilitat i resistència a condicions variables.

El segon pla d'investigació s'enfoca en la comparació exhaustiva entre compatibilitzadors d'origen natural i aquells de procedència petroquímica en mescles de PLA i policarbonat (PC). Aquesta anàlisi confirma que els compatibilitzadors naturals, incloent el MLO i l'oli de llinosa epoxidat (ELO), presenten avantatges notables en termes de resistència a l'impacte sense comprometre l'estabilitat tèrmica. Aquesta troballa subratlla la viabilitat i sostenibilitat dels

compatibilizadors de base biològica en aplicacions específiques de l'envasament.

A més, s'aprofundeix en el concepte d'extrusió reactiva com una estratègia efectiva per a potenciar la tenacitat de les mescles de PLA. Tant la inclusió de oligòmers d'àcid làctic (OLA) com l'aplicació de peròxid de dicumil (DCP) i MLO durant el procés d'extrusió reactiva produeixen resultats altament prometedors. Això inclou un notable augment en la resistència a l'impacte, un atribut crític en aplicacions d'envasament on la integritat del producte és essencial. És important destacar que l'addició de MLO, en particular, resulta en una transparència excel·lent, un factor que potencia encara més la seua idoneïtat per a aplicacions d'envasament d'aliments.

Finalment, s'aprofundeix en l'estudi dels monoterpenoides no esterificats i el seu impacte en la PLA. Aquests compostos, entre els quals es destaquen la carvona, el citral, el citronelal i el eucaliptol, han demostrat ser capaços de millorar significativament la ductilitat de la PLA sense afectar de manera substancial la seua transparència. Aquesta troballa adquireix una rellevància especial en el context d'aplicacions d'envasament, on la flexibilitat i la resistència a la deformació són aspectes crítics. Així, aquests monoterpenoides no esterificats es presenten com una opció prometedora per a la formulació de materials d'envasament respectuosos amb el medi ambient i altament funcionals.



# Abstract

---

The objective of this doctoral thesis is the study and development of materials based on polylactic acid (PLA), with the aim of improving its properties for its applicability in various industrial sectors. This study focuses on the modification of the inherent brittleness and stiffness of PLA by incorporating different materials, such as plasticizers derived from epoxidized vegetable oils and maleinized linseed oil called MLO. In addition, the creation of binary blends with higher ductility polymers such as polycarbonate (PC) and polystyrene-*b*-(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-styrene (SEBS) is investigated, the inclusion of lactic acid oligomers (OLA) and monoterpenes are explored as strategies to improve the properties of PLA. This research aims to provide advanced and sustainable solutions for various industrial applications that demand materials with improved characteristics.

In the current context of the polymer industry, the search for sustainable and environmentally friendly materials has taken on an outstanding role. This growing environmental awareness has prompted in-depth research and development in the search for innovative solutions that meet sustainability standards and, at the same time, offer exceptional properties and performance. Within this framework, the present research is immersed in the study and evaluation of promising alternatives to improve the inherent brittleness and stiffness of PLA by incorporating different materials, such as plasticizers, oligomers, compatibilizers or other polymers in binary blends.

The first area of study of this research focuses on the incorporation of MLO as a compatibilizing agent in blends composed of polylactic acid (PLA) and styrene-*b*-(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-styrene (SEBS). The results of this study provide strong evidence that MLO significantly outperforms traditional petroleum-derived compatibilizers. A noticeable increase in the impact resistance of these blends is achieved, which is essential in packaging applications that require adequate protection of the contained products. Furthermore, it is noted that the addition of MLO leads to a slight decrease in the glass transition temperature ( $T_g$ ) in the PLA-rich phase. This effect can be beneficial in terms of flexibility, which is particularly relevant in packaging products that need adaptability and resistance to variable conditions.

The second research plane focuses on the comprehensive comparison between compatibilizers of natural origin and those of petrochemical origin in PLA and polycarbonate (PC) blends. This analysis confirms that natural compatibilizers, including MLO and epoxidized linseed oil (ELO), present notable advantages in terms of impact resistance without compromising thermal stability. This finding underlines the viability and sustainability of biobased compatibilizers in specific packaging applications.

Furthermore, the concept of reactive extrusion as an effective strategy to enhance the toughness of PLA blends is further explored. Both the inclusion of lactic acid oligomers (OLA) and the application of dicumyl peroxide (DCP) and MLO during the reactive extrusion process produce highly promising results. This includes a marked increase in impact resistance, a critical attribute in packaging applications where product integrity is essential. Importantly, the addition of MLO, in particular, results in outstanding transparency, a factor that further enhances its suitability for food packaging applications.

Finally, the study of non-ester monoterpenoids and their impact on PLA is further explored. These compounds, including carvone, citral, citronellal and eucalyptol, have been shown to significantly improve the ductility of PLA without substantially affecting its transparency. This finding is particularly relevant in the context of packaging applications, where flexibility and resistance to deformation are critical aspects. Thus, these non-ester monoterpenoids present themselves as a promising option for the formulation of environmentally friendly and highly functional packaging materials.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

Agradecimientos .....	3
Resumen.....	5
Resum.....	7
Abstract .....	9
Fórmulas.....	15
Abreviaciones.....	17
<b>I. Introducción. ....</b>	<b>21</b>
I.1. Polímeros y el impacto medioambiental asociado.....	23
I.2. Clasificación de polímeros.....	26
I.2.1. Polímeros de origen petroquímico no biodegradables.....	31
I.2.2. Polímeros de origen petroquímico biodegradables.....	34
I.2.3. Polímeros de origen renovable no biodegradables.....	36
I.2.4. Polímeros de origen renovable biodegradables.....	38
I.3. Tecnología del ácido poliláctico (PLA).....	42
I.3.1. Introducción al PLA.....	42
I.3.2. Obtención del PLA.....	45
I.3.3. Características principales del PLA.....	50
I.3.4. Industria del PLA.....	54
I.3.5. Limitaciones del PLA.....	65
I.4. Soluciones a las limitaciones del PLA.....	66
I.4.1. Utilización de copolímeros / oligómeros.....	66
I.4.2. Utilización de mezclas de materiales (blends).....	72
I.4.3. Plastificantes.....	76
I.4.4. Otras técnicas de modificación.....	80
I.5. Aplicaciones del PLA en la industria.....	82
<b>II. Objetivos.....</b>	<b>87</b>
II.1. Objetivos globales.....	89
II.2. Objetivos parciales.....	89
<b>III. Resultados y discusión.....</b>	<b>93</b>
III.1. Mezclas de PLA con estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).....	97
Abstract .....	103
III.1.1. Introduction.....	105
III.1.2. Materials and methods.....	108
III.1.2.1. Materials.....	108
III.1.2.2. Preparation of PLA/SEBS blends.....	109
III.1.2.3. Characterization of PLA/SEBS blends.....	110
III.1.3. Results and Discussion.....	112

III.1.3.1. Mechanical properties of PLA/SEBS blends. ....	112
III.1.3.2. Morphology of PLA/SEBS blends. ....	114
III.1.3.3. Thermal Properties of PLA/SEBS blends. ....	116
III.1.3.4. Dynamic mechanical behaviour of PLA/SEBS blends. ....	118
III.1.3.5. Color measurement and wetting properties of PLA/SEBS blends. ....	120
III.1.4. Conclusions. ....	122
III.1.5. References. ....	123
III.2. Mezclas de PLA con ..... policarbonato (PC). ....	131
Abstract .....	137
III.2.1. Introduction. ....	139
III.2.2. Materials and methods. ....	142
III.2.2.1. Materials. ....	142
III.2.2.2. Preparation of PLA/PC blends. ....	142
III.2.2.3. Characterization of PLA/PC blends. ....	144
III.2.3. Results. ....	146
III.2.3.1. Mechanical properties PLA/PC blends. ....	146
III.2.3.2. Morphology of PLA/PC blends. ....	148
III.2.3.3. Thermal properties of PLA/PC blends. ....	150
III.2.3.4. Dynamic mechanical behavior of PLA/PC blends. ....	153
III.2.3.5. Color measurement and wetting properties of PLA/PC blends. ....	155
III.2.4. Conclusions. ....	157
III.2.5. References. ....	157
III.3. Mezclas de PLA con ..... oligómeros de ácido láctico (OLA). ....	163
Abstract .....	169
III.3.1. Introduction. ....	171
III.3.2. Materials and methods. ....	173
III.3.2.1. Materials. ....	173
III.3.2.2. Preparation of PLA/OLA blends. ....	174
III.3.2.3. Characterization of PLA/OLA blends. ....	175
III.3.3. Results. ....	177
III.3.3.1. Mechanical properties of PLA/OLA blends. ....	177
III.3.3.2. Morphology of PLA/OLA blends. ....	179
III.3.3.3. Chemical properties of PLA/OLA blends. ....	181
III.3.3.4. Thermal properties of PLA/OLA blends. ....	182
III.3.3.5. Dynamic mechanical properties of PLA/OLA blends. ....	185
III.3.3.6. Color properties of PLA/OLA blends. ....	186
III.3.3.7. Wetting properties of PLA/OLA blends. ....	188

III.3.4. Conclusions. ....	189
III.3.5. References. ....	190
III.4. Plastificación de PLA con .....	199
monoterpenoides no esterificados. ....	199
Abstract .....	203
III.4.1. Introduction. ....	205
III.4.2. Experimental. ....	207
III.4.2.1. Materials. ....	207
III.4.2.2. Theoretical solubility parameters of PLA and monoterpenoids. ....	207
III.4.2.3. Preparation of PLA formulations with monoterpenoids. ....	209
III.4.2.4. Characterization of PLA and monoterpenoids. ....	210
III.4.3. Results and Discussion. ....	213
III.4.3.1. Mechanical properties of plasticized PLA. ....	213
III.4.3.2. Thermal properties of plasticized PLA. ....	215
III.4.3.3. Dynamic mechanical thermal properties of plasticized PLA. ....	218
III.4.3.4. Chemical properties of plasticized PLA. ....	219
III.4.3.5. Morphological properties of plasticized PLA. ....	220
III.4.3.6. Wetting properties of plasticized PLA. ....	221
III.4.3.7. Color properties of plasticized PLA. ....	223
III.4.4. Conclusions. ....	224
III.4.5. References. ....	225
<b>IV. Conclusiones.....</b>	<b>231</b>
IV.1. Conclusiones generales. ....	233
IV.2. Conclusiones parciales.....	234
Respecto al artículo 1 .....	234
Respecto al artículo 2: .....	235
Respecto al artículo 3: .....	236
Respecto al artículo 4: .....	237
<b>V. Anexos.....</b>	<b>239</b>
V.1. Referencias .....	241
V.2. Listado de figuras .....	262
V.3. Listado de tablas.....	265



## Fórmulas

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 (1 - w)} 100$$

$X_c$  = Grado de cristalinidad.

$\Delta H_m$  = Entalpía de fusión.

$\Delta H_{cc}$  = Entalpía de cristalización en frío.

$\Delta H_m^0$  = Entalpía de fusión de un polímero 100 % cristalino.

$w$  = Fracción en peso de polímero.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

$\delta$  = Parámetro de solubilidad.

$\delta_d$  = Componente dispersiva de la solubilidad.

$\delta_p$  = Componente polar de la solubilidad.

$\delta_h$  = Componente del enlace de hidrógeno de la solubilidad.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m}$$

$\delta_d$  = Componente dispersiva de la solubilidad.

$F_{di}$  = Fuerzas dispersivas.

$V_m$  = Volumen molar.

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m}$$

$\delta_p$  = Componente polar de la solubilidad.

$F_{pi}$  = Fuerzas polares.

$V_m$  = Volumen molar.

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_m}$$

$\delta_h$  = Componente del enlace de hidrógeno de la solubilidad.

$E_{hi}$  = Energía de los enlaces de hidrógeno.

$V_m$  = Volumen molar.

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

RED = Diferencia de energía relativa.

$R_a$  = Distancia geométrica del parámetro de solubilidad.

$R_0$  = Radio de la esfera de solubilidad.

---

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2}$$

$R_a$  = Distancia geométrica del parámetro de solubilidad.

$\delta_{d2} - \delta_{d1}$  = Diferencia de las contribuciones dispersivas de dos materiales.

$\delta_{p2} - \delta_{p1}$  = Diferencia de las contribuciones polares de dos materiales.

$\delta_{h2} - \delta_{h1}$  = Diferencia de las contribuciones del enlace de hidrógeno de dos materiales.

---

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$\Delta E$  = Diferencia de color entre dos muestras.

$\Delta L$  = Diferencia de luminancia entre dos muestras.

$\Delta a$  = Diferencia del parámetro a entre dos muestras.

$\Delta b$  = Diferencia del parámetro b entre dos muestras.

---



## Abreviaciones

---

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno.
AESBO	Aceite de soja epoxidado acrilado.
AM	Fabricación aditiva.
AP	Policondensación azeotrópica.
bioPE	Polietileno biobasado.
bioPET	Tereftalato de polietileno biobasado.
bioPP	Polipropileno biobasado.
CNT	Nanotubos de carbono.
DCP	Peróxido de dicumilo.
DMOD	Diéster derivado del aceite de canola.
DGEBA	Diglicidiléter de bisfenol A.
DMTA	Análisis mecánico dinámico.
DP	Policondensación directa.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DTG	Primera derivada termogravimétrica.
$F_{di}$	Fuerzas dispersivas.
$F_{pi}$	Fuerzas polares.
E	Módulo de elasticidad.
$E_{hi}$	Energía de los enlaces de hidrógeno.
$E'$	Módulo de almacenamiento.
$E''$	Módulo de pérdidas.
ELO	Aceite de linaza epoxidado.
EP	Epoxi.
EPDM	Goma de etileno propileno dieno.
EPO	Aceite de palma epoxidado.
ESBO	Aceite de soja epoxidado.
ESBS	Estireno-butadieno-estireno epoxidado.
EVO	Aceites vegetales epoxidado.
FDM	Modelado por deposición fundida.
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.
GA	Ácido glicólico.
HDPE	Polietileno de alta densidad.
HDT	Temperatura de deflexión térmica.
HIPS	Poliestireno de alto impacto.
LA	Ácido láctico.

LDI	Diisocianato de lisina.
LDPE	Polietileno de baja densidad.
LTI	Triisocinato de lisina.
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad.
NR	Goma natural.
NR- <i>g</i> -GMA	Goma natural- <i>g</i> -metracrilato de glicidilo.
MA	Anhídrido maleico.
MFI	Índice de fluidez en estado fundido.
MLO	Aceite de linaza maleinizado.
MMT	Montmorillonita.
MPa	Megapascal.
OLA	Oligómero de ácido láctico.
PA	Poliamida.
PBAT	Adipato de butileno- <i>co</i> -tereftalato.
PBS	Polibuteno succinato.
PBT	Polibutileno tereftalato.
PC	Policarbonato.
PCL	Policaprolactona.
PDLLA	Poli <i>d,l</i> -lactida.
PE	Polietileno.
PEBA	Poliéter- <i>b</i> -amida.
PEEK	Poliéter-éter-cetona.
PEG	Polietilenglicol.
PEI	Poliéter imida.
PEO	Óxido de polietileno.
PES	Poliéter sulfona.
PET	Tereftalato de polietileno.
PE- <i>g</i> -GMA	Polietileno- <i>g</i> -metracrilato de glicidilo.
PGA	Ácido poliglicólico.
PGCL	Poli <i>l</i> -lactida- <i>co</i> -caprolactona.
PHA	Polihidroxialcanoato.
PHB	Polihidroxibutirato.
PHBV	Polihidroxibutirato- <i>co</i> -valerato.
phr	Partes por cada cien de resina.
PLA	Ácido poliláctico.
PLA- <i>co</i> -POSS	Ácido poliláctico- <i>co</i> -silsesquioxano oligomérico poliédrico.
PLCL	Poli <i>l</i> -lactida- <i>co</i> -caprolactona.

PLGA	Poli l-lactida- <i>co</i> -glicolido.
PLGA- <i>b</i> -PEG	Poli l-lactida- <i>b</i> -glicolido bloque polietilenglicol.
PLLA	Ácido poli l-láctico.
PMMA	Polimetacrilato de metilo.
ppm	Partes por millón.
POM	Polioximetileno
POSS	Silsesquioxano oligomérico poliédrico.
PP	Polipropileno.
PPC	Polipropileno carbonato.
PP- <i>g</i> -MA	Polipropileno- <i>g</i> -anhídrido maleico.
PS	Poliestireno.
PTMC	Politrimetileno carbonato.
PU	Poliuretano.
PVC	Policloruro de vinilo.
Ra	Distancia geométrica del parámetro de solubilidad.
RED	Diferencia de energía relativa.
REX	Extrusión reactiva.
ROP	Polimerización por apertura de anillo.
R <sub>0</sub>	Radio de la esfera de solubilidad.
SAN	Estireno de acrilonitrilo.
SAN-GMA	Estireno de acrolonitrilo con metacrilato de glicidilo.
SBR	Goma de estireno-butadieno.
SBS	Estireno-butadieno-estireno.
SEBS	Estireno-etileno-butileno-estireno.
SEBS- <i>g</i> -MA	Estireno-etileno-butileno-estireno injertado con anhídrido maleico.
SSE	Extrusión en estado sólido.
SSP	Polimerización en estado sólido.
T <sub>cc</sub>	Temperatura de cristalización en frío
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea.
TGA	Análisis termogravimétrico.
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión.
TPE	Elastómeros termoplásticos.
TPS	Almidón termoplástico.
V <sub>m</sub>	Volumen molar.
wt. %	Porcentaje en peso.
X <sub>c</sub>	Grado de cristalinidad
Δa	Diferencia del parámetro a de color entre dos muestras

$\Delta b$	Diferencia del parámetro b de color entre dos muestras
$\Delta H_{cc}$	Entalpía de cristalización en frío
$\Delta H_m$	Entalpía de fusión
$\Delta H_m^0$	Entalpía de fusión para un polímero 100 % cristalino
$\Delta L$	Diferencia del parámetro L de color entre dos muestras.
$\delta$	Parámetro de solubilidad.
$\delta_d$	Componente dispersiva de la solubilidad.
$\delta_h$	Componente del enlace de hidrógeno de la solubilidad.
$\delta_p$	Componente polar de la solubilidad.
$\epsilon$	Elongación a la rotura.
$\sigma$	Tensión de rotura.

# **I. Introducción.**



## **I.1. Polímeros y el impacto medioambiental asociado.**

En los últimos 100 años, la ciencia e industria de los polímeros han experimentado un desarrollo sin precedentes, lo que ha resultado en una transformación radical del mundo de los materiales que rodean al ser humano. Los polímeros se han hecho omnipresentes en la sociedad moderna dada su versatilidad para una enorme variedad de aplicaciones a bajo coste [1]. Sin embargo, este progreso también ha traído consigo nuevos desafíos, siendo el principal de ellos la durabilidad de los materiales poliméricos. A diferencia de los materiales tradicionales como la cerámica, el vidrio, el metal y la madera, que han sido utilizados durante siglos, los materiales poliméricos suelen tener una vida útil más corta y los envases fabricados de polímeros suelen estar diseñados para un solo uso [2,3].

En la actualidad, se emplean principalmente polímeros sintéticos, provenientes de fuentes fósiles, en un flujo lineal mediante un modelo de extracción, fabricación, uso y desecho. Este hecho acarrea una dependencia excesiva de combustibles fósiles, lo que aumenta las emisiones de gases de efecto invernadero con el consiguiente incremento de la temperatura global. Además, la capacidad de los polímeros para resistir los efectos de los elementos atmosféricos y los microorganismos ha originado una crisis mundial causada por la acumulación de plásticos desechados en vertederos y en el medio natural [4,5].

Se estima que la mayoría de los desechos llegan al mar desde fuentes terrestres, donde son transportados por las precipitaciones hasta los ríos, desembocando en los océanos, formando grandes acumulaciones en islas, donde quedan retenidos por las corrientes oceánicas superficiales [6]. El resto de los residuos son generados por la actividad de las plataformas petrolíferas y la navegación (redes de pesca, desperdicios de los barcos, contenedores de carga, entre otros) [7].

Un riesgo específico se relaciona con la degradación de los polímeros en partículas cuyo tamaño es inferior a 5 mm, conocidas como microplásticos [8]. A causa de su reducido tamaño, los microplásticos son ingeridos con facilidad por distintos seres vivos en prácticamente todos los eslabones de la cadena alimentaria, especialmente en ambientes acuáticos, como zooplancton, corales, peces, aves y mamíferos marinos. Estos microplásticos se acumulan en sus organismos, obstruyendo el estómago, los pulmones y las branquias, lo que finalmente desencadena la muerte de los animales [9]. Además, los microplásticos suelen actuar como portadores de sustancias orgánicas hidrófobas (como bifenilos policlorados, pesticidas y productos químicos agrícolas) que se acumulan en la estructura porosa de las partículas. De esta manera, no solo los microplásticos, sino también los productos químicos tóxicos ingresan a la cadena alimentaria y finalmente al cuerpo humano [9-11].

Desde una perspectiva científica, se han investigado recientemente diversas técnicas para combatir la contaminación ambiental causada por los polímeros. El incremento en la producción

de polímeros hace que sea crucial desarrollar enfoques óptimos para la creación de polímeros sostenibles y la eliminación de los residuos poliméricos, poniendo énfasis en su ciclo de vida [12], con el propósito de obtener materiales y productos amigables con el medio ambiente y establecer una economía verdaderamente circular para los plásticos, reduciendo así la producción y el uso de polímeros provenientes de recursos fósiles [13-15].

La acumulación de residuos de polímeros puede retrasarse reciclándolos y aunque en la actualidad se reciclan mecánicamente algunas formas de varios plásticos básicos, estos procesos suelen producir materiales con propiedades disminuidas y menor valor [16]. Sin embargo, lo más frecuente es que los plásticos simplemente no se reciclen o no puedan reciclarse mecánicamente debido a contaminantes, aditivos, su incapacidad para ser reprocesados (por ejemplo, los polímeros termoestables y neumáticos), y/o su estructura que contiene múltiples polímeros (películas multicapa). Por tanto, la falta de reciclaje pone fin a la vida útil de los plásticos en un vertedero o en el medio natural, siguiendo el proceso que se propone en la Figura I.1.1. [17]. Dada la reciente concienciación pública en torno a la crisis de la contaminación por plásticos y las limitaciones inherentes a los métodos actuales de reciclado mecánico, se ha reavivado el interés por el desarrollo de nuevas tecnologías de reciclado que permitan pasar de un enfoque lineal a otro basado en flujos circulares de materiales plásticos [18].

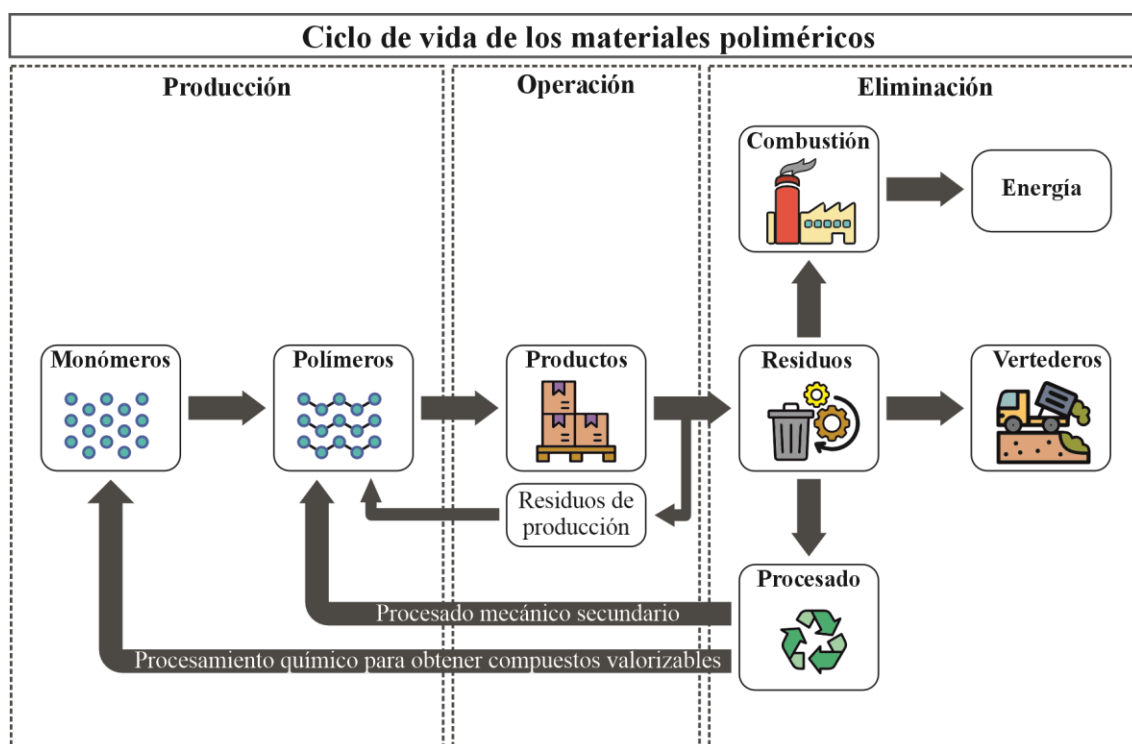


Figura I.1.1. Ciclo de vida de los materiales poliméricos.

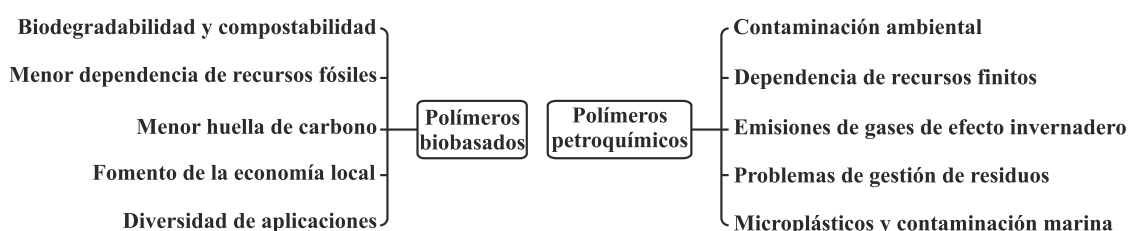


Más allá del reciclado mecánico, los métodos emergentes pretenden reutilizar la estructura del polímero para crear nuevos materiales, como la compatibilización de plásticos desechados [19] y la funcionalización química de los residuos poliméricos (reciclado químico), utilizado especialmente para el reciclado de envases multicapa [20]. Otro enfoque prometedor, es la tecnología de impresión 3D o fabricación aditiva [21]. El término "impresión 3D" se refiere a la fabricación de objetos tridimensionales mediante la aplicación secuencial de capas de material, ya sea líquido, en polvo o en láminas. Este proceso a menudo hace uso de polímeros termoplásticos o fotosensibles para obtener las geometrías deseadas. A diferencia de los métodos convencionales de producción y transformación mecánica, como el fresado, corte o taladrado, la impresión 3D no requiere la eliminación de material excedente si no de su acumulación o deposición. Paralelamente, debe prestarse apoyo a la investigación, en primer lugar, de nuevos materiales poliméricos y, en segundo lugar, de nuevas orientaciones y/o tecnologías para el uso de polímeros conocidos, que amplíen sus ámbitos de aplicación [22-24]. En este sentido los biopolímeros son un tipo de sustancias poliméricas que se comportan de forma similar a los polímeros sintéticos y, además presentan un impacto medioambiental reducido a lo largo de su ciclo de vida, debido a su origen y/o a su final de ciclo de vida, puesto que ciertos biopolímeros tienen la capacidad de biodegradarse o compostarse [25].

El ciclo de vida de los materiales plásticos concluye con la gestión de los desechos de la industria de los polímeros, ya sea mediante su incineración o su enterramiento en el suelo [26]. La incineración de estos residuos de polímeros se presenta como una opción económicamente viable debido a que los polímeros son altamente eficientes y poseen un alto poder calorífico como combustible. Sin embargo, surge un desafío relacionado con la necesidad de neutralizar las sustancias tóxicas que se generan durante el proceso de tratamiento térmico de los plásticos. Actualmente, este problema se aborda mediante la utilización de catalizadores para la combustión y conversiones eficientes, así como sistemas de filtrado y tratamiento [27]. En años recientes, se han construido incineradoras en áreas designadas para la disposición de residuos sólidos domésticos (vertederos), lo que contribuye considerablemente a mejorar la seguridad ambiental de la incineración de residuos poliméricos. A pesar de estos avances, persiste el desafío de cómo gestionar los residuos de cenizas que contienen metales, incluyendo los pesados, así como las cargas minerales incombustibles [28].

Los polímeros y materiales poliméricos que no pueden ser reciclados o sometidos a procesos de tratamiento térmico se destinan a vertederos de residuos sólidos, donde son enterrados. Estos vertederos, que reciben una variedad de residuos, no se limitan únicamente a polímeros y se conocen como vertederos pasivos. En contraste, existe una opción más eficiente y práctica conocida como vertedero activo, en el cual los residuos, incluyendo los poliméricos, son aprovechados como fuente de biogás, producto de la descomposición anaeróbica de los residuos

orgánicos [29]. En cualquier caso, el ciclo de vida del vertedero finaliza en 20 - 25 años, tras lo cual se somete a una regeneración con la consiguiente transferencia del territorio a la categoría de terrenos agrícolas, forestales o recreativos. Por lo tanto, es necesario concienciar a la población de las consecuencias de la contaminación por polímeros, realizar una limpieza permanente y sistemática de las zonas recreativas/costeras y las playas de basura, abandonar el uso de plástico desechable y sustituir los plásticos sintéticos por otros biodegradables (incluidos los naturales) [30]. En la Figura I.1.2. se observa una comparación de las ventajas que ofrece el uso de materiales poliméricos de origen natural frente a otros que se obtienen mediante el uso de materiales de origen petroquímico.



**Figura I.1.2.** Comparación de los materiales de origen natural y los de origen petroquímico.

## I.2. Clasificación de polímeros.

Entre los diferentes tipos de polímeros disponibles a niveles comerciales hay que diferenciar entre aquellos que son termoplásticos, los termoestables y los elastómeros. En función del tipo de polímero que se está considerando, sus propiedades serán diferentes tal como se puede observar a continuación:

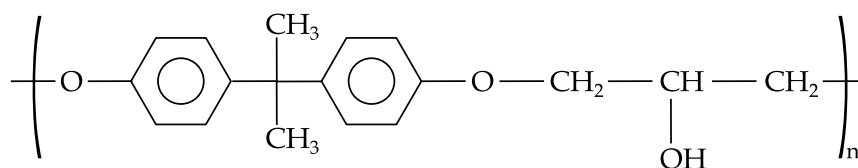
### • **Termoplásticos:**

Son macromoléculas lineales o ramificadas que están formadas por unidades de monómeros que se repiten y están unidas por enlaces covalentes. Estas cadenas poliméricas no tienen una estructura reticulada tridimensional y, por lo tanto, pueden deslizarse unas sobre otras cuando se les aplica calor. Esto se debe a que la energía térmica proporcionada rompe temporalmente las fuerzas intermoleculares, permitiendo que las cadenas poliméricas se muevan y, en consecuencia, el material se vuelve más flexible y maleable. Cuando se enfría, las cadenas vuelven a formar enlaces intermoleculares y el material recupera su rigidez original [27]. Esta familia de polímeros es ampliamente utilizada en la actualidad para la elaboración de productos destinados al sector del envase y embalaje, además es sobre la cual se va a estar trabajando en esta tesis doctoral.

• **Termoestables:**

Son macromoléculas que se caracterizan por su estructura tridimensional altamente reticulada, con enlaces covalentes cruzados que unen las cadenas poliméricas de manera permanente. A diferencia de los termoplásticos, estos enlaces cruzados no se rompen con el aumento de la temperatura, lo que impide que estos polímeros se vuelvan flexibles o se fundan al calentarse. Esto les confiere una excepcional estabilidad dimensional y una alta resistencia térmica y mecánica, lo que los hace adecuados para aplicaciones en entornos con condiciones extremas.

Un ejemplo de resina ampliamente utilizada en la industria de materiales compuestos es la resina epoxi, se componen principalmente de bisfenol A y epóxido de difenilo. La estructura química fundamental está definida por el grupo epoxi (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) tal y como se puede observar en la Figura I.2.1. Debido a su composición química, las cadenas poliméricas son altamente reactivas y propensa a experimentar una apertura de anillo durante el proceso de curado. La síntesis de estas resinas involucra la reacción entre el bisfenol A y un agente de epoxidación, como el epíclorhidrina, generando un precursor líquido conocido como diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA). Luego, la reacción del DGEBA con un endurecedor o agente de curado, como la amina, provoca la apertura de los grupos epoxi y la formación de una estructura reticulada tridimensional. Estas resinas tienen diversas aplicaciones, desde la construcción, donde se utilizan en recubrimientos y adhesivos, hasta la electrónica, donde se emplean para encapsular componentes. También desempeñan un papel importante en la industria aeroespacial para la fabricación de materiales compuestos y en la industria automotriz para la reparación de piezas, además de su uso en la manufactura de productos deportivos y náuticos [31,32].



**Figura I.2.1.** Estructura química de las resinas epoxídicas.

En otro contexto, los polímeros de poliéster insaturado, fundamentales en la producción de materiales compuestos, se derivan de monómeros insaturados, como el ácido maleico y el estireno, que contienen enlaces dobles conjugados participando activamente en el proceso de polimerización. La síntesis de la resina de poliéster insaturado implica la reacción de ácidos, como el ácido maleico, con glicoles y, frecuentemente, con un monómero insaturado como el estireno. Esto conduce a la formación de una cadena polimérica con insaturaciones. Para su curado, se añade un iniciador y un agente de peróxido, lo que induce la polimerización y la creación de

enlaces cruzados. Estas resinas encuentran aplicaciones en la fabricación de materiales compuestos. Un ejemplo es la fabricación de materiales con fibra de vidrio que son empleados en la confección de piezas para embarcaciones, piscinas y paneles de pared, entre otros productos que requieren resistencia a la humedad y a condiciones climáticas adversas [33].

Las resinas fenólicas, basadas en fenol y formaldehído, destacan por su estructura reticulada tridimensional formada mediante una reacción catalizada entre estos componentes. Un ejemplo del proceso que tiene lugar para la obtención de estas resinas se encuentra representado en la Figura I.2.2. Su estructura está compuesta por anillos de fenol unidos por enlaces cruzados de metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), lo que le otorga una excepcional resistencia al calor y a los productos químicos. Estas resinas encuentran aplicaciones en revestimientos, piezas de automóviles, componentes eléctricos y materiales aislantes [33].

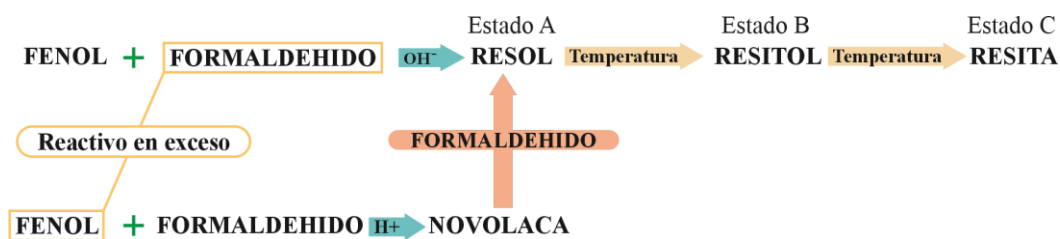


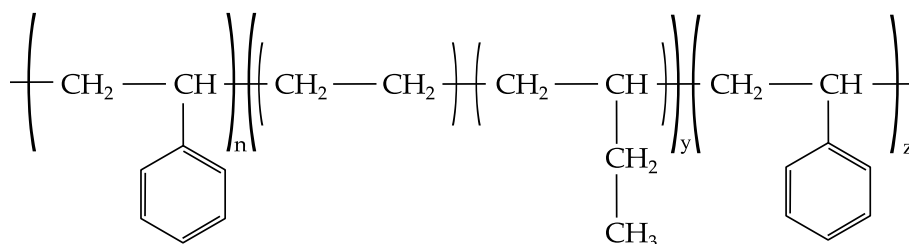
Figura I.2.2. Proceso de obtención de resinas fenólicas.

Por último, las resinas de melamina, derivadas de la melamina y el formaldehído, presentan una estructura reticulada que se forma mediante una reacción controlada entre estos componentes. Esta reacción conduce a la polimerización y el curado, resultando en una estructura reticulada. Estas resinas se utilizan en productos de aislamiento térmico, vajillas y superficies con alto brillo debido a su resistencia al calor y a la abrasión. Su durabilidad y estabilidad en condiciones exigentes las hacen adecuadas para una variedad de aplicaciones [33].

### • Elastómeros:

Son polímeros con una estructura molecular que incluye cadenas poliméricas largas y flexibles, compuestas por unidades repetitivas llamadas monómeros. Lo que diferencia a los elastómeros de otros polímeros es la presencia de enlaces cruzados débiles o puntos de reticulación dispersos a lo largo de estas cadenas. Estos enlaces cruzados permiten que las cadenas se estiren y retuerzan cuando se aplica una tensión mecánica al material, lo que provoca una deformación significativa. Sin embargo, lo notable de los elastómeros es su capacidad de recuperación. Cuando se retira la tensión, los enlaces cruzados débiles retornan a su posición original, ejerciendo fuerzas de retroceso elástico que hacen que el material vuelva a su forma original. Este comportamiento elástico es lo que define a los elastómeros y los distingue de otros polímeros [34,35].

Los elastómeros SBS, SEBS y SBR son tipos de polímeros ampliamente utilizados en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas y versatilidad [34]. El SBS, o estireno-butadieno-estireno, se caracteriza por su estructura molecular con bloques alternados de estireno y butadieno, que le otorgan tanto rigidez como flexibilidad, lo que lo hace ideal para suelas de zapatos, sellos, juntas y adhesivos [36]. En contraste, el SEBS, o estireno-etileno-butileno-estireno (Figura I.2.3.), combina unidades de estireno, etileno y butileno, brindando una alta elasticidad, resistencia al desgarro y estabilidad térmica, lo que lo convierte en una elección preferida para sellos, juntas, mangas y componentes de amortiguación que requieren flexibilidad en un amplio rango de temperaturas [37-39]. Por su parte, el SBR, o caucho de estireno butadieno, con su estructura molecular estadística de estireno y butadieno distribuidos aleatoriamente, ofrece una interesante combinación de resistencia y elasticidad, lo que lo hace idóneo para neumáticos, calzado, correas transportadoras y productos industriales que demandan resistencia al desgaste y flexibilidad [40,41]. Además, otros elastómeros sintéticos como el caucho de policloropreno (Neopreno), el caucho de poliuretano y el caucho de nitrilo también encuentran aplicaciones importantes [42-44]. El Neopreno destaca por su resistencia a aceites, intemperie y abrasión, utilizado en juntas químicas, sellos marinos, trajes de buceo y productos resistentes a la intemperie [45,46]. El caucho de PU [47], fabricado mediante reacciones químicas específicas, ofrece durabilidad, resistencia al desgaste y flexibilidad en ruedas, recubrimientos, sellos, espumas y componentes de amortiguación. Por último, el caucho de nitrilo, derivado de acrilonitrilo y butadieno, se distingue por su resistencia a aceites, grasas y productos químicos, empleado en sellos y juntas para aplicaciones de maquinaria y automoción donde la resistencia a lubricantes y fluidos es esencial [48].



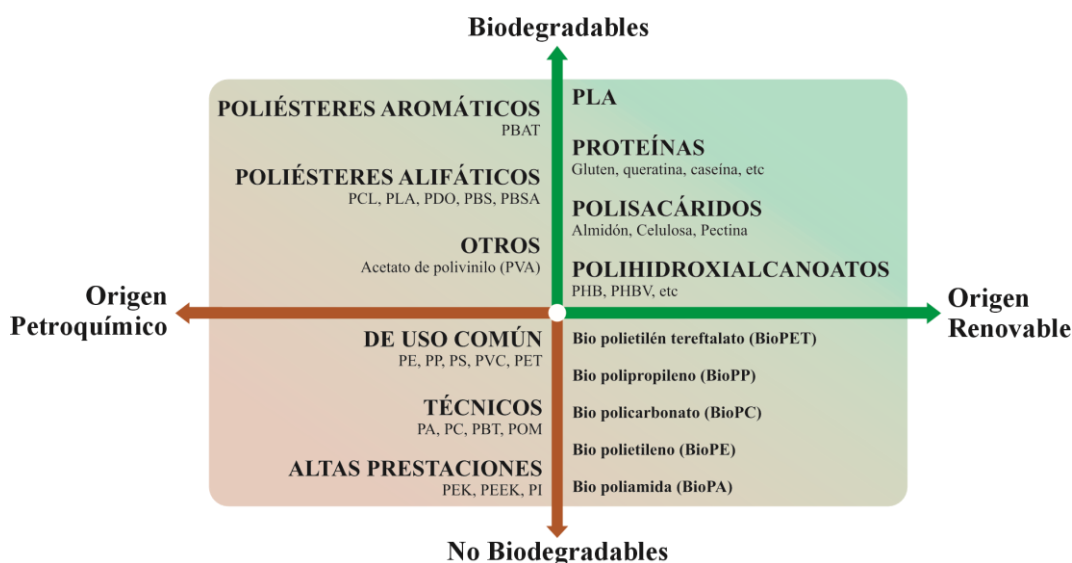
**Figura I.2.3.** Estructura química del estireno-etileno-butileno-estireno.

En esta tesis, se va a hacer uso de los polímeros termoplásticos. Este tipo de polímeros, en la actualidad en la actualidad se suelen clasificar en función de su origen y su potencial de biodegradación proporciona una base para la evaluación de su impacto medioambiental y para el desarrollo de soluciones más sostenibles en la industria de los polímeros, lo que está ganando especial interés en los recientes años. Un ejemplo de la distribución de materiales que surge tras diferenciarlos mediante este tipo de clasificación se encuentra representado en la Figura I.2.4. Mediante la consideración de esta clasificación, se puede promover polímeros más respetuosos

con el medioambiente y fomentar la transición hacia una economía circular en la que los materiales plásticos sean reutilizados, reciclados o biodegradados de manera eficiente [49].

En primer lugar, los polímeros se pueden clasificar según su origen en renovable o petroquímico. Los polímeros de origen renovable se obtienen a partir de fuentes naturales y renovables, como plantas, algas u otros materiales biológicos. Estos polímeros están diseñados para ser más sostenibles, ya que reducen la dependencia de los recursos fósiles no renovables y tienen una menor huella de carbono. Algunos ejemplos de polímeros renovables son el ácido poliláctico (PLA), obtenido del maíz o la caña de azúcar, y el polihidroxibutirato (PHB), producido por bacterias a partir de azúcares [50].

Por otro lado, los polímeros petroquímicos se derivan del petróleo y otros recursos fósiles. Estos polímeros son ampliamente utilizados en la industria y tienen propiedades versátiles, lo que los hace adecuados para una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, su producción y descomposición pueden generar impactos ambientales significativos debido a la extracción y procesamiento de recursos no renovables, así como a la acumulación de residuos plásticos de larga duración. Ejemplos de polímeros petroquímicos comunes incluyen el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el poliestireno (PS).



**Figura I.2.4.** Clasificación de los polímeros atendiendo a criterios de origen de las materias primas y su capacidad de biodegradación.

En segundo lugar, la potencial biodegradabilidad de los polímeros es otro criterio importante para su clasificación. Los polímeros biodegradables son aquellos que pueden descomponerse por microorganismos en el medio ambiente en compuestos más simples, como agua, dióxido de carbono y biomasa. Estos polímeros tienden a tener un menor impacto ambiental, ya que se descomponen más rápidamente y no persisten en el medio ambiente durante largos

períodos de tiempo [51]. Algunos ejemplos de polímeros biodegradables son el PLA, la policaprolactona (PCL), el polihidroxibutirato (PHB) y el almidón termoplástico (TPS).

En contraste, los polímeros no biodegradables son aquellos que no se descomponen fácilmente por procesos naturales en el medio ambiente. Estos polímeros pueden persistir durante décadas o incluso siglos, contribuyendo a la acumulación de residuos plásticos y a los problemas de contaminación. Ejemplos comunes de polímeros no biodegradables son el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE) y el PP [52].

### **I.2.1. Polímeros de origen petroquímico no biodegradables.**

Desde los albores del siglo XX, el petróleo se ha erigido como la fuente primordial para la producción de polímeros, aprovechando sus ventajas económicas y las excelentes propiedades que puede conferir [53]. Esto ha dado origen a una diversidad de polímeros diseñados para satisfacer distintas aplicaciones y necesidades particulares. No obstante, en sus inicios, no se prestó atención al impacto ambiental ni se priorizó la biodegradabilidad en el diseño de estos materiales, sino que se enfocó principalmente en la eficiencia y la rentabilidad [54].

Entre los diferentes polímeros que pertenecen al grupo de los polímeros de origen petroquímico y sin la capacidad de biodegradarse destacan distintos polímeros en función de sus aplicaciones. Así pues, surge la siguiente clasificación:

- **Polímeros de uso común:**

Son materiales asequibles y de fácil procesamiento que se encuentran en una amplia variedad de aplicaciones cotidianas, incluyendo envases, automóviles, juguetes, agricultura y medicina. A pesar de su versatilidad y utilidad, han surgido preocupaciones ambientales debido a su dificultad para el reciclaje y su origen petroquímico. Estos materiales poliméricos, como el PE, que comprende variantes como el LDPE, HDPE y LLDPE [55], se caracterizan por su estructura variable, que puede ser lineal o ramificada. A través de un proceso de sinterización que implica calor y presión, las cadenas poliméricas se fusionan, mejorando sus propiedades. Los usos son diversos, desde tuberías y botellas de leche (HDPE) hasta bolsas de plástico y envolturas de alimentos (LDPE) y películas estirables (LLDPE) [56]. El policloruro de vinilo (PVC), con su estructura lineal y enlaces covalentes, se adapta a aplicaciones como tuberías, revestimientos de suelos, ventanas y juguetes [27]. El PS, que puede presentar estructuras amorfas o cristalinas según su grado de polimerización, se aglomera con calor y presión y se utiliza en envases de alimentos, vasos desechables y aislamiento térmico [57]. El polietileno de tereftalato (PET) con estructura cristalina se somete a sinterización por calor y estiramiento, siendo común en botellas de bebidas, envases de alimentos y fibras textiles [58]. El PP, con su estructura lineal, se sinteriza

con calor y presión y se aplica en envases de alimentos, tapas de botellas, textiles no tejidos y componentes automotrices. Estos plásticos, con sus propiedades y métodos de sinterización específicos, desempeñan un papel esencial en diversas aplicaciones industriales y de consumo, subrayando su versatilidad y valor en la sociedad moderna. Sin embargo, es crucial abordar sus desafíos ambientales mediante estrategias de reciclaje y reducción de su impacto negativo en el entorno [59].

### • **Polímeros técnicos o de ingeniería:**

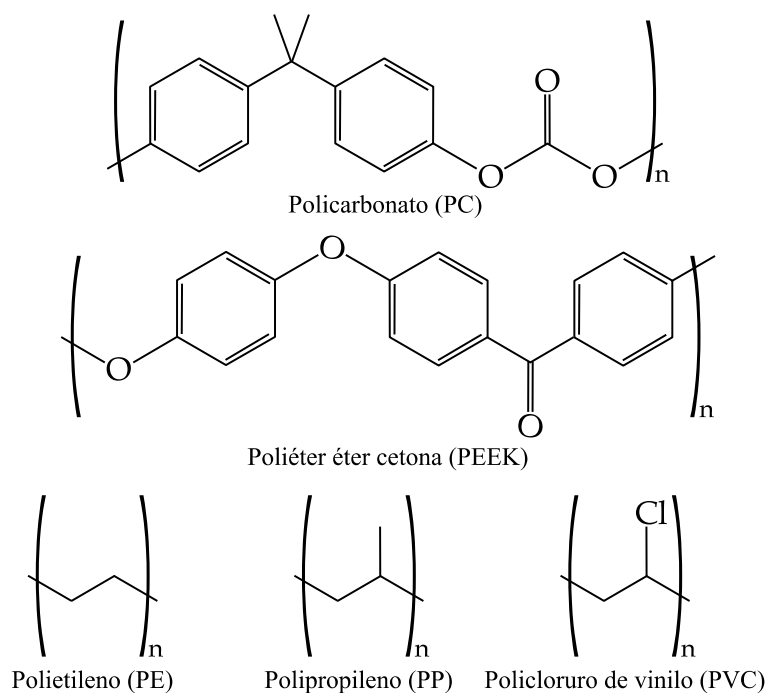
Son materiales plásticos que han sido diseñados y desarrollados para cumplir con requisitos específicos en aplicaciones de ingeniería y tecnología. Estos polímeros se diferencian de los plásticos comunes en que tienen propiedades mecánicas, térmicas, químicas y/o eléctricas superiores, lo que los hace adecuados para una amplia gama de aplicaciones industriales [60]. Las poliamidas (PA), comúnmente conocidas como Nylon, son polímeros que integran en su estructura enlaces amida (-NH-co-) entrelazados con cadenas de carbono alifáticas, lo que les confiere propiedades únicas. Estas PA pueden ser procesadas mediante métodos como extrusión, moldeo por inyección e impresión 3D, siendo la sinterización selectiva por láser un enfoque específico para crear piezas sólidas y resistentes. Encuentran aplicación en diversas industrias, desde la automotriz con la fabricación de engranajes y colectores de admisión, hasta textiles de alta resistencia como cuerdas y redes, y productos de consumo como cepillos de dientes y envases robustos [27,61,62]. El policarbonato (PC), por su parte, destaca por su estructura amorfa que incorpora grupos carbonato (-O-co-O-), y son procesados mediante técnicas de moldeo por inyección, extrusión y sinterización láser selectiva. Son elegidos por su claridad óptica y resistencia al impacto, utilizándose en aplicaciones de seguridad como cascos, gafas protectoras y ventanas a prueba de balas, así como en la fabricación de componentes electrónicos. En el caso del PBT (Polibutileno Tereftalato), se trata de polímeros termoplásticos con enlaces éster (-co-O-) alternados con cadenas de carbono [63], procesados mediante moldeo por inyección y extrusión. Destacan por su resistencia a la humedad y al calor, siendo fundamentales en conectores eléctricos, carcasas de dispositivos y componentes automotrices [27,64]. Finalmente, los POMs (Polioximetileno o Acetal) presentan grupos oximetileno (-O-CH<sub>2</sub>-O-) en su estructura, siendo procesados principalmente mediante moldeo por inyección y extrusión, y caracterizándose por su baja fricción y resistencia al desgaste. Encuentran aplicaciones en engranajes, rodamientos, válvulas y sistemas de fluidos, gracias a su resistencia química.

### • **Polímeros de altas prestaciones:**

Son materiales especialmente concebidos para aplicaciones altamente especializadas en industrias que imponen rigurosas exigencias bajo condiciones extremas. En este contexto, resaltan la poliéter éter cetona (PEEK) [65], la poliéter imida (PEI) [66] y la poliéter sulfona (PES), cada



uno de los cuales exhibe atributos singulares que los convierten en elementos esenciales en entornos críticos. La poliéter éter cetona (PEEK) se distingue por su sobresaliente resistencia química, térmica y mecánica. Su capacidad para mantener inalteradas sus propiedades incluso en temperaturas elevadas la hace una elección idónea para componentes eléctricos y electrónicos que operan en condiciones de alta temperatura, como conectores y aislantes utilizados en la industria aeroespacial, así como en aplicaciones en la perforación de pozos petroleros. Su capacidad para resistir productos químicos agresivos y su destacado desempeño en entornos sujetos al desgaste la convierten en una elección preferencial en aplicaciones industriales de alta exigencia [67]. Por su parte, la poliéter imida (PEI) se distingue por su notable habilidad para preservar sus propiedades mecánicas y eléctricas en condiciones extremas de radiación y temperatura. Este atributo la hace insustituible en aplicaciones críticas en sectores como la energía nuclear, la industria aeroespacial y la tecnología de vanguardia. La PEI se emplea en componentes que deben soportar exposición a radiación ionizante, como ventanas de inspección en reactores nucleares, así como en elementos utilizados en aeronaves y equipos electrónicos de alta precisión [68]. Finalmente, la poliéter sulfona (PES) destaca por su excepcional resistencia a temperaturas elevadas, productos químicos y combustión. Su capacidad para mantener invariables sus propiedades mecánicas en un amplio rango de temperaturas la convierte en una elección acertada para aplicaciones que requieren durabilidad en ambientes hostiles. La PES se utiliza en componentes sometidos a altas temperaturas en la industria aeroespacial y en sistemas de filtración química. Además, su resistencia a productos químicos la hace adecuada para aplicaciones en la industria química y en el procesamiento de alimentos [69].



**Figura I.2.5.** Estructuras químicas de algunos termoplásticos de origen petroquímico no biodegradables.

## I.2.2. Polímeros de origen petroquímico biodegradables.

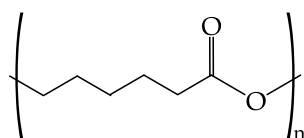
Gracias a las investigaciones realizadas en las últimas décadas, se ha logrado desarrollar materiales que pueden degradarse de manera más rápida y sencilla, incluso si provienen de fuentes petroquímicas. Estos materiales tienen la capacidad de descomponerse en condiciones de compostaje, lo que reduce de manera significativa el impacto ambiental asociado a su eliminación al final de su ciclo de vida, a pesar de no ser de origen renovable. Algunos de los polímeros que han sido desarrollados con estas propiedades incluyen poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliureas, poliamida-enaminas y polianhídridos.

Comenzando con los poliésteres alifáticos, esta clase de polímeros ha sido ampliamente investigada debido a su diversidad y flexibilidad sintética [70-72]. Se pueden emplear varios tipos de monómeros y existen múltiples rutas para la síntesis de poliésteres sintéticos. La policondensación de monómeros generalmente da lugar a polímeros de bajo peso molecular, mientras que la polimerización por apertura de anillo se prefiere cuando se requieren polímeros de alto peso molecular [72]. Para lograr materiales con un peso molecular adecuado se opta en la mayoría de los poliésteres biodegradables por emplear la polimerización por apertura de anillo de lactonas de seis o siete miembros [73].

Los poliésteres alifáticos se pueden dividir en dos grupos según sus monómeros constituyentes. El primer grupo incluye los polihidroxicanoatos (PHA), que se sintetizan a partir de hidroxiácidos como el ácido poliglicólico o el ácido poliláctico. El segundo grupo consta de los polialqueno dicarboxilatos, que se producen mediante la policondensación de dioles y ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el PBS. Es importante destacar que el PLA, que en el pasado tenía un origen petroquímico, en la actualidad se obtiene principalmente a partir de recursos renovables. A continuación, se muestran algunos ejemplos de este tipo de polímeros de forma ampliada:

### • Policaprolactona:

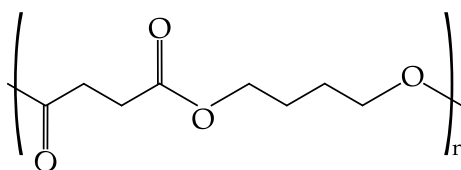
Se deriva de la polimerización por apertura de anillo del  $\epsilon$ -caprolactona, utilizando un catalizador de octoato de estaño. Es un polímero lineal semicristalino soluble en una amplia gama de disolventes [74]. La PCL (Figura I.2.6) tiene una baja temperatura de transición vítrea ( $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y un punto de fusión entre los  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y los  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Muestra un comportamiento semirrígido a temperatura ambiente, con un módulo similar al polietileno de baja densidad y alta densidad. Su resistencia a la tracción es de alrededor de  $23\text{ MPa}$ , y su elongación en el punto de rotura supera el  $700\%$ . La biodegradación de la PCL es facilitada por enzimas y hongos [75].



**Figura I.2.6.** Estructura química de la policaprolactona.

• **Polibuteno de succinato:**

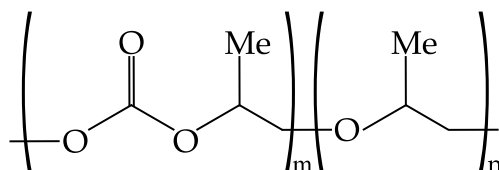
Tanto este polímero como sus copolímeros pertenecen a la familia de los polialqueno dicarboxilato que se encuentra representado en la Figura I.2.7. Generalmente se obtienen mediante reacciones de policondensación de glicoles como el etilenglicol y el 1,4-butanodiol con ácidos dicarboxílicos alifáticos, incluyendo el succínico y el adípico. El polibuteno de succinato (PBS) y sus copolímeros son termoplásticos y semicristalinos, con un punto de fusión alrededor de 100 - 120 °C. Poseen una buena biodegradabilidad, con microorganismos descomponiendo los enlaces éster. La introducción de aditivos puede ajustar sus propiedades para aplicaciones específicas [76,77].



**Figura I.2.7.** Estructura química del polibuteno de succinato.

• **Politrimetileno de carbonato (PTMC):**

Se obtiene mediante la polimerización por apertura de anillo del trimetileno de carbonato, catalizado con dietilzinc, de forma que se obtiene la estructura representada en la Figura I.2.8. Se obtiene un polímero flexible de alto peso molecular, pero muestra un rendimiento mecánico deficiente. Debido a esta propiedad, sus aplicaciones son limitadas y se utilizan más a menudo copolímeros. Se han preparado copolímeros con glicólido y dioxanona. El polipropileno carbonato (PPC) se sintetiza mediante la copolimerización del óxido de propileno y dióxido de carbono. Tiene buenas propiedades como la compatibilidad y la resistencia al impacto. Su estabilidad térmica y biodegradabilidad deben mejorarse [78].



**Figura I.2.8.** Estructura química del politrimetileno de carbonato.

Por otro lado, los copoliésteres alifático-aromáticos consisten en una mezcla de monómeros alifáticos y aromáticos y a menudo se basan en ácido tereftálico. Uno de los más estudiados es el poliadipato de butileno-*co*-tereftalato (PBAT), que se obtiene por policondensación entre 1,4-butanodiol y una mezcla de ácido adípico y ácido tereftálico. Presenta buenas propiedades mecánicas y térmicas con una concentración en ácido tereftálico superior al

35 % mol. Aunque la capacidad de biodegradación en diferentes condiciones disminuye cuando se incrementa la concentración de ácido tereftálico por encima del 55 % [79,80].

En cuanto a las PA, son polímeros sintéticos con enlaces amida (NH-CO) repetitivos, conocidos por su resistencia, durabilidad y resistencia a la abrasión. Sin embargo, la mayoría de las PA convencionales no son fácilmente biodegradables [81]. Para mejorar su biodegradabilidad, los investigadores han explorado diversas estrategias, como la incorporación de grupos éster o uretano hidrolizables en la estructura de la PA o el desarrollo de copolímeros de PA con polímeros biodegradables como el PLA o el PEG [82].

Los poliuretanos son polímeros versátiles con una amplia gama de aplicaciones, que incluyen espumas, recubrimientos y dispositivos médicos. Los poliuretanos tradicionales son duraderos y resistentes a la biodegradación. Sin embargo, se han desarrollado poliuretanos biodegradables que incorporan enlaces éster o uretano hidrolizables en su estructura o se copolimerizan con otros polímeros biodegradables para mejorar su biodegradabilidad [83].

### **I.2.3. Polímeros de origen renovable no biodegradables.**

Los polímeros no biodegradables de origen renovable representan una categoría de materiales poliméricos que se fabrican a partir de recursos renovables, como plantas, algas o biomasa. A pesar de su origen sostenible, estos polímeros poseen una alta resistencia química, lo que dificulta su degradación natural en el entorno ambiental en un plazo de tiempo razonable [84].

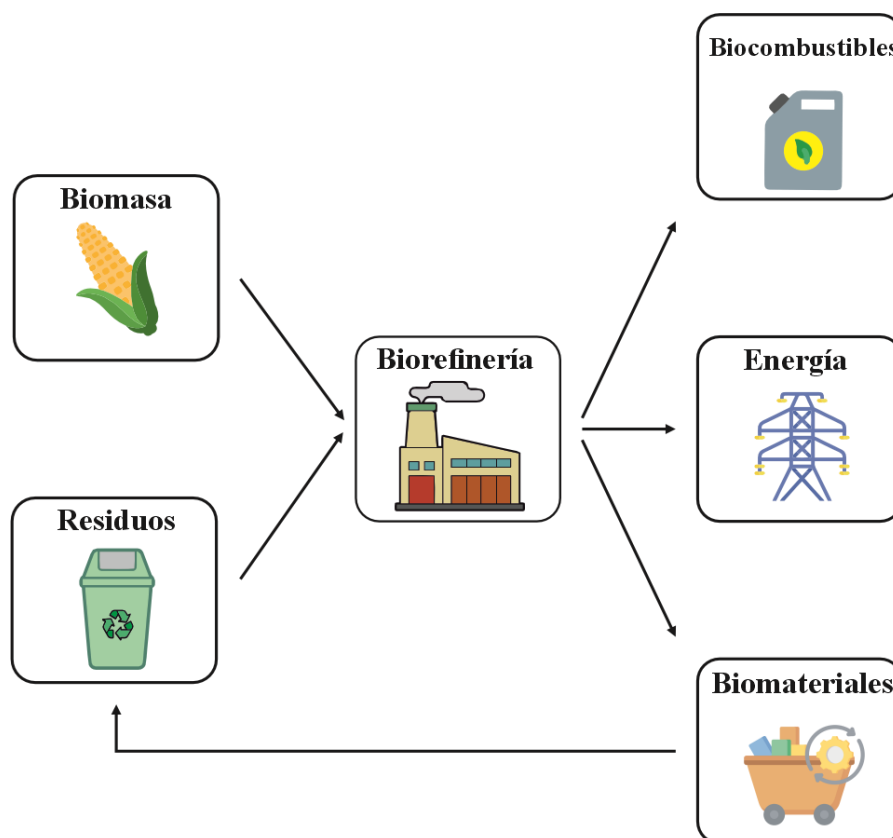
La adopción de estos polímeros se inserta en la búsqueda de alternativas a los polímeros tradicionales, que se derivan principalmente de combustibles fósiles, como el petróleo [84]. El objetivo principal es reducir la dependencia de recursos no renovables y mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de plásticos convencionales. Los polímeros no biodegradables de origen renovable se consideran más sostenibles debido a su menor huella de carbono durante el proceso de fabricación, que implica la absorción de dióxido de carbono por las plantas o la biomasa utilizada como materia prima [85].

Sin embargo, la principal desventaja de estos polímeros radica en su falta de biodegradabilidad, lo que significa que pueden permanecer en el medio ambiente durante períodos prolongados si no se gestionan adecuadamente al final de su ciclo de vida. Esto plantea desafíos importantes en términos de gestión de residuos y la necesidad de desarrollar sistemas de reciclaje efectivos para minimizar su impacto ambiental [86].

Un enfoque adicional en la investigación y desarrollo de materiales poliméricos a partir de fuentes renovables se concentra en la síntesis de plásticos comunes y técnicos a partir de

biomasa. Se ha logrado avances significativos en la obtención de polioles y poliolefinas utilizando fuentes renovables. Esta innovación abre la puerta a la producción de bio-polioles que pueden ser utilizados en la fabricación de poliuretanos de origen biobasado, lo que tiene aplicaciones potenciales en la industria automotriz, de la construcción y de embalaje, entre otras. Además, el empleo de poliolefinas de origen biológico permite obtener polímeros como biopolietileno (bioPE), biopolipropileno (bioPP) y biotereftalato de polietileno (bioPET), lo que amplía la gama de opciones de plásticos sostenibles en diversos sectores industriales [87]. En el campo de las PA, se han logrado desarrollos mediante la reacción del ácido ricinoleico con compuestos aminados, dando lugar a cadenas poliméricas con propiedades específicas y aplicaciones en la industria textil, automotriz y de envases [88].

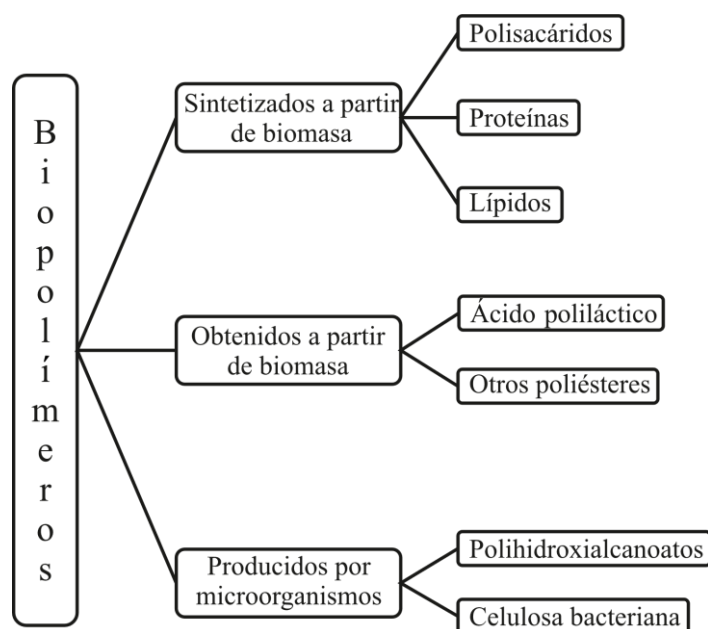
Esta convergencia de tecnologías y enfoques está impulsando la evolución de los materiales poliméricos hacia alternativas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente en diversos campos industriales, al tiempo que aborda los desafíos de la gestión y el reciclaje de estos materiales.



**Figura I.2.9.** Proceso de obtención de combustibles y productos químicos por parte de las biorrefinerías.

### I.2.4. Polímeros de origen renovable biodegradables.

Este conjunto de materiales está compuesto por polímeros derivados de fuentes renovables y se distingue por su capacidad de biodegradación. Desde una perspectiva medioambiental, estos polímeros resultan especialmente atractivos debido a su origen en recursos sostenibles y su capacidad para descomponerse. La biomasa ofrece una amplia gama de polímeros, incluyendo polisacáridos, lípidos y polímeros basados en estructuras proteicas. Además, se pueden obtener polímeros a través de procesos de fermentación bacteriana, como los PHA [89]. También existe un tercer grupo de polímeros que se derivan de monómeros de origen biológico, como el maíz, y se polimerizan mediante métodos estándar. Este es el caso de los biopolíesteres, como el PLA [90]. En la Figura I.2.10. se encuentra representada una pequeña clasificación en la cual se muestran los diferentes biopolímeros.



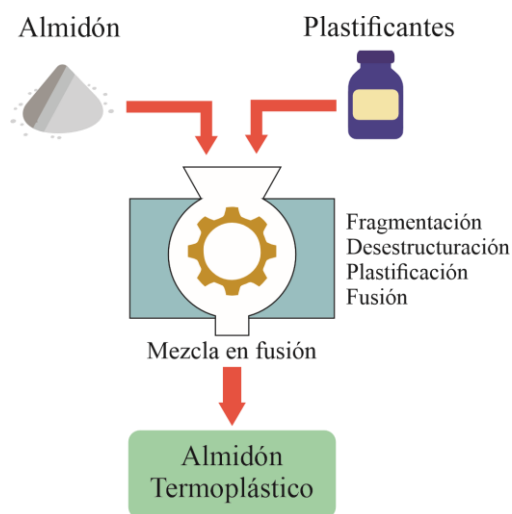
**Figura I.2.10.** Esquema de los diferentes biopolímeros clasificados por el método de obtención.

#### • Polisacáridos:

Los polisacáridos, consisten en la unión de monosacáridos mediante enlaces O-glicosídicos, los cuales se encuentran en fuentes naturales renovables, incluyendo plantas, animales y microorganismos, lo que los convierte en recursos ampliamente disponibles en la naturaleza. La composición y el origen de estos polisacáridos confieren una variedad de propiedades fisicoquímicas a cada uno [91]. Sin embargo, algunos presentan desafíos en términos de solubilidad y procesabilidad industrial. Para abordar estas limitaciones, se han desarrollado técnicas como el entrecruzamiento de cadenas poliméricas para estabilizar las estructuras de los polisacáridos y mejorar su solubilidad. Un ejemplo ilustrativo es el quitosano, una forma derivada

de la quitina que se disuelve en agua a pH bajo y se emplea ampliamente en aplicaciones biomédicas [92].

El almidón, un polisacárido ampliamente distribuido en la naturaleza, compuesto mayormente por amilosa (una cadena lineal) y amilopectina (una estructura altamente ramificada), se encuentra organizado en gránulos semicristalinos bien estructurados [93]. No obstante, su falta de propiedades plásticas se debe a las intensas interacciones de enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo presentes en las moléculas de almidón, lo que resulta en una estructura con alta cristalinidad. Para superar esta limitación, se emplea el procesamiento térmico con el fin de modificar y transformar la estructura semicristalina de los gránulos de almidón, logrando así un material amorfo y uniforme. Este proceso suele requerir la incorporación de cantidades mínimas de sustancias conocidas como agentes de gelatinización o plastificantes. El producto obtenido a partir de esta transformación se conoce como almidón termoplástico (TPS), que dependiendo de su formulación específica y su proceso de fabricación ofrecerá propiedades diversas, lo que les confiere a estos almidones termoplásticos una amplia variedad de aplicaciones en el sector del envase y embalaje [94-96]. En la Figura I.2.11. se encuentra representado un esquema de obtención de los TPS.



**Figura I.2.11.** Representación del proceso de obtención de los TPS.

#### • **Proteínas:**

Se obtienen a partir de diversas fuentes de plantas, que incluyen leguminosas, cereales y oleaginosas. El proceso implica la trituration y solubilización de la materia prima, seguido de etapas de purificación para obtener proteínas de alta calidad y pureza. Tanto la elección de la fuente vegetal como el método de extracción influyen en las propiedades finales del biopolímero [97]. En efecto, los biopolímeros resultantes pueden presentar una amplia variedad de características y propiedades, que dependen de varios factores, como la fuente de proteína

utilizada, el tratamiento térmico aplicado y las técnicas de modificación química empleadas. Estas propiedades pueden abarcar desde la flexibilidad y la resistencia mecánica hasta la biocompatibilidad y biodegradabilidad. Entre las proteínas más investigadas para aplicaciones biomédicas se encuentran la zeína (proteína obtenida del maíz) y las proteínas de soja. La investigación en esta área sigue avanzando, tanto en la mejora de las propiedades de los biopolímeros existentes, como en la exploración de nuevas fuentes de proteínas vegetales y métodos de producción más eficientes [98].

### • **A partir de aceites vegetales:**

Por otra parte, es importante destacar que los aceites vegetales derivados de plantas, tales como la soja, la palma, la linaza y el girasol, desempeñan un papel fundamental en la fabricación de diversos tipos de polímeros según se ha documentado en numerosas fuentes [99-101]. Estos aceites vegetales, aunque no se presentan naturalmente en forma de polímeros, han sido utilizados como materias primas en una amplia gama de procesos de polimerización, que incluyen la polimerización por radicales libres, la catiónica, la metátesis de olefinas y la condensación. Asimismo, cabe resaltar que los aceites vegetales se revelan especialmente idóneos en la síntesis de polímeros hidrofóbicos y armonizan de manera eficaz con otros recursos biológicos, como los carbohidratos y las proteínas, que poseen propiedades naturalmente hidrofílicas [102]. Los resultados de estos procesos de polimerización se traducen en una diversidad de propiedades térmicas, físicas y mecánicas en los polímeros obtenidos, que van desde la flexibilidad de cauchos hasta la rigidez de plásticos convencionales [102,103]. En este sentido, se han conseguido sintetizar novedosas PA mediante la policondensación de DMOD (un diéster derivado del aceite de canola) con una diamina PXDA y una triamina DETA bajo procesos de calentamiento tradicionales y de microondas

### • **Sintetizados a partir de biomasa:**

A partir de monómeros de origen biológico, se genera una destacada categoría de polímeros biodegradables, los cuales se forman mediante reacciones químicas empleando materiales provenientes de fuentes naturales, en contraposición a sus análogos derivados de la industria petroquímica [104].

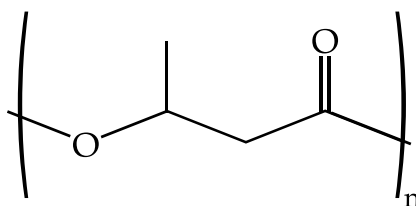
Dentro de esta clasificación, el ácido láctico (LA) emerge como uno de los componentes más relevantes [104-106]. Su producción se lleva a cabo mediante el proceso de fermentación microbiana de almidón o maíz, seguido de una etapa de polimerización química que culmina en la obtención del PLA o sus variantes, como el copolímero PLGA y el bloque copolímero PLGA-*b*-PEG. Estos materiales amplían las posibilidades de aplicación en el sector de envases de alimentos, destacándose por su excelente biocompatibilidad y la carencia de efectos adversos significativos, gracias a la baja toxicidad de sus subproductos de degradación [107].



**• Producidos biológicamente:**

Los PHA (polihidroxialcanoatos) pertenecen a la categoría de polímeros derivados de ácidos hidroxialcanoicos, los cuales presentan grupos funcionales en las posiciones 3, 4, 5 y 6. Estos polímeros son sintetizados enteramente a través de procesos de fermentación que involucran diversas especies bacterianas capaces de asimilar carbono, generalmente procedente de fuentes como la glucosa o el almidón. Los PHA se pueden emplear en la síntesis de homopolímeros, copolímeros aleatorios o copolímeros en bloque [108,109], lo que conlleva a una amplia variedad de propiedades en los materiales resultantes. A pesar de sus ventajas, la comercialización a gran escala de los PHA ha enfrentado desafíos considerables, incluyendo costos de producción elevados [110], variabilidad en sus propiedades físicas debido a su alta cristalinidad y fragilidad, y desafíos en términos de procesamiento en comparación con los plásticos derivados del petróleo [110,111]. No obstante, se están llevando a cabo numerosas investigaciones y enfoques en la síntesis de dichos materiales con el fin de ofrecer la posibilidad de un procesamiento continuo y estable ofreciendo precios más competitivos con respecto al mercado actual.

El PHB (polihidroxibutirato) es uno de los subtipos más comunes y mejor caracterizados dentro de la familia de los PHA. Se caracteriza por presentar un grupo funcional metilo ( $\text{CH}_3$ ) y un enlace éster ( $-\text{COOR}$ ) en su estructura, lo que confiere propiedades termoplásticas, hidrofóbicas, alta cristalinidad y fragilidad al material [112]. El PHB se encuentra tanto en su forma pura como en la formación de copolímeros y mezclas. El PHB posee diversas aplicaciones técnicas, entre las que se incluyen la fabricación de envases y bolsas biodegradables, suturas quirúrgicas, productos de consumo desechables y su empleo en la impresión 3D para la creación de piezas y prototipos [112-114].



**Figura I.2.12.** Estructuras químicas del polihidroxibutirato.

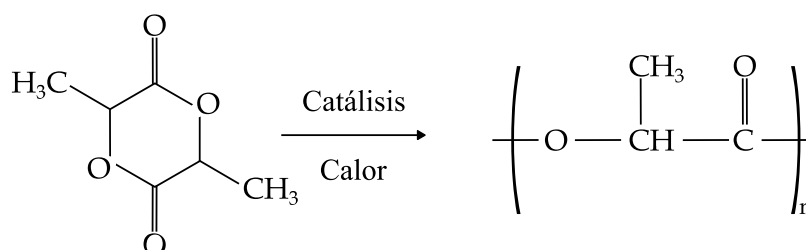
### I.3. Tecnología del ácido poliláctico (PLA).

La tecnología del PLA es un campo de estudio e investigación que se centra en el desarrollo, la producción y las aplicaciones de este polímero biodegradable. A continuación, se muestran diferentes aspectos relevantes sobre este material polimérico.

#### I.3.1. Introducción al PLA.

En la actualidad, uno de los biopolímeros más ampliamente adoptados en la industria y de gran éxito comercial es el PLA. Su popularidad se fundamenta en sus notables propiedades mecánicas y su capacidad de procesamiento [115]. En comparación con otros materiales biodegradables, el PLA se distingue por su excepcional durabilidad, resistencia mecánica y transparencia, convirtiéndolo en la principal elección en el ámbito de los biomateriales [115,116].

Una razón fundamental para su creciente popularidad radica en la capacidad del PLA para sintetizarse a partir de materias primas de origen natural, lo que lo hace altamente sostenible. Su monómero principal, el ácido láctico, se obtiene mediante la fermentación bacteriana de carbohidratos presentes en cultivos como el maíz, la caña de azúcar, la patata y otras biomásas [90]. Este enfoque de producción lo posiciona como una alternativa adecuada a los productos petroquímicos convencionales. El PLA puede ser sintetizado a partir del ácido láctico tal y como se propone en la Figura I.3.1. Los diferentes procesos de obtención marcan las propiedades finales que tiene el material tal y como se verá a continuación [117].



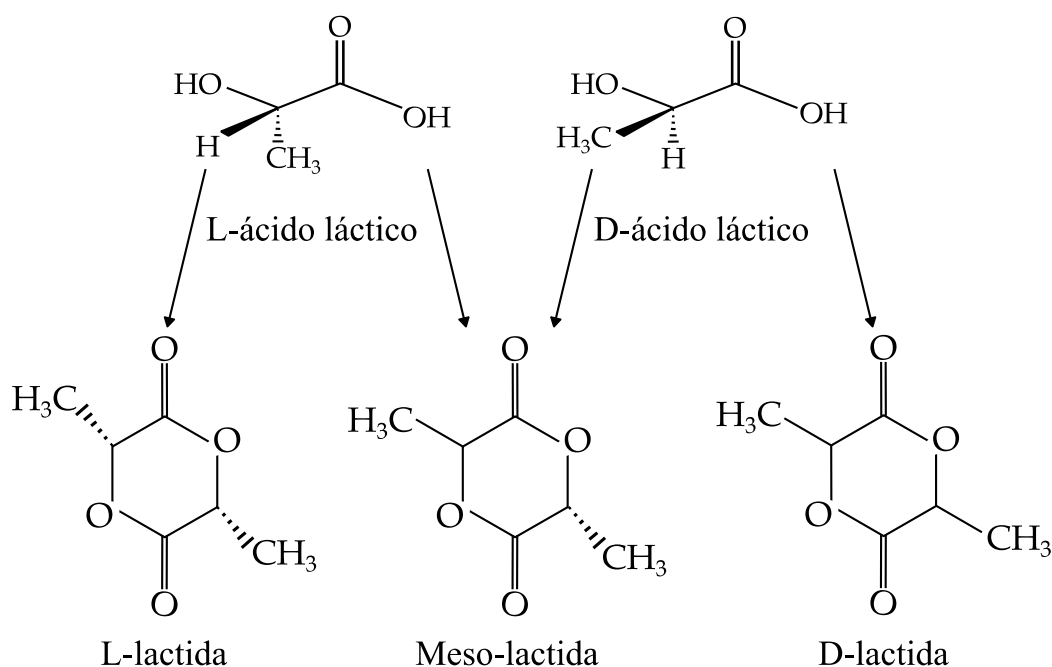
**Figura I.3.1.** Proceso de síntesis del PLA a partir del ácido láctico.

El PLA constituye un polímero termoplástico que se presta fácilmente al procesamiento mediante los equipos y técnicas convencionales utilizados en la industria de los polímeros. El PLA se puede moldear en una amplia variedad de formatos, incluyendo fibras, películas, láminas y objetos tridimensionales, a través de métodos como el estiramiento de fibras, el soplado de películas, la extrusión y el moldeo por inyección. La reducción continua en el costo del PLA lo posiciona de manera favorable en el mercado [118].

La transparencia del PLA lo convierte también en una elección especialmente idónea para la fabricación de envases biodegradables, como botellas, recipientes para alimentos y envoltorios. Además, ha encontrado aplicaciones en la producción de utensilios de mesa, bolsas para residuos de jardín y alimentos, así como en revestimientos para papel y cartón. Sus fibras se emplean en la industria textil, en la confección de ropa, alfombras, sábanas y toallas, y en revestimientos de pared. Por otro lado, en el campo biomédico, el PLA es ampliamente reconocido por su biocompatibilidad y se utiliza en suturas, endoprótesis, dispositivos protésicos, sistemas de diálisis y dispositivos de administración de fármacos [118-120].

En cuanto a su proceso de biodegradación, este se lleva a cabo principalmente a través de la hidrólisis en dos etapas. En la primera etapa, se produce una escisión aleatoria de las cadenas de grupos éster del PLA, reduciendo así su peso molecular. La velocidad de este proceso varía en función del pH, la temperatura y los niveles de humedad del entorno. Posteriormente, el PLA de bajo peso molecular es metabolizado por microorganismos, generando como resultado dióxido de carbono, agua y humus [121].

Las propiedades del PLA pueden variar significativamente debido a la presencia del grupo metilo en el carbono alfa de su estructura. Se identifican tres isómeros claves: l-lactida, d-lactida y dl-lactida, cuya existencia se deriva de esta configuración (Figura I.3.2.). La l-lactida se produce de manera predominante a través de la actividad microbiana. Por otro lado, la d,l-lactida representa una mezcla sintética de d-lactida y l-lactida.



**Figura I.3.2.** Representación de la estructura de los diferentes isómeros con los cuales se puede obtener el PLA.

La poli l-lactida, conocido como PLLA, exhibe propiedades semicristalinas, con un punto de fusión ( $T_m$ ) típico de 160 - 180 °C y una  $T_g$  de 55 - 65 °C [122]. Destaca por su alta resistencia y módulo a la tracción, aunque su elongación es limitada, lo que lo hace adecuado para aplicaciones de soporte de carga, como la fijación ortopédica y suturas [123].

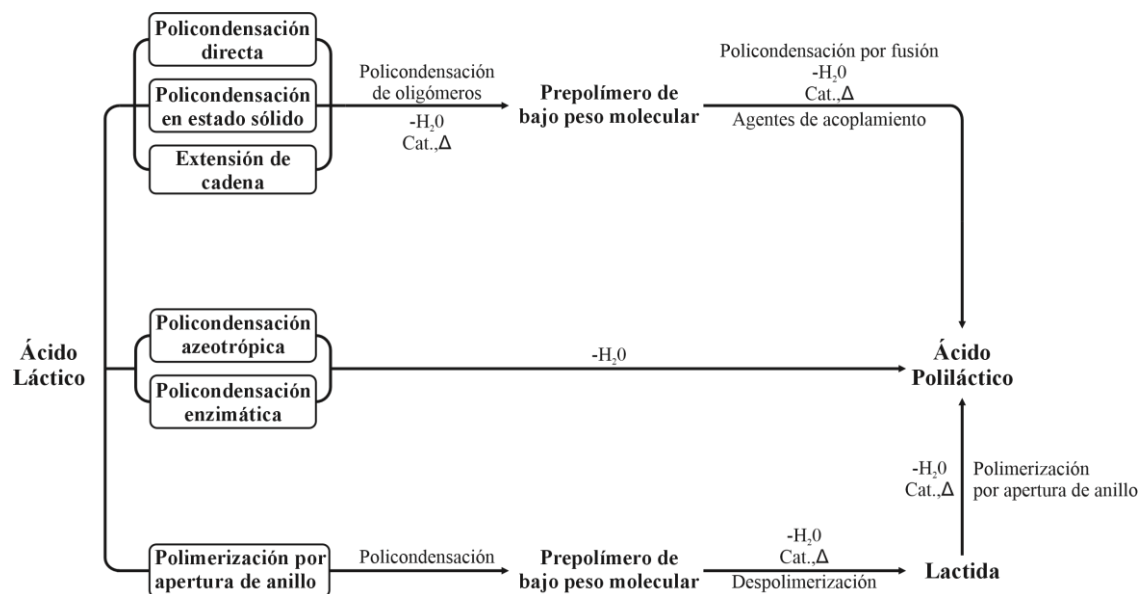
Por otro lado, la poli d,l-lactida (PDLLA) es un copolímero amorfo aleatorio de l-lactida y d-lactida. Presenta menor resistencia a la tracción, mayor elongación y una degradación más rápida, siendo atractivo como sistema de administración de fármacos [124]. La cristalinidad del PDLLA varía según las condiciones de procesamiento, como la velocidad de enfriamiento y el recocido posterior. Los productos de PDLLA producidos por moldeo por inyección, por ejemplo, exhiben una cristalinidad mínima debido al rápido enfriamiento en el molde. Sin embargo, el recocido por encima de la  $T_g$  aumenta significativamente la cristalinidad. A temperaturas y tiempos de recocido más altos se obtienen cristales más perfectos y de mayor fusión [123].

En comparación con varios plásticos derivados de fuentes fósiles, el PDLLA generalmente posee una mayor resistencia ( $\sim 60$  MPa) y módulo ( $\sim 3$  GPa). Por ejemplo, el HDPE presenta una resistencia y módulo típicos de 20 MPa y 1 GPa, respectivamente, mientras que el PP muestra valores de aproximadamente 30 MPa y 1,5 GPa. No obstante, es importante destacar que el PLA es intrínsecamente quebradizo, con una elongación de rotura típica de menos del 6 %, lo que limita su aplicabilidad en diversas áreas [125].

Para superar esta limitación, se han desarrollado estrategias de mejoras en sus propiedades. Una de ellas es la copolimerización de ácido láctico con otros monómeros, como la caprolactona, para obtener copolímeros más flexibles [126]. Otro enfoque implica la reducción de la  $T_g$  del PLA mediante la adición de plastificantes, como monómeros y oligómeros de ácido láctico o polietilenglicol (PEG) [127]. También se han investigado modificaciones en sus propiedades mediante la mezcla del PLA con polímeros biodegradables, como el PCL, mejorando la ductilidad y tenacidad del material [128]. Finalmente, se ha demostrado que la incorporación de partículas rígidas, como la montmorillonita (MMT), puede aumentar la resistencia y el módulo del PLA, manteniendo su ductilidad [129].

### I.3.2. Obtención del PLA.

Existen tres procesos fundamentales empleados en la síntesis PLA. Estos procesos comprenden la formación de ácido láctico mediante fermentación microbiana, así como la polimerización de apertura en anillo (ROP) de lactida o la policondensación de lactida del monómero del PLA, que es el ácido láctico [90]. Sin embargo, el método de polimerización de apertura en anillo es el más empleado para obtener PLA de alto peso molecular [130]. Debido a que las propiedades del PLA se ven influidas por la composición isomérica, la temperatura y el tiempo de reacción, es de vital importancia controlar los parámetros de la polimerización [131]. En la Figura I.3.3 se muestran las diferentes rutas que se pueden seguir para la síntesis del PLA. Se distinguen así tres procesos para la obtención de PLA, para cada uno de estos procesos existen diferentes métodos de obtención.



**Figura I.3.3.** Procedimiento de síntesis del PLA en función del método empleado.

En este contexto, destacan cuatro métodos de síntesis que son los más utilizados en la actualidad, aunque no son los únicos que existen: la polimerización de apertura en anillo (ROP), la policondensación azeotrópica (AP), polimerización en estado sólido (SSP) y la policondensación directa (DP). Estos métodos se presentarán principalmente para resaltar las técnicas y procesos mejorados en la síntesis de polímeros, especialmente en relación con los poliésteres.

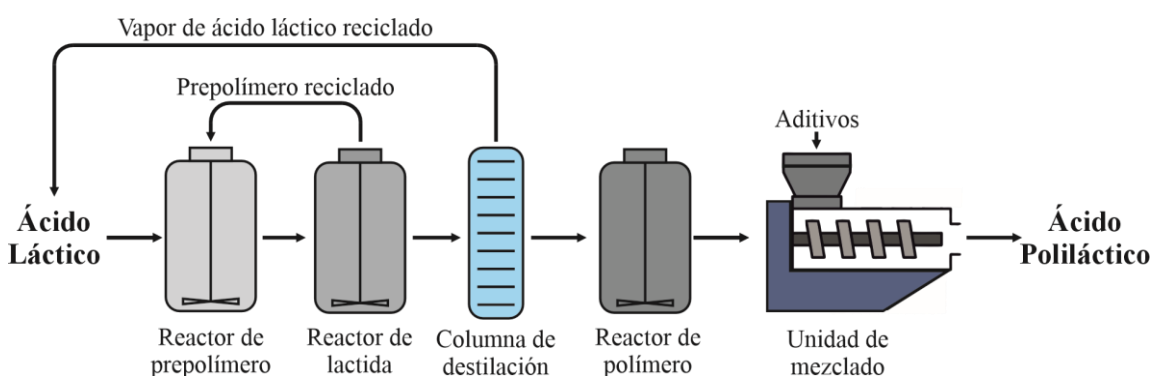
Inicialmente, el ácido láctico (LA) se produce ya sea mediante fermentación o síntesis química, generando diferentes isómeros según el método utilizado. Por ejemplo, en la síntesis química, se forma una mezcla racémica con igual concentración de ácido L (+) láctico y ácido D (-) láctico. Por otro lado, la fermentación microbiana de fuentes renovables, como el almidón de maíz, de patata o yuca, puede producir ácido láctico L (+) o D (-) ópticamente puro con la

selección adecuada de microorganismos [132]. Una vez obtenido el LA, se somete a procesos de purificación que pueden incluir técnicas como la nanofiltración, la electrodiálisis, la polimerización de intercambio iónico, la evaporación híbrida de trayecto corto y la destilación reactiva [132]. Posteriormente, el ácido láctico purificado se emplea en la producción de PLA.

• **Polimerización de apertura en anillo (ROP):**

La polimerización de apertura en anillo (Figura I.3.4.) de la lactida representa uno de los métodos fundamentales para la producción industrial de PLA de alto peso molecular. La lactida existe en tres configuraciones estereoisoméricas: l-lactida, mesolactida y d-lactida. Como dímero cíclico, puede obtenerse mediante deshidratación sin disolventes en condiciones suaves. Los métodos convencionales para obtener y purificar la lactida involucran pasos como la condensación del ácido láctico a temperaturas entre 115 y 179 °C, la eliminación del agua condensada y la extracción del ácido mesoláctico y el polímero de bajo peso molecular mediante recrystalización, con el fin de obtener l-lactida o d,l-lactida puras de alto peso molecular [133].

Los procesos de producción industrial de lactida son similares a los mencionados anteriormente, pero emplean reactores diferentes, generando prepolímeros de bajo peso molecular, y utilizan métodos de purificación distintos. En una de las vertientes se emplea un método de reflujo a presión reducida para eliminar residuos de agua, ácido láctico, oligómeros y lactida parcial [134]. Otros procedimientos modifican el proceso de purificación utilizando un recrystalizador de fusión multietapa para eliminar el ácido láctico y el polímero de bajo peso molecular [135]. Nuevos métodos incluyen la recrystalización en fase gaseosa de lactida para aumentar el rendimiento y sistemas de agua/solvente débilmente alcalinos para extraer la lactida. En general, estos métodos conducen a la obtención de lactida de gran pureza [136].



**Figura I.3.4.** Proceso de polimerización de apertura en anillo (ROP).

Una vez que se obtiene la lactida de alta pureza, la polimerización de apertura en anillo de la lactida puede seguir uno de estos tres mecanismos, dependiendo del catalizador: catiónico, aniónico o de coordinación/inserción. Los iniciadores catiónicos abarcan ácidos próticos, ácidos

de Lewis y reactivos alquilantes o acilantes. Investigaciones realizadas revelaron que, entre muchos iniciadores catiónicos, el ácido trifílico y el triflato de metilo inducían eficazmente la polimerización de la lactida [137]. La elección de diferentes inductores aniónicos puede ocasionar desprotonación, resultando en una polimerización irregular y racemización, lo que da como resultado polímeros con diversos pesos moleculares. Dado que los iones metálicos pueden plantear problemas de toxicidad, no se recomienda el uso de iniciadores como el butil-litio o el éter corona. Por otro lado, el uso de alcóxidos primarios, 6-valerolactona o polietilenglicol puede dar como resultado polímeros claramente definidos [138].

Los métodos mencionados anteriormente, debido a su alta reactividad, suelen ser propensos a la racemización y la transesterificación durante la reacción con disolventes, lo que genera impurezas. En cambio, se ha investigado ampliamente el uso de carboxilatos, óxidos y alcóxidos metálicos con menor actividad como sistemas catalizadores para producir polilactida con baja toxicidad y pocas impurezas en aplicaciones de producción comercial. Estudios han demostrado que el uso de compuestos de estaño y zinc resulta en menos impurezas durante la síntesis de ácido poliláctico de alto peso molecular, generando así un ácido poliláctico más puro. Por ejemplo, el ácido di-2-etil hexanoico de estaño ha sido aprobado por la FDA y es un inductor altamente adecuado [139]. Además de los compuestos de estaño, se han explorado alcóxidos de aluminio y compuestos de tierras raras como otros sistemas catalizadores que operan mediante mecanismos de coordinación/inserción.

• **Polimerización por condensación azeotrópica:**

La destilación azeotrópica se presenta como una de las alternativas más prometedoras en lugar de la policondensación directa del ácido láctico. Este método eficazmente elimina el agua, un subproducto generado durante la policondensación, mediante el uso de un disolvente azeotrópico apropiado. El control del equilibrio entre el monómero y el polímero puede ajustarse mediante la elección del disolvente orgánico, lo que permite obtener PLA con un peso molecular comparativamente elevado en un solo paso. La destilación azeotrópica se caracteriza por mantener la temperatura de polimerización por debajo del punto de fusión del polímero, lo que previene la presencia de impurezas derivadas de la despolimerización y la racemización. En este proceso, la selección del disolvente resulta crucial para las condiciones de polimerización y las propiedades finales del PLA [37].

• **Polimerización en estado sólido (SSP):**

La polimerización en estado sólido se divide en dos etapas fundamentales: la primera etapa implica el estado fundido, en la que se produce un oligómero a altas temperaturas (entre 150 - 200 °C), y la segunda etapa consiste en el estado sólido, donde se aumenta aún más el peso molecular del polímero, manteniendo la temperatura dentro del rango que abarca desde la

temperatura de transición vítrea hasta el punto de fusión. Durante la segunda etapa, el prepolímero de bajo peso molecular se convierte en polvo semicristalino, virutas, gránulos o fibras, que suelen ser pulverizados y completamente secados antes del proceso de calentamiento. Esto garantiza una distribución de calor eficiente y homogénea entre las partículas secas, lo que resulta en un alto peso molecular. Además, dado que las reacciones secundarias como la ciclización y la descomposición se limitan a bajas temperaturas en el proceso SSP, los polímeros obtenidos suelen exhibir propiedades y pureza mejoradas.

En la SSP, el programa de calentamiento comienza a una temperatura de 130 °C y se incrementa gradualmente hasta alcanzar los 160 °C, a medida que se acerca al punto de fusión del polímero. Este proceso permite obtener PLA con un peso molecular superior a 200.000 g/mol [8], lo que representa un avance significativo en la policondensación. Además, se ha observado que una mezcla inicial de l-lactida y d-lactida en una proporción de 1:1, sometida a policondensación en estado sólido, puede elevar el punto de fusión del polímero desde el rango de 160 - 170 °C hasta más de 200 °C, lo que indica una mejora en la estabilidad térmica del PLA [12]. Estos métodos han logrado mejoras significativas en el programa de calentamiento y en el incremento del peso molecular al eliminar subproductos de manera eficaz.

### • **Policondensación directa (DP):**

Este método propone la obtención del PLA puede llevarse incluso llevarse a cabo sin la necesidad emplear sustancias químicas como disolventes o iniciadores lo cual supone una alternativa segura simple para la obtención de las cadenas poliméricas [140].

Durante el proceso de policondensación los monómeros de ácido láctico los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo reaccionan. Durante esta reacción se produce agua como materia resultante que debe de ser eliminada para la correcta obtención del polímero. Esto implica que se requieren altas temperaturas (por encima de la temperatura de fusión) para eliminar el agua de la reacción. Este paso dificulta en gran medida la obtención de materiales con un alto peso molecular, es por ello que en ciertas ocasiones para solventar este problema se opta por emplear disolventes que facilitan el proceso de eliminación del agua residual [141].

### • **Comparación de métodos de síntesis de PLA y consideraciones futuras en su producción:**

Una vez descritos los principales métodos de síntesis del PLA de manera industrial, la policondensación y la polimerización de apertura en anillo (ROP) son los métodos principalmente utilizados en la síntesis de PLA, pero se aplican en diferentes contextos y con objetivos distintos. La policondensación se emplea principalmente para producir PLA de bajo peso molecular utilizando equipos y procesos básicos, mientras que la ROP tiene como objetivo la producción de una gama más amplia de polímeros de peso molecular controlado al manipular la pureza de la



lactida y su polimerización. La elección del método adecuado depende de la aplicación deseada; por ejemplo, el PLA de bajo peso molecular es preferido en aplicaciones de liberación de fármacos debido a su rápida degradación, mientras que el PLA de alto peso molecular es adecuado para envases y productos textiles [142].

En términos generales, ambos métodos requieren condiciones de síntesis exigentes, como altas temperaturas (150 - 250 °C) y presión de vacío durante períodos prolongados, lo que demanda un control preciso. Por lo tanto, es esencial investigar dos aspectos clave para mejorar estos procesos. El primero es el desarrollo de catalizadores de alto rendimiento, como los organocatalizadores y los catalizadores a base de potasio mencionados previamente, que puedan facilitar la polimerización de manera eficiente a temperatura ambiente y presión atmosférica, reduciendo así el consumo energético en comparación con los métodos convencionales. Además, los catalizadores binarios han demostrado tener un efecto sinérgico beneficioso en condiciones adecuadas. Además, la sustitución de catalizadores basados en metales por catalizadores más ecológicos sería más amigable con el medio ambiente [143].

El segundo factor importante es el desarrollo de sistemas de calentamiento eficientes, especialmente necesarios para obtener PLA de alto peso molecular (>100.000 g/mol). Métodos como el calentamiento por microondas, la destilación de trayecto corto y las extrusoras de doble husillo se han sugerido como configuraciones eficaces para lograr una separación inmediata del producto del sistema de reacción [144].

Además de las técnicas de polimerización y modificación, la fuente de ácido láctico también influye en el costo de producción del PLA. Actualmente, se utiliza principalmente ácido láctico derivado de carbohidratos de cultivos agrícolas como el maíz. Sin embargo, explorar fuentes más económicas, como residuos agrícolas y desperdicios alimentarios, podría reducir significativamente los costos de materia prima. Esto se está investigando activamente en proyectos como la conversión de residuos alimentarios en fibra de ácido poliláctico [145].

En última instancia, la viabilidad de aplicar estos nuevos métodos de síntesis y modificaciones en la industria, utilizando materia prima orgánica, requiere una evaluación exhaustiva que incluya análisis tecno-económicos y evaluación del impacto ambiental. Además, la investigación en curso debe centrarse en principios sistemáticos basados en las demandas del mercado y áreas de mejora en la producción y aplicación del PLA.

### I.3.3. Características principales del PLA.

El PLA posee una serie de propiedades muy interesantes en dentro del campo de los materiales poliméricos, dichas características se detallan a continuación:

• **Cristalinidad:**

En estado sólido, el PLA puede ser amorfo o semicristalino, dependiendo de su estereoquímica y su historial térmico. Por un lado, cuando el PLA fundido se enfría rápidamente (>500 °C/min), dará lugar a un polímero muy amorfo, mientras que un enfriamiento más lento conduce a la formación de un polímero más cristalino con una menor entalpía de cristalización. Además, cabe destacar que los polímeros PLA con un alto contenido de isómeros -d permanecen en estado amorfo incluso después de un prolongado tratamiento isotérmico a temperaturas elevadas [146].

La cristalinidad del PLA se evalúa con mayor frecuencia mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Al medir tanto el calor de fusión ( $\Delta H_m$ ) como el calor de cristalización ( $\Delta H_c$ ), es posible determinar la cristalinidad utilizando la siguiente ecuación:

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1) \quad \text{Eq. I.3.1.}$$

Donde  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_c$  son las entalpías de fusión y cristalización, respectivamente,  $\Delta H_m^0 = 93,7 \text{ J/g}$  corresponde a entalpía teórica de una muestra de PLA 100 % cristalina [147,148].

• **Comportamiento térmico:**

Como se ha discutido previamente, el PLA exhibe distintos grados de cristalinidad, lo que lo categoriza en dos estados: amorfo y semicristalino. Un polímero amorfo muestra únicamente una  $T_g$ , mientras que en su forma semicristalina, además de la  $T_g$ , presenta una temperatura de fusión ( $T_m$ ).

Por encima de la  $T_g$ , que generalmente ronda los 58 °C, el PLA adquiere un comportamiento viscoelástico. Por debajo de la  $T_g$ , se vuelve rígido hasta que alcanza su temperatura de transición  $\beta$ , que es aproximadamente - 45 °C, momento a partir del cual se comporta de manera quebradiza [149]. En comparación con otros termoplásticos convencionales, el PLA se caracteriza por tener una  $T_g$  relativamente elevada y una  $T_m$  baja. La  $T_g$  del PLA se ve influenciada por su historia térmica, peso molecular y pureza óptica. A medida que aumenta el peso molecular, la  $T_g$  también se incrementa. Además, el PLA con mayor contenido de l-lactida muestra valores de  $T_g$  superiores en comparación con el mismo polímero que contiene la misma cantidad de d-lactida [150].

La temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PLA también se ve afectada por su pureza óptica. Para el PLA estereoquímicamente puro, la  $T_m$  máximo alcanzable en la práctica es de alrededor de 180 °C, con una entalpía de 40 - 50 J/g. La presencia de meso-lactida en la estructura del PLA puede reducir la  $T_m$  hasta aproximadamente 50 °C, dependiendo de la cantidad de d-lactida incorporada en el polímero [151]. En términos generales, los valores típicos de  $T_m$  para el PLA oscilan entre 130 - 160 °C. La disminución de la  $T_m$  debido a la presencia de meso-lactida tiene implicaciones significativas, ya que amplía las ventanas de procesamiento y reduce la degradación hidrolítica y térmica.

En lo que respecta a la degradación térmica, esta ocurre por encima de los 200 °C. El PLA puede degradarse a través de mecanismos como el intercambio de ésteres intra e intermoleculares, la cis-eliminación y reacciones radicales y no radicales concertadas [152]. Esto conduce a la liberación de CO, CO<sub>2</sub>, acetaldehído y metilceteno. Aunque el acetaldehído no se considera tóxico y se encuentra de forma natural en muchos alimentos, es esencial minimizar su generación durante el procesamiento por fusión del PLA, especialmente si se utilizará para envasar alimentos. La migración de acetaldehído hacia los alimentos puede ocasionar un sabor desagradable que afecta las propiedades organolépticas y la aceptación del producto por parte del consumidor.

• **Comportamiento mecánico:**

Las propiedades mecánicas del PLA son objeto de una extensa investigación. Dichas investigaciones se centran en los valores de resistencia a la tracción ( $\sigma$  en MPa), el módulo de tracción ( $E$  en GPa), la elongación a rotura ( $\epsilon$  en %) y la resistencia al impacto. Es crucial tener en cuenta que estas propiedades pueden experimentar variaciones según el grado del polímero, su origen de fabricación y las condiciones de procesamiento, por lo tanto, en esta sección, se proporcionan valores típicos para estas propiedades [153].

El PLA demuestra una resistencia a la tracción comparativamente alta en relación con otros polímeros biodegradables, exhibiendo valores típicos que fluctúan entre 40 y 72 MPa. Es primordial destacar que las propiedades mecánicas del PLA se ven influidas de manera significativa por dos factores clave: la masa molar del polímero y el grado de cristalinidad [154]. Por tanto, si se desea obtener propiedades mecánicas superiores, se prefiere el PLA semicristalino en detrimento del polímero amorfo. El módulo de elasticidad, que cuantifica la rigidez del PLA, varía en el rango de 2,7 a 4 GPa. Este valor más elevado indica una mayor rigidez y la habilidad inherente del material para recuperar su forma original después de someterse a deformación. En relación con la deformación en la rotura, el PLA habitualmente presenta un rango que abarca del 2 % al 5 %. Esta característica implica que el material puede experimentar una escasa deformación antes de llegar al punto de rotura bajo una carga de tracción. Adicionalmente, el PLA exhibe una resistencia al impacto situada en el intervalo de 2,3 a 5,1 kJ/m<sup>2</sup> [155].

### • **Estabilidad hidrolítica:**

La hidrólisis de polímeros, como el PLA, provoca la fragmentación molecular, que puede considerarse como una policondensación inversa. Esta característica es importante porque descompone las cadenas del PLA y puede relacionarse con su degradación térmica o biológica. Varios factores influyen en este proceso, como el peso molecular, la cristalinidad, la estructura y el historial térmico y mecánico del PLA, así como las condiciones de hidrólisis. La degradación hidrolítica puede ser beneficiosa en algunas situaciones, como el compostaje, o no deseada en otras, como el procesamiento o el almacenamiento a altas temperaturas.

La velocidad de degradación hidrolítica se ve afectada por la temperatura, siendo más rápida a temperaturas elevadas debido a la mayor flexibilidad del polímero. Durante este proceso, las regiones amorfas del PLA se descomponen primero debido a su mayor capacidad de absorción de agua, seguidas por las regiones cristalinas. Se han desarrollado estrategias para controlar esta degradación, como la incorporación de nanotubos de carbono (CNT) en concentraciones bajas, el uso de extensores de cadena y la adición de aditivos de carbodiimida.

### • **Procesabilidad:**

El PLA es un polímero versátil que destaca por su capacidad de adaptarse a una amplia variedad de aplicaciones y procesos de fabricación gracias a sus propiedades reológicas y de procesabilidad. En comparación con otros biopolímeros como los PHA, el PEG y el PCL, el PLA muestra una excelente procesabilidad térmica [156].

El PLA de alto peso molecular presenta un comportamiento reológico caracterizado por su fluidez pseudoplástica no newtoniana, lo que lo hace adecuado para procesos que requieren una adaptación al flujo. Por otro lado, el PLA de bajo peso molecular muestra un comportamiento más similar al newtoniano, especialmente a las velocidades de corte típicas en procesos como la extrusión de películas [157].

Es importante resaltar que las propiedades reológicas del PLA pueden ser ajustadas para satisfacer necesidades específicas en diversas aplicaciones mediante la introducción de ramificaciones en su estructura de cadena polimérica. Se han empleado con éxito diversas estrategias, como el uso de iniciadores de polimerización multifuncionales, para introducir estas ramificaciones en el PLA. Esto permite adaptar el PLA a requisitos específicos de procesamiento y aplicaciones, lo que lo convierte en una opción versátil en el campo de los materiales poliméricos [158].

**• Ecosostenible:**

El PLA se encuentra en el foco de extensas investigaciones debido a su origen renovable, capacidad de biodegradación y eficiencia energética, factores que desempeñan un papel crucial en los esfuerzos por promover la sostenibilidad y preservar el medio ambiente.

La degradación del PLA durante el proceso de compostaje es un fenómeno multifacético que involucra diversos mecanismos fundamentales. En la fase inicial, cuando el PLA se expone a la humedad a través de medios abióticos, se inicia un proceso de degradación hidrolítica. En esta etapa, los grupos éster presentes en el PLA experimentan una escisión aleatoria no enzimática, lo que resulta en una disminución del peso molecular del polímero y en su fragilización. Es relevante señalar que este proceso puede acelerarse en presencia de ácidos o bases y se ve influenciado tanto por la temperatura como por el nivel de humedad en el entorno circundante. Posteriormente, los oligómeros de PLA liberados del polímero principal comienzan a dispersarse en el medio ambiente. Estos oligómeros son susceptibles al ataque de microorganismos presentes en el proceso de compostaje. Como consecuencia de esta acción biótica, los residuos de PLA experimentan una degradación adicional que resulta en la producción de dióxido de carbono, agua y humus. Este proceso ilustra la capacidad inherente del PLA para transformarse en productos finales que no representan un impacto perjudicial para el entorno [159].

Además de su biodegradabilidad, el PLA también destaca desde una perspectiva energética. Requiere entre un 25 % y un 55 % menos de energía para su producción en comparación con los polímeros derivados del petróleo. Además, las proyecciones indican que este consumo energético podría reducirse aún más, alcanzando incluso menos del 10 % en un futuro. Esta menor demanda de energía no solo tiene implicaciones positivas en términos de costos, sino que también refuerza la sostenibilidad ambiental asociada con la producción de PLA [160].

**• Biocompatibilidad:**

La biocompatibilidad se refiere a la capacidad de un material para no generar efectos tóxicos o carcinogénicos en los tejidos locales y para no interferir en el proceso de cicatrización. Cuando se implanta en organismos vivos, incluyendo el cuerpo humano, el PLA se descompone en sus componentes  $\alpha$ -hidroxiácidos correspondientes, que luego son integrados en el ciclo del ácido tricarboxílico y finalmente excretados. Además, los productos resultantes de la degradación del PLA no son tóxicos en concentraciones bajas, lo que lo convierte en una elección natural para aplicaciones biomédicas. Esto se refleja en una serie de estudios in vivo a lo largo de las últimas cuatro décadas que han demostrado su excelente biocompatibilidad y gracias a esto, la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) ha otorgado su aprobación para el uso de PLA en contacto directo con fluidos biológicos [161].

A pesar de que el PLA y sus copolímeros han sido utilizados en la práctica clínica durante muchos años con resultados satisfactorios en términos de biocompatibilidad y seguridad, es importante ejercer precaución cuando se someten a modificaciones químicas o se les incorporan fármacos. Estas alteraciones pueden cambiar sus propiedades originales y dar lugar a variaciones en su tamaño o velocidad de degradación. Estos cambios pueden influir en la reacción inflamatoria generada por el material implantado, aunque es crucial destacar que todas las reacciones observadas en los casos revisados se limitaron al área local cercana al implante y no tuvieron un impacto sistémico [162,163].

### **I.3.4. Industria del PLA.**

La industria del PLA ha experimentado un crecimiento significativo en los últimos años debido a su versatilidad y su capacidad para satisfacer las demandas de sostenibilidad y respeto al medio ambiente. La industria del PLA sigue evolucionando y creciendo a medida que se exploran nuevas aplicaciones y se desarrollan tecnologías de procesamiento más avanzadas. La demanda de alternativas sostenibles a los plásticos tradicionales ha impulsado en gran medida el crecimiento de esta industria.

La selección de un método adecuado para el procesamiento del PLA se basa principalmente en las propiedades deseadas y el rendimiento del material final. En esta sección, se explorarán tanto los métodos de procesamiento convencionales como los más recientes para el PLA.

#### **• Secado:**

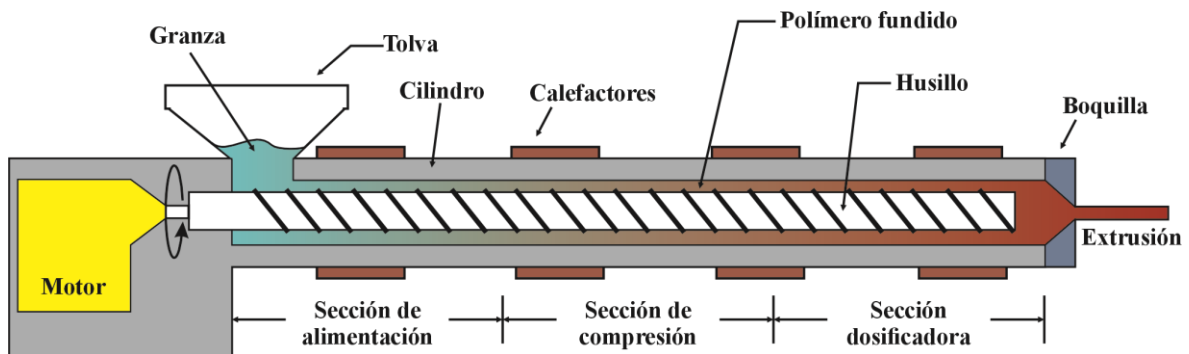
El procesamiento adecuado del PLA requiere un secado previo del polímero para evitar una hidrólisis excesiva, lo que podría comprometer sus propiedades físicas. Generalmente, se seca el PLA a menos de 100 ppm de contenido de humedad. Para lograr la máxima retención de peso molecular, en procesos con tiempos de residencia largos o altas temperaturas, se debe secar el PLA a menos de 50 ppm. El secado del PLA se realiza a temperaturas de 80 - 100 °C, y el tiempo necesario depende de la temperatura de secado. Los gránulos de PLA comercial suelen estar cristalizados, lo que permite un secado a temperaturas más altas para reducir el tiempo requerido. Por otro lado, los gránulos amorfos deben secarse por debajo de la temperatura de transición vítrea (aproximadamente 60 °C) para evitar que se aglutinen entre sí.

Ciertos métodos de procesamiento húmedo del PLA (como la electrohilatura) no requieren un secado adicional del material obtenido, pero para algunos métodos, el secado es crucial en la preparación del material. El secado afecta significativamente las propiedades de los materiales finales basados en PLA. Los métodos de secado del PLA incluyen el secado al vacío, el secado al aire, el liofilizado y el secado con CO<sub>2</sub> [149].

• **Extrusión en caliente:**

El proceso de extrusión es fundamental para el procesamiento continuo del PLA. Este método se utiliza en la fabricación de productos poliméricos con formas y densidades uniformes, y es parte integral de sistemas de formación como el moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión de films y producción de filamentos. Una extrusora típica para el procesado de polímeros termoplásticos consta de tres secciones en el tornillo (Figura I.3.5.):

- Sección de alimentación: recibe los pellets de polímero y los transporta hacia el tornillo.
- Sección de transición (compresión o fusión): comprime gradualmente la granza y la hace entrar en contacto con el cilindro, a menudo con diseños de paso con el fin de separar la masa de polímero fundido de los gránulos no fundidos.
- Sección de dosificación: bombea con precisión la cantidad requerida de polímero fundido.



**Figura I.3.5.** Geometría interna de una extrusora para el procesamiento de polímeros.

El proceso de extrusión por fusión en caliente es ampliamente utilizado para el procesamiento continuo del PLA y es especialmente beneficioso para la homogeneización del material. La extrusión en caliente del PLA se lleva a cabo a temperaturas entre 180 y 230 °C. El material final suele ser no poroso y puede incluir adiciones de otros polímeros y sustancias orgánicas o inorgánicas. Para producir películas y láminas de PLA, el PLA fundido se extruye a través de una matriz y se enfría en rodillos refrigerados por agua. Se pueden agregar sustancias como nanopartículas, CO<sub>2</sub> y agua durante la extrusión para producir espuma de PLA o mejorar la dispersión de aditivos [164].

El PLA comercial generalmente se procesa utilizando una extrusora convencional, equipada con un tornillo de uso general, con una relación longitud/diámetro (l/d) de 24 - 30. Los tornillos con l/d más grandes proporcionan un mayor calentamiento por cizallamiento, una mejor mezcla y un mayor tiempo de residencia de la fusión en la extrusora.

Otro parámetro importante del tornillo es la relación de compresión [165], que es la relación entre la profundidad del vuelo en la sección de alimentación y la profundidad del vuelo

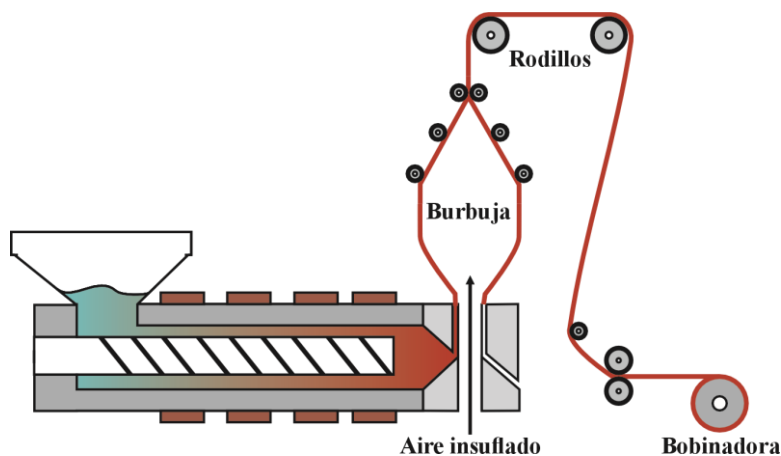
en la sección de dosificación. Cuanto mayor sea la relación de compresión que posea un tornillo, mayor será el calentamiento por cizallamiento que proporcionará. La relación de compresión recomendada para el procesamiento de PLA se encuentra en el rango de 2-3.

• **Extrusión en estado sólido:**

Otro enfoque en la extrusión de PLA es la extrusión en estado sólido (SSE), que permite la producción de materiales evadiendo la degradación térmica [166]. En SSE, el PLA se fuerza a través de matrices cónicas convergentes a temperaturas por debajo del punto de fusión del polímero para el PLA semicristalino, y para PLA amorfo justo por encima de su temperatura de transición vítrea. Esto crea un material de PLA unidireccionalmente orientado con propiedades mecánicas mejoradas. Además, este proceso combinado con la técnica de lixiviación de porógenos permite obtener *scaffolds* de PLA altamente porosos adecuados para aplicaciones biomédicas. Estos *scaffolds* pueden tener una porosidad de más del 60 % y una conectividad de poros superior al 97 %.

• **Extrusión-soplado de films:**

En el proceso de fabricación de películas sopladas de PLA (Figura I.3.6.) mediante extrusión, se parte de PLA fundido que se extruye a través de una matriz anular para formar un tubo. Luego, se utiliza aire para inflar este tubo en una fina burbuja tubular, la cual se enfría y, posteriormente, se aplana con rodillos y se enrolla. La relación entre el diámetro de la burbuja y el diámetro de la matriz se conoce como relación de soplado (BUR), y se ha observado que varía entre 2:1 y 4:1 en combinación con una temperatura de matriz de 190 - 200 °C para la extrusión de películas de PLA [167]. A través de la modificación de la BUR, la velocidad del tornillo, la presión de aire y la velocidad de enrollado, es posible obtener películas de diferentes grosores, que oscilan aproximadamente entre 10 y 150  $\mu\text{m}$ .



**Figura I.3.6.** Representación del proceso de extrusión soplado de films.

En el caso de la extrusión de PLA, es importante mencionar que, a causa de su mayor



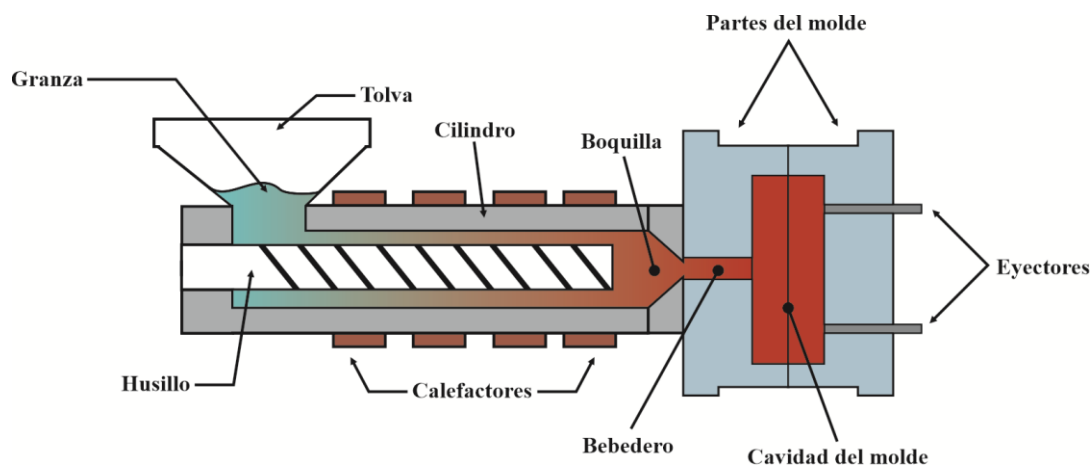
densidad,  $1,24 \text{ g/cm}^3$ , puede presentar desafíos en las extrusoras que ya están operando cerca de la potencia máxima del motor necesitando de una potencia adicional. En consecuencia, la fabricación de películas de PLA a menudo requiere la inclusión de aditivos para mejorar su proceso de extrusión. Estos aditivos cumplen una función importante al proteger al polímero de la degradación térmica y/o al conectar las cadenas de polímero, lo que reduce la pérdida general de peso molecular y viscosidad durante la extrusión del polímero fundido. Existe un método menos popular debido a su dificultad en el que se no es necesario el uso de aditivos. Este método se basa en aumentar la viscosidad del PLA a través de pasos sucesivos mediante el enfriamiento del propio polímero o mediante el enfriamiento interno del mandril de la matriz utilizando aire o líquido para controlar su temperatura [167].

• **Inyección:**

Uno de los métodos más efectivos para la producción en masa de objetos fabricados con termoplásticos es el proceso de moldeo por inyección. Este proceso comienza con la alimentación de gránulos de plástico en un tornillo desde una tolva de alimentación, donde el plástico se funde y homogeniza a alta presión. Luego, la masa fundida se inyecta en un molde, y en algunos casos, se aplican agentes desmoldeantes para evitar la adhesión del objeto moldeado. En condiciones óptimas durante la producción, generalmente no se requiere ningún proceso de acabado para los componentes fabricados de esta manera, lo que permite producir grandes cantidades de piezas pequeñas a un costo razonable [168,169].

La gestión térmica de los moldes de inyección, al igual que con otros termoplásticos, busca acortar y optimizar eficientemente el ciclo. Por lo tanto, se enfrían los moldes a temperaturas bajas para extraer rápidamente el calor de la pieza, y las tasas de enfriamiento se controlan ajustando la diferencia de temperatura entre la masa fundida y el molde. Esto resulta en una morfología cristalina pequeña en la superficie de la pieza, mientras que, en el núcleo, se observan estructuras cristalinas más grandes, como esferulitas, debido al mayor tiempo de permanencia a temperaturas elevadas.

La mayoría de las máquinas de moldeo por inyección para PLA se basan en un sistema de tornillo alternante (Figura I.3.7.), aunque también se han utilizado sistemas de dos etapas para el moldeo por inyección de preformas de PLA para botellas. El sistema de dos etapas incluye una extrusora en línea integrada en un recipiente de inyección, lo que permite un ciclo más corto, un motor de accionamiento de tornillo más pequeño, una masa fundida de mayor calidad y una inyección más uniforme en comparación con las máquinas alternantes [169].



**Figura I.3.7.** Representación del proceso de inyección de polímeros.

Sin embargo, los objetos fabricados con PLA mediante moldeo por inyección tienden a ser relativamente frágiles debido a su rápido envejecimiento físico, ya que la temperatura ambiente se encuentra en torno a 30 °C por debajo de su  $T_g$ . El envejecimiento por debajo de la  $T_g$  se relaciona exclusivamente con la fase amorfa del polímero, lo que implica que aumentar la cristalinidad del polímero, o el uso de agentes nucleantes, reducirá el efecto de envejecimiento [169]. Para productos amorfos destinados a un posterior proceso de transformación, como preformas para el moldeo por estirado-soplado, es importante controlar las condiciones de almacenamiento antes de la transformación.

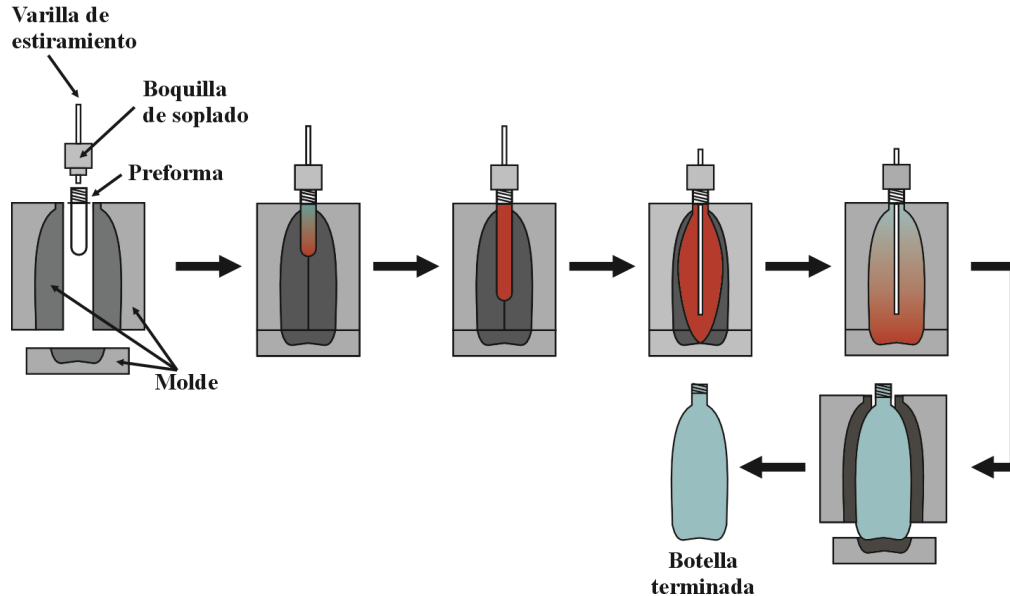
#### • Estirado-soplado:

La creciente conciencia ambiental de los consumidores ha impulsado un interés continuo en la industria alimentaria por sustituir los termoplásticos no biodegradables por PLA en ciertos envases para bebidas. Hasta el momento, las botellas de PLA se han empleado principalmente para bebidas que no son sensibles al oxígeno, como el agua sin gas y la leche pasteurizada. A pesar de las posibilidades de mejorar las propiedades de barrera de estas botellas mediante tecnologías como estructuras multicapa, revestimientos externos y eliminadores de oxígeno, su aplicación se ve limitada en la actualidad debido a los mayores costos de producción [170].

La producción de botellas de PLA se basa en la técnica de moldeo por inyección, estirado y soplado (ISBM, por sus siglas en inglés). Este proceso genera botellas de PLA con orientación biaxial. La orientación molecular durante el proceso ISBM reduce el envejecimiento al estabilizar el volumen libre del polímero, lo que mejora significativamente sus propiedades físicas y de barrera en comparación con el PLA amorfo moldeado por inyección.

El proceso ISBM para botellas de PLA implica la formación inicial de la preforma mediante una máquina de moldeo por inyección. Luego, la preforma se traslada a una máquina

de moldeo por soplado. En esta segunda etapa, la preforma se calienta hasta alcanzar temperaturas adecuadas para el moldeo por soplado. Para obtener un perfil de temperatura óptimo y una distribución uniforme del grosor de las paredes, se ajusta la potencia de los calentadores de infrarrojos y se pueden agregar aditivos de recalentamiento [171].



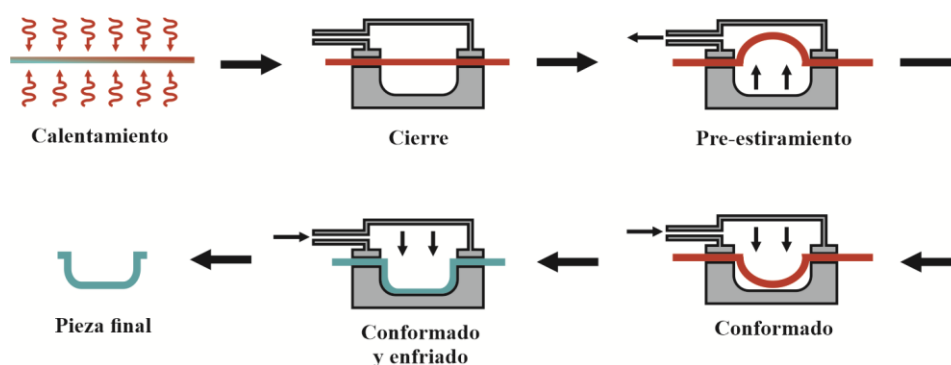
**Figura I.3.8.** Proceso de soplado para la fabricación de botellas.

Una vez que la preforma alcanza la temperatura óptima, se transfiere al molde de soplado, la boquilla de soplado desciende para sellar la preforma, mientras que la varilla de estirado se desplaza hacia la preforma y la estira a una velocidad típica de 1,0 - 1,5 m/s. Durante el proceso, se introduce aire comprimido en la preforma para inflarla y darle forma, y se mantiene una alta presión de soplado durante un tiempo para que la botella se enfríe antes de ser retirada.

• **Termoconformado:**

El proceso de termoformado (Figura I.3.9.) es comúnmente empleado para la fabricación de envases sencillos, y los polímeros de PLA han demostrado ser adecuados para crear vasos desechables, bandejas de un solo uso, tapas y envases blíster.

En el proceso de termoformado de envases de PLA, en primer lugar, se calienta la lámina de PLA para ablandar el polímero, y luego se presiona neumática o mecánicamente contra un molde. Tras este paso, se permite que el material se enfríe, se retira del molde y se procede al recorte. El calentamiento se logra generalmente mediante radiación infrarroja roja (IR) emitida por elementos calefactores. Cada polímero tiene una frecuencia de absorción IR óptima, por lo que se ajusta la temperatura de calentamiento en consecuencia.



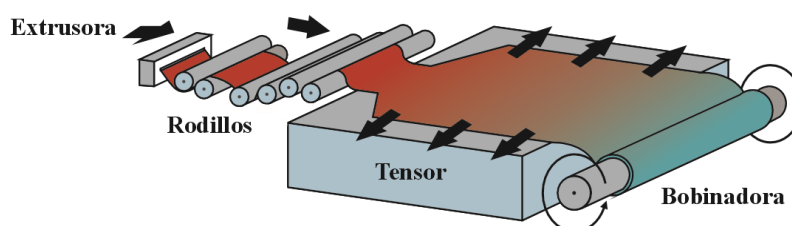
**Figura I.3.9.** Proceso de termoconformado de láminas.

Las temperaturas de termoconformado para el PLA son más bajas en comparación con otros plásticos convencionales, normalmente en el rango de 80-110 °C cuando la lámina entra en el molde, y la inclusión de hasta un 40-50 % de PLA reprocesado no afecta significativamente en su rendimiento. Los moldes de aluminio diseñados para termoformado de otros materiales, como PET, poliestireno de alto impacto (HIPS) y OPS, pueden utilizarse para formar envases de PLA. Sin embargo, los moldes diseñados para termoformado del PP no son adecuados para PLA debido a la considerable contracción del PP durante el enfriamiento.

La orientación del material aumenta su tenacidad, y es importante evitar radios estrechos en las estaciones de bobinado para prevenir la rotura de la lámina. En caso de recortar la lámina de PLA antes del termoconformado, es necesario calentarla a aproximadamente 90 °C para evitar que se agriete. Las condiciones de almacenamiento también deben controlarse, evitando temperaturas superiores a 40 °C y una humedad relativa superior al 50 %, ya que esto puede causar que la lámina no se desenrolle [172].

• **Laminado de películas o láminas:**

La producción de películas o láminas de PLA (Figura I.3.10.) comparte un proceso similar en el que el material fundido se dirige a través de una matriz configurada de acuerdo con los requisitos de grosor. Luego, este material se enfría utilizando rodillos metálicos que se mantienen a una temperatura baja gracias al flujo de agua. La diferencia principal entre películas y láminas radica en su rigidez y flexibilidad, que varían en función del grosor. Normalmente, las películas son muy delgadas, con un grosor inferior o igual a 0,076 mm, mientras que las láminas son más robustas, con un grosor de al menos 0,25 mm [173].



**Figura I.3.10.** Representación del proceso de laminado de películas o láminas.

La orientación de las películas y láminas de PLA desempeña un papel crucial en la mejora de sus propiedades físicas. La temperatura y la relación de estiramiento se ajustan según las propiedades deseadas del material. Generalmente, una velocidad de estiramiento elevada, una temperatura baja y una alta relación de estiramiento favorecen la cristalización inducida por la tensión durante el proceso de orientación. La temperatura óptima para obtener películas de PLA altamente orientadas suele ser alrededor de los 80 °C [174].

A pesar de que el PLA presenta excelentes propiedades ópticas y un alto módulo, su falta de ductilidad es una limitación importante. Para superar estas limitaciones, es común combinar el PLA con otros polímeros en estructuras multicapa con el fin de mejorar sus propiedades.

• **Procesado de espumas:**

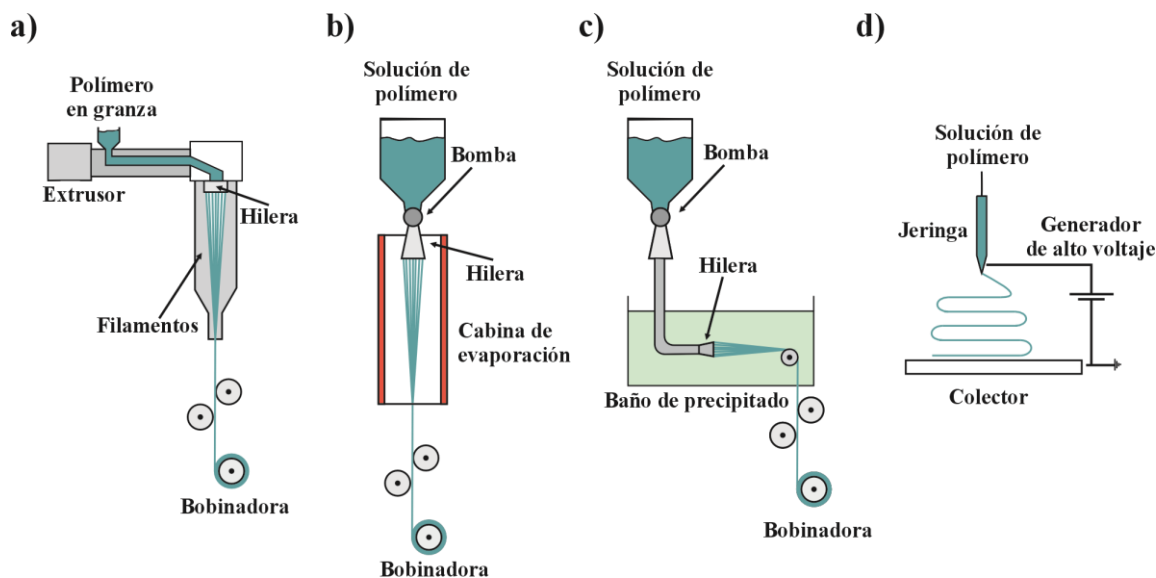
El proceso de espumado del PLA implica la incorporación de diversas sustancias químicas, como diclorodifluorometano, azodicarbonamida, formiato de metilo o butano, durante la etapa de procesamiento del PLA. Sin embargo, estas sustancias químicas pueden persistir en el material de PLA después de su procesamiento. En consecuencia, en los últimos años, las investigaciones se han centrado en agentes espumantes más inocuos y respetuosos con el medio ambiente, como el CO<sub>2</sub> o el N<sub>2</sub> [174].

El proceso de espumado comienza con la mezcla del polímero fundido y el agente espumante. La reducción de la viscosidad del polímero fundido favorece la miscibilidad entre el polímero y el agente espumante, y esta miscibilidad también depende de la capacidad del agente espumante para disolverse en el polímero fundido. Después de que el gas se disuelve en la matriz polimérica, la formación de espuma se produce mediante la inducción de inestabilidad termodinámica, ya sea a través de una disminución de la presión o un aumento de la temperatura. Esta inestabilidad inducida conduce a la separación de fases y al crecimiento de la estructura celular a medida que el gas disuelto escapa de la mezcla polímero/gas. Este proceso permite la creación de espumas sin necesidad de utilizar disolventes ni aditivos. Mientras que los polímeros amorfos pueden procesarse a temperaturas superiores a su T<sub>g</sub>, los polímeros semicristalinos requieren temperaturas aún más elevadas, por encima de su temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) [175].

• **Producción de fibras:**

La fabricación de fibras de PLA está tomando gran importancia en sector textil y biomédico, ya que, por un lado, es posible sustituir las fibras sintéticas de fuentes petroquímicas, y por otro, debido a su biocompatibilidad, se pueden realizar hilos y tejidos médicos. Para cumplir la amplia gama de requerimientos que se necesitan para las aplicaciones en los sectores previamente mencionados, se han desarrollado cuatro procesos fundamentales para la formación de fibras de PLA: el hilado en fusión, el hilado en seco, el hilado en húmedo y el electrohilado o

*electrospinning* (Figura I.3.11.). Cada uno de estos métodos presenta características únicas que influyen en las propiedades mecánicas, la eficiencia de producción y las consideraciones medioambientales de las fibras resultantes, lo que permite adaptarse a diferentes necesidades de producción y aplicaciones finales.



**Figura I.3.11.** Proceso de obtención de fibras mediante diferentes métodos: a) hilado en fusión b) hilado en seco; c) hilado en húmedo y d) electrohilado.

#### - Hilado en fusión:

El método de producción de fibras de PLA más utilizado comercialmente es el denominado hilado en fusión [176]. En este proceso, el PLA se funde y extruye a temperaturas que varían entre 185 y 240 °C a través de hileras con relaciones longitud-diámetro ( $l/d$ ) de 2 a 10. La temperatura de fusión depende de la pureza óptica del polímero, siendo posible utilizar temperaturas más bajas para polímeros con menor pureza (mayor contenido de isómeros d) para reducir la degradación térmica e hidrolítica. Previamente a la extrusión, el PLA debe secarse para reducir su contenido de humedad a menos del 0,005 %. El proceso de hilado en fusión consta de dos etapas: en la primera, el polímero se extruye y solidifica mediante enfriamiento; en la segunda, la fibra se estira en caliente para lograr la orientación deseada, lo que aumenta sus propiedades de tenacidad y rigidez [176].

#### - Hilado en seco y en húmedo:

La producción de fibras en ambos procesos es similar, ya que ambos comienzan con la disolución del PLA en un disolvente adecuado, un factor crítico que influye en la morfología de las fibras resultantes [177]. En el caso del hilado en seco, la solución de PLA se extruye en una cámara térmicamente aislada con aire o gas inerte caliente, donde se procede a la eliminación del disolvente, lo que provoca la solidificación de los filamentos extruidos. Por otro lado, en el

proceso de hilatura en húmedo, la disolución preparada se extruye mediante una hilera sumergida en un baño de coagulación que contiene una disolución no disolvente, lo que da lugar a la formación de las fibras de PLA.

Aunque tanto el proceso de hilado en seco como en húmedo son relativamente simples, tienden a ocasionar una disminución en el peso molecular del polímero de PLA debido a la degradación hidrolítica que se produce a temperaturas elevadas en presencia de agua residual. A pesar de esto, generalmente las fibras hiladas en disolución presentan propiedades mecánicas superiores en comparación con las fibras hiladas en fusión. Sin embargo, es importante destacar que el uso de disolventes orgánicos en la hilatura en disolución puede generar preocupaciones medioambientales que no se aplican al proceso de hilado por fusión [178].

- **Electrospinning:**

Una variante de los procesos de hilado en disolución es el denominado electrospinning o electrohilado [179]. En esta técnica, se carga una solución del polímero en la punta de una hilera y se somete a un voltaje elevado, generando cargas electrostáticas que expulsan la solución de polímero hacia un colector conectado a tierra. Este campo eléctrico de alto voltaje, generalmente en el rango de 10-20 kV, conduce a la formación de fibras sólidas, algunas de las cuales pueden tener diámetros extremadamente pequeños, incluso por debajo de los 100 nm, a partir de la gota suspendida de la solución polimérica en la punta de una boquilla capilar. El proceso continúa con la evaporación del disolvente de la corriente de polímero, permitiendo que las fibras de polímero se depositen en una superficie colectora. A pesar de su capacidad para producir fibras extremadamente delgadas con diámetros que oscilan entre el micrómetro y el nanómetro, el electrohilado se caracteriza por una baja eficiencia de producción, lo que restringe su aplicabilidad a escala industrial. Las fibras de PLA obtenidas mediante electrohilado se han empleado en diversas aplicaciones, como dispositivos médicos, películas agrícolas, membranas nanofibras para filtración o sistemas de liberación de fármacos, entre otras [180].

• **Fabricación aditiva:**

La fabricación aditiva (AM) representa una tecnología emergente en contraste con los métodos convencionales de procesamiento de polímeros, y se ha convertido en uno de los sectores de más rápido crecimiento en la historia industrial [181]. A menudo llamada impresión 3D, la fabricación aditiva abarca una variedad de procesos que construyen objetos mediante la superposición de materiales capa por capa. Esto incluye tecnologías como la fabricación con filamento o capas fundidas y la fotopolimerización, entre otros.

### - **Fabricación con filamento fundido:**

El proceso de impresión comienza al alimentar un filamento sólido mediante el movimiento de engranajes de extrusión en una boquilla calentada. La transferencia de calor desde las paredes de la boquilla eleva la temperatura del material por encima de su punto de fusión. El filamento sólido actúa como un pistón, empujando el material fundido fuera de la punta de la boquilla. El material fundido se deposita de manera que al solidificarse forme una fina capa horizontal 2D (bidimensional) de polímero. Luego, el cabezal de impresión se mueve hacia arriba, o la plataforma desciende, para imprimir capas adicionales sobre la capa depositada. Este proceso permite la creación de piezas complejas con secciones huecas y diversas estructuras superficiales [182].

El PLA es el material preferido en impresoras de sobremesa o domésticas debido a su baja temperatura de fusión en comparación con otros filamentos, su buena adherencia a la plataforma de construcción y su resistencia al alabeo y la delaminación [182]. Los parámetros típicos de fabricación de filamento fundido para el PLA incluyen temperaturas de boquilla de 190 - 220 °C, temperaturas de plataforma de hasta 60 °C y velocidades de impresión de hasta 100 mm/s. Además de su facilidad de uso, el PLA es apreciado por su bajo nivel de emisiones volátiles [183].

En el ámbito comercial, el PLA se utiliza en aplicaciones médicas y biomédicas debido a su biocompatibilidad, más que por sus propiedades mecánicas. La fabricación aditiva en estas áreas se enfoca en la creación de modelos anatómicos personalizados para pacientes, asistencia quirúrgica, bioimpresión de implantes con células vivas, desarrollo de *scaffolds* para la ingeniería de tejidos y sistemas de administración de fármacos [181].

### - **Fotopolimerización en tanque**

La fotopolimerización en cuba o tanque, también conocida como estereolitografía, es otra tecnología de fabricación aditiva que se ha utilizado recientemente para imprimir con resina de poli d,l-lactida fotocurable para crear estructuras de andamiaje [184]. La capacidad de fotoentrecruzamiento necesaria se consigue modificando los grupos terminales a acrilato o metacrilato. El proceso de fotopolimerización utiliza un tanque de resina fotopolímera líquida curada con láser ultravioleta (UV) para solidificar el patrón capa a capa y crear el modelo sólido en 3D. El rayo láser traza los límites y rellena una sección transversal 2D del modelo, solidificando la resina por donde pasa. Cada capa sucesiva se aplica sumergiendo la plataforma de construcción en la resina. Una vez completado el modelo, la plataforma se eleva fuera de la cuba y el exceso de resina se drena por las secciones huecas. A continuación, se retira el modelo de la plataforma, se lava el exceso de resina y se coloca en un horno UV para el proceso de curado



final. Las piezas tienen unas propiedades superficiales excelentes y las resoluciones más altas alcanzables [185]. Sin embargo, las propiedades mecánicas de la mayoría de las piezas impresas con resinas fotocurables se degradan con el tiempo debido a la exposición continuada a la luz. Cabe destacar que esta posible degradación no es un problema con los modelos específicos para pacientes, que normalmente tienen una vida útil de un par de horas a unas pocas semanas [186].

### **I.3.5. Limitaciones del PLA.**

El PLA es un polímero versátil ampliamente utilizado en numerosas aplicaciones, desde envases hasta dispositivos médicos, textiles y productos de consumo. No obstante, a pesar de sus ventajas, su uso propone desafíos importantes.

Uno de los principales inconvenientes radica en su origen. El ácido láctico necesario para producir el PLA se obtiene del maíz, un recurso alimentario crítico. Para superar esta limitación, se investigan nuevas tecnologías que empleen glucosa derivada de biomasa vegetal en lugar de maíz. Además, la síntesis química del PLA utiliza compuestos derivados del petróleo, lo que lo hace susceptible a los problemas de suministro y fluctuaciones de precios. Esta metodología produce una mezcla racémica de l-LA y d-LA (l,d-LA), poco favorable para industrias como la alimentaria, farmacéutica y de bebidas debido a los posibles efectos metabólicos adversos del d-LA [187].

En cuanto a sus propiedades mecánicas, el PLA es frágil, con una capacidad de deformación plástica inferior al 10 %, lo que lo desaconseja en aplicaciones que demandan alta tenacidad o resistencia al impacto, como componentes sujetos a cargas de choque. Además, su resistencia al calor es reducida en comparación con otros plásticos, lo que se traduce en ablandamiento y deformación a temperaturas moderadas, restringiendo su utilidad en entornos de alta temperatura y en aplicaciones que exigen estabilidad dimensional a temperaturas elevadas. A pesar de tener una rigidez comparable a plásticos como el PET [188], su falta de flexibilidad limita su aplicación en contextos que requieren materiales más flexibles o deformaciones plásticas sin fractura. Asimismo, su resistencia a la tracción puede ser relativamente baja, lo que representa una restricción en aplicaciones que demandan alta resistencia mecánica, como componentes estructurales. Además, el PLA es susceptible a la fatiga, lo que implica una disminución de su resistencia con el tiempo debido a cargas cíclicas, limitando su uso en aplicaciones sujetas a tensiones repetidas, como piezas sometidas a vibraciones o cargas dinámicas [189]. Su sensibilidad a la humedad también es relevante, ya que puede absorber humedad con el tiempo, lo que impacta negativamente en sus propiedades mecánicas, una consideración importante en aplicaciones donde la resistencia y la estabilidad dimensional son críticas.

La velocidad de degradación del PLA es un aspecto crítico a tener en cuenta, ya que está influenciada por una variedad de factores y, en ciertos casos, puede resultar sorprendentemente lenta. Esta característica tiene implicaciones significativas tanto en aplicaciones biomédicas como en la disposición de productos de consumo. En el ámbito biomédico, los implantes y productos biodegradables basados en PLA pueden mantenerse prácticamente inalterados durante largos periodos, lo que puede ser problemático si se desea una degradación más rápida para evitar procedimientos quirúrgicos adicionales o cambios de dispositivos [190]. Además, la hidrofobicidad inherente al PLA, que se traduce en un bajo ángulo de contacto con el agua, puede disminuir su capacidad para interactuar con las células y, en algunos casos, puede incluso desencadenar respuestas inflamatorias cuando entra en contacto con fluidos biológicos [191].

Por último, el PLA presenta propiedades de barrera al agua deficientes y una baja temperatura de distorsión térmica en comparación con plásticos tradicionales, lo que limita su uso en aplicaciones como envases de bebida.

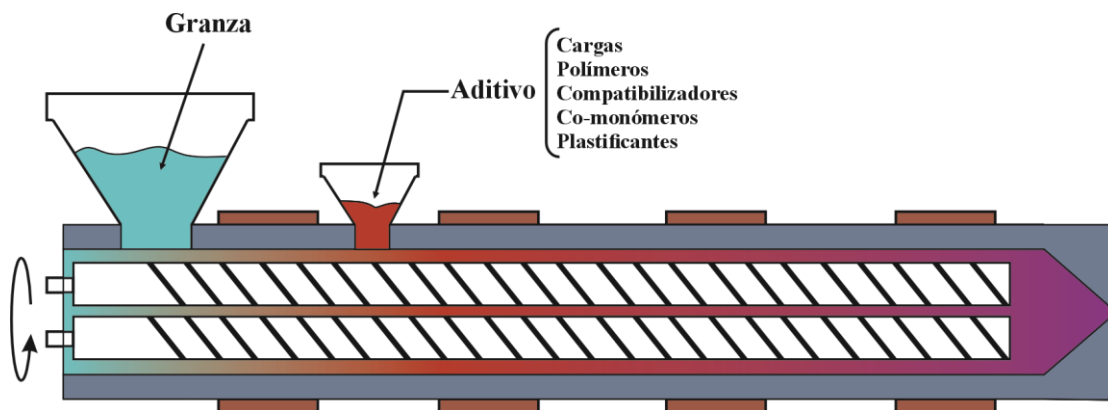
### **I.4. Soluciones a las limitaciones del PLA.**

Las limitaciones del PLA pueden superarse mediante una combinación de modificaciones en su composición, tratamiento superficial, técnicas de procesamiento y selección de aplicaciones adecuadas. Estas estrategias permiten aprovechar las ventajas del PLA como un material biodegradable y biocompatible, al tiempo que se abordan sus desafíos inherentes.

#### **I.4.1. Utilización de copolímeros / oligómeros.**

Una estrategia común para mejorar o modificar las características del PLA es la inclusión de copolímeros u oligómeros en mezclas con él, lo que posibilita mejoras en propiedades como resistencia mecánica, flexibilidad, resistencia al impacto, estabilidad térmica y capacidad de descomposición biológica. Los procedimientos de copolimerización combinan diferentes monómeros para aprovechar sus propiedades individuales, generando productos finales de alta calidad y rendimiento excepcional, aunque este método puede ser costoso [192]. Por otro lado, los oligómeros, moléculas más pequeñas que los polímeros, se incorporan generalmente como plastificantes o agentes que mejoran la facilidad de procesamiento, mejorando la fluidez del PLA durante su fabricación y permitiendo la creación de productos con formas más complejas [193]. La incorporación de copolímeros u oligómeros en mezclas con PLA brinda la posibilidad de ajustar sus propiedades según las necesidades de aplicaciones específicas, como la mejora de la resistencia al impacto mediante copolímeros o la facilitación del procesamiento en operaciones de extrusión o moldeo por inyección mediante oligómeros plastificantes.

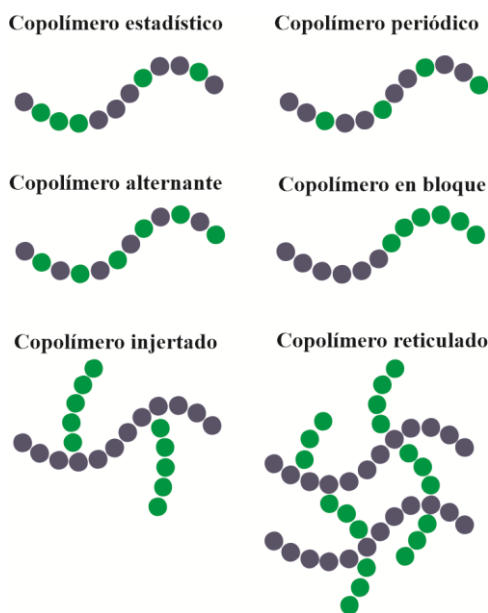
El PLA se suele copolimerizar mediante dos métodos principales: la policondensación directa y la copolimerización por apertura de anillo [117]. Sin embargo, en la actualidad, se emplea un enfoque adicional conocido como extrusión reactiva [194]. La extrusión reactiva (REX) es un proceso que combina la extrusión de polímeros con reacciones químicas *in situ* para modificar sus propiedades. Un esquema básico de su funcionamiento se encuentra en la Figura I.4.1. Comienza con la selección de un polímero base, al que se le añaden reactivos químicos específicos antes de la extrusión. Durante el proceso de extrusión, el material se funde y se mezcla mecánicamente, permitiendo que los reactivos reaccionen con la matriz polimérica, lo que puede implicar la formación de enlaces químicos, la reticulación de cadenas o la incorporación de grupos funcionales. Finalmente, el material se enfría y se le da forma según las necesidades de la aplicación, y se somete a pruebas de caracterización para verificar las propiedades deseadas. La extrusión reactiva es una técnica versátil para la modificación controlada de polímeros, ofreciendo mejoras en sus características mecánicas, térmicas o químicas [195].



**Figura I.4.1.** Representación esquemática del proceso de extrusión reactiva.

• **Copolímeros no reactivos (PLA-co-polímero):**

En el contexto de los enfoques no reactivos, se incorporan compuestos anfífilicos preexistentes, tales como copolímeros en bloque. Un extremo de estos copolímeros en bloque se caracteriza por ser miscible con uno de los componentes de la mezcla, mientras que el otro extremo se empareja con el segundo componente. En función de cómo se ordenen las cadenas poliméricas tras la copolimerización se pueden obtener diferentes tipos de copolímeros tal y como se puede observar en la Figura I.4.2.



**Figura I.4.2.** Estructura de los copolímeros en función de su ordenación.

- **PLA/PE:**

El PLA es conocido por su fragilidad, especialmente a bajas temperaturas, lo que puede limitar su aplicabilidad en ciertas aplicaciones. Para mejorar sus propiedades mecánicas, como la resistencia al impacto, se mezcla con PE de diferentes grados, que tienen características mecánicas diversas. El LDPE se caracteriza por ser altamente flexible y con una baja rigidez, mientras que el HDPE es más rígido y tiene una estructura más compacta. Estas diferencias en la estructura y la rigidez influyen en cómo interactúan con el PLA en una mezcla. La adhesión interfacial que ejerce la introducción de copolímeros en bloque desempeña un papel fundamental. Se ha observado que, en el caso del LDPE, cuya rigidez es menor, se requiere una adhesión interfacial más fuerte para lograr mejoras significativas en las propiedades mecánicas, como la resistencia al impacto. En contraste, con el HDPE, que es más rígido, una adhesión interfacial más débil puede resultar en la mayor mejora de la resistencia al impacto y una fuerte adhesión puede no ser necesaria o incluso contraproducente. Para el polietileno de rigidez intermedia, se necesita un grado de adhesión interfacial intermedio para optimizar las propiedades de impacto [196].

- **PLA/Ácido glicólico:**

El poli d,l-lactida-co-glicolido (PLGA) es un copolímero que combina ácido láctico y ácido glicólico (GA). La investigación ha revelado que la incorporación de GA en el PLGA reduce su tiempo de degradación de 6 a 2 meses, y esta degradación es aún más rápida cuando hay un mayor contenido de poliglicólido (PGA). La síntesis de PLGA se puede lograr mediante diversos métodos, incluyendo la policondensación en solución, la polimerización de apertura en anillo y la polimerización enzimática. Además, la secuencia molecular del PLGA afecta su velocidad de

degradación, y se han empleado diversos catalizadores para sintetizar copolímeros de secuencia repetida. Los métodos de síntesis avanzados, como la polimerización por ensamblaje segmentado (SAP), permiten la creación de polímeros de secuencia precisa. Gracias a su controlado tiempo de degradación, el PLGA encuentra aplicaciones en sistemas de administración de fármacos y otros campos, y su versatilidad en la síntesis y la variedad de catalizadores disponibles lo hacen adaptable a diversas necesidades de productos finales [197].

- **PLA/PCL:**

La PCL es un polímero termoplástico sintético con propiedades de degradación en entornos naturales gracias a la acción de bacterias y hongos. Para mejorar sus propiedades, se han estudiado diversos copolímeros, como el poliglicolida-*co*-caprolactona (PGCL) y el poli l-lactida-*co*-caprolactona (PLCL). La introducción de un copolímero en bloque ramificado de cadena larga de PCL y PLA mejora la resistencia a la tracción del PLA sin afectar negativamente a sus propiedades. Una mezcla PLA con un 15 % en peso del copolímero de PLA y PCL presenta un alargamiento a la rotura significativamente mejor. También se investigaron copolímeros en bloque PCL/PLA/PCL y copolímeros en bloque PCL/PLA con propiedades físicas y mecánicas muy favorables, especialmente en términos de alargamiento a la rotura, lo que los hace adecuados para aplicaciones biomédicas y técnicas donde se requiera que el material final resista deformaciones considerables [198].

- **PLA/ Silsesquioxanos oligoméricos poliédricos:**

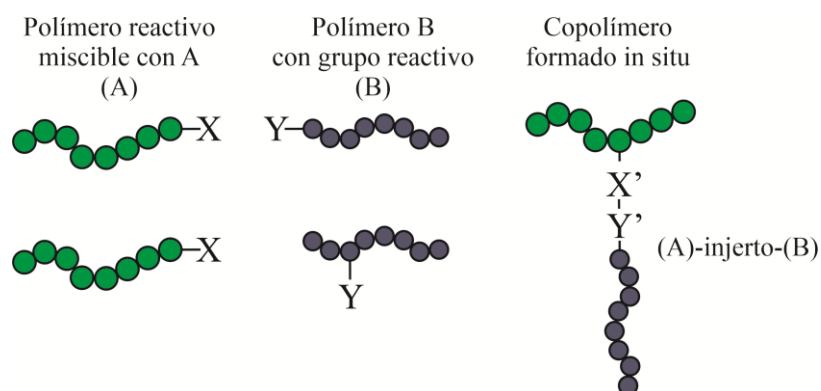
Ciertas limitaciones de las propiedades físicas y mecánicas del PLA pueden superarse mediante la creación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Uno de estos enfoques implica la síntesis de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) que se transforman en copolímeros de PLA (PLA-*co*-POSS) con brazos de longitud variable, mejorando así las propiedades mecánicas. Además, se desarrollaron poliuretanos basados en POSS y PLA con memoria de forma, cuya velocidad de recuperación aumenta con la disminución de la longitud de los brazos debido a un mayor contenido de POSS en el núcleo. Otro enfoque involucra la creación de sistemas biodegradables híbridos POSS y PLA a partir de la polimerización de apertura de anillo, lo que también podría ser aplicable en contextos biomédicos. Además, se crearon copolímeros en bloque anfífilicos híbridos orgánico-inorgánicos, que respondieron a cambios de temperatura y podrían ser valiosos en aplicaciones médicas y biológicas. Estos enfoques ofrecen perspectivas prometedoras en aplicaciones biomédicas al mejorar las propiedades y la versatilidad de los materiales para diversas aplicaciones [199].

- **PLA /Glicidol:**

La inclusión de glicidol en las cadenas de PLA ha demostrado ser eficaz en la generación de ramificaciones en el polímero. Este proceso se lleva a cabo en una sola etapa de polimerización, a temperaturas superiores al punto de fusión del ácido láctico (100 - 180 °C), resultando en una reducción significativa de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) en comparación con el PLA homopolímero. Además de mejorar las propiedades térmicas, la hidrofiliidad del PLA se incrementa notablemente debido a la introducción de unidades de glicidol, lo que se confirma mediante mediciones del ángulo de contacto. Esto es de particular importancia para la degradación controlada del PLA, ya que su hidrofiliidad aumentada se correlaciona con una mayor tasa de degradación [200].

• **Copolímeros reactivos:**

La adición de polímeros reactivos en mezclas de polímeros inmiscibles se presenta como una estrategia efectiva de compatibilización. Estos polímeros reactivos deben ser miscibles con al menos uno de los componentes y contener grupos funcionales reactivos que pueden interactuar con los grupos funcionales del otro componente durante el procesamiento térmico. Esta técnica permite la formación de copolímeros en bloque o de injerto *in situ*, principalmente en la interfaz de las mezclas, lo que se considera más eficiente. Además, los polímeros reactivos tienden a tener una viscosidad de fusión menor, lo que facilita su difusión hacia la interfaz en el breve tiempo de procesamiento. La reactividad adecuada y la estabilidad de los enlaces covalentes formados son críticos, y en el caso del PLA, se pueden utilizar polímeros reactivos con grupos epoxi, anhídrido, isocianato y oxazolina para mejorar la compatibilidad en mezclas inmiscibles.



**Figura I.4.3.** Representación del proceso de copolimerización *in situ*.

- **Copolímeros con grupos epoxi:**

Se mencionan varios compatibilizadores utilizados en mezclas de PLA con otros polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas y su compatibilidad. El PE-GMA (polietileno

con metacrilato de glicidilo) se emplea en mezclas de PLA y LDPE, reduciendo el tamaño de la fase dispersa y mejorando las propiedades por reacción de los grupos terminales del PLA y los grupos epoxi del PE-GMA. Se utiliza el metacrilato de etileno-glicidilo-acetato de vinilo para mejorar mezclas de polietileno metaloceno y PLA, disminuyendo el tamaño del dominio del PLA disperso. El SAN-GMA (copolímero de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de glicidilo) actúa como endurecedor en mezclas PLA/ABS, reduciendo el tamaño del dominio del ABS. El PBAT se añade al PLA, mejorando la compatibilidad mediante un polímero con grupos epoxi. El NR-g-GMA se utiliza para aumentar la resistencia al impacto del PLA mediante la formación de copolímeros en la interfaz [201].

- **Copolímeros con grupos anhídrido:**

En el contexto de la mejora de la compatibilidad y las propiedades mecánicas de mezclas que involucran al PLA, se han empleado diversos copolímeros reactivos con grupos anhídrido como agentes de compatibilización. El PLA injertado con anhídrido maleico (PLA-g-MA) ha sido ampliamente utilizado como un agente de compatibilización reactivo, mejorando la interacción interfacial y reduciendo el tamaño de los dominios dispersos en mezclas de PLA con polímeros como el TPS, el PP, el PE, el PC y otros. La estrategia involucra la reacción de los grupos anhídrido maleico con los grupos funcionales de los polímeros en las mezclas. Esta técnica también se ha aplicado con éxito en mezclas ternarias, como PP, PLA y EPDM, donde el uso de un copolímero reactivo híbrido que combina PP-g-MA y PE-g-GMA demostró ser altamente eficaz en la mejora de la compatibilidad y las propiedades mecánicas. En resumen, la utilización de copolímeros reactivos con grupos anhídrido se ha convertido en una estrategia versátil y efectiva para la compatibilización de mezclas de PLA con una amplia variedad de polímeros, mejorando así su rendimiento en diversas aplicaciones [202].

- **Copolímeros con otros grupos reactivos:**

La inclusión de polímeros reactivos con grupos funcionales alternativos, como oxazolona e isocianato, representa una estrategia adicional para mejorar la compatibilidad de las mezclas de PLA. La oxazolona presenta una alta afinidad por los grupos carboxilo, mientras que el isocianato es reconocido por su reacción con los grupos hidroxilo. A pesar de que estos polímeros muestran promisorias propiedades para la compatibilización de mezclas de PLA, su disponibilidad limitada y su costo elevado han limitado su uso generalizado en este contexto. Sin embargo, se ha registrado un ejemplo exitoso de su aplicación en la compatibilización de mezclas de PLA con concentrado de proteína de soja (PLA/SPC). En este proceso de compatibilización sinérgica, se logró un incremento significativo en torno a 24 MPa en la resistencia a la tracción de las mezclas de PLA/SPC cuando se emplearon pMDI y PEOX como agentes compatibilizadores [203,204].

### **I.4.2. Utilización de mezclas de materiales (blends).**

Otro enfoque con el que abordar las limitaciones del PLA se basa en la mezcla con otros polímeros, permitiendo ajustar las propiedades finales de los productos basados en PLA, mediante procesos económicamente viables y eficaces. En este aspecto, las mezclas de PLA pueden clasificarse mediante la perspectiva medioambiental, ya sean mezclas de biopolímeros o mezclas de polímeros sintéticos.

#### **• Mezclas de biopolímeros:**

El almidón termoplástico, también conocido como TPS, se produce al combinar almidón con agua y/o glicerol a altas temperaturas para reducir su cristalinidad, lo que resulta en una mejora de las propiedades mecánicas del PLA en comparación con el almidón natural. La investigación ha explorado la inclusión de diversos compatibilizadores y plastificantes en las mezclas de PLA/TPS, lo que ha mejorado la compatibilidad y las propiedades mecánicas. Las condiciones de procesamiento, como la temperatura y el tiempo, también influyen en las características de las mezclas PLA/TPS. Incrementos en la temperatura y el tiempo pueden desencadenar hidrólisis y reacciones de transesterificación en las mezclas, lo que a su vez aumenta la resistencia y la tenacidad [205,206].

En el contexto de los PHA [207], se ha centrado en la combinación de PLA con el PHB y el PHBV, con el fin de desarrollar productos que presenten buenas propiedades mecánicas y biodegradabilidad en aplicaciones de envasado y biomédicas. Las mezclas de PLA y PHB revelan una miscibilidad que varía según el peso molecular del PLA, siendo miscibles con el PLA de bajo peso molecular pero no con el de alto peso molecular. La incorporación de PHB mejora la cristalización y la biodegradabilidad del PLA, aunque afecta la cinética de degradación enzimática. Asimismo, la adición de PHB mejora la ductilidad y la resistencia al impacto del PLA, lo que resulta beneficioso en aplicaciones específicas. En cuanto a las mezclas de PLA y PHBV, se observa una compatibilidad parcial que disminuye la cristalinidad del PLA. Se han investigado diversos métodos de compatibilización, como catalizadores de transesterificación y diisocianatos, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de estas mezclas [207,208].

Las mezclas de polímeros PLA y PCL han suscitado un creciente interés en los últimos años, especialmente en aplicaciones biomédicas y de ingeniería de materiales. La combinación de PLA y PCL podría mejorar la ductilidad y tenacidad del PLA, al mismo tiempo que aumenta la resistencia a la tracción de la PCL. Esto es particularmente relevante en aplicaciones como sistemas de liberación controlada de fármacos, ingeniería de tejidos y andamios. Es posible ajustar la velocidad de degradación de las mezclas PLA/PCL para controlar la vida útil de los productos. Numerosos estudios han abordado la degradación, cristalización, propiedades mecánicas y compatibilización de estas mezclas, destacando el estudio de diferentes parámetros como la



morfología de las fases, la temperatura y la presencia de enzimas que pueden influir en sus propiedades [126,209].

El PBAT se utiliza para mejorar la ductilidad y tenacidad del PLA [210]. El PBAT es conocido por su alta flexibilidad y tenacidad, lo que lo convierte en una opción adecuada para su mezcla con el PLA, contrarrestando la fragilidad inherente y la baja tenacidad de este último. Investigaciones han demostrado que al incorporar PBAT en las mezclas con PLA, se logra un aumento en la tenacidad y la capacidad de elongación en la rotura, aunque esto ocurre a expensas de la resistencia y el módulo de tracción del PLA.

El PBS y el PBSA son polímeros biodegradables que presentan características notables en diferentes aspectos [211]. El PBS se destaca por su flexibilidad, resistencia al impacto, resistencia térmica y química. Aunque la compatibilidad del PBS con el PLA es un tema debatido, se ha observado que puede mejorar la cristalización del PLA. Por otro lado, el PBSA es un copoliéster alifático y aleatorio que se caracteriza por su ductilidad, resistencia al impacto, resistencia térmica y química, además de su facilidad de procesamiento. La adición de PBSA a las mezclas con PLA mejora la resistencia al impacto, aunque disminuye la resistencia a la tracción y el módulo, sin afectar el alargamiento a la rotura [211]. Además, ambas mezclas han demostrado ser biocompatibles tanto en entornos *in vitro* como *in vivo*, manteniendo un comportamiento dúctil durante su proceso de biodegradación [212].

En los últimos años, ha aumentado el interés en la producción de polímeros de base biológica, aunque no necesariamente biodegradables [213], en respuesta a las preocupaciones medioambientales. Estos polímeros se derivan de recursos naturales como plantas y biomasa, y destacan entre ellos la PA, el PE y el PET de base biológica. Aunque ha habido investigaciones limitadas sobre las mezclas de PLA con estos polímeros, algunos estudios han explorado sus propiedades. Por ejemplo, se ha investigado el PET biobasado, derivado del etilenglicol obtenido a partir de recursos renovables, principalmente en aplicaciones de envasado. En el caso de las PA biobasadas, como la PA12, se ha observado que pueden mejorar la ductilidad y el comportamiento de memoria de forma del PLA en mezclas. Además, se han investigado compatibilizadores, como el isopropóxido de titanio, el ácido p-tolueno sulfónico, la poliéter-*b*-amida (PEBA) y la PEO, para mejorar la compatibilidad y la resistencia al impacto de las mezclas PLA/PA11. Algunas investigaciones han sugerido que estos compatibilizadores desempeñan un papel importante en la mejora de las propiedades a través de reacciones de intercambio éster-amida. En el caso del PE de base biológica, su mezcla con PLA ha demostrado mejoras en la resistencia al impacto mediante el uso de copolímeros de etilenglicol metacrilato [213].

### • **Mezclas con polímeros convencionales petroquímicos:**

Las investigaciones en torno a las mezclas de polímeros biodegradables, como el PLA, con polímeros convencionales petroquímicos han sido objeto de interés. Específicamente, se ha explorado la combinación de PLA con LDPE y PP, así como con PET, PC y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), con el objetivo de mejorar las propiedades de estas mezclas [213,214].

Las indagaciones en torno a las mezclas de polímeros de PLA y PE han sido llevadas a cabo con el propósito de mejorar las propiedades de estas mezclas, que involucran principalmente LDPE, LDPE y LLDPE. Estos polímeros son seleccionados debido a su bajo costo, valor comercial, y sus notables características de tenacidad y resistencia al impacto. Para superar la incompatibilidad química inherente entre estos polímeros, se han empleado compatibilizadores tales como copolímeros PE-*b*-PLLA y PE-*g*-MA. Estos compatibilizadores han demostrado eficacia al reducir significativamente el tamaño de los dominios de PE, lo que resulta en mejoras sustanciales en ductilidad, tenacidad y resistencia al impacto en las mezclas PLA/PE. La adhesión interfacial entre PE y PLA se reconoce como un factor crítico, y la presencia de PE también actúa como agente nucleante, acelerando la cristalización y aumentando la cristalinidad del PLA [214].

En el caso de las mezclas PLA/PP, se ha observado que la incorporación de PP mejora diversas propiedades, incluyendo la resistencia a la hidrólisis, la biodegradabilidad y la capacidad de teñido de las fibras de PLA [215]. A pesar de la inmiscibilidad inherente entre PLA y PP, se han utilizado compatibilizadores como PP-*g*-MA y SEBS-*g*-MA para mejorar las propiedades mecánicas de estas mezclas. Estos compatibilizadores reducen el tamaño de los dominios del PP y mejoran la adhesión interfacial. Se ha observado un aumento en la resistencia a la tracción antes de la hidrólisis con la adición del PP-*g*-MA, mientras que después de la hidrólisis, la resistencia al impacto mejora significativamente con SEBS-*g*-MA. En particular, la combinación de PP-*g*-MA/PE-*g*-MA ha demostrado ser especialmente efectiva en la mejora de las propiedades mecánicas [216].

Asimismo, se han investigado las mezclas de PLA y PET en términos de sus propiedades térmicas y mecánicas. La adición de PET ha demostrado mejorar la estabilidad térmica del PLA, pero a expensas de aumentar su rigidez y reducir la resistencia al impacto, la tensión y la elongación del PET. A pesar de que se ha evidenciado miscibilidad en algunos estudios, la inmiscibilidad se ha observado en otros, especialmente en mezclas electrohiladas y en inyección con contenidos significativos de PLA, lo que resulta en una disminución de las propiedades mecánicas [217,218]. El uso de compatibilizadores, como PLA-*g*-MA, ha contribuido a reducir la tensión interfacial y mejorar la ductilidad en algunas mezclas. Sin embargo, se ha notado que la presencia de PLA puede tener efectos adversos en las propiedades reológicas del PET reciclado en ciertos porcentajes.

La combinación de PLA con PC también ha sido objeto de estudio con el fin de mejorar las propiedades del PLA. Diferentes compatibilizadores, como SAN-g-MA y PBSL, se han utilizado para reducir la inmiscibilidad entre PLA y PC [219], lo que ha resultado en mejoras en la resistencia a la tracción, flexión e impacto. Además, la compatibilización reactiva durante la extrusión gemela ha mejorado la temperatura de deflexión térmica (HDT) y la resistencia al impacto. Se ha observado que la elección de un PC ramificado en lugar de uno lineal mejora aún más la resistencia al impacto y la elongación a la rotura. Además, se ha estudiado la durabilidad de las mezclas bajo condiciones adversas y se ha demostrado que la transesterificación puede ocurrir entre PLA y PC, lo que resulta en una reducción del tamaño de los dominios de PC en la matriz de PLA

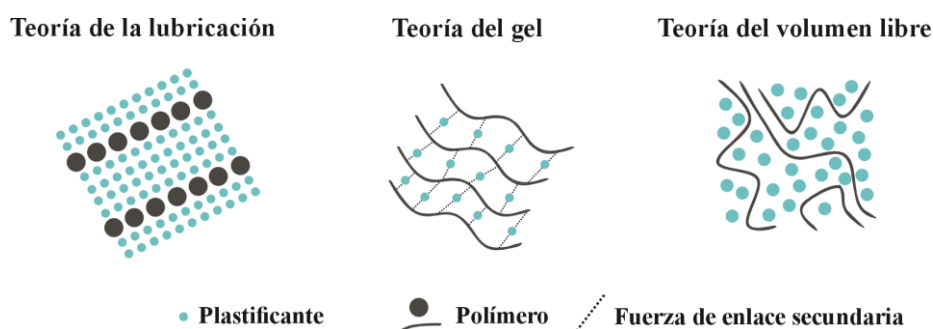
Un estudio llevado a cabo por Dhinesh *et al.* [220] se centró en las mezclas de PLA y ABS, dos polímeros inicialmente inmiscibles. Utilizaron SAN-GMA como copolímero compatibilizador reactivo y ETPB como catalizador, logrando reducir la tensión interfacial entre las fases y mejorando significativamente la resistencia al impacto y la elongación a la rotura, con un impacto mínimo en la resistencia a la tracción y el módulo del material. Otros estudios exploraron diferentes compatibilizadores y aditivos, como GMA-g-SAN y DCP, para mejorar aún más las propiedades mecánicas de las mezclas PLA/ABS. La presencia de partículas de ABS también se identificó como un factor que promueve la cristalización del PLA al actuar como nucleante alrededor de los dominios de ABS, lo que podría ser relevante en aplicaciones diversas, incluyendo la industria automotriz.

Con respecto a las mezclas con elastómeros, se ha trabajado en la incorporación de copolímeros como el SBS y SEBS en mezclas con PLA [221]. Se encontró que el PLA y el SBS eran inmiscibles, lo que resultó en una disminución de la resistencia y alargamiento a la rotura del PLA. Sin embargo, el uso de epoxi-SBS (ESBS) mejoró significativamente la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura en comparación con el SBS. En el caso de las mezclas de PLA y SEBS, se observó que la elongación a la rotura no superaba el 10 % con un 30 % de SEBS. El uso de SEBS-g-MA como compatibilizador mejoró la resistencia al impacto, aunque redujo ligeramente la resistencia a la tracción y la flexión, y la elongación a la rotura disminuyó ligeramente.

### I.4.3. Plastificantes.

Otra de las estrategias más extendidas para modificar las propiedades del PLA consiste en el uso de plastificantes. El rol principal de los plastificantes radica en mejorar la flexibilidad y la facilidad de procesamiento de los polímeros al disminuir la  $T_g$ . Asimismo, provocan una disminución en propiedades de resistencia a la tracción, como la rigidez y el módulo de elasticidad, al mismo tiempo que se incrementan las propiedades dúctiles, como la resistencia a la fractura y al impacto. Además, el uso de plastificantes afecta a una serie de otras propiedades, como la cristalización, las temperaturas de fusión y gelificación, la interacción con el agua, la respuesta frente al fuego, la permeabilidad a los gases y la velocidad de degradación.

El campo de los plastificantes ha sido ampliamente estudiado durante los últimos años, desarrollando teorías sobre cómo funciona el fenómeno de plastificación en los polímeros. En la actualidad son 3 las teorías más ampliamente usadas: la teoría de la lubricación y la teoría del gel, que se desarrollaron simultáneamente, y finalmente la teoría del volumen libre, que surgió unos años después de las dos anteriores [222]. Una representación de cada una de las teorías de plastificación se puede encontrar en la Figura I.4.4.



**Figura I.4.4.** Teorías de mejora de las propiedades dúctiles mediante la incorporación de plastificantes.

La teoría de la lubricación postula que el plastificante se difunde en el polímero, se incorpora a las cadenas poliméricas y reduce las fricciones intermoleculares [222,223]. Cuando se flexiona una pieza de plástico, las macromoléculas se deslizan unas sobre otras. En consecuencia, el plastificante lubrica el movimiento de las moléculas, lo que reduce su resistencia interna al deslizamiento y evita la formación nuevamente de una matriz rígida. De acuerdo con esta teoría, se podría representar un plástico plastificado como capas alternas paralelas de polímero y plastificante.

Por otro lado, la teoría del gel [224] se basa en la suposición de que el polímero plastificado se puede considerar como una red tridimensional con moléculas de plastificante unidas a las cadenas poliméricas mediante fuerzas secundarias débiles. El plastificante actúa al romper los enlaces e interacciones entre las cadenas del polímero, ocultando estos puntos de unión

entre sí y evitando que se vuelvan a formar.

El concepto de volumen libre se refiere al espacio interno disponible dentro de un polímero [223]. Un polímero rígido tiene muy poco volumen libre. Cuando se añade un plastificante, aumenta el volumen libre, lo que hace que el polímero sea más elástico, permitiendo un mayor movimiento de las moléculas del polímero. Este volumen libre se mantiene cuando la mezcla de polímero y plastificante se enfría después de haber sido fundida. El volumen libre proviene principalmente de tres fuentes: el movimiento de los extremos de las cadenas, el movimiento de las cadenas laterales y el movimiento de la cadena principal. Esta teoría ofrece la explicación más precisa sobre la plastificación, ya que se basa en relaciones entre propiedades (como el volumen específico y la viscosidad) y variables (como el peso molecular y el contenido de grupos terminales) de los polímeros que no se habían explicado cuando surgieron las otras dos teorías.

• **Utilización de plastificantes petroquímicos:**

Existen multitud de plastificantes derivados del petróleo que se utilizan actualmente. Estos plastificantes comerciales se basan en la inclusión de esteres grasos, benzoatos, tartratos, adipatos, azelatos y sebacatos [225,226]. Aunque el grupo mayoritario de plastificantes son los denominados ftalatos, que representan el 80 % de la producción mundial de plastificantes.

• **Utilización de plastificantes de origen natural:**

Los aceites vegetales se presentan como una vía prometedora para la obtención de plastificantes renovables [227], ya que son fácilmente accesibles, biodegradables y poseen una baja toxicidad. Estos aceites se extraen de plantas oleaginosas y árboles, y pueden variar en su composición de ácidos grasos dependiendo de la planta y las condiciones de cultivo. Químicamente, están compuestos principalmente por triglicéridos o triacilgliceroles, que se forman a partir de glicerol y diversos ácidos grasos.

Los aceites vegetales poseen dos características químicas que los convierten en excelentes candidatos como plastificantes: en primer lugar, las cadenas de ácidos grasos pueden intercalarse entre las cadenas poliméricas, incrementando el espaciado intermolecular y mejorando la movilidad del polímero; en segundo lugar, los grupos éster presentes pueden interactuar con las cadenas poliméricas, generando interacciones de van der Waals, lo que contribuye a una mayor compatibilidad [227].

En la estructura de los triglicéridos, se encuentran dos sitios reactivos principales: los grupos éster y los dobles enlaces. Para lograr una mejor compatibilidad de los aceites vegetales con los polímeros, es necesario modificar estos sitios reactivos. Esto se logra mediante los procesos descritos a continuación:

### - **Esterificación:**

El proceso de esterificación en aceites vegetales implica la conversión de ácidos grasos presentes en los aceites en ésteres. Para llevar a cabo este proceso, se mezcla el aceite vegetal con un alcohol, a menudo en presencia de un catalizador ácido, en un reactor. La mezcla se calienta y se agita, permitiendo que los ácidos grasos reaccionen con el alcohol para formar ésteres. Esta reacción se lleva a cabo durante un tiempo y a una temperatura específica. Una vez completada la reacción, se enfría la mezcla y se separa en dos fases: una fase inferior con subproductos y catalizador y una fase superior que contiene el aceite esterificado [228].

### - **Epoxidación:**

La epoxidación de aceites vegetales es un proceso químico que introduce grupos epóxido en los ácidos grasos presentes en los aceites. En este método, se disuelve el aceite vegetal en un solvente orgánico y se enfría, luego se adiciona peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante y un catalizador ácido. La mezcla se calienta bajo agitación controlada, lo que genera oxígeno activo y permite la reacción de los ácidos grasos con el oxígeno activo para formar grupos epóxido en las cadenas de ácidos grasos. Tras un período determinado de reacción, la mezcla se enfría y se extrae el aceite modificado [229].

### - **Acetilación:**

La acetilación de aceites vegetales es un proceso químico que implica la incorporación de grupos acetilo ( $-COCH_3$ ) en los ácidos grasos presentes en los aceites. En este método, el aceite vegetal se calienta a una temperatura controlada y se combina con anhídrido acético, al que se agrega un catalizador ácido, como el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico. La reacción se lleva a cabo bajo agitación constante durante un período determinado, lo que resulta en la sustitución de grupos hidroxilo ( $-OH$ ) en los ácidos grasos por grupos acetilo [230].

### - **Acrilización:**

El proceso de acrilización de aceites vegetales comprende la mezcla del aceite vegetal con ácido acrílico o sus ésteres, en una relación estequiométrica apropiada, en un reactor adecuado, siendo las condiciones exactas de la reacción ajustadas según los objetivos específicos de acrilización y los requerimientos de la aplicación industrial. La mezcla se somete a calentamiento y agitación controlada a una temperatura predefinida, generalmente entre 60 y 80 °C, para facilitar la reacción de los ácidos grasos con el ácido acrílico, generando grupos acrilato en las cadenas de ácidos grasos. Tras la etapa de reacción, mediante dispositivos de separación se obtiene el aceite acrilizado resultante [231].

**- Maleinización:**

La maleinización de aceites vegetales es un proceso químico que implica la adición de anhídrido maleico (-COO-CH=CH-COO-) a los dobles enlaces de los ácidos grasos presentes en los aceites [232]. En este procedimiento, el aceite vegetal se calienta y se mezcla con anhídrido maleico en presencia de un catalizador ácido.

**• Utilización de terpenos y otros derivados naturales:**

Los terpenos y terpenoides son compuestos derivados de unidades de isopreno y se encuentran en la naturaleza en una amplia variedad de formas. Los terpenos son hidrocarburos que contienen unidades de isopreno y son producidos principalmente por las plantas, donde desempeñan un papel crucial en procesos como la fotosíntesis y otros procesos metabólicos. Los terpenoides, a diferencia de los terpenos, son hidrocarburos insaturados simples que tienen grupos funcionales que contienen oxígeno [233]. Estos grupos funcionales pueden incluir alcohol (linalol, geraniol, citronelol o mentol), cetona (carvona y alcanfor), fenol (timol y carvacrol), aldehído (citral y citronelal) o grupos éter (eucaliptol). Tanto los terpenos como los terpenoides tienen una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias, incluyendo la perfumería, la industria farmacéutica, la alimentaria y más.

La clasificación de estos compuestos se basa en el número de unidades de isopreno que contienen, lo que da lugar a grupos como los hemiterpenos (1 unidad de isopreno), los monoterpenos (2 unidades de isopreno), los sesquiterpenos (3 unidades de isopreno), los diterpenos (4 unidades de isopreno) y así sucesivamente [234]. Cada uno de estos grupos tiene una estructura y propiedades únicas. Los monoterpenos, por ejemplo, son conocidos por su fuerte aroma y se utilizan en la industria de fragancias y cosméticos, mientras que los sesquiterpenos son el grupo más diverso de terpenoides y se encuentran en una amplia variedad de plantas. Además, algunos terpenoides tienen propiedades biológicas beneficiosas y se utilizan en la medicina y la industria farmacéutica.

La investigación sobre la extrusión reactiva con terpenos y terpenoides es limitada en la literatura científica. Esto significa que hay pocos estudios documentados en esta área. Sin embargo, estudios confirmaron que el uso de terpenos como el mirceno, el limoneno, timol y carvacrol provee al PLA efectos plastificantes, mejorando la capacidad de elongación además de disminuir las temperaturas de transición vítrea y temperatura de fusión del PLA [235,236]. Estos hallazgos sugieren que los terpenos y terpenoides, ya sean ésteres o no ésteres, tienen un gran potencial como aditivos en la industria de los polímeros, lo que podría conducir a la producción de materiales plásticos con propiedades dúctiles mejoradas.

#### **I.4.4. Otras técnicas de modificación.**

- **Aditivos de bajo peso molecular:**

En este proceso, se agregan sustancias químicas de bajo peso molecular reactivas para compatibilizar mezclas de polímeros [237]. La clave de la compatibilización radica en la formación de copolímeros en bloque, injertados o ramificados durante la mezcla, en lugar de en las sustancias químicas de bajo peso molecular en sí.

Un beneficio clave de este método es la alta reactividad de las sustancias químicas de bajo peso molecular, que reaccionan rápidamente durante la mezcla fundida [237], lo que lo hace adecuado para procesos de extrusión que suelen llevarse a cabo en minutos. Sin embargo, uno de los desafíos es la diferencia de viscosidad entre estas sustancias químicas y los polímeros en la mezcla, lo que dificulta su mezcla uniforme debido a la baja viscosidad de las sustancias químicas de bajo peso molecular. Además, la volatilidad de algunas de estas sustancias químicas puede plantear riesgos para los operadores.

Dentro de las sustancias químicas reactivas, los isocianatos, que contienen grupos isocianato altamente reactivos, se utilizan comúnmente para compatibilizar mezclas de PLA con otros polímeros que contienen grupos hidroxilo o amino. Los isocianatos con múltiples grupos isocianato, como el triisocianato de lisina (LTI) o el diisocianato de lisina (LDI), se emplean para formar copolímeros en bloque o injertados en las mezclas inmiscibles, mejorando así la compatibilidad. El uso de isocianatos como el LTI ha demostrado aumentar significativamente la resistencia al impacto de mezclas como PLA y PBS [238].

Los iniciadores de radicales libres también se emplean en mezclas inmiscibles de PLA que contienen polímeros de poliéster o vinílicos. Estos iniciadores se descomponen en radicales libres durante el procesamiento térmico y pueden reaccionar con los componentes de la mezcla, lo que lleva a la formación de compatibilizadores que mejoran la compatibilidad. El peróxido de dicumilo (DCP) y el 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi) hexano son ejemplos comunes. La adición de DCP ha demostrado mejorar significativamente la compatibilidad y las propiedades mecánicas de mezclas como PLA/PBS [239].

- **Nanopartículas:**

La inclusión de nanopartículas en una mezcla de polímeros inmiscibles proporciona una estrategia alternativa para mejorar la compatibilidad de dicha mezcla. Estas nanopartículas generalmente se ubican en la interfaz entre los componentes, desempeñando un papel como agentes modificadores interfaciales que refuerzan la adhesión entre las fases y, en consecuencia, mejoran el desempeño del material compuesto [129]. Asimismo, las nanopartículas tienen la



capacidad de prevenir la coalescencia de partículas finas de la fase dispersa que se forman durante el proceso de fundición, lo que estabiliza la morfología fina y, en última instancia, preserva las propiedades de la mezcla. A diferencia de los agentes compatibilizadores poliméricos, las nanopartículas no se ven limitadas por la naturaleza de los componentes inmiscibles de la mezcla y pueden incorporarse con facilidad mediante la mezcla [240]. Además de mejorar la compatibilidad, la inclusión de nanopartículas puede dar lugar a materiales de alto rendimiento que combinan las ventajas de las mezclas de polímeros con los beneficios de los nanocompuestos poliméricos. Por lo tanto, la modificación de la morfología de fase en mezclas inmiscibles a través de la incorporación de nanopartículas representa una estrategia para la preparación de nanocompuestos de mezclas de polímeros que exhiben mejoras en sus propiedades físicas [241].

• **Modificación de la superficie:**

La modificación de la superficie del PLA es un tema de relevancia en aplicaciones biomédicas y de consumo debido a la necesidad de controlar propiedades específicas en su superficie, como la hidrofiliidad, rugosidad y topografía [242,243].

Los métodos utilizados para llevar a cabo estas modificaciones se clasifican en dos categorías principales: no permanentes y permanentes.

En cuanto a los métodos no permanentes de modificación de superficies, se encuentran técnicas como el recubrimiento, atrapamiento, aditivos migratorios y tratamiento con plasma. Estos métodos tienen como objetivo mejorar las características superficiales del PLA, tales como la adhesión celular y la hidrofiliidad.

- El recubrimiento implica la aplicación de diferentes materiales, como apatita biomimética, proteínas de matriz extracelular y copolímeros PLA-PEG, con el fin de mejorar la compatibilidad con células y su aplicación en contextos biomédicos específicos.
- El atrapamiento de biomacromoléculas como alginato, quitosano y gelatina en la superficie del PLA se presenta como otra estrategia efectiva para mejorar la hidrofilia y promover la afinidad celular.
- La inclusión de aditivos migratorios es una forma de introducir grupos funcionales en la superficie del PLA, mejorando su biocompatibilidad y capacidad de retención de humedad.
- En cuanto al tratamiento con plasma, se emplea para aumentar la hidrofiliidad y afinidad celular en la superficie del PLA, aunque se debe tener en cuenta que esta modificación no es permanente.

Por otro lado, se abordan métodos permanentes de modificación de superficie, como la conjugación química mediante química húmeda y el fotoinjerto. Estos métodos permiten la introducción de grupos reactivos en la superficie del PLA [244,245].

- La conjugación química mediante química húmeda implica la incorporación de grupos funcionales reactivos, como ácidos carboxílicos y aminas, en la superficie del PLA, a través de procesos de hidrólisis alcalina y aminólisis, los cuales pueden utilizarse para la conjugación con otras sustancias químicas.
- El fotoinjerto permite introducir grupos funcionales en el PLA de manera permanente. Se pueden distinguir dos variantes principales del fotoinjerto: "injerto a" e "injerto desde". En el "injerto a", cadenas de polímeros conocidas se unen covalentemente a la superficie del PLA, lo que es útil en investigaciones preliminares. Por otro lado, en el "injerto desde", se inmovilizan fotoiniciadores en el PLA para iniciar la polimerización de monómeros vinílicos o acrílicos. Este enfoque supera las limitaciones de densidad de injerto y permite una modificación química más eficaz de la superficie del PLA.

### **I.5. Aplicaciones del PLA en la industria.**

En el año 2020, el mercado global del PLA alcanzó un valor de 525 millones de dólares y se proyecta que crecerá a una tasa anual del 18,1 % desde 2021 hasta 2028 [246]. La demanda de este producto proviene principalmente de diversas industrias, incluyendo la biomedicina, automotriz, construcción, agricultura, artículos de un solo uso y envasado de alimentos. El PLA se utiliza como una alternativa a los plásticos derivados del petróleo, lo que impulsa su demanda.

El mercado del PLA se divide en seis regiones: Asia Pacífico, Europa, Latinoamérica, Norteamérica, Oriente Medio y África. Se espera que Asia-Pacífico sea la región de mayor crecimiento debido al desarrollo continuo de las industrias automotriz y de envasado en países como Malasia, China, India, Vietnam, Tailandia, Singapur, Corea del Sur y Japón. América del Norte, especialmente Estados Unidos y Canadá, también experimentará un importante crecimiento debido a la preferencia de los consumidores por los alimentos envasados. Además, se prevé un crecimiento en México y otros países latinoamericanos debido al aumento en la producción de automóviles y productos electrónicos.

Europa lidera el mercado global del PLA, seguida de Norteamérica y Asia-Pacífico. Países como Polonia, Rusia, Francia, España, Reino Unido y Alemania se destacan como importantes consumidores de PLA debido al desarrollo continuo de sus sectores de transporte. Por último, se espera un crecimiento significativo en Oriente Medio y África, especialmente en la industria textil.

**• Industria del envasado:**

El PLA se destaca en el envasado de alimentos debido a su biocompatibilidad y propiedades físicas favorables, aunque presenta desafíos como su falta de flexibilidad y barrera ineficaz. Para mejorar su desempeño en el envasado, se recurre a mezclas con aditivos y otros polímeros, como los furanoatos, para fortalecer sus propiedades de barrera y propiedades antimicrobianas [247,248]. Asimismo, el PLA se investiga para aplicaciones antimicrobianas en el envasado de alimentos, incluyendo películas con plata y bionanocompuestos con nanotubos de haloisita. El PLA se presenta como una opción de envasado sostenible y alternativa a los plásticos tradicionales como LDPE, HDPE, PS y PET debido a su resistencia al agua, alto peso molecular y biodegradabilidad [248]. En términos de resistencia, sabor, barrera al olor, estabilidad térmica y procesabilidad, el PLA exhibe propiedades comparables a otros polímeros. Los envases de PLA se consideran idóneos para alimentos con vida útil corta o alta necesidad de ventilación, como productos de panadería, frutas y verduras. Sin embargo, su aplicación en bebidas carbonatadas es limitada debido a su baja barrera al CO<sub>2</sub> y comportamiento de fluencia insuficiente. El PLA enfrenta desafíos en términos de barrera y resistencia mecánica en comparación con plásticos derivados del petróleo, pero se pueden implementar soluciones como ajustes en el procesamiento, mezclas de polímeros y recubrimientos para abordar estas limitaciones [248].

**• Productos de un solo uso:**

En la búsqueda de una sociedad y economía más sostenibles, se promueven esfuerzos para reducir el uso de suministros no renovables, especialmente en productos de un solo uso. El PLA, derivado de compuestos ecológicos, se destaca como una alternativa a los plásticos convencionales, con el apoyo activo de la Comisión Europea (CE). Entre los productos de un solo uso, se encuentran tapas, vasos, platos, cuencos, cubiertos desechables, bandejas, pajitas, contenedores, guantes de PLA totalmente biodegradables, bolsas de todo tipo, cajas de regalo y bolsas para residuos animales [249]. Sin embargo, se cuestiona el uso de polímeros oxodegradables debido a su impacto negativo en el medio ambiente marino. La CE tiene objetivos claros de prohibir o restringir los plásticos de un solo uso según la Directiva (UE) 2019/904. Además, se reconoce la responsabilidad tanto de los consumidores como de los productores en la lucha contra los problemas ambientales causados por los plásticos, instando a los productores a ofrecer productos más respetuosos con el medio ambiente. En cuanto a la investigación, se avanza en la síntesis de productos a partir del PLA y sus mezclas, con un enfoque en mejorar la tenacidad, aunque se enfrentan desafíos relacionados con el comportamiento mecánico a altas temperaturas.

### • **Industria textil:**

El PLA se destaca como una fibra biodegradable altamente prometedora, elaborada a partir de recursos renovables, con el propósito de sustituir las fibras convencionales de PET en la industria textil [250]. A pesar de compartir algunas propiedades con el PET, el PLA presenta una combinación única de ventajas ecológicas y un desempeño sólido en aplicaciones textiles, ocupando un espacio estratégico entre las fibras sintéticas y naturales. Sin embargo, en contraste con el PET, el PLA es susceptible a la degradación térmica y muestra una menor resistencia a los álcalis fuertes, factores que impactan en su proceso de producción y manipulación. Las fibras de PLA tienen una amplia gama de aplicaciones, desde sectores farmacéuticos y médicos hasta envases, prendas de vestir y textiles para el hogar. Estas fibras encuentran uso en productos como edredones, almohadas, colchones, textiles no tejidos, prendas deportivas y de moda, a menudo en combinación con otros polímeros biológicos [251]. Se prevé un crecimiento futuro en la aplicación del PLA en la industria textil debido a sus ventajas medioambientales y su sólido rendimiento técnico, aunque se debe tener en cuenta que su procesado implica etapas complejas en entorno húmedo, que incluyen pretratamiento, teñido y acabado.

### • **Industria del automóvil:**

El PLA encuentra aplicación en la ingeniería de piezas utilizadas en la industria automotriz [252,253], especialmente en componentes interiores y partes bajo el capó. Su destacado contenido biobasado permite la contribución a la reducción de la huella de carbono y ofrece ventajas notables, como mayor resistencia a impactos, rayos UV, alto brillo y estabilidad dimensional. Estas características hacen del PLA un reemplazo eficaz para muchos termoplásticos convencionales como el PC, el PET, el ABS, el politereftalato de butileno (PBT) y la poliamida, que suelen utilizarse en el interior y los compartimentos del motor de los automóviles. Los compuestos de biofibra de PLA se emplean a nivel mundial en diversas aplicaciones, incluyendo componentes de automóviles como salpicaderos, paneles de puertas, bandejas portaequipajes y revestimientos de techo. Estos biopolímeros basados en biofibras mejoran las propiedades mecánicas y térmicas del PLA de manera respetuosa con el medio ambiente. Además, el uso de nanorrellenos y técnicas de procesamiento adecuadas, como los nanocompuestos de PLA reforzados con grafeno, superan desafíos en términos de estabilidad térmica y absorción de humedad en la industria automotriz.

### • **Industria agrícola:**

Después de décadas de desarrollo agrícola, la seguridad alimentaria global enfrenta desafíos significativos, como la degradación y contaminación del suelo, el agua y el aumento de plagas agrícolas, además de las consecuencias del cambio climático. Para abordar este problema, se está promoviendo la sustitución de productos tradicionales basados en derivados del petróleo

por materiales poliméricos derivados de fuentes vegetales, como el maíz o la soja. Esta transición está ocurriendo en industrias como el envasado agrícola y textil, con el objetivo de reducir la cantidad de residuos sólidos que a menudo terminan en el medio ambiente y son difíciles de reciclar.

En el ámbito del envasado agrícola y textil, se están aplicando tratamientos superficiales hidrófobos a redes de exclusión y mallas impresas con PLA para mejorar su hidrofobicidad, lo que reduce la permeabilidad al agua y puede tener aplicaciones en el control medioambiental. Además, se están investigando las propiedades fisicoquímicas y la biodegradabilidad de los no tejidos hilados de PLA, que se descomponen completamente en condiciones de compostaje simulado de laboratorio [254].

En cuanto al uso de mantillo de PLA-PBAT en la agricultura, se ha demostrado que afecta tanto a la abundancia de bacterias del suelo como a la distribución de especies, lo que destaca su potencial antimicrobiano. También se ha comprobado la estabilidad de los acolchados plásticos biodegradables PBAT-PLA durante el almacenamiento a largo plazo [255].

• **Industria médica/biomédica:**

Las aplicaciones biomédicas han adoptado el bioplástico PLA debido a sus propiedades beneficiosas. El PLA se degrada naturalmente *in situ* a través de la hidrólisis, lo que elimina la necesidad de cirugías adicionales para retirar dispositivos implantados, mejorando la tasa de recuperación del paciente y reduciendo los costos sanitarios. Su biocompatibilidad natural también minimiza las respuestas inmunológicas adversas, ya que los productos de degradación son fácilmente metabolizados por el cuerpo [256]. Sin embargo, el PLA puro puede tener limitaciones en algunas aplicaciones biomédicas, lo que ha llevado a una amplia investigación sobre nanocompuestos basados en PLA como alternativas [257].

Estos nanocompuestos, que incluyen copolímeros y matrices de PLA, mejoran las propiedades del PLA en aplicaciones biomédicas. Las nanopartículas poliméricas, con tamaños de 1 a 1000 nm, ofrecen nuevas posibilidades en campos como la imagenología médica, la administración de medicamentos dirigidos y sistemas de administración de vacunas debido a su capacidad de ser absorbidas por las células [257]. Los nanocompuestos basados en PLA se consideran preferibles a los materiales de PLA puro en aplicaciones como la sustitución y reparación de huesos sintéticos, sistemas de administración de fármacos y la ingeniería de tejidos debido a su efecto beneficioso en la superficie y a pequeña escala.

En cirugías ortopédicas, orales y craneofaciales, se han utilizado placas, tornillos y clavos fabricados con PLA y PLGA, otro polímero relacionado, para la sustitución y reparación de huesos sintéticos [258]. Estos materiales tienen una degradación superior, lo que evita la

necesidad de cirugías adicionales y extracción de implantes, reduciendo el dolor del paciente y el bloqueo por tensión. Sin embargo, el PLA puro carece de fuerza de unión ósea en comparación con los nanocompuestos basados en PLA. Además, en el campo de la ingeniería de tejidos, los *scaffolds* desempeñan un papel fundamental como soportes para la adhesión y el crecimiento celular.

### • **Industria electrónica:**

El PLA se ha convertido en un material relevante en la industria electrónica debido a sus características únicas. La demanda de productos electrónicos y dispositivos personales, como teléfonos inteligentes, televisores, sistemas de juego y computadoras portátiles, está en constante crecimiento, lo que lo convierte en un sector clave dentro de la electrónica. China, como líder en la producción electrónica a nivel mundial, está impulsando aún más la demanda de PLA debido a su interés en la fabricación de productos electrónicos basados en materiales renovables [249].

La fabricación de productos electrónicos con PLA ofrece ventajas como el ahorro de energía en aplicaciones electrónicas más pequeñas y el uso de recursos materiales renovables, contribuyendo así a la sostenibilidad. Varios estudios han destacado el uso de PLA en dispositivos electrónicos, como la fabricación de películas delgadas de PLA biodegradable con recubrimiento por rotación, que demostraron tener excelentes propiedades mecánicas y dieléctricas para dispositivos electrónicos desechables [249]. Además, se ha combinado PLA con tereftalato de polietileno reciclado como sustrato en la fotovoltaica orgánica, lo que reduce significativamente la huella de carbono y los tiempos de amortización de la energía [259].

Sin embargo, el PLA presenta desafíos relacionados con su resistencia al calor y su fragilidad. Se han realizado esfuerzos para mejorar estas limitaciones, como aumentar la cristalinidad del PLA, lo que ha llevado a mejoras significativas en la resistencia a la tracción, deformación a la rotura y módulo de tracción, especialmente en el PLA de alta temperatura. Además, el PLA estereocomplejo ha demostrado una mayor estabilidad a la temperatura y una alta transparencia óptica. Estos avances en la aplicación del PLA en la industria electrónica prometen contribuir al desarrollo de dispositivos electrónicos más sostenibles y eficientes.

## **II. Objetivos.**





## II.1. Objetivos globales.

El principal objetivo de esta tesis es la investigación, desarrollo y caracterización de materiales y compuestos que mejoren las propiedades de impacto y tenacidad de formulaciones de ácido poliláctico (PLA), mediante la incorporación de polímeros flexibles y la optimización de los sistemas de compatibilización.

Con este objetivo, se intenta mejorar las propiedades del material base mediante la utilización de copolímeros, elastómeros, plastificantes y compatibilizantes previamente analizados y seleccionados según las mejoras que, teóricamente, deberían de aportar en las mezclas. También se estudiará y optimizará el procesado de dichas mezclas para obtener los mejores resultados posibles

## II.2. Objetivos parciales.

Para cumplir de manera eficiente el objetivo principal, éste se subdividirá en objetivos parciales o específicos que permitirán abordar de manera sistemática el proyecto de investigación y el desarrollo de materiales mejorados a base de PLA, y establecerán las bases para la optimización de propiedades mecánicas y procesos de fabricación en busca de aplicaciones más amplias y eficaces, así como evaluar la viabilidad de los materiales desarrollados para su implementación en aplicaciones prácticas. Para ello se proponen cuatro bloques de trabajo diferenciados en los que se trabaja con diferentes materiales:

- **Mezclas de PLA con estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS):**

Para mejorar las propiedades dúctiles del PLA se propone un primer trabajo en el cual se utiliza un elastómero como el SEBS. Este tipo de mezclas carece de una buena miscibilidad que repercute negativamente en las propiedades finales y por lo tanto se debe de implementar una estrategia de compatibilización entre las diferentes fases. Así pues, el objetivo principal de este estudio fue investigar el potencial del MLO como un compatibilizador biobasado en mezclas de PLA/SEBS para mejorar la resistencia al impacto en la industria del embalaje. También se comparó con un compatibilizador convencional SEBS-g-MA ampliamente utilizado en estas mezclas. Se llevaron a cabo pruebas mecánicas, térmicas, morfológicas, dinámico-mecánicas, de humectabilidad y de cambio color en las mezclas de PLA/SEBS.

### • **Mezclas de PLA con policarbonato (PC)**

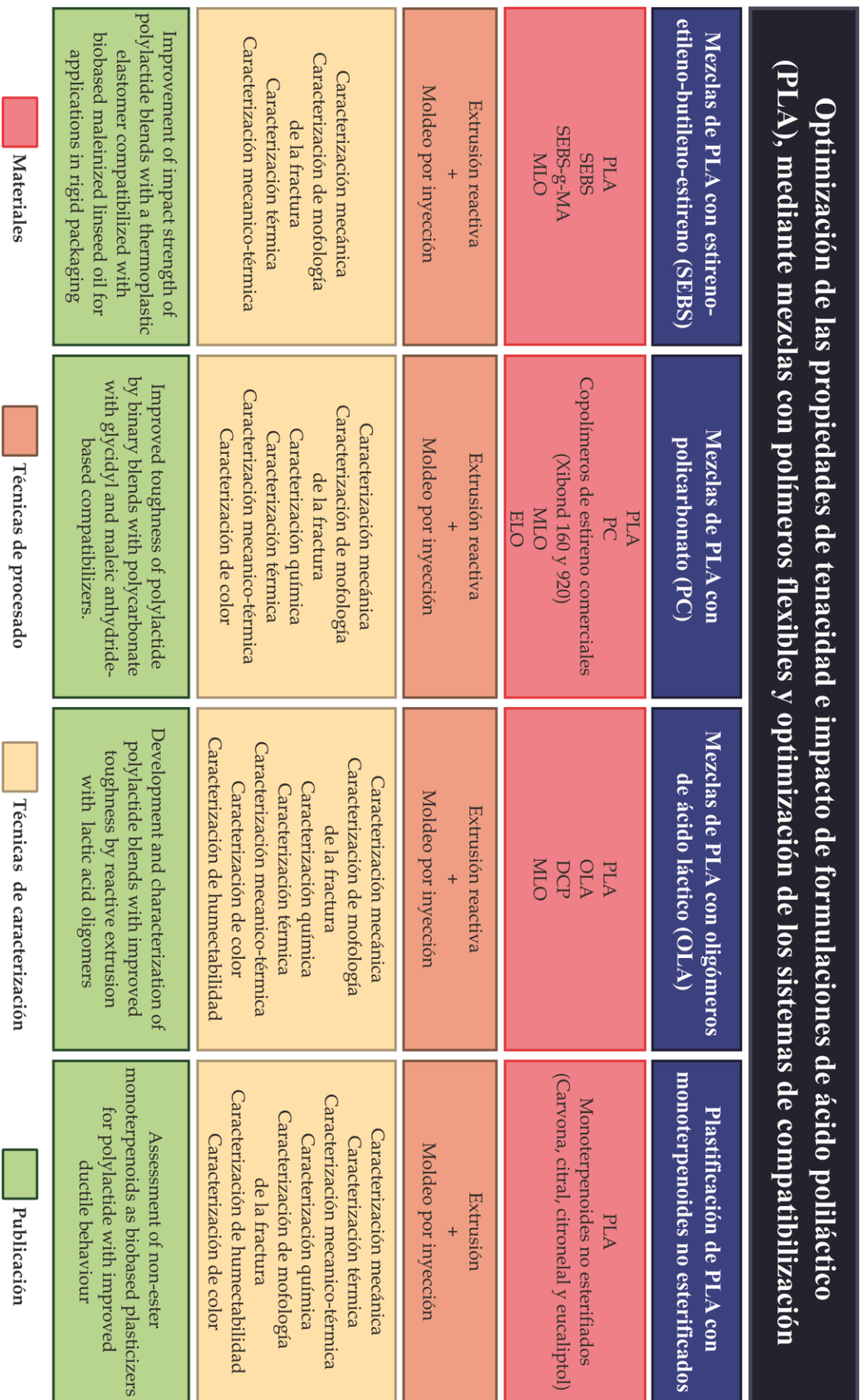
El objetivo de este estudio fue desarrollar mezclas de PLA y PC utilizando diferentes agentes compatibilizadores para mejorar su tenacidad. Dado que ambos polímeros son inmiscibles, se probaron dos tipos de compatibilizadores: Xibond 160 y Xibond 920, copolímeros basados en petroquímicos con anhídrido maleico y grupos epoxi, respectivamente, y compatibilizadores naturales con las mismas funcionalidades, el MLO y el ELO. Para determinar su efecto, se realiza una caracterización mecánica, térmica, mecánico-térmica, morfología de la fractura, química y de cambio de color.

### • **Mezclas de PLA con oligómero de ácido láctico (OLA)**

El objetivo de este estudio fue desarrollar y caracterizar mezclas PLA con mayor tenacidad mediante la adición de OLA. Para mejorar su desempeño esta mezcla se realiza mediante un proceso de extrusión reactiva mejorando la interacción de los materiales. Así pues, se llevaron a cabo dos enfoques para mejorar las interacciones entre PLA y OLA: la extrusión reactiva de PLA/OLA con diferentes concentraciones de DCP y MLO. Se evaluó el efecto de la utilización de los diferentes aditivos en términos de propiedades mecánicas, térmicas, dinámico-mecánicas, de humectabilidad y color, así como la morfología de la superficie de fractura de los materiales obtenidos.

### • **Plastificación de PLA con monoterpenoides no esterificados**

Otra de las estrategias para mejorar la ductilidad del PLA es la utilización de plastificantes con los cuales incrementar la movilidad de las cadenas poliméricas. En este sentido se propone estudiar el efecto plastificante de diferentes monoterpenoides no esterificados biobasados, como carvona, citral, citronelal y eucaliptol. Se evaluaron diferentes cantidades (10 y 20% en peso) de cada monoterpenoide mezcladas con PLA mediante un extrusor de doble husillo y se obtuvieron muestras estandarizadas mediante moldeo por inyección. Los efectos que producen los plastificantes empleados se estudian en términos de propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, y químicas.



**Figura II.2.1.** Esquema de los bloques de trabajo en los que se divide la tesis doctoral



### **III. Resultados y discusión.**



Para la elaboración de la presente tesis doctoral se ha procedido mediante la metodología del compendio de artículos. Cada uno de los trabajos elaborados, ha sido adaptado y forma parte de un capítulo de la tesis doctoral. A continuación, se muestra una lista de los artículos que conforman esta tesis doctoral:

1. Improvement of impact strength of polylactide blends with a thermoplastic elastomer compatibilized with biobased maleinized linseed oil for applications in rigid packaging.
2. Improved toughness of polylactide by binary blends with polycarbonate with glycidyl and maleic anhydride-based compatibilizers.
3. Development and characterization of polylactide blends with improved toughness by reactive extrusion with lactic acid oligomers.
4. Assessment of non-ester monoterpenoids as biobased plasticizers for polylactide with improved ductile behaviour.





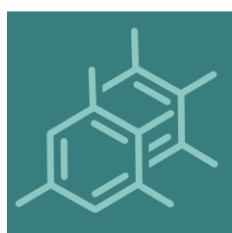
### **III.1. Mezclas de PLA con estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).**



**Adaptado del artículo: Improvement of impact strength of polylactide blends with a thermoplastic elastomer compatibilized with biobased maleinized linseed oil for applications in rigid packaging.**

Ramon Tejada-Oliveros<sup>1</sup>, Rafael Balart<sup>1</sup>, Juan Ivorra-Martinez<sup>1</sup>, Jaume Gomez-Caturla<sup>1</sup>, Nestor Montanes<sup>1</sup> and Luis Quiles-Carrillo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain.



*molecules*

**Molecules.**

**2021, 26(1): 240.**



Article

# Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging

Ramon Tejada-Oliveros, Rafael Balart \* , Juan Ivorra-Martinez , Jaume Gomez-Caturla, Nestor Montanes and Luis Quiles-Carrillo \* 

Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; rateol@epsa.upv.es (R.T.-O.); juaivmar@doctor.upv.es (J.I.-M.); jaugoca@epsa.upv.es (J.G.-C.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)

\* Correspondence: rbalart@mcm.upv.es (R.B.); luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.); Tel.: +34-966-528-433 (L.Q.-C.)



**Citation:** Tejada-Oliveros, R.; Balart, R.; Ivorra-Martinez, J.; Gomez-Caturla, J.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L. Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging. *Molecules* **2021**, *26*, 240. <https://doi.org/10.3390/molecules26010240>

Academic Editor: Stefano Fiori  
Received: 17 December 2020  
Accepted: 1 January 2021  
Published: 5 January 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** This research work reports the potential of maleinized linseed oil (MLO) as biobased compatibilizer in polylactide (PLA) and a thermoplastic elastomer, namely, polystyrene-*b*-(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-styrene (SEBS) blends (PLA/SEBS), with improved impact strength for the packaging industry. The effects of MLO are compared with a conventional polystyrene-*b*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-polystyrene-*graft*-maleic anhydride terpolymer (SEBS-*g*-MA) since it is widely used in these blends. Uncompatibilized and compatibilized PLA/SEBS blends can be manufactured by extrusion and then shaped into standard samples for further characterization by mechanical, thermal, morphological, dynamical-mechanical, wetting and colour standard tests. The obtained results indicate that the uncompatibilized PLA/SEBS blend containing 20 wt.% SEBS gives improved toughness (4.8 kJ/m<sup>2</sup>) compared to neat PLA (1.3 kJ/m<sup>2</sup>). Nevertheless, the same blend compatibilized with MLO leads to an increase in impact strength up to 6.1 kJ/m<sup>2</sup>, thus giving evidence of the potential of MLO to compete with other petroleum-derived compatibilizers to obtain tough PLA formulations. MLO also provides increased ductile properties, since neat PLA is a brittle polymer with an elongation at break of 7.4%, while its blend with 20 wt.% SEBS and MLO as compatibilizer offers an elongation at break of 50.2%, much higher than that provided by typical SEBS-*g*-MA compatibilizer (10.1%). MLO provides a slight decrease (about 3 °C lower) in the glass transition temperature (*T*<sub>g</sub>) of the PLA-rich phase, thus showing some plasticization effects. Although MLO addition leads to some yellowing due to its intrinsic yellow colour, this can contribute to serving as a UV light barrier with interesting applications in the packaging industry. Therefore, MLO represents a cost-effective and sustainable solution to the use of conventional petroleum-derived compatibilizers.

**Keywords:** polylactide; thermoplastic elastomer; impact strength; rigid packaging; mechanical properties

## 1. Introduction

In the last decade, a growing social concern about the environment has arisen. This situation is specifically pronounced in the plastics industry due to the huge waste generation, the use of fossil nonrenewable sources and the increasing need to reduce carbon footprint. Currently, polymers and plastics can be found anywhere around us with the subsequent increase in year-by-year production [1,2]. Today, the worldwide plastics production is around 300 Mt per year, and, as most of the plastics are not biodegradable, they generate a huge amount of plastic waste [3]. This new social awareness is turning the plastics industry towards more environmentally friendly polymeric materials. This transition is focused on two moments related to the life cycle of plastics, i.e., at the origin (natural versus fossil sources) or at the end (potential biodegradation or compost disintegration) [4,5]. In particular, a great rise has been observed in the packaging industry, in which the problem has increased over the years due to massive employment of single-use plastics [6].



## Abstract

This research work reports the potential of maleinized linseed oil (MLO) as biobased compatibilizer in polylactide (PLA) and a thermoplastic elastomer, namely, styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) blends (PLA/SEBS), with improved impact strength for the packaging industry. The effects of MLO are compared with a conventional styrene-ethylene-butylene-styrene-graft-maleic anhydride terpolymer (SEBS-g-MA) since it is widely used in these blends. Uncompatibilized and compatibilized PLA/SEBS blends can be manufactured by extrusion and then shaped into standard samples for further characterization by mechanical, thermal, morphological, dynamical-mechanical, wetting and color standard tests. The obtained results indicate that the uncompatibilized PLA/SEBS blend containing 20 wt.% SEBS gives improved toughness ( $4.8 \text{ kJ/m}^2$ ) compared to neat PLA ( $1.3 \text{ kJ/m}^2$ ). Nevertheless, the same blend compatibilized with MLO leads to an increase in impact strength up to  $6.1 \text{ kJ/m}^2$ , thus giving evidence of the potential of MLO to compete with other petroleum-derived compatibilizers to obtain tough PLA formulations. MLO also provides increased ductile properties, since neat PLA is a brittle polymer with an elongation at break of 7.4 %, while its blend with 20 wt.% SEBS and MLO as compatibilizer offers an elongation at break of 50.2 %, much higher than that provided by typical SEBS-g-MA compatibilizer (10.1 %). MLO provides a slight decrease (about 3 °C lower) in the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the PLA-rich phase, thus showing some plasticization effects. Although MLO addition leads to some yellowing due to its intrinsic yellow color, this can contribute to serving as a UV light barrier with interesting applications in the packaging industry. Therefore, MLO represents a cost-effective and sustainable solution to the use of conventional petroleum-derived compatibilizers.

Keywords: compatibility, blends and biopolymers





### III.1.1. Introduction.

In the last decade, a growing social concern about the environment has arisen. This situation is specifically pronounced in the plastics industry due to the huge waste generation, the use of fossil nonrenewable sources and the increasing need to reduce carbon footprint. Currently, polymers and plastics can be found anywhere around us with the subsequent increase in year-by-year production [1,2]. Today, the worldwide plastics production is around 300 Mt per year, and, as most of the plastics are not biodegradable, they generate a huge amount of plastic waste [3]. This new social awareness is turning the plastics industry towards more environmentally friendly polymeric materials. This transition is focused on two moments related to the life cycle of plastics, i.e., at the origin (natural versus fossil sources) or at the end (potential biodegradation or compost disintegration) [4,5]. In particular, a great rise has been observed in the packaging industry, in which the problem has increased over the years due to massive employment of single use plastics [6].

To overcome this situation, industry and researchers have been particularly interested in the development of new polymer materials from renewable resources and/or potentially biodegradable (actually, disintegrable in compost soil with specific composition) [7]. For this reason, materials such as aliphatic polyesters, e.g., polylactide (PLA), polyglycolic acid (PGA), and others, e.g., polyhydroxyalkanoates (PHA) are becoming very popular. These polymers can be obtained from natural resources or by bacterial fermentation, thus leading to high efficiency materials from an environmental point of view [8-11].

In this sense, PLA is among the most promising biopolymers. PLA can be obtained from starch-rich renewable resources and is increasingly used in the packaging industry, due to its great balance of mechanical, thermal and barrier properties, along with a cost competitive price and easy processing by conventional techniques [12]. This is why PLA is currently leading the emerging bioplastics market and can be found in a wide range of specialized sectors, such as medical, pharmaceuticals and bioengineering, since it is biocompatible and resorbable [13,14]; automotive industry [15-17], additive manufacturing and 3d printing [18,19]; or packaging [20,21]. However, PLA is intrinsically very fragile and brittle, and this can represent an important drawback for applications that require somewhat toughness such as 3D-printed parts and rigid packaging [22,23].

To solve (or at least, to minimize) this problem, important research has been carried out in recent years focusing on different approaches to overcome this major drawback for most industrial uses. Many works are focused on the use of plasticizers such as oligomers of lactic acid (OLAs), with exceptional results on toughness [24,25], polyethylene glycol (PEG) [26] or triethyl citrate (TEC) [27], with the main aim of increasing the elongation at break of PLA and its overall

ductile behaviour. Nevertheless, the use of plasticizers is usually associated with a decrease in the glass transition temperature ( $T_g$ ), and subsequently, mechanical resistant properties are lower. Another interesting approach is copolymerization with flexible monomers, for example, polylactide-*g*-polybutylene succinate-*co*-adipate (PBSA) [28]. Although a remarkable improvement in toughness can be obtained through copolymerization, this is not a cost-effective solution.

Among the different strategies, the use of binary/ternary blends represents a cost-effective solution to tailor the target properties and to reduce the final cost of biopolymers. To overcome the intrinsic fragility of polymers, these can be blended with flexible polymers that act as impact modifiers. Often, these blends consist of partially miscible or even immiscible flexible polymers that are finely dispersed into the brittle polymer matrix. In these partially or fully immiscible blends, the use of compatibilizers to enhance the interactions between them is encouraged [29]. Styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) is a thermoplastic elastomer (TPE) that behaves like a rubber and could act as an impact modifier in PLA-based formulations for improved toughness. In general, TPEs offer an excellent balance between processability (thermoplastic) and rubber-like properties and are increasingly used [30]. SEBS is obtained by hydrogenation of unsaturation contained in polystyrene-butadiene-styrene (SBS). The absence of unsaturation in the hydrogenated structure provides excellent thermal and UV resistance [31], which is a key factor in the food packaging industry. In addition, due to its wide range of elasticity and hardness values (depending on the ethylene-butylene segments) and easy processing at relatively low temperatures, it is used in a wide range of sectors such as adhesives, cable coatings, films, toys, household appliances and, increasingly, in the medical and automotive sectors [32,33]. SEBS has been reported to provide improved impact strength and overall ductility in PP/PS blends as well as in polyamide-based formulations [34-36].

Nevertheless, as above-mentioned, many polymer blends are composed of partially miscible or fully immiscible polymers, which leads to a poor interfacial adhesion. Consequently, the final performance of these blends is lower than expected [37,38]. In these cases, the use of a compatibilizer agent is almost mandatory to provide a bridge or coupling effect between the two polymers in the blend [39]. To improve the miscibility between polymers, there are two main techniques: *ex situ* (non-reactive) or *in situ* (reactive) compatibilization. The first technique refers to the use of a third component, usually a grafted or block copolymer obtained under a careful design and synthesis to be largely miscible with both components of the blend. These compatibilizers preferentially are located at the interface between the immiscible (or partially miscible) polymers allowing polymer-polymer interactions which can increase interfacial adhesion and morphological stability, thus improving the overall performance of the blend [40]. Some of these compatibilizers are obtained by grafting a highly reactive group, such as maleic

anhydride, carboxylic acid, oxirane ring and acrylate group, into the main polymer backbone to provide dual functionality. Thus, it is possible to find SEBS-g-MA which is a SEBS polymer (non-polar) grafted with maleic anhydride (with high polarity). SEBS-g-MA is widely used as compatibilizer in polar/non-polar systems due to its dual functionality [41]. A remarkable increase in the impact strength, tensile strength and elongation at break of recycled polyacrylonitrilebutadiene-styrene (rABS) by blending with SEBS and using SEBS-g-MA as compatibilizer has been reported [42,43].

The second technique, the so-called reactive extrusion (REX), is a simpler and more cost-effective technique that uses polymers, oligomers and additives that react during the extrusion process with certain functional groups [44]. Usually, REX extrusion requires the use of initiators to introduce a variety of functional groups into biopolymer chains [45]. In recent years, vegetable oils have attracted high interest in the polymer industry as they can be used as renewable sources for polymer synthesis and additives for industrial formulations. Modified vegetable oils have been used as plasticizers, compatibilizers, stabilizers, crosslinkers, among others. It is worth noting the increasing use of epoxidized vegetable oils (EVOS) such as epoxidized soybean oil (ESBO) [46,47], ELO [48,49] or epoxidized palm oil (EPO) [50]. All these EVO have been successfully used in polymer blends and composites with a plasticization/compatibilization main effect, due to the reactivity of the oxirane group. In addition to epoxidized vegetable oils, maleinization is another interesting chemical modification of vegetable oils. Maleinized linseed oil (MLO) has been used as compatibilizer in wood plastic composites with poly(butylene succinate) (PBS) matrix and almond shell flour [51]. The exceptional properties MLO can provide to PLA-based composites with regard to its impact strength and overall ductile properties have been reported [52].

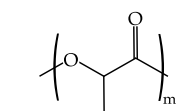
The main objective of this work is to improve the impact strength of PLA by blending with SEBS to increase and broaden the use of PLA in the packaging industry. The novelty of this work is the use of a biobased maleinized linseed oil (MLO) as cost-effective compatibilizer to overcome the immiscibility between both polymers, due to its dual functionality which can interact with both PLA and SEBS. A conventional petroleum-derived SEBS-g-MA compatibilizer is used as control compatibilizer since it is widely used in these blends. The effect of these compatibilizing systems on the mechanical, morphological, thermal, thermomechanical, visual aspect and wetting characteristics of PLA/SEBS is studied, and the potential of a biobased compatibilizer derived from linseed oil (MLO) as a potential substitute of other petroleum-derived compatibilizers to provide improved toughness is assessed

## III.1.2. Materials and methods.

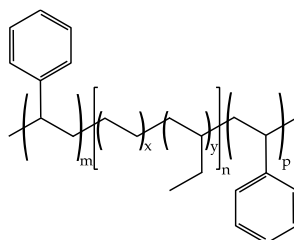
### III.1.2.1. Materials.

The base polylactide was an Ingeo™ 2003D commercial grade, supplied by Natureworks (Minnetonka, MN, USA). This PLA grade has a density of 1.24 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index (MFI) of 6 g/10 min (measured at 210 °C and a load of 2.16 kg). This PLA grade offers high transparency and finds applications in the food-packaging sector. The impact modifier was a styrene-polyethylene-butylene-styrene (SEBS), with an extremely low hardness (Shore A hardness = 5) grade Megol TA 5® Neutral. This was supplied by Applicazioni Plastiche Industriali (Api SpA, Vicenza, Italy) and has a density of 0.88 - 0.89 g/cm<sup>3</sup>. It has an extremely low tensile modulus (1.1 - 4.2 MPa at 100 % elongation) and low tensile strength (<6 MPa).

#### Base polymers

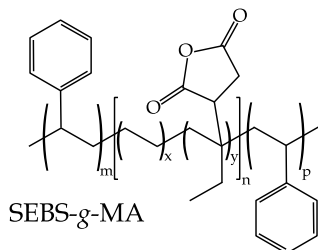


Polylactide - (PLA)

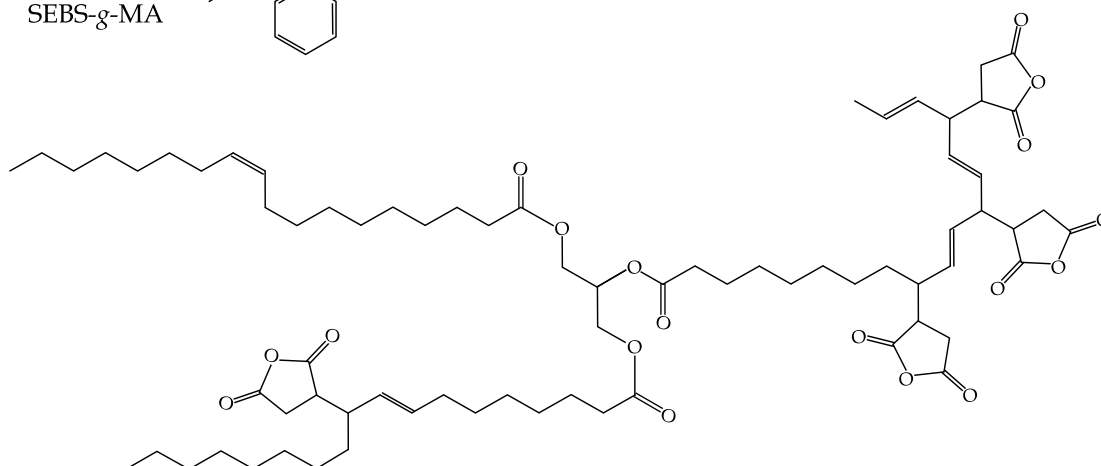


Styrene-ethylene-butylene-styrene - (SEBS)

#### Compatibilizers



SEBS-g-MA



Maleinized linseed oil (MLO)

**Figure III.1.1.** Chemical structure of the base polymer and the different compatibilizers used in this work.

Different compatibilizers with grafted maleic anhydride were selected to improve the toughness of PLA/SEBS blends. One of them was a styrene-ethylene-butylene-styrene-graft-maleic anhydride terpolymer (SEBS-*g*-MA) with CAS number 124578-11-6 and a melt index of 21 g/10 min (230 °C/5.0 kg) and was supplied by Sigma Aldrich S.A. (Madrid, Spain). An environmentally friendly maleinized linseed oil (MLO), VEOMER LIN, was supplied by Vandeputte (Mouscron, Belgium). This modified vegetable oil possesses a viscosity of 10 dPa·s at 20 °C and an acid value of 105 - 130 mg KOH/g. Figure III.1.1. shows the chemical structure of the different polymers and compatibilizers used in this work.

### III.1.2.2. Preparation of PLA/SEBS blends.

PLA and SEBS were initially dried at 40 °C for 48 h in a dehumidifying dryer MDEO to remove any residual moisture prior to processing. Then, the corresponding wt.% of each component (see Table III.1.1.) was mixed and pre-homogenized in a zipper bag.

**Table III.1.1.** Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of PLA/SEBS blends.

Code	PLA (wt.%)	SEBS (wt.%)	SEBS- <i>g</i> -MA (wt.%)	MLO (phr)
PLA	100	0	0	0
PLA/SEBS	80	20	0	0
PLA/SEBS/SEBS- <i>g</i> -MA	80	18	2	0
PLA/SEBS/MLO	80	20	0	5
PLA/SEBS/SEBS- <i>g</i> -MA/MLO	80	19	1	2.5

The corresponding formulations were compounded in a twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain). This extruder has a 25 mm diameter with a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion process was carried out at a rate of 18 rpm, using the following temperature profile (from the hopper to the die): 175 °C - 180 °C - 190 °C - 195 °C. The compounded materials were pelletized using an air-knife unit. In all cases, residence time was approximately 1 min. Table III.1.1. shows the compositions of the materials developed in this work.

To transform the pellets into standard samples, a Meteor 270/75 injection moulding machine from Mateu & Solé (Barcelona, Spain) was used. The temperature profile in the injection moulding unit (from the hopper to the injection nozzle): 175 °C - 180 °C - 190 °C - 195 °C. A clamping force of 75 tons was applied, while the cavity filling and cooling times were set to 1 and 10 s, respectively. Standard samples for mechanical and thermal characterization with an average thickness of 4 mm were obtained.

### III.1.2.3. Characterization of PLA/SEBS blends.

#### • Mechanical Characterization:

Tensile properties of PLA/SEBS blends were obtained in a universal testing machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) as recommended by ISO 527-1:2012. A 5 kN load cell was used and the cross-head speed was set to 5 mm/min. Shore hardness was measured in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), using the D-scale, on rectangular samples with dimensions  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , according to ISO 868:2003. The impact strength was also studied on injection-moulded rectangular samples with dimensions of  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  in a Charpy pendulum (1 J) from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) on notched samples (0.25 mm radius V-notch), following the specifications of ISO 179-1:2010. All mechanical characterizations were performed at room temperature, and a minimum of 6 specimens of each blend formulation were tested, and the characteristic values were averaged. For tensile tests, the tensile modulus (E), the percentage elongation at break ( $\epsilon_b$ ) and the maximum tensile strength ( $\sigma_{\max}$ ) were obtained. The impact strength was obtained from Charpy tests, and the Shore D hardness average values were obtained using the Shore D durometer.

#### • Morphology characterization:

The morphology of the fractured samples from impact tests was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom). Before placing the samples in the vacuum chamber, they were sputtered with a gold-palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 model from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK). The FESEM was operated at an acceleration voltage of 2 kV.

#### • Thermal analysis:

The most relevant thermal transitions of PLA/SEBS blends were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). Small rectangular-like samples with an approximate side length of 1 - 2 mm, with an average weight of 5 - 7 mg, were subjected to a thermal program divided into three stages: a first heating from 25 to 170 °C followed by a cooling to 0 °C, and a second heating to 250 °C. Both heating and cooling rates were set to 10 °C/min. All tests were run in nitrogen atmosphere with a flowrate of 66 mL/min using standard sealed aluminium crucibles with a capacity of 40  $\mu\text{L}$ .

The thermal degradation of the PLA/SEBS blends was assessed by thermogravimetric analysis (TGA). TGA tests were performed in a LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany). Samples with a weight of 5 - 7.5 mg were placed in 70  $\mu\text{l}$  alumina crucibles and subjected to a dynamic

heating program from 30 to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in air atmosphere. The first derivative thermogravimetric (DTG) curves were also determined. All tests were carried out in triplicate to obtain reliable results, and the provided curves and thermograms correspond to the average of these three tests.

• **Dynamical mechanical thermal characterization:**

Dynamical-mechanical thermal analysis (DMTA) was carried out in a DMA1 dynamic analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), working in single cantilever flexural conditions. Rectangular samples with dimensions 20×6×2.7 mm<sup>3</sup> were subjected to a dynamic temperature sweep from - 150 to 120 °C at a constant heating rate of 2 °C/min. The selected frequency was 1 Hz, and the maximum flexural deformation or cantilever deflection was set to 10 µm. DMTA tests were run in triplicate and averaged.

• **Color and wetting characterization:**

A Konica 3600d Colorflex-DIFF2, from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia, USA) was used for the color measurement. Color coordinates (L\*a\*b\*) were measured according to the following criteria: L\* = 0, darkness; L\* = 100, lightness; a\* represents the green (a\* < 0) to red (a\* > 0); b\* stands for the blue (b\* < 0) to yellow (b\* > 0) coordinate. The yellowness index for each sample was calculated according to ASTM E313. Color measurements were carried out on standard tensile samples and, at least five different measurements of the color coordinates were obtained and averaged.

Contact angle measurements were carried out with an EasyDrop Standard goniometer model FM140 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Deutschland) which is equipped with a video capture kit and analysis software (Drop Shape Analysis SW21; DSA1). Double distilled water was used as test liquid. The wetting properties were evaluated on the surface of rectangular 80×10×4 mm<sup>3</sup> samples. At least 10 measurements of the water contact angle were collected and averaged.

• **Statistical Analysis:**

The mechanical properties were evaluated through analysis of variance (ANOVA) using STATGRAPHICS Centurion XVI v 16.1.03 from StatPoint Technologies, Inc. (Warrenton, VA, USA). Fisher's least significant difference (LSD) was used at the 95 % confidence level (p < 0.05). Mean values and standard deviations were also reported.

### III.1.3. Results and Discussion.

#### III.1.3.1. Mechanical properties of PLA/SEBS blends.

The results of the mechanical characterization of PLA/SEBS blends with different compatibilizing systems are shown in Table III.1.2. These results reveal the effectiveness of each in obtaining PLA formulations with improved toughness.

**Table III.1.2.** Summary of mechanical properties of the uncompatibilized and compatibilized PLA/SEBS blends.

Code	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D Hardness	Impact Strength (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA	2977 ± 27 <sup>a</sup>	35.8 ± 2.6 <sup>a</sup>	7.4 ± 0.8 <sup>a</sup>	80.0 ± 0.8 <sup>a</sup>	1.3 ± 0.1 <sup>a</sup>
PLA/SEBS	1419 ± 32 <sup>b</sup>	6.3 ± 0.7 <sup>b</sup>	7.8 ± 1.0 <sup>a</sup>	63.0 ± 0.7 <sup>b</sup>	4.8 ± 0.5 <sup>b</sup>
PLA/SEBS/SEBS- <i>g</i> -MA	802 ± 39 <sup>c</sup>	4.7 ± 0.6 <sup>c</sup>	10.1 ± 1.1 <sup>b</sup>	51.6 ± 1.1 <sup>c</sup>	4.0 ± 0.1 <sup>b</sup>
PLA/SEBS/MLO	1275 ± 61 <sup>b</sup>	5.2 ± 0.6 <sup>c</sup>	50.2 ± 4.3 <sup>c</sup>	58.8 ± 0.4 <sup>b</sup>	6.1 ± 0.6 <sup>c</sup>
PLA/SEBS/SEBS- <i>g</i> -MA/MLO	897 ± 83 <sup>c</sup>	5.9 ± 0.6 <sup>b</sup>	23.0 ± 3.0 <sup>d</sup>	58.2 ± 0.8 <sup>b</sup>	3.5 ± 0.1 <sup>b</sup>

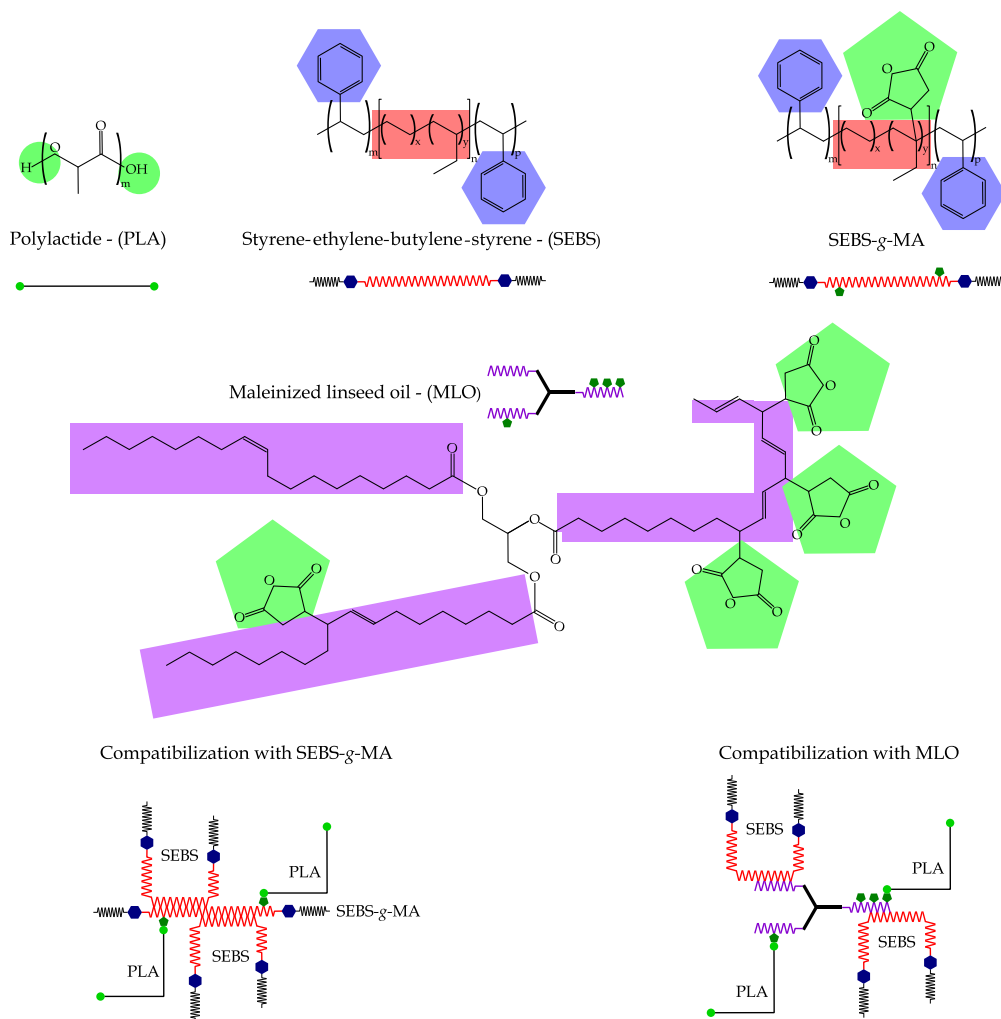
<sup>a-d</sup> Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

As can be seen, the tensile modulus and the tensile strength of neat PLA are 2977 MPa and 35.8 MPa, respectively. These mechanical properties are interesting and higher than most commodities; nevertheless, the elongation at break of PLA is only 7.4 % which is representative for very low ductile properties, thus leading to a stiff and brittle polymer. These characteristic values of PLA have been reported by other authors [53]. As expected, the addition of SEBS (20 wt.%) leads to a decrease in both tensile modulus and tensile strength. It strikes the low tensile strength values, typical of a rubber-like material, but this can be attributed to the extremely low hardness SEBS grade (5 Shore A). Nevertheless, the elongation at break was slightly improved without any compatibilizer system or, what is more important, it was not dramatically reduced as it happens in immiscible blends. These poor mechanical properties are directly related to the blend structure. It has been reported that PLA and SEBS are not miscible and, consequently, the overall properties of the uncompatibilized PLA/SEBS blend are poor [54]. With the use of different compatibilizing systems on the base PLA/SEBS blend, some interesting findings are revealed. The addition of SEBS-*g*-MA contributes to some compatibilization since the elongation at break is improved, while the stiffness is reduced. This is related to improved PLA/SEBS interactions since the SEBS chains in SEBS-*g*-MA are compatible with SEBS, while the grafted maleic anhydride can react with terminal hydroxyl groups in PLA, thus leading to a coupling effect [55]. MLO-compatibilized PLA/SEBS blend offers interesting properties. The material has a flexible behaviour with a tensile modulus of 1275 MPa and a tensile strength typical of an elastomer (5.2 MPa). It is worth noting the positive effect of MLO on elongation at break of PLA/SEBS blend with a value of 50 %. Modified vegetable oils can provide several properties to polyester-



type polymers such as chain extension, branching, crosslinking and plasticization. Depending on the main mechanism, different mechanical performance can be obtained. It has been reported that acrylated epoxidized soybean oil (AESBO) shows a remarkable rise in ductile properties of PLA [46]. The compatibilization system that comprises a mixture of SEBS-g-MA and MLO gives intermediate values between those offered by the individual compatibilizers. The compatibilizing effects of both maleinized compounds can be schematically seen in Figure III.1.2.

Table III.1.2. also gathers the results corresponding to the impact strength. PLA is a brittle polymer with an impact strength of 1.3 kJ/m<sup>2</sup>. The uncompatibilized PLA/SEBS blend shows a remarkable increase in impact strength up to values of 4.8 kJ/m<sup>2</sup> which represents a percentage increase of 269 %, compared to neat PLA. Lima *et al.* [54] reported similar values for PLA containing 20 % SEBS. This noticeable increase in the impact strength could be attributed to the flexible ethylene-butylene blocks contained in SEBS, which act as impact absorbers due to their rubber-like behaviour. Other studies have revealed the positive effect of SEBS on the impact strength of polypropylene with short glass fiber composites. Reactive extrusion with maleic anhydride allowed an increase of 300 % higher than the uncompatibilized composites [56].



**Figure III.1.2.** Proposed interaction mechanism between the PLA/SEBS blend.

Regarding the effect of SEBS-g-MA on impact strength, it is worth noting a slight decrease in impact strength with regard to uncompatibilized PLA/SEBS blend. The MLO-based compatibilizer system seems to give the best toughness improvement with an impact strength of  $6.1 \text{ kJ/m}^2$  (almost five times higher than neat PLA), while no synergistic effect can be observed for the binary (SEBS-g-MA + MLO) compatibilizing system. By considering both tensile and impact properties, MLO seems to give the best-balanced mechanical properties. The excellent compatibilization/plasticization effect of MLO on binary PLA-thermoplastic starch (TPS) blends has been reported [57].

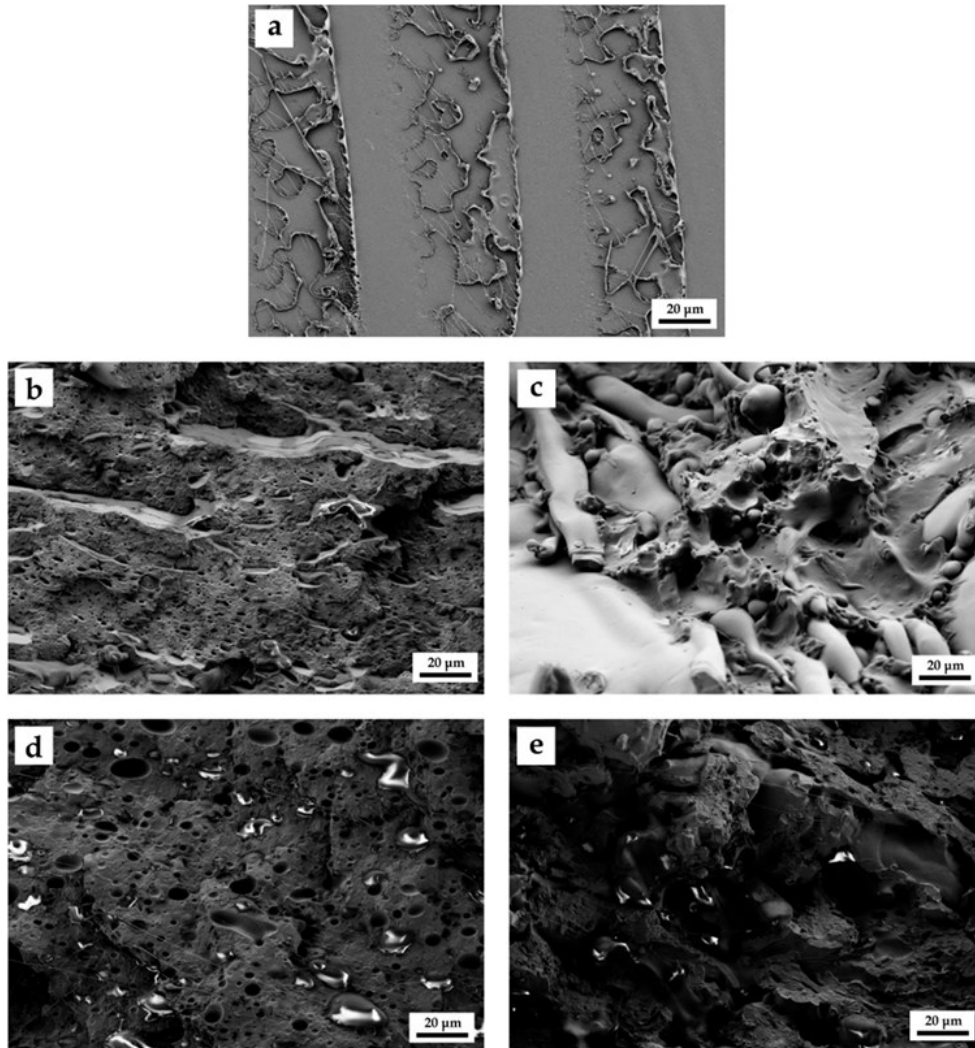
Regarding Shore D hardness, it is possible to observe the same tendency to that observed for the tensile modulus. Neat PLA has a Shore D hardness value of 80, while its blend with 20 wt.% SEBS shows a Shore D hardness value of 63, thus giving evidence of the effect of the thermoplastic elastomer on hardness. It is worth noting the balanced hardness of MLO-compatible PLA/SEBS blends with Shore D values of 58.8.

#### III.1.3.2. Morphology of PLA/SEBS blends.

Mechanical properties of uncompatibilized and compatibilized PLA/SEBS blends are directly related to their internal structure. Figure III.1.3. gathers the FESEM images at  $500\times$  of uncompatibilized and compatibilized PLA/SEBS blends after the impact test.

Figure III.1.3a. shows the typical fracture surface of neat PLA, with a very flat surface (without plastic deformation) representative of high brittleness. A fractured brittle surface seems to be a polished surface with very low roughness since plastic deformation is not allowed to occur. Fracture starts with some microcracks in micropores and microvoids which can grow in the longitudinal (fracture plane) direction since plastic deformation is restricted. This crack formation-growing process takes place in several parts of the crosssection (the weakest parts) and, since there is very low plastic deformation, fracture occurs leading to a mirror finish surface with evidence of the crack formation and growth, as can be seen in Figure III.1.3a. Immiscibility of the binary PLA/SEBS system is evidenced in Figure III.1.3b. in which SEBS spherical or elliptical domains are finely dispersed and embedded into the PLA matrix. This morphology is the typical droplet-like corresponding to immiscible polymer blends. As can be seen, a high number of spherical voids can be detected in Figure III.1.3b, which is attributed to the pulled SEBS particles during the impact test. In addition to the droplet-like morphology, there are poor polymer-polymer interface phenomena which result in poor mechanical properties as shown in Table III.1.2. This poor polymer-polymer interface adhesion does not allow good load transfer and, consequently, the cohesion properties (tensile strength, elongation at break) are not improved in the uncompatibilized PLA/SEBS blend regarding neat PLA; despite this, the impact strength

increases due to the rubber-like behaviour of the finely dispersed SEBS microparticles. Nehra *et al.* [55] reported similar morphologies for PLA/SEBS-g-MA blends and the stress concentration effect due to the poor polymer-polymer interactions.



**Figure III.1.3.** FESEM images at 500 $\times$  of the fractured surfaces: a) neat PLA; b) uncompatibilized; c) with SEBS-g-MA; d) with MLO and e) with SEBS-g-MA/MLO.

The morphologies of the compatibilized PLA/SEBS blends are remarkably different from those described to date. In general, higher phase continuity can be detected and, subsequently, the number of voids is reduced, while their size is increased. With regard to the MLO-compatibilized systems (Figure III.1.3d), phase separation is still detectable; nevertheless, the spherical voids, representative for the SEBS phase, are more deformed. This could be related to the plasticization effect that MLO provides to the blend, which allows higher plastic deformation. Hence, this morphology is in accordance with the previous mechanical properties. Ferri *et al.* [57] reported similar morphologies in PLA/TPS blends with different MLO content. Finally, Figure III.1.3e

shows the morphology of the mixture with SEBS-*g*-MA and MLO. This mixture gives a break between the MLO and the SEBS-*g*-MA separately, showing a rather rough surface with a good interaction between PLA and SEBS. These results are very much in line with the mechanical properties.

### III.1.3.3. Thermal Properties of PLA/SEBS blends.

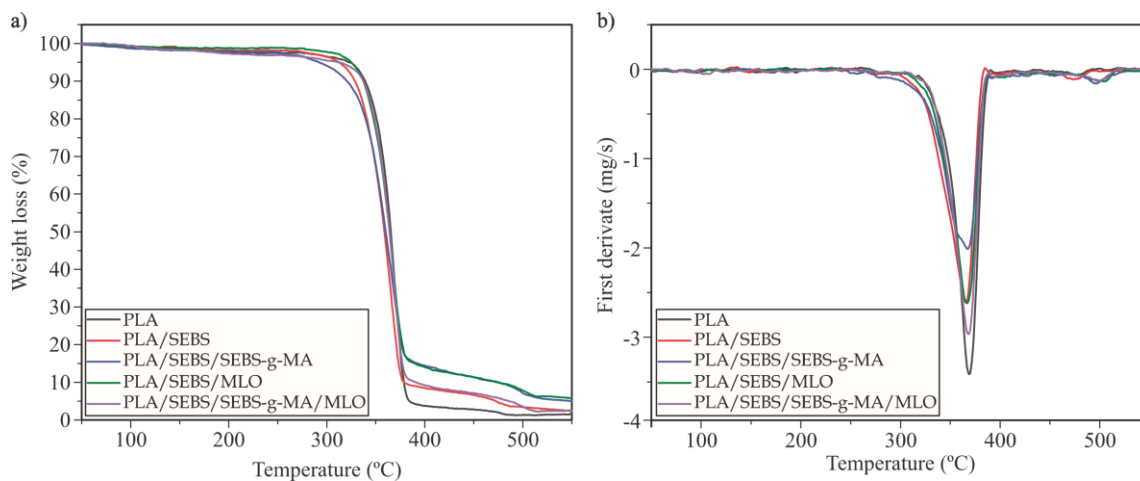
With regard to neat PLA, as the used grade is amorphous, which is typically used in films and sheets, it only shows its glass transition temperature ( $T_g$ ), located at 60 - 65 °C in a similar way to that described by Kaczmarek *et al.* [58]. Table III.1.3. gathers the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the PLA-rich phase obtained by DSC (inflection point). As can be seen, neat PLA is characterized by a  $T_g$  of 62.8 °C, and this is slightly reduced by blending it with SEBS without any compatibilizer. This is representative of very restricted compatibility/miscibility between these two polymers, as occurs with other systems such as that reported by Tjong *et al.* [56] in PP/SEBS composites with short glass fiber. The effect of SEBS-*g*-MA compatibilizer on  $T_g$  of PLA-rich phase is almost negligible. It is MLO which gives the lowest  $T_g$  compared to the other compatibilizing systems, with a value of 59.8 °C, which could be related to the increase in the free volume that the modified triglyceride structure provides to the blend, thus giving slightly increased chain mobility [52]. This reduction is still very low and indicates poor plasticization effects. Nevertheless, MLO can interact with both polymers in the blend. On one hand, some hydrophobic segments contained in MLO can interact with the ethylene-butylene soft segments, while the grafted maleic anhydride can react with the terminal hydroxyl groups of PLA as shown in Figure III.1.2. Therefore, although MLO can provide different effects to polymer blends and composites, i.e., chain extension, branching, plasticization, compatibilization, crosslinking, among others. In this case, it seems that plasticization is very restricted due to the excellent impact strength of the MLO-compatibilized PLA/SEBS blend, it is possible to say that the compatibilization effect is more pronounced than others.

**Table III.1.3.** Main thermal parameters of the PLA/SEBS blends.

Code	$T_g$ (°C)
PLA	62.8 ± 0.5
PLA/SEBS	61.9 ± 0.3
PLA/SEBS/SEBS- <i>g</i> -MA	61.8 ± 0.4
PLA/SEBS/MLO	59.8 ± 0.2
PLA/SEBS/SEBS- <i>g</i> -MA-MLO	60.9 ± 0.1

The thermal degradation of PLA/SEBS is also slightly changed by using different compatibilizing systems as can be seen in Figure III.1.4. with the corresponding TGA and first derivative (DTG) curves. The main quantitative parameters from the thermal degradation are

summarized in Table 3. PLA possesses good thermal stability. In particular, its characteristic temperature for a 5 wt.% mass loss ( $T_{5\%}$ ) is close to 322 °C, while the maximum degradation rate temperature ( $T_{deg}$ ) is 368.9 °C. As reported in other studies, PLA degrades in a single step process with a residual mass of 0.3 wt.% [59]. SEBS addition to PLA leads to a slight decrease in the thermal stability of PLA/SEBS blends. The characteristic  $T_{5\%}$  is reduced by almost 10 °C down to 312 °C, while the maximum degradation rate is also lower than neat PLA (365.3 °C). Similar effects of SEBS on thermal degradation have been reported in other systems consisting of PP and PS blends as shown by Parameswaranpillai *et al.* [34].



**Figure III.1.4.** Thermogravimetric analysis curves: a) weight loss and b) first derivative of PLA/SEBS blends with different compatibilizers.

**Table III.1.4.** Main thermal degradation parameters of the PLA/SEBS blends.

Code	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)	Residual Weight (%)
<b>PLA</b>	$322.8 \pm 1.5$	$368.9 \pm 2.2$	$0.3 \pm 0.1$
<b>PLA/SEBS</b>	$312.3 \pm 1.2$	$365.3 \pm 1.7$	$0.4 \pm 0.1$
<b>PLA/SEBS/SEBS-g-MA</b>	$291.8 \pm 1.1$	$367.1 \pm 1.5$	$0.6 \pm 0.2$
<b>PLA/SEBS/MLO</b>	$324.8 \pm 1.5$	$366.8 \pm 1.8$	$0.3 \pm 0.2$
<b>PLA/SEBS/SEBS-g-MA/MLO</b>	$312.4 \pm 1.1$	$368.1 \pm 0.9$	$0.2 \pm 0.1$

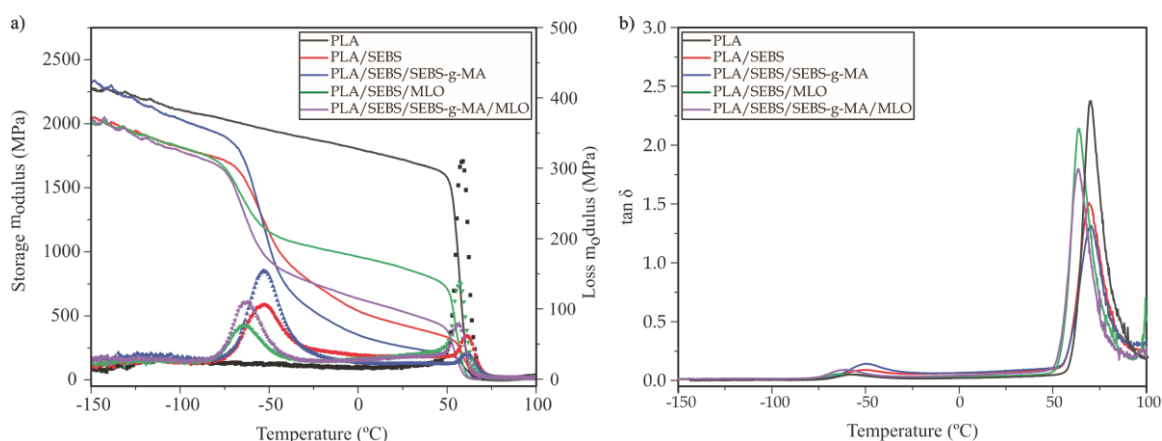
The most relevant change can be observed by using SEBS-g-MA as a compatibilizing system for the base PLA/SEBS blend. The onset degradation temperature, measured as the  $T_{5\%}$ , decreases to 291.8 °C, which is 30 °C lower than neat PLA. Chow *et al.* [60] reported similar behaviour and attributed this decrease in the thermal stability to thermo oxidative degradation of ethylene-butylene-styrene segments, triggered in short-length segment hydrocarbons. It is worth noting that SEBS-g-MA compatibilized PLA/SEBS blends show a small hump comprised in the 380 - 500 °C range. This is due to the use of air atmosphere during TGA characterization. As suggested by Chow *et al.* [60], the maleic anhydride (MA) groups grafted to SEBS can readily

react with oxygen at room temperature, thus leading to free radical formation. These free radicals could boost the degradation process and, subsequently, the thermal stability of the PLA/SEBS blends compatibilized with SEBS-g-MA is lower.

With regard to the MLO-compatibilized PLA/SEBS blends, it seems that MLO contributes to a slight thermal degradation stabilization or, at least, does not worsen the base values. In fact, the  $T_{5\%}$  is increased by 2 °C with regard to PLA and by 12 °C with regard to the uncompatibilized PLA/SEBS blend. MLO, as other modified vegetable oils, can exert different effects on polymer blends and composites. Some of them are compatibilization and/or crosslinking, which have a positive effect on the thermal stability.

### III.1.3.4. Dynamic mechanical behaviour of PLA/SEBS blends.

Figure III.1.5. gathers the dynamical-mechanical behaviour of neat PLA and uncompatibilized/compatibilized PLA/SEBS blends. Figure III.1.5a. shows the plot evolution of the storage modulus ( $E'$ ) and loss modulus ( $E''$ ) as a function of temperature. Neat PLA shows the typical behaviour of a rigid polymer, with a  $E'$  value of 2100 MPa at -100 °C, which is dramatically reduced down to 35 MPa at 100 °C (above its  $T_g$ ). At about 70 °C, it is possible to observe a dramatic drop in the storage modulus, which is attributed to the  $\alpha$ -relaxation process of PLA, or its glass transition temperature ( $T_g$ ). These characteristic values obtained for PLA agree with other DMTA properties of PLA reported in literature with a  $T_g$  in the 60 - 70 °C range and a storage modulus,  $E'$  of 1500 - 2200 MPa, depending on the PLA grade [61,62]. Furthermore, in relation to the  $\tan \delta$  values, Lascano *et al.* [63] showed very similar results to those obtained in this work.



**Figure III.1.5.** Plot evolution of: a) the storage modulus (Line) and loss modulus (Line + Symbol) and b) the dynamic damping factor.

The addition of SEBS provides a remarkable change in the stiffness, as previously described regarding mechanical properties. As can be seen in Figure III.1.5a., the DMTA curve for the uncompatibilized PLA/SEBS blends offers two main drops in the storage modulus. The first one is located at about - 50 °C and is directly related to the glass transition temperature,  $T_g$  of SEBS. This drop is responsible for the low storage modulus (low rigidity) values at room temperature for all PLA/SEBS blends, as observed previously on tensile properties. The second relevant drop in the storage modulus is located at about 60 - 70 °C and is related to the glass transition temperature of the PLA-rich phase. Guo *et al.* [64] also reported a significant decrease in poly(propylene) stiffness by adding SEBS, which is in accordance with the results obtained herein. On the other hand, there is not a remarkable shift in the characteristic  $T_g$  values of the PLA and SEBS-rich phases, thus giving evidence of the immiscibility of both polymers. As Figure III.1.5a. suggests, PLA and SEBS offer very restricted miscibility since the corresponding  $T_g$  values do not change in a noticeable way, as observed in Table III.1.5., with some mechanical properties obtained by DMTA. By taking the  $T_g$  at the maximum value of  $\tan \delta$  (peak maximum criterion), the  $T_g$  of the PLA-rich phase is 68.5 °C, while this PLA-rich phase shows a  $T_g$  of 69.3 °C in the uncompatibilized blend. Nevertheless, the use of maleinized SEBS (SEBS-g-MA) has been reported to provide a slight decrease in the  $T_g$  of PLA-rich phase. Nehra *et al.* [55] reported a decrease in the  $T_g$  of PLA from 82.4 to 74.1 °C (with the  $\tan \delta$  peak maximum criterium). Nevertheless, they used 20 wt.% SEBS-g-MA in the blends with PLA. In this work, the amount of SEBS-g-MA is noticeably lower and, subsequently, it does not provide a remarkable change in the  $T_g$  of the PLA-rich phase as can be seen in Table III.1.5. with values close to 70 °C. As observed in previous techniques, it is MLO which provides a slight decrease in the characteristic  $T_g$  value of PLA-rich phase down to values of 63.8 °C. This decrease was also observed by DSC characterization and can be ascribed to a slight plasticization effect of MLO, thus confirming that PLA provides a slight increase in chain mobility whit the subsequent decrease in  $T_g$  [65]. Another striking issue is that the storage modulus of all compositions is maintained at high values at - 100 °C (below both  $T_g$  corresponding to the PLA-rich and SEBS-rich phases).

**Table III.1.5.** Dynamic mechanical properties of PLA/SEBS.

Code	E' (MPa) at - 100 °C	E' (MPa) at 25 °C	E' (MPa) at 100 °C	$T_g$ (°C) *
PLA	2110 ± 28	1720 ± 14	35.3 ± 1.1	68.5 ± 0.8
PLA/SEBS	1815 ± 17	427 ± 8	4.9 ± 0.3	69.3 ± 0.9
PLA/SEBS/SEBS-g-MA	2030 ± 30	260 ± 7	3.1 ± 0.2	70.0 ± 0.8
PLA/SEBS/MLO	1780 ± 17	875 ± 10	5.9 ± 0.6	63.8 ± 0.8
PLA/SEBS/SEBS-g-MA/MLO	1780 ± 25	265 ± 12	8.1 ± 0.3	63.7 ± 1.1

\* The  $T_g$  was measured using the  $\tan \delta$  peak maximum criterion.

Nevertheless, at room temperature (above the  $T_g$  of the SEBS-rich phase and below the  $T_g$  of the PLA-rich phase), the differences are much higher due to the softening of the elastomer component in the blend and are in total agreement with the tensile modulus obtained by tensile tests as above-mentioned. Similar behaviour has been reported in immiscible PE/PLA blends with different reactive compatibilizers [66].

### III.1.3.5. Color measurement and wetting properties of PLA/SEBS blends.

Color, luminance and transparency are essential issues to be considered in packaging, as the consumer's impression of the product depends on them. Table III.1.6. shows the values of the color coordinates of PLA/SEBS blends, while Figure III.1.6 shows the visual appearance of the tensile test specimens. Neat PLA exhibits clear transparency due to its amorphous structure as confirmed by DSC [67]. Moreover, when using the different compatibilization systems, transparency is lost, probably due the lack of miscibility between both polymers [67].

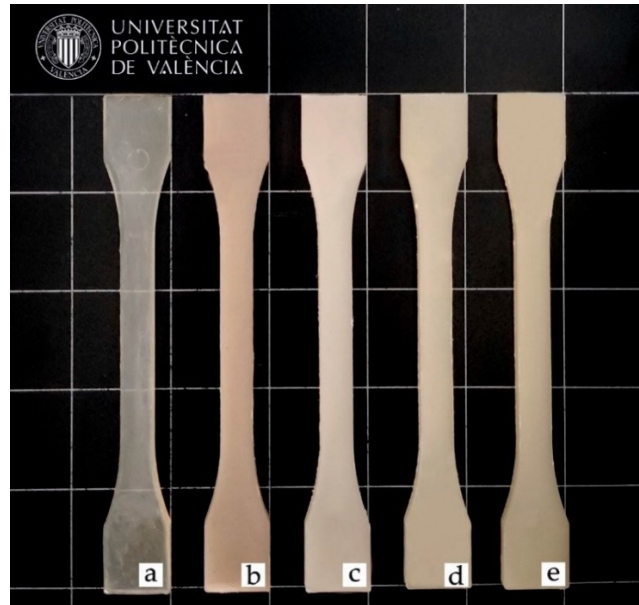
**Table III.1.6.** CIELab color scale measurements of the PLA/SEBS blends.

Code	L*	a*	b*	Yellowness Index (YI)
PLA	40.7 ± 0.3	- 0.45 ± 0.03	4.71 ± 0.13	21.3 ± 0.3
PLA/SEBS	53.2 ± 0.1	1.42 ± 0.01	6.76 ± 0.06	26.3 ± 0.1
PLA/SEBS/SEBS-g-MA	59.3 ± 0.1	- 0.82 ± 0.02	5.57 ± 0.10	19.3 ± 0.1
PLA/SEBS/MLO	58.4 ± 0.3	- 2.36 ± 0.02	8.69 ± 0.18	25.2 ± 0.3
PLA/SEBS/SEBS-g-MA-MLO	61.1 ± 0.1	- 1.74 ± 0.01	9.94 ± 0.02	28.1 ± 0.1

Luminance ( $L^*$ ) refers to the clarity or lightness. There seems to be little change in the studied samples, although the addition of compatibilizers in PLA/SEBS blends provides slight yellowing, especially in cases where MLO is used as a compatibilizing system. Regarding the  $a^*$  color coordinate, it indicates the color change between green (negative) and red (positive). All samples show negative values, except that corresponding to the uncompatibilized PLA/SEBS blend, which shows a slight yellow-to-brown color. All registered  $a^*$  values are close to 0, due to the white shade of the samples, although it can be seen as the addition of compatibilizers that brings those values near to the negative region, and therefore, towards green shades, especially in samples with MLO. Quiles-Carrillo *et al.* [68] observed a similar change in color in PA1010 based materials with MLO. Concerning the  $b^*$  coordinate, it is indicative of the yellow (positive) and blue (negative) region. All studied materials exhibit positive values, due to their yellowish-white color, and brown in the case of PLA/SEBS. All used compatibilizers increase the  $b^*$  coordinate, thus indicating some yellowing. This is particularly pronounced in MLO-compatible PLA/SEBS blends, with  $b^*$  values close to 10, which is consistent with the visual aspect. It is important to bear in mind the intrinsic yellow color of MLO. This deviation towards more yellow tones is directly reflected in the yellowness index shown in Table III.1.6. Yellowness is associated



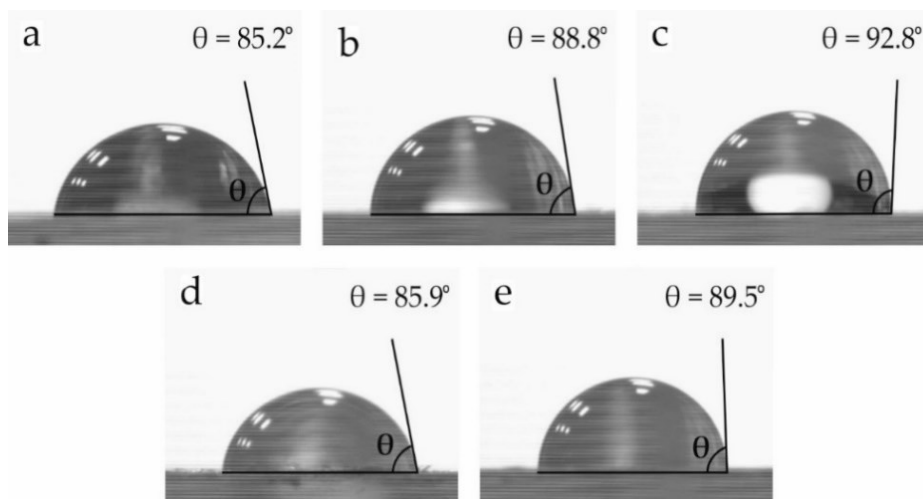
with an increase in chromophore groups, whose conjugation causes absorption at higher wavelengths. In particular, the blends containing MLO cause the greatest yellowing in the samples. This index has a great advantage from the point of view of the packaging of certain elements, allowing better protection against light [69].



**Figure III.1.6.** Visual appearance of the samples: a) neat PLA; b) uncompatibilized; c) with SEBS-g-MA; d) with MLO and e) with SEBS-g-MA and MLO.

On the one hand, the opacity and slight yellow color of PLA/SEBS blends could represent a disadvantage in certain packaging sectors, where transparency is required, but on the other hand, they could be an advantage when it comes to preventing UV radiation from harming sensitive products, as could be the case for food and pharmaceutical industries [70]. So, opaque PLA/SEBS blends can act as a barrier against food degradation provoked by UV radiation. Barreto *et al.* reported the effectiveness of SEBS as a protective agent against UV radiation when used as compatibilizer [71].

The water contact angle ( $\theta_w$ ) of neat PLA and PLA/SEBS blends with different compatibilizers was obtained to evaluate their wetting properties. A high  $\theta_w$  is representative of poor surface affinity to water. As can be seen in Figure III.1.7, all samples present contact angles far superior to  $65^\circ$ , which could be considered the hydrophobicity threshold [72]. Although PLA has some polar groups in its structure, it is a hydrophobic polymer with a  $\theta_w$  of  $85.2^\circ$ . The addition of SEBS and SEBS-g-MA slightly increases the hydrophobicity of PLA up to values of  $88.8^\circ$  and  $92.8^\circ$ , respectively. It is worth noting that SEBS is a highly hydrophobic terpolymer, as Fang *et al.* reported [73]. With regard to MLO, it does not provide a remarkable change in the wetting properties, while the combined effect of MLO and SEBS-g-MA leads to a slightly higher  $\theta_w$  of  $89.5^\circ$ .



**Figure III.1.7.** Water contact angle of the samples: a) neat PLA; b) uncompatibilized; c) with SEBS-g-MA; d) with MLO and e) with SEBS-g-MA and MLO.

### III.1.4. Conclusions.

This work reports the development of PLA formulations with improved toughness by blending with a thermoplastic elastomer, SEBS polymer. PLA/SEBS blends with 20 wt.% SEBS can be processed by extrusion and subsequent injection moulding. The rubber-like nature of SEBS provides improved toughness to PLA. Neat PLA is a brittle material with an impact strength (Charpy) of  $1.3 \text{ kJ/m}^2$ , while its blend with 20 wt.% SEBS shows a remarkable increase in toughness with an impact strength of  $4.8 \text{ kJ/m}^2$ . Despite this, PLA/SEBS blends are immiscible as observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and thermal analysis characterization. To improve the impact strength, two different maleinized compounds were used: one petroleum-derived compound SEBS-g-MA and one biobased maleinized triglyceride from linseed, namely, MLO. The best results in terms of impact strength were obtained with 5 phr MLO addition with an impact strength of  $6.1 \text{ kJ/m}^2$ . Moreover, MLO also contributes to increasing the low elongation at break of neat PLA from 7.4 % up to values of 50.2 %, thus showing the efficiency of this compatibilizer. In addition, MLO also provides slightly improved thermal stability, as thermogravimetric characterization has revealed. DMTA also corroborated poor miscibility between PLA and SEBS since the corresponding  $T_g$  of the PLA and SEBS-rich phases remains almost invariable. The morphology of the PLA/SEBS blends was highly dependent on the compatibilizer system. While PLA offers a typical brittle flat surface, PLA/SEBS blends offer the characteristic immiscible morphology with a brittle PLA matrix in which SEBS microspheres (droplet like) are finely dispersed. The use of MLO leads to a change in the spherical SEBS domains to deformed shapes, thus indicating increased ductility properties. Overall, the results obtained in this work offer a cost-effective solution to partially overcome the intrinsic brittleness of PLA, thus broadening its potential applications in the packaging industry.

### III.1.5. References.

1. Lascano, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Montanes, N. Toughened poly(lactic acid)-PLA formulations by binary blends with poly(butylene succinate-co-adipate)-PBSA and their shape memory behaviour. *Materials* 2019, 12, 622.
2. Kabir, E.; Kaur, R.; Lee, J.; Kim, K.-H.; Kwon, E.E. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *J. Clean. Prod.* 2020, 258, 120536.
3. Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. *Compos. Part B Eng.* 2018, 144, 153.
4. Tahir, N.; Bhatti, H.N.; Iqbal, M.; Noreen, S. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 94, 210.
5. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Lagaron, J.M.; Balart, R.; Torres-Giner, S. On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour. *Polymer International.* 2018, 67, 1341
6. Barlow, C.; Morgan, D. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* 2013, 78, 74.
7. Balart, J.F.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L. Manufacturing and properties of biobased thermoplastic composites from poly(lactic acid) and hazelnut shell wastes. *Polym. Compos.* 2018, 39, 848.
8. Sun, J.Y.; Shen, J.J.; Chen, S.K.; Cooper, M.A.; Fu, H.B.; Wu, D.M.; Yang, Z.G. Nanofiller Reinforced Biodegradable PLA/PHA Composites: Current Status and Future Trends. *Polymers* 2018, 10, 22.
9. Meereboer, K.W.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chem.* 2020, 22, 5519.
10. Ciofu, C.; Mazurchevici, S.-N.; Maldonado-Cortes, D.; Pena-Paras, L.; Correa, D.I.Q.; Nedelcu, D. Tribological behavior of PLA biodegradable materials used in the automotive industry. *Int. J. Mod. Manuf. Technol.* 2019, 11, 83.

11. Averous, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2004, C44, 231.
12. Garcia-Campo, M.J.; Quiles-Carrillo, L.; Masia, J.; Reig-Pérez, M.J.; Montanes, N.; Balart, R. Environmentally friendly compatibilizers from soybean oil for ternary blends of poly(lactic acid)-PLA, poly( $\epsilon$ -caprolactone)-PCL and poly(3-hydroxybutyrate)-PHB. *Materials* 2017, 10, 1339.
13. Abd Alsaheb, R.A.; Aladdin, A.; Othman, N.Z.; Abd Malek, R.; Leng, O.M.; Aziz, R.; El Enshasy, H.A. Recent applications of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries. *J. Chem. Pharm. Res.* 2015, 7, 51.
14. Leroy, A.; Ribeiro, S.; Grossiord, C.; Alves, A.; Vestberg, R.H.; Salles, V.; Brunon, C.; Gritsch, K.; Grosogeat, B.; Bayon, Y. FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2017, 28, 13.
15. Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misratt, M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4, 2899.
16. Bouzouita, A.; Samuel, C.; Notta-Cuvier, D.; Odent, J.; Lauro, F.; Dubois, P.; Raquez, J.M. Design of highly tough poly(l-lactide) based ternary blends for automotive applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 9.
17. Pappu, A.; Pickering, K.L.; Thakur, V.K. Manufacturing and characterization of sustainable hybrid composites using sisal and hemp fibres as reinforcement of poly(lactic acid) via injection moulding. *Ind. Crop. Prod.* 2019, 137, 260.
18. Spinelli, G.; Lamberti, P.; Tucci, V.; Ivanova, R.; Tabakova, S.; Ivanov, E.; Kotsilkova, R.; Cimmino, S.; Di Maio, R.; Silvestre, C. Rheological and electrical behaviour of nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing applications. *Compos. Part B Eng.* 2019, 167, 467.
19. Cisneros-López, E.; Pal, A.; Rodriguez, A.; Wu, F.; Misra, M.; Mielewski, D.; Kiziltas, A.; Mohanty, A. Recycled poly(lactic acid)-based 3D printed sustainable biocomposites: A comparative study with injection molding. *Mater. Today Sustain.* 2020, 7, 100027.
20. Burgos, N.; Armentano, I.; Fortunati, E.; Dominici, F.; Luzi, F.; Fiori, S.; Cristofaro, F.; Visai, L.; Jimenez, A.; Kenny, J.M. Functional properties of plasticized biobased poly(lactic acid)/poly(hydroxybutyrate) (PLA/PHB) films for active food packaging. *Food Bioprocess Technol.* 2017, 10, 770.

21. da Silva, T.F.; Menezes, F.; Montagna, L.S.; Lemes, A.P.; Passador, F.R. Preparation and characterization of antistatic packaging for electronic components based on poly(lactic acid)/carbon black composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136.
22. Wang, M.; Wu, Y.; Li, Y.D.; Zeng, J.B. Progress in toughening poly(lactic acid) with renewable polymers. *Polym. Rev.* 2017, 57, 557.
23. Tsouknidas, A.; Pantazopoulos, M.; Katsoulis, I.; Fasnakis, D.; Maropoulos, S.; Michailidis, N. Impact absorption capacity of 3D-printed components fabricated by fused deposition modelling. *Mater. Des.* 2016, 102, 41.
24. Darie-Nita, R.N.; Vasile, C.; Irimia, A.; Lipsa, R.; Rapa, M. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133.
25. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jimenez, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 651.
26. Rapa, M.; Nita, R.N.D.; Vasile, C. Influence of plasticizers over some physico-chemical properties of PLA. *Mater. Plast.* 2017, 54, 73.
27. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Quintard, G.; Massardier-Nageotte, V. Biobased additive plasticizing polylactic acid (PLA). *Polimeroscienc. E Tecnol.* 2015, 25, 581.
28. Yang, X.; Xu, H.; Odelius, K.; Hakkarainen, M. Poly(lactide)-*g*-poly(butylene succinate-*co*-adipate) with high crystallization capacity and migration resistance. *Materials* 2016, 9, 313.
29. Garcia, D.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J. Compatibility of recycled PVC/ABS blends. effect of previous degradation. *Polym. Eng. Sci.* 2007, 47, 789.
30. Juarez, D.; Ferrand, S.; Fenollar, O.; Fombuena, V.; Balart, R. Improvement of thermal inertia of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) polymers by addition of microencapsulated phase change materials (PCMs). *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 153.
31. Garcia-Garcia, D.; Crespo-Amoros, J.E.; Parres, F.; Samper, M.D. Influence of ultraviolet radiation exposure time on styreneethylene-butadiene-styrene (SEBS) Copolymer. *Polymers* 2020, 12, 862.
32. Zhang, Z.X.; Dai, X.R.; Zou, L.; Wen, S.B.; Sinha, T.K.; Li, H. A developed, eco-friendly, and flexible thermoplastic elastomeric foam from SEBS for footwear application. *Express Polym. Lett.* 2019, 13, 948.

33. Parameswaranpillai, J.; Joseph, G.; Shinu, K.; Jose, S.; Salim, N.V.; Hameed, N. Development of hybrid composites for automotive applications: Effect of addition of SEBS on the morphology, mechanical, viscoelastic, crystallization and thermal degradation properties of PP/PS-x GnP composites. *RSC Adv.* 2015, 5, 25634.
34. Parameswaranpillai, J.; Jose, S.; Siengchin, S.; Hameed, N. Phase morphology, mechanical, dynamic mechanical, crystallization, and thermal degradation properties of PP and PP/PS blends modified with SEBS elastomer. *Int. J. Plast. Technol.* 2017, 21, 79.
35. Parameswaranpillai, J.; Joseph, G.; Shinu, K.P.; Sreejesh, P.R.; Jose, S.; Salim, N.V.; Hameed, N. The role of SEBS in tailoring the interface between the polymer matrix and exfoliated graphene nanoplatelets in hybrid composites. *Mater. Chem. Phys.* 2015, 163, 182.
36. De Carvalho, A.P.A.; Sirqueira, A.D. Effect of compatibilization *in situ* on PA/SEBS blends. *Polimeros-Cienc. E Tecnol.* 2016, 26, 123.
37. Finotti, P.F.; Costa, L.C.; Capote, T.S.; Scarel-Caminaga, R.M.; Chinelatto, M.A. Immiscible poly(lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2017, 68, 155.
38. Garcia-Garcia, D.; Ferri, J.; Boronat, T.; López-Martínez, J.; Balart, R. Processing and characterization of binary poly(hydroxybutyrate) (PHB) and poly(caprolactone) (PCL) blends with improved impact properties. *Polym. Bull.* 2016, 73, 3333.
39. Mhlabeni, T.; Pillai, S.K.; Ray, S.S. Effect of organically modified layered double hydroxides on the properties of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)-*co*-adipate immiscible blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137.
40. Wang, W.Q.; Ying, J.; Wang, J.K. The reactive compatibilization effect of copolymer macroactivator for immiscible anionic polyamide 6/polystyrene blends via *in situ* polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135.
41. Aguilar-Bolados, H.; Quijada, R.; Yazdani-Pedram, M.; Maldonado-Magnere, S.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.A. SEBS grafted itaconic acid as compatibilizer for elastomer nanocomposites based on BaTiO<sub>3</sub> particles. *Polymers* 2020, 12, 643.
42. Zhan, Z.M.; He, H.Z.; Zhu, Z.W.; Xue, B.; Wang, G.Z.; Chen, M.; Xiong, C.T. Blends of rABS and SEBS: Influence of in-situ compatibilization on the mechanical properties. *Materials* 2019, 12, 2352.
43. Mengual, A.; Juarez, D.; Balart, R.; Ferrandiz, S. PE-*g*-MA, PP-*g*-MA and SEBS-*g*-MA compatibilizers used in material blends. *Procedia Manuf.* 2017, 13, 321.

44. Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R. Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly(3hydroxybutyrate-co- 4 -hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer. *Eur. Polym. J.* 2016, 84, 697.
45. Raquez, J.M.; Degee, P.; Nabar, Y.; Narayan, R.; Dubois, P. Biodegradable materials by reactive extrusion: From catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization. *Comptes Rendus Chim.* 2006, 9, 1370.
46. Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil. *Mater. Des.* 2018, 140, 54.
47. Fombuena, V.; Sánchez-Nácher, L.; Samper, M.; Juarez, D.; Balart, R. Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2013, 90, 449.
48. Balart, J.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Compos. Part B Eng.* 2016, 86, 168.
49. Garcia-Garcia, D.; Ferri, J.M.; Montanes, N.; Lopez-Martinez, J.; Balart, R. Plasticization effects of epoxidized vegetable oils on mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polym. Int.* 2016, 65, 1157.
50. Sarwono, A.; Man, Z.; Bustam, M.A. Blending of epoxidised palm oil with epoxy resin: The effect on morphology, thermal and mechanical properties. *J. Polym. Environ.* 2012, 20, 540.
51. Liminana, P.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R.; Montanes, N. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO). *Materials* 2018, 11, 2179.
52. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crop. Prod.* 2018, 111, 878.
53. Farah, S.; Anderson, D.G.; Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications a comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 367.
54. Lima, J.C.C.; Araujo, E.A.G.; Agrawal, P.; Melo, T.J.A. PLA/SEBS bioblends: Influence of SEBS content and of thermal treatment on the impact strength and morphology. *Macromol. Symp.* 2019, 383.

55. Nehra, R.; Maiti, S.N.; Jacob, J. Analytical interpretations of static and dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomer toughened PLA blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135.
56. Tjong, S.C.; Xu, S.A.; Li, R.K.Y.; Mai, Y.W. Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites. *Compos. Sci. Technol.* 2002, 62, 831.
57. Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Sanchez-Nacher, L.; Fenollar, O.; Balart, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydr. Polym.* 2016, 147, 60.
58. Kaczmarek, H.; Nowicki, M.; Vukovic'-Kwiatkowska, I.; Nowakowska, S. Crosslinked blends of poly(lactic acid) and polyacrylates: AFM, DSC and XRD studies. *J. Polym. Res.* 2013, 20, 91.
59. Luyt, A.S.; Kelnar, I. Effect of blend ratio and nanofiller localization on the thermal degradation of graphite nanoplatelets-modified PLA/PCL. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019, 136, 2373.
60. Chow, W.S.; Tham, W.L.; Poh, B.T.; Ishak, Z.A.M. Mechanical and thermal oxidation behavior of poly(lactic acid)/halloysite nanotube nanocomposites containing N,N'-ethylenebis(stearamide) and SEBS-g-MA. *J. Polym. Environ.* 2018, 26, 2973.
61. Yu, X.; Wang, X.; Zhang, Z.; Peng, S.; Chen, H.; Zhao, X. High-performance fully biobased poly(lactic acid)/polyamide11 (PLA/PA11) blends by reactive blending with multi-functionalized epoxy. *Polym. Test.* 2019, 78, 105980.
62. Silverajah, V.; Ibrahim, N.A.; Yunus, W.M.Z.W.; Hassan, H.A.; Woei, C.B. A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend. *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 5878.
63. Lascano, D.; Moraga, G.; Ivorra-Martinez, J.; Rojas-Lema, S.; Torres-Giner, S.; Balart, R.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L. Development of injection-molded polylactide pieces with high toughness by the addition of lactic acid oligomer and characterization of their shape memory behavior. *Polymers* 2019, 11, 2099.
64. Guo, Q.; Li, X.; Li, W.; Yao, Z. The balanced insulating performance and mechanical property of PP by introducing PP-g-PS graft copolymer and SEBS elastomer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 6696.



65. Qiu, Z.; Yang, W. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate)/poly(vinyl phenol) blend. *Polymer* 2006, 47, 6429.
66. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of biobased high-density polyethylene/polylactide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136, 47396.
67. Harris, A.M.; Lee, E.C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 2246.
68. Quiles-Carrillo, L.; Fenollar, O.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Rallini, M.; Dominici, F.; Torre, L. A comparative study on the reactive compatibilization of melt-processed polyamide 1010/polylactide blends by multi-functionalized additives derived from linseed oil and petroleum. *eXPRESS Polym. Lett.* 2020, 14, 586.
69. Gonçalves, L.M.G.; Rigolin, T.R.; Frenhe, B.M.; Bettini, S.H.P. On the recycling of a biodegradable polymer: Multiple extrusion of poly(lactic acid). *Mater. Res.* 2020, 23, 50.
70. Ge, F.; Ding, Y.; Yang, L.; Huang, Y.; Jiang, L.; Dan, Y. Effect of the content and distribution of ultraviolet absorbing groups on the UV protection and degradation of polylactide films. *RSC Adv.* 2015, 5, 70473.
71. Luna, C.B.B.; Gomes, F.B.C.; Ferreira, E.D.S.B.; Araújo, E.M.; Ferreira, R.D.S.B.; Wellen, R.M.R. Photo-degradation of PS/SBRr blends compatibilized with SEBS. *Mater. Res. Express* 2019, 6, 95327.
72. Vogler, E.A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998, 74, 69.
73. Fang, Q.; Ye, F.; Yang, X. Influence of hydrolysis of polyvinyl alcohol on its lubrication for styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer. *Tribol. Int.* 2019, 134, 408.



## **III.2. Mezclas de PLA con policarbonato (PC).**



## **Adaptado del artículo: Improved toughness of polylactide by binary blends with polycarbonate with glycidyl and maleic anhydride-based compatibilizers.**

Ramon Tejada-Oliveros<sup>1</sup>, Jaume Gomez-Caturla<sup>1\*</sup>, Lourdes Sanchez-Nacher<sup>1</sup>, Nestor Montanes<sup>1</sup>, and Luis Quiles-Carrillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain.



**Macromolecular Materials and Engineering.**

**2021, 306(12): 2100480.**



## RESEARCH ARTICLE

# Improved Toughness of Polylactide by Binary Blends with Polycarbonate with Glycidyl and Maleic Anhydride-Based Compatibilizers

Ramon Tejada-Oliveros, Jaume Gomez-Caturla,\* Lourdes Sanchez-Nacher, Nestor Montanes, and Luis Quiles-Carrillo

This work reports on the development of polylactide (PLA) and polycarbonate (PC) blends with different compatibilizers with enhanced toughness. Since both polymers are immiscible, two types of compatibilizers are tested: petrochemical-based copolymers Xibond 160 and Xibond 920 with maleic anhydride and epoxy groups, respectively, and natural-based compatibilizers with the same functionalities, namely maleinized linseed oil (MLO) and, epoxidized linseed oil (ELO). Mechanical, thermal, and morphological characterization shows better properties for the PLA/PC (80/20 wt%) blends with chemically modified natural oils (ELO and MLO). The addition of 5 phr (parts per hundred resin) of MLO gives the maximum values for impact strength and elongation at break. Moreover, the glass transition temperature ( $T_g$ ) slightly decreases with the addition of natural compatibilizers, thus showing some plasticization effect. Petroleum-derived compatibilizers give interesting results regarding tensile strength and stiffness without plasticization. PLA/PC blends show higher thermal stability than neat PLA, regardless of the compatibilizer used, since PC is much more thermally stable than PLA. The obtained results indicate that both petroleum-based and natural-derived compatibilizers positively contribute to enhance the properties of the binary PLA/PC blends. Nevertheless, the results with MLO suggest this is an interesting biobased solution to provide increased toughness to PLA/PC blends.

## 1. Introduction

In the last years, the so-called biopolymers have been taken over more market share. These polymers possess similar physical, mechanical, chemical, and thermal properties to traditional polymers, thus becoming suitable solutions for a sustainable development. Furthermore, from an industrial point of view, the fact that they can be processed using the same equipment as for traditional polymers (extrusion, injection, sheet moulding, blow moulding, and so on), has increased their acceptance toward manufacturers. The main drawback of these biopolymers is still their price. Although technologies and manufacturing processes of these materials have been optimized over the last years, the price of biopolymers is much superior compared to that of traditional petroleum-based polymers.

Within all biopolymers, the biodegradable ones are attracting especial interest. They can be considered environmentally friendly materials with a positive effect on sustainable development.<sup>[1]</sup> At the end of their lifetime, they can undergo disintegration in controlled compost soil. The products from this disintegration process are water, CO<sub>2</sub>, and/or methane altogether with biomass, which contribute to close the life cycle. In addition, this factor makes it possible to obtain highly environmentally efficient products, which end their life cycle without generating waste. However, from a technological and industrial point of view, this composting could generate certain controversy. It must be noted that the composting conditions require some energy expense, processing costs, investment on installations, and so on, in order to obtain a “product” that lacks market value. Despite being an environmentally friendly process, it does not present economic advantages compared to recycling or other upgrading strategies. These strategies are very much focused on single-use plastics, but both sides have to be taken into account. Moreover, it must be noted that it is an expensive material, as it has been previously stated. This is the reason for which mechanical recycling continues to be the optimal option to treat polymeric materials at the end of their lifetime, regardless of those being biopolymers.

R. Tejada-Oliveros, J. Gomez-Caturla, L. Sanchez-Nacher, N. Montanes, L. Quiles-Carrillo  
 Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)  
 Universitat Politècnica de València (UPV)  
 Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, Alcoy 03801, Spain  
 E-mail: jaugoca@epsa.upv.es

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/mame.202100480>

© 2021 The Authors. Macromolecular Materials and Engineering published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/mame.202100480





## Abstract

This work reports on the development of polylactide (PLA) and polycarbonate (PC) blends with different compatibilizers with enhanced toughness. Since both polymers are immiscible, two types of compatibilizers are tested: petrochemical-based copolymers Xibond 160 and Xibond 920 with maleic anhydride and epoxy groups, respectively, and natural-based compatibilizers with the same functionalities, namely maleinized linseed oil (MLO) and, ELO. Mechanical, thermal, and morphological characterization shows better properties for the PLA/PC (80/20 wt.%) blends with chemically modified natural oils (ELO and MLO). The addition of 5 phr (parts per hundred resin) of MLO gives the maximum values for impact strength and elongation at break. Moreover,  $T_g$  slightly decreases with the addition of natural compatibilizers, thus showing some plasticization effect. Petroleum-derived compatibilizers give interesting results regarding tensile strength and stiffness without plasticization. PLA/PC blends show higher thermal stability than neat PLA, regardless of the compatibilizer used, since PC is much more thermally stable than PLA. The obtained results indicate that both petroleum-based and natural-derived compatibilizers positively contribute to enhance the properties of the binary PLA/PC blends. Nevertheless, the results with MLO suggest this is an interesting biobased solution to provide increased toughness to PLA/PC blends.

Keywords: biopolymers, mechanical properties, polylactide, toughness.



### III.2.1. Introduction.

In the last years, the so-called biopolymers have been taken over more market share. These polymers possess similar physical, mechanical, chemical, and thermal properties to traditional polymers, thus becoming suitable solutions for a sustainable development. Furthermore, from an industrial point of view, the fact that they can be processed using the same equipment as for traditional polymers (extrusion, injection, sheet moulding, blow moulding, and so on), has increased their acceptance toward manufacturers. The main drawback of these biopolymers is still their price. Although technologies and manufacturing processes of these materials have been optimized over the last years, the price of biopolymers is much superior compared to that of traditional petroleum-based polymers.

Within all biopolymers, the biodegradable ones are attracting especial interest. They can be considered environmentally friendly materials with a positive effect on sustainable development [1]. At the end of their lifetime, they can undergo disintegration in controlled compost soil. The products from this disintegration process are water, CO<sub>2</sub>, and/or methane altogether with biomass, which contribute to close the life cycle. In addition, this factor makes it possible to obtain highly environmentally efficient products, which end their life cycle without generating waste. However, from a technological and industrial point of view, this composting could generate certain controversy. It must be noted that the composting conditions require some energy expense, processing costs, investment on installations, and so on, in order to obtain a “product” that lacks market value. Despite being an environmentally friendly process, it does not present economic advantages compared to recycling or other upgrading strategies. These strategies are very much focused on single-use plastics, but both sides have to be taken into account. Moreover, it must be noted that it is an expensive material, as it has been previously stated. This is the reason for which mechanical recycling continues to be the optimal option to treat polymeric materials at the end of their lifetime, regardless of those being biopolymers.

Through mechanical recycling, biopolymers can be reprocessed with new shapes and designs suitable to new applications [2,3]. On the other hand, it should be considered that blending is a common practice in the field of polymers. The advantages regarding the properties of blends are widely known. In the case of biopolymers, it is very common to blend them with other cost-effective traditional polymers to produce blends, with the objective of reducing the cost of the material at the same time its properties can be improved. In this case, mechanical recycling after consumption gains special value, while compost would not make any sense from an industrial point of view. It is worthy to remark that disintegration in controlled compost soil offers important benefits to the environment but, from an industrial point of view, the cost of biodegradable polymers is still high, and it is preferable to upgrade them before disintegration.

It is widely known that one of the most used biopolymers nowadays is polylactic acid. According to European Bioplastics, in 2020 the production of PLA reached 18.7 % of the worldwide biopolymer production of 2.11 million tons. PLA is obtained through fermentative processes from sugar-rich biomass, cellulose, and starch. Some examples of these natural resources could be sugarcane, potato, wheat, and other renewable wastes or biomass [4 - 6]. PLA obtained from these sources has similar mechanical and thermal properties to those of a commodity polystyrene (PS). PLA is an aliphatic polyester with a semicrystalline structure and typical glass transition and melting temperatures of 60 °C and 175 °C, respectively. Its main weaknesses are its fragility and low toughness, as well as its high glass transition temperature, which reduces the processing temperature range [7]. One of the most important applications fields for PLA nowadays is 3D printing [8]. It is also used in catering disposable elements, food packaging, biomedical applications (stents, sutures, medical devices, among others) or even sensors [9-14].

Many investigations on PLA blends have focused on improving its toughness by combining it with other polymers. Nofar *et al.* developed a wide revision of the possibilities of obtaining PLA blends with a wide range of polymers: PE, PP, PS, ABS, PET, PBT, POM, among others [4,15,16] In most of the cases, polymers, either biodegradable or synthetic, show partial miscibility or full immiscibility with PLA. For this reason, most investigations have focused on the use of compatibilizers with the objective of improving the properties of PLA-based blends [17]. These works have reported modifications in the  $T_g$  of PLA, improvements in toughness, flexibility and impact strength, among other properties. Other studies have focused on the incorporation of traditional polymers rather than biopolymers into PLA, since traditional petroleum-derived polymers are cheaper. In this field, Imre *et al.* developed PLA blends with PS and polymethyl methacrylate (PMMA), obtaining blends with suitable properties for electronic and automotive industries [18]. The addition of polypropylene carbonate (PPC) into PLA provides improved elongation at break, although both polymers are immiscible [19] PLA blends with PE also offer improved toughness [3,20]. The effect of polyamide 6,10 (PA610) on the crystallinity of PLA was studied by Keridou *et al.* [21]. PLA blends with PP present better mechanical behavior besides improving thermal stability in comparison with neat PLA [22 - 24]. The addition of PS into PLA improves the processability of the blends and their mechanical properties [25,26].

PLA blends with polycarbonate (PC) have gained increasing interest. Usually, the addition of PC to PLA leads to an improvement of thermal stability, tensile strength, and elongation at break and, subsequently, PLA toughness. In particular, this blend can find applications in technologic fields such as electronics (mobile phones), automotive industry, computers, and so on. Being two immiscible polymers, some research works have focused on the use of compatibilizers to achieve the abovementioned properties [4,16,27 - 34]. Chelghoum *et al.*

followed a different approach to improve the compatibility of PLA and PC in their blends. They promoted transesterification reactions between PLA and PC by adding samarium acetylacetonate (Smacac) to catalyze interchange reactions between them. Their results showed a plasticizing effect that diminishes both glass transition temperatures of neat polymers in the blend, as well as a decrease in the melting peak temperature and the degree of crystallinity of PLA [35].

Dicumyl peroxide (DCP), a free radical initiator and cobalt (II) acetylacetonate were used by Hedayati *et al.* to favor the interaction between PLA/PC blends and nanoclay [28] Lee *et al.* analyzed the compatibilizing effect of different copolymers, namely poly(styrene-*g*-acrylonitrile)-maleic anhydride (SAN-*g*-MAH), ethylene-*co*-octene rubber-maleic anhydride (EORMAH), and ethylene-*co*-glycidyl methacrylate (EGMA), in PLA/PC blends with a clear improvement on toughness, particularly with SAN-*g*-MA copolymer [15]. With a similar approach, Qu *et al.* added ethylene-maleic anhydride-glycidyl methacrylate terpolymer (EMG) as compatibilizer and talcum powder as nucleant to improve the overall performance of PLA/PC blends [33,36]. The work of Phuong *et al.* optimized the addition of tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) and triacetin in a PLA/PC blend. The compatibilizing effect of these additives improved both mechanical and thermal properties. They reported improved interaction between PLA and PC that was responsible for the aforementioned improvement [32]. Wang *et al.* also used a copolymer, polybutylene succinate-*co*-lactate (PBSL) and epoxy (EP) as compatibilizers in PLA/PC blends, attaining an improvement in toughness and thermal resistance [16]. Geng *et al.* focused their work on the optimization of printability and processability PLA/PC blend for fused deposition modeling (FDM) applications by adding a warpage modifier terpolymer ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate [8].

The aim of this work is to improve the compatibilization of PLA and PC, developing PLA/PC blends with compatibilizing compounds that have not been tried before in this case, in order to improve the interaction between both polymers and, subsequently, their toughness. Furthermore, petrochemical and natural compatibilizers are tested and compared with each other in this study. Maleic anhydride and glycidyl functionalities, which are highly reactive with both polymers, are used in this work to improve the interactions in PLA/PC blends with a constant PC content of 20 wt.%. The potential of two petroleum-derived copolymers, namely Xibond 160 and Xibond 920, which possess the aforementioned functionalities, are compared with chemically modified linseed oil, with the same functional groups: maleinized linseed oil (MLO) and epoxidized linseed oil (ELO). The effects of this set of compatibilizers on mechanical properties (tensile, impact and, hardness) of PLA/PC blends are evaluated, as well as their effect on thermal behavior by DSC, TGA and DTMA. The effects of the reactive compatibilization of these maleinized and epoxidized compounds on the morphology of the PLA/PC blends are also studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM).

## III.2.2. Materials and methods.

### III.2.2.1. Materials.

Poly(lactic acid) Ingeo Biopolymer 2003D grade was supplied by NatureWorks LLC (Nebraska, USA). This is a PLA grade for extrusion, with a density of 1.24 g/cm<sup>3</sup> and a melt mass-flow rate of 6 g 10<sup>-1</sup> min (measured at a temperature of 210 °C with a load of 2.16 kg). PC, Calibre 303 - 22 SC830104 grade was supplied by Trinseo (Michigan, USA). This grade possesses a density of 1.20 g/cm<sup>3</sup> and a melt mass-flow rate of 22 g 10<sup>-1</sup> min (measured at a temperature of 300 °C with a load of 1.2 kg). Two petroleum-derived copolymers with maleic anhydride and glycidyl groups were kindly supplied by Polyscope Polymers BV (Geleen, Netherlands) with the tradename family Xibond. The maleic anhydride-based copolymer was Xibond 160, which is a styrene-maleic anhydride random copolymer with a molecular weight of 115,000 g/mol and an acid value of 250 mg KOH/g. With regard to the glycidyl-functionalized copolymer, Xibond 920 was used. This is a styrene-glycidyl methacrylate random copolymer with a molecular weight of 50,000 g/mol.

Two chemically-modified linseed oil derivatives were used as biobased compatibilizers with the same functionalities contained in the petroleum-derived copolymers. These vegetable oil derivatives consisted on MLO that was supplied by Vandeputte (Mouscron, Belgium). This modified vegetable oil is characterized by a viscosity of 10 dPa·s at 20 °C and an acid value comprised in the 105 - 130 mg KOH/g range. Regarding the glycidyl-functionalized vegetable oil, an ELO supplied by Traquisa S.L. (Barcelona, Spain) was used. This ELO has a density of 1.05 - 1.06 g/cm<sup>3</sup> at 20 °C. Its epoxide equivalent weight (EEW) is 178 g equiv<sup>-1</sup> and an acid value below 1 mg KOH/g. Figure III.2.1. shows the chemical structure of all four compatibilizers used in this study.

### III.2.2.2. Preparation of PLA/PC blends.

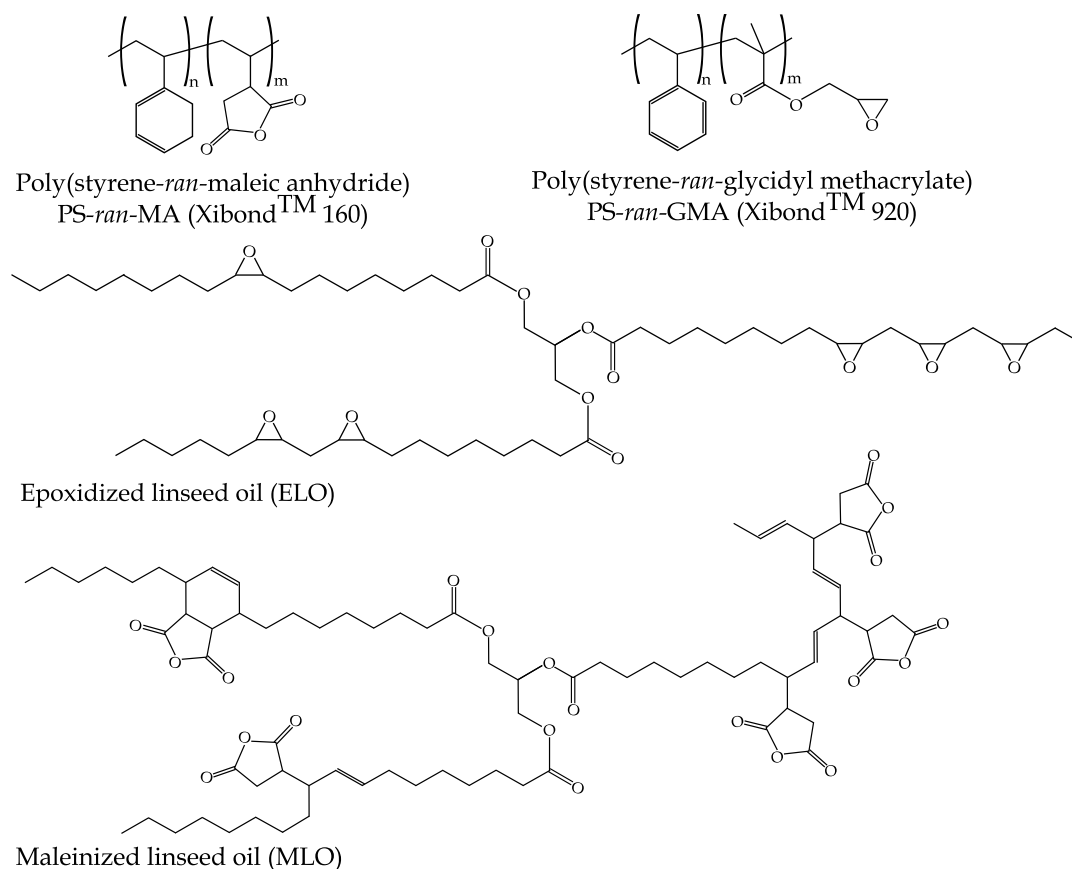
Table III.2.1. shows the composition of all developed blends. Prior to processing, all components were dried at 40 °C for 48 h in a dehumidifying dryer MDEO to remove residual moisture which could compromise processing and final properties. The corresponding components were weighed and premixed in a zipper bag. Then, the materials were fed into the main hopper of a co-rotating twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, España). This extruder has a screw diameter of 25 mm and a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion process was carried out at 20 rpm, setting the temperature profile, from the hopper to the die, as follows: 240 - 250 - 260 - 270 °C. The blends were then pelletized using an air-knife unit. In all cases, residence time was approximately 1 min. The pellets were then

shaped into standard samples by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile in the injection molding unit was (from the hopper to the injection nozzle): 240 - 250 - 260 - 270 °C. The cavity filling and cooling times were set to 1 and 10 s with a clamping force of 75 tons. Standard samples for mechanical and thermal characterization with a nominal thickness of 4 mm were obtained.

**Table III.2.1.** Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of PLA/PC blends.

Code	PLA (wt.%)	PC (wt.%)	Xibond 920 (phr)	Xibond 160 (phr)	ELO (phr)	MLO (phr)
PLA	100	0	0	0	0	0
PC	0	100	0	0	0	0
PLA/PC	80	20	0	0	0	0
PLA/PC/Xibond920	80	20	2.5	0	0	0
PLA/PC/Xibond160	80	20	0	2.5	0	0
PLA/PC/ELO	80	20	0	0	5	0
PLA/PC/MLO	80	20	0	0	0	5

\* phr stands for the weight parts of the additive per one hundred weight parts of the base PLA/PC blend.



**Figure III.2.1.** Chemical structure of different compatibilizers for polylactide (PLA)/polycarbonate PC blends with maleic anhydride and glycidyl functionalities.

### III.2.2.3. Characterization of PLA/PC blends.

- **Mechanical characterization:**

Mechanical properties of PLA/PC blends were obtained using a universal testing machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) according to ISO 527-1:2012. A 5 kN load cell was used and the cross-head speed was set to 10 mm/min. Shore hardness was measured in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), using the D-scale, on injection-molded samples with dimensions  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , according to ISO 868:2003. Toughness was assessed by the impact Charpy test on injection-molded rectangular samples notched with dimensions  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  in a 6 J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain), following the guidelines of ISO 179-1:2010. All tests were performed at room temperature, that is, 25 °C, and at least six samples of each material were tested, and the characteristic parameters from each test were obtained and averaged.

- **Morphology characterization:**

The morphology of the fracture surfaces from impact tests of the PLA/PC blends with different compatibilizers, was observed by FESEM in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK), working at an acceleration voltage of 2 kV. Before placing the samples in the vacuum chamber, they were subjected to a sputtering process with a gold-palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

- **Thermal characterization:**

The main thermal transitions of PLA/PC blends were obtained by DSC in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). To obtain reliable measurements, the sample size ranged from 5 to 7 mg. All samples were subjected to a three-step temperature program consisting on a first heating step from 20 °C to 180 °C, followed by cooling to 0 °C. After this, a second heating ramp from 0 °C to 350 °C was programmed. The heating and cooling rates were 10 °C/min for all three thermal steps. All DSC tests were run in triplicate using nitrogen atmosphere with a flow rate of 66 mL/min using standard sealed aluminium crucibles with a capacity of 40 µL. TGA was performed in a LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany). The sample weight for TGA analysis ranged from 5 to 7.5 mg. Samples were placed in standard alumina crucibles with a capacity of 70 µL and subjected to a heating ramp from 30 °C to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in air atmosphere. In addition to the mass loss curves, the first DTG curves were also collected, showing the weight loss rate as a function of the increasing temperature. All TGA tests were carried out in triplicate.



**• Dynamical mechanical thermal characterization:**

DMTA of PLA/PC blends was carried out in a DMA1 dynamic analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), working in single cantilever flexural conditions. Rectangular samples with dimensions  $20 \times 6 \times 2.7 \text{ mm}^3$  were subjected to a dynamic temperature sweep from  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  at a constant heating rate of  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . The selected frequency was  $1 \text{ Hz}$  and the maximum cantilever deflection for the dynamic test was set to  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . All DMTA tests were made in triplicate.

**• Color and contact angle measurements:**

A Konica 3600d ColorflexdIFF2 colorimeter, from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA) was used for the color measurement. Color coordinates CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$ , and  $b^*$ ) were measured according to the following criteria:  $L^*$  represents the lightness and ranges from 0 to 100;  $a^*$  stands for the green ( $a^* < 0$ ) to red ( $a^* > 0$ ) color coordinate, while  $b^*$ , represents the blue ( $b^* < 0$ ) to yellow ( $b^* > 0$ ) color coordinate. The yellowing index of each sample was calculated according to the ASTM E313. Color measurements were carried out on standard dog-bone samples. Measurements were repeated at least 10 times and the color coordinates were averaged.

Contact angle measurements were carried out with an EasyDrop Standard goniometer model FM140 from KRÜSS GmbH (Hamburg, Deutschland) which is equipped with a video capture kit and analysis software Drop Shape Analysis SW21; DSA1). Double distilled water was used as test liquid. Wettability properties were studied on the surface of rectangular samples with dimensions  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . At least, 10 measurements were obtained, and the corresponding water contact angles were averaged.

### III.2.3. Results.

#### III.2.3.1. Mechanical properties PLA/PC blends.

As it can be observed, the high values of tensile modulus and tensile strength, altogether with a low value of elongation at break, are typical for neat PLA, as it has been reported by other authors [28,37]. The uncompatibilized PLA/PC blend with 20 wt.% PC shows a decrease in these three mechanical properties. The tensile modulus slightly decreases down to 2794 MPa, tensile strength is 27 % lower, while elongation at break decreases considerably down to 5.6 %, which means a decrease of 38 % in relation to neat PLA. These results indicate that PLA/PC blend is a rigid and brittle material. Considering that neat PC offers high values of elongation at break (154 %), its addition to PLA was initially expected to improve its toughness. However, the mechanical properties of the PLA/PC blend were lower than those of neat PLA, which suggests immiscibility between these two polymers as reported in literature [33,34,38,39].

The use of compatibilizers into the PLA/PC blend can enhance its mechanical performance. The tensile modulus and tensile strength increased with addition of both Xibond 920 and Xibond 160 into the PLA/PC blend, especially in the case of the maleic anhydride-based copolymer, Xibond 160, which increased tensile modulus and tensile strength up to values of 3355 MPa and 41.5 MPa, respectively. This suggests that maleic anhydride could improve the interaction between PLA and PC compared to the glycidyl functionalized copolymer (Xibond 920). It is worthy to highlight the tensile strength that the Xibond 160 compatibilized sample presents, which is slightly lower than that of neat PLA and much higher than the uncompatibilized PLA/PC blend, thus implying that this copolymer compatibilizes the base PLA/PC blend. Furthermore, the addition of these copolymers also provides a slight increase in the elongation at break, which is also representative for some compatibilization effect reaching values of 6.9 % and 6.0 % for blends with Xibond 920 and Xibond 160, respectively, in comparison with the 5.6 % value for PLA/PC. This improvement in ductile behavior and mechanical tensile resistance was an indicative of the compatibilizing effect that maleic anhydride and glycidyl-based copolymers can provide to PLA/PC blend. Both functional groups in Xibond 160 and Xibond 920 can react with hydroxyl end groups present in the aliphatic polyester chains, as well with terminal groups in condensation PC polymer chains [40]. Therefore, the use of these two copolymers can enhance the properties of PLA-based blends.

**Table III.2.2.** Summary of the mechanical properties of the PLA/PC blends.

Code	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>PLA</b>	3107 ± 109	45.5 ± 1.2	9.0 ± 0.6	81.6 ± 0.5	3.0 ± 0.4
<b>PLA/PC</b>	2794 ± 101	33.2 ± 0.4	5.6 ± 0.3	80.4 ± 1.1	2.8 ± 0.2
<b>PLA/PC/Xibond920</b>	2826 ± 53	34.8 ± 2.6	6.9 ± 1.4	76.0 ± 0.7	3.0 ± 0.1
<b>PLA/PC/Xibond160</b>	3355 ± 153	41.5 ± 2.0	6.0 ± 0.5	81.8 ± 1.3	2.3 ± 0.1
<b>PLA/PC/ELO</b>	2974 ± 39	13.2 ± 1.1	8.6 ± 1.6	79.2 ± 0.8	4.3 ± 0.2
<b>PLA/PC/MLO</b>	2988 ± 25	42.1 ± 1.4	9.2 ± 0.1	79.0 ± 0.7	4.8 ± 1.0

Table III.2.2. also shows the effects of the two biobased compatibilizers from linseed oil. As it can be seen, it is again the maleic anhydride functionalized linseed oil (MLO), which gives the best-balanced properties, since the tensile modulus and tensile strength are increased up to 2988 and 42.1 MPa, respectively, which are quite higher than that of PLA/PC. In a parallel way, the elongation at break is improved up to 9.2 % which is noticeably higher than the base PLA/PC blend and, even higher than the elongation at break of neat PLA, which is 9 %. The effect of the glycidyl functionalized linseed oil is not so remarkable in terms of the tensile strength since it decreases down to 13.2 MPa which suggests that, together with compatibilization, ELO provides a clear plasticization effect on PLA as previously reported [41,42]. On the other hand, the tensile modulus increases in relation to the PLA/PC blend, from 2794 MPa to 2974 MPa, as well as elongation at break, which improves from 5.6 % for PLA/PC, to 8.6 % for PLA/PC/ELO, demonstrating certain plasticization. Some works reported the multifunctionality of MLO, which is responsible for the increase in ductility of PLA due to a combination of plasticization, chain extension, branching, and crosslinking phenomena [33,43-45]. In spite of the fact that ELO and MLO can improve the ductile properties, the petroleum-based compatibilizers give higher tensile strength values which is representative for better cohesion while both ELO and MLO, in addition to the compatibilization effect, also provide plasticization. The presence of ELO and MLO enhances the mobility of the polymeric chains of PLA with a slight plasticization effect [41,42].

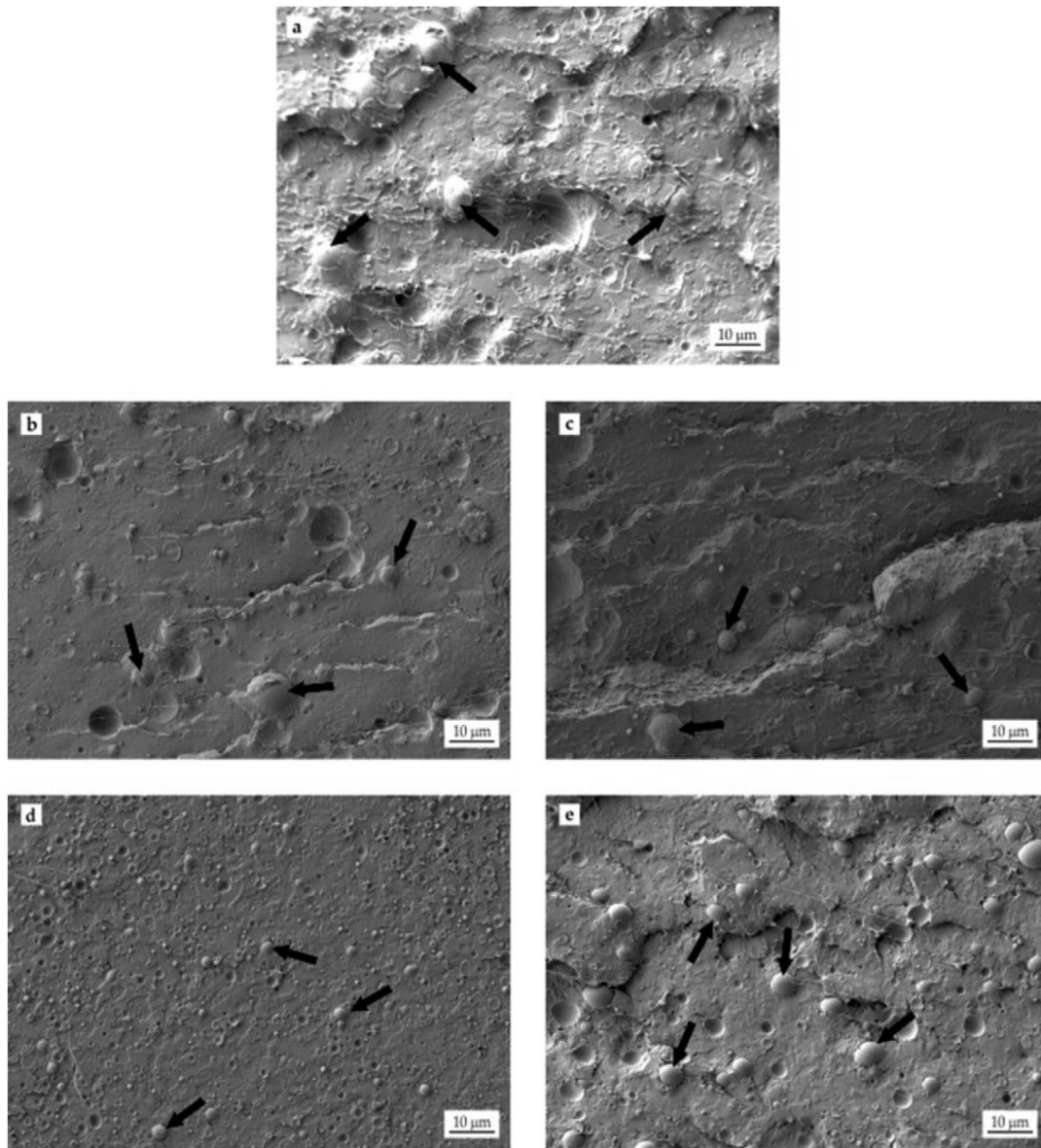
Table III.2.2. also gathers the impact strength results for each one of the samples. Similarly to the results of the tensile test, the blend of PLA with 20 wt.% of PC presents low impact strength, 2.8 kJ/m<sup>2</sup>, due to its brittle behavior. It must be kept in mind that neat PLA is a very brittle polymer with low impact strength (3.0 kJ/m<sup>2</sup>); nevertheless, neat PC is a high toughness engineering polymer with a high impact strength. As observed, the uncompatibilized blend shows even lower impact strength values than neat PLA which remarks the lack of miscibility between these two polymers [16,29,30,33]. Despite both Xibond compatibilizers give an important increase in the tensile strength, toughness is not improved so much, with a value of 3.0 kJ/m<sup>2</sup> for Xibond 920 and a very low value of 2.3 kJ/m<sup>2</sup> for Xibond 160. However, both linseed oil derivatives provide a clear increase in the impact strength up to values of 4.3 and 4.8

$\text{kJ/m}^2$  for ELO and MLO-compatible PLA/PC blends, respectively. These values are much higher than neat PLA, thus showing the potential of these two linseed oil derivatives as compatibilizers in PLA/PC blends with improved toughness.

On the other hand, Shore D values did not vary significantly. The PLA/PC blend presented a value of 80.4 in Shore D scale, which is slightly lower to that of neat PLA (81.6). With the addition of styrene-based copolymers with maleic anhydride and glycidyl groups, a slight increase in the Shore D hardness can be observed but it is not so significant, which is in accordance with the previously mentioned tensile properties. Regarding the use of modified linseed oil, hardness results are slightly lower with values of about 79. This could be related to the plasticization effect that these chemically modified linseed oil has on PLA.

#### **III.2.3.2. Morphology of PLA/PC blends**

Figure III.2.2. shows the morphology of the fractured surface of impact test samples of PLA/PC blends with different compatibilizers. The morphology of the uncompatibilized PLA/PC blend proves to be heterogeneous. Two phases can be differentiated: the continuous PLA matrix phase and the dispersed phase with spherical shapes, which corresponds to the PC-rich phase (marked with black arrow). This phase separation is representative for the immiscibility of PLA and PC [16,18,27,34,35]. The size of the dispersed spheres is considerable (with diameters above  $5 \mu\text{m}$ ) and they are uniformly dispersed in the PLA matrix phase. As reported by Yemisci *et al.*, the lack of interaction between both polymers leads to formation of the typical droplet-like binary structure with PC spherical particles embedded into the PLA matrix [18,34]. On the other hand, spherical voids are also observed during impact fracture due to the phase separation between PLA and PC. The spherical particles are pulled out from the matrix during fracture, leaving a spherical void. This lack of miscibility between both polymers is responsible for the previously commented poor mechanical properties. The lack of interaction between the PLA matrix and the embedded PC-rich phase does not allow appropriate stress transfer. Consequently, the blend offers poor cohesion and, subsequently, it is more brittle compared with neat PLA.



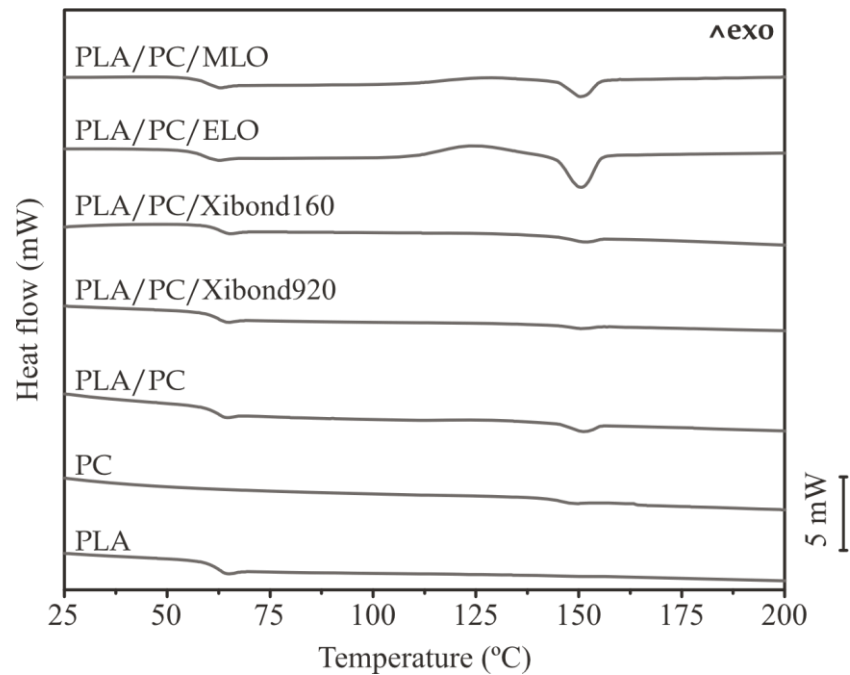
**Figure III.2.2.** FESEM images of the impact fracture surfaces at 1000x: a) PLA/PC; b) PLA/PC/Xibond920; c) PLA/PC/Xibond160; d) PLA/PC/ELO and e) PLA/PC/MLO.

The addition of Xibond copolymers with different functionalities has some interesting effects on the morphology of the compatibilized PLA/PC blend. Despite the phase separation is still detectable, it seems the morphology is less rough and somewhat increased continuity is detected with PC-rich phase being more embedded into the PLA matrix. This has a positive effect on stress transfer and, subsequently, mechanical properties related to cohesion are improved, as previously described with regard to tensile strength. Nevertheless, the PC-rich phase is not remarkably reduced, and the droplet size ranges from 3 to 6  $\mu\text{m}$ . Nevertheless, the PLA/PC blends compatibilized with the maleic anhydride-based copolymer seems to offer more continuity and cohesion between the PC droplets and the surrounding PLA matrix.

Regarding the addition of linseed oil derivatives (ELO and MLO), the blends still exhibit phase separation, but two different morphologies can be clearly observed. The MLO-compatible PLA/PC blend shows the same drop-like phase separation with an average PC-rich domain size of 5  $\mu\text{m}$ , but compatibilization with MLO leads to a reduction of the gap between the PC-rich phase and the surrounding PLA-rich matrix. The ELO compatible PLA/PC blend shows a noticeable change in morphology since the droplet size of the PC dispersed phase is remarkably reduced to an average diameter of 3  $\mu\text{m}$ . This suggests better interaction between PLA and PC [15,18,24,34]. This structure is responsible for the improved impact strength since the interaction between PLA and PC is improved [29,33]. In addition to the compatibilization effect, both ELO and MLO provide some plasticization effect due to their structure. This plasticization phenomena occurs thanks to the fact that the plasticizer molecules (ELO and MLO) locate between different base polymer chains, acting as lubricants and increasing the free volume between the chains, providing them with more mobility. Thus, increasing ductility in the polymer. Additionally, ELO and MLO can react with hydroxyl groups placed at the end groups of PLA polymer chains, inducing a chain extension effect [33,43-45].

#### **III.2.3.3. Thermal properties of PLA/PC blends.**

Figure III.2.3. shows the DSC thermograms of neat PLA, neat PC, uncompatibilized, and compatibilized PLA/PC blends. The only thermal transition present in the DSC thermogram of neat PLA is a slight step in the base line at 62.5  $^{\circ}\text{C}$ , which is ascribed to the glass transition phenomenon in the polymer, corresponding this step to  $T_g$ . This PLA grade is amorphous and, subsequently, no cold crystallization and melting peaks are observed. With regard to neat PC, since it is also an amorphous polymer, it only presents its  $T_g$ , located at about 150  $^{\circ}\text{C}$ . With regard to the  $T_g$  values of the PLA-rich phase in PLA/PC blends, very slight changes can be observed by using different compatibilizers. The  $T_g$  for the uncompatibilized PLA/PC blend is located at 62.2  $^{\circ}\text{C}$  which is representative for immiscibility [27,28,34,35]. Compatibilization with styrene-functionalized polymers do not produce a remarkable change in the  $T_g$  of the PLA-rich phase which remains at values of 62.2  $^{\circ}\text{C}$  and 62.5  $^{\circ}\text{C}$  for PLA/PC blends with Xibond 920 and Xibond 160, respectively. With regard to the linseed oil derivatives, the  $T_g$  of the PLA-rich phase is slightly reduced to 59.3  $^{\circ}\text{C}$  and 60.1  $^{\circ}\text{C}$  for the ELO and MLO-compatible PLA/PC blends, which is in accordance with the slight plasticization both modified vegetable oils provide as described by Ferri *et al.* [45]. An interesting phenomenon can be observed in uncompatibilized PLA/PC blend. A slight endothermic peak can be seen at about 150  $^{\circ}\text{C}$  which is attributed to induced PLA crystallization by presence of PC [27,34].

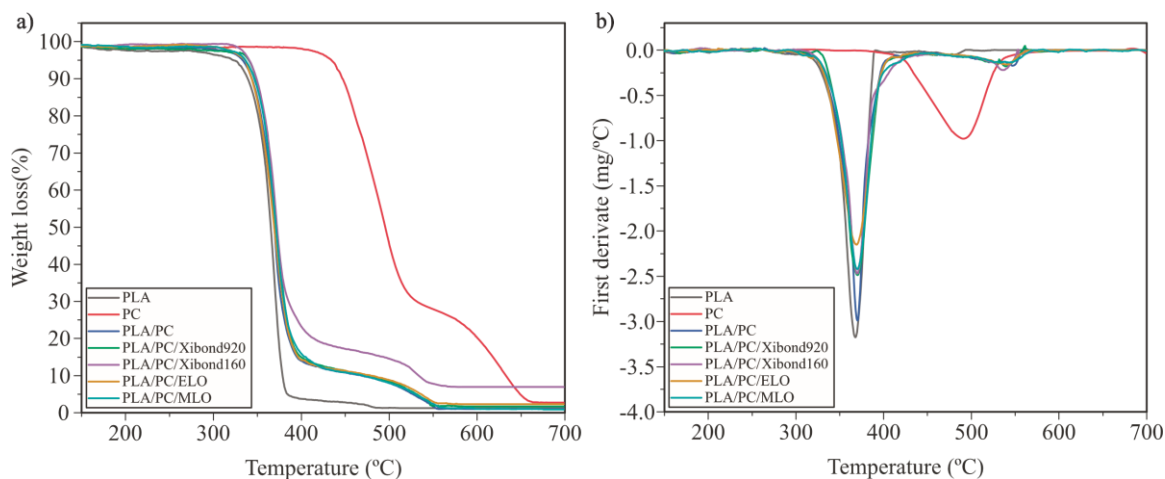


**Figure III.2.3.** DSC thermograms of polylactide PLA/PC blends with different compatibilizers.

This phenomenon is much more pronounced by using both MLO and ELO compatibilizers. This phenomenon is even more accentuated in PLA/PC blend with ELO. In fact, a wide cold crystallization peak can be detected with a peak temperature of 125 °C and, a clear melting peak is observed with a maximum melt rate peak located at 150 °C, which overlaps with the  $T_g$  of the PC-rich phase. Therefore, by conventional DSC it is not possible to separate both thermal transitions and quantitatively characterize the main parameters such as melting enthalpy, [16,35] but it can be detected an induced crystallization of PLA by both linseed oil-based compatibilizers, probably due to an increase in the chain mobility. There is a synergetic effect in the increase in crystallinity between PC and the modified natural oils into neat PLA.

The TGA of the different materials allows to evaluate their thermal stability in a comparative way (Figure III.2.4a.), while Figure III.2.4b. shows the first derivative of the thermogravimetric curves. Additionally, Table III.2.3. gathers the main degradation parameters extracted from this test. The TGA curve corresponding to neat PLA shows a thermal degradation process in a single step. This degradation at high temperature is due to complex random scission of temperature. During the first stage in the thermo-oxidative degradation, complex chemical reactions take place: free radical scission from the PC polymeric chain from the isopropylidene bond, branching reactions and cross-linking of molecular segments between oxygen bonds. Jang *et al.* reported that the first weight mass step in the TGA curve of PC is due to the oxidative scission of the carbon-carbon bond, hydrolysis reaction, and alcoholysis of the carbonate group. This first stage would happen between 450 °C and 560 °C in air atmosphere as suggested by Jang

*et al.* [46]. The oxygen in air atmosphere can promote branching reactions through free radicals after peroxide formation, and a highly reticulated structure with diaryl ester and insaturated CC bonds above 440 °C [32]. The work of Song *et al.* reports that during PC degradation in an oxidant atmosphere, free radicals react, forming peroxides that can cross-link unsaturated diaryl and ether groups. The polyaromatic carbonous waste undergoes cross-linking reactions at high temperatures and degrades in a second stage, ranging from 550 to 800 °C [32,46,47].



**Figure III.2.4.** a) Thermogravimetric analysis curves and b) first derivative of PLA/PC blends with different compatibilizers.

**Table III.2.3.** Main thermal degradation parameters of the PLA/PC blends.

Code	T <sub>5</sub> % (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residual weight (%)
PLA	323.3 ± 1.6	368.3 ± 2.1	0.3 ± 0.1
PC	434.3 ± 1.3	491.3 ± 1.8	1.9 ± 0.2
PLA/PC	332.3 ± 1.2	370.1 ± 1.6	0.9 ± 0.3
PLA/PC/Xibond920	339.3 ± 1.4	371.3 ± 1.2	0.8 ± 0.2
PLA/PC/Xibond160	340.9 ± 1.1	370.8 ± 0.9	0.9 ± 0.1
PLA/PC/ELO	335.3 ± 1.6	369.2 ± 1.4	0.8 ± 0.3
PLA/PC/MLO	335.8 ± 1.5	369.8 ± 1.2	0.8 ± 0.4

All PLA/PC blends show both steps: the first one corresponding to PLA and the second one to PC. The second degradation step is less pronounced since the main component of the developed blends is PLA [35]. It must be highlighted the improved thermal stability of the blends compared with neat PLA due to the presence of PC (Table III.2.4.) [28,32]. The onset degradation temperature of the uncompatibilized PLA/PC blend is 332.3 °C, this is 10 °C higher than neat PLA. Both Xibond compatibilizers lead to a noticeable improvement on thermal stability since the onset degradation temperature is moved to values close to 340 °C for both styrene-based copolymer compatibilizers. In relation to the ELO and MLO-compatible PLA/PC blends, a slight increase in the onset degradation temperature can also be observed with values around

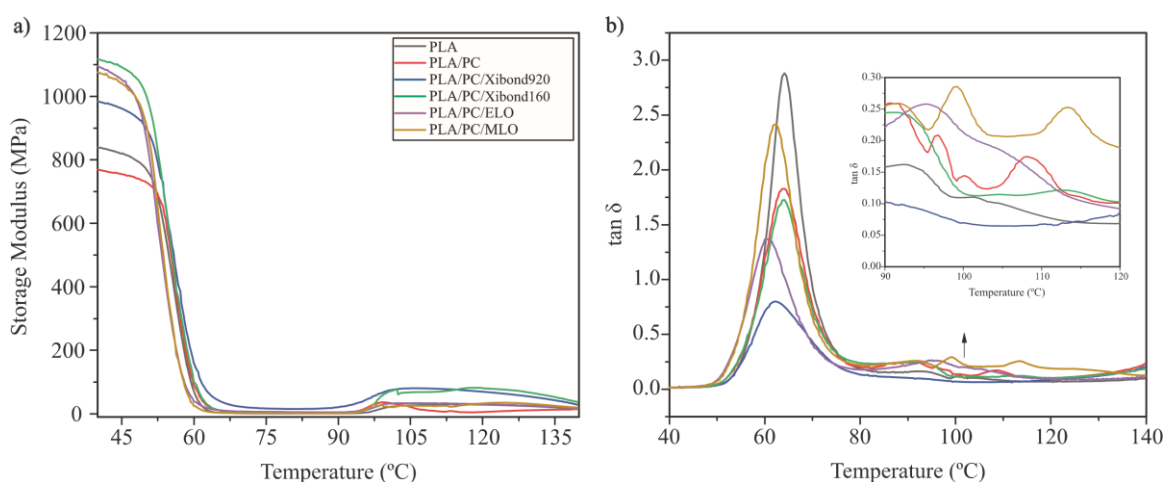


335 °C. Regarding the maximum degradation rate temperature, all the PLA/PC blends show slightly superior values to that of neat PLA.

#### III.2.3.4. Dynamic mechanical behavior of PLA/PC blends.

The evolution of the storage modulus,  $E'$ , and the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ), with the temperature were obtained by DMTA characterization (Figure III.2.5.). As it can be observed, the  $E'$  values at 40 °C are high for all the analyzed blends, as well as for neat PLA. In the 50 °C - 70 °C range, an important decrease in  $E'$  was observed, which is ascribed to the PLA glass transition temperature. This change in the behavior of the material is due to the fact that below their  $T_g$ , blends and neat PLA present an elastic-vitreous behavior. Below the characteristic  $T_g$  of PLA, the uncompatibilized PLA/PC blend offers an  $E'$  value lower than neat PLA, while all other compatibilized PLA/PC blends are stiffer, with higher  $E'$  values. These values can be seen in Table III.2.4. which gathers  $E'$  values at different temperatures for all the studied blends. At 45 °C,  $E'$  reaches a value of 749 MPa in the uncompatibilized PLA/PC blend while  $E'$  is higher in PLA/PC blends with both Xibond-based compatibilizers, with values of 960 and 1089 MPa for Xibond 920 and Xibond 160, respectively. In the case of the blends with natural compatibilizers, ELO and MLO,  $E'$  reaches values of 1050 and 1039 MPa, respectively. These results indicate an improvement in the stiffness of the base PLA/PC blend by using different compatibilizers, as previously observed by mechanical characterization. In the temperature range comprised between 50 - 70 °C, the  $\alpha$ -relaxation of PLA occurs, which is associated with the activation of long-range coordinated molecular motions as reported by Cristea *et al.*, [48] reaching a first rubbery plateau region before cold crystallization. Nevertheless, since the used PLA grade is amorphous, very low cold crystallization is observed in the temperature range comprised between 90 °C and 110 °C. In the rubbery plateau region, at 80 °C the storage modulus has decreased dramatically to values of less than 10 MPa. Furthermore, in Figure III.2.5b., the evolution of dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) as a function of temperature can be observed for neat PLA and all PLA/PC blends developed in this study. The maximum values of  $\tan \delta$  are obtained for neat PLA. It is important to bear in mind that the dynamic damping factor, represents the ratio between the lost energy ( $E''$ ) and the stored energy ( $E'$ ), thus indicating PLA dissipates more energy than all other PLA/PC blends, since the maximum  $\tan \delta$  values for all PLA/PC blends are lower. Phuong *et al.* reported that the height of the  $\tan \delta$  peak is related to polymeric chains mobility [49]. It is worthy to note that the heights of  $\tan \delta$  peaks for uncompatibilized and compatibilized PLA/PC blends are lower than neat PLA thus showing more chain motion restriction, but the PLA/PC blend compatibilized with MLO shows the highest height of  $\tan \delta$ , compared to all other PLA/PC blends, which could be ascribed to the plasticization effect, as previously indicated. Despite there are several criteria

to define the glass transition temperature, the maximum peak of  $\tan \delta$ , is widely approved. Table III.2.4. also gathers the  $T_g$  values of the PLA-rich phase in all PLA/PC blends as well as for neat PLA. The  $T_g$  of the uncompatibilized PLA/PC blend (63.9 °C) hardly changes with regard to neat PLA (63.1 °C), thus showing their immiscibility. The use of styrene-based copolymer compatibilizers does not provide a decrease in the  $T_g$  values of the PLA-rich phase, with values of 62.2 °C and 64.1 °C for Xibond 920 and Xibond 160. The lower peak height of  $\tan \delta$ , also indicates a stiffer behavior as observed in tensile characterization. On the other hand, the ELO and MLO-compatible PLA/PC blends show a slight decrease in the  $T_g$  of the PLA-rich phase, mainly detectable for the ELO-compatible blend with a  $T_g$  of the PLA-rich phase of 60.6 °C, which is in accordance with the previous results obtained by DSC characterization.



**Figure III.2.5.** Plot evolution of a) the storage modulus and b) the dynamic damping factor of PLA/PC blends with different compatibilizers.

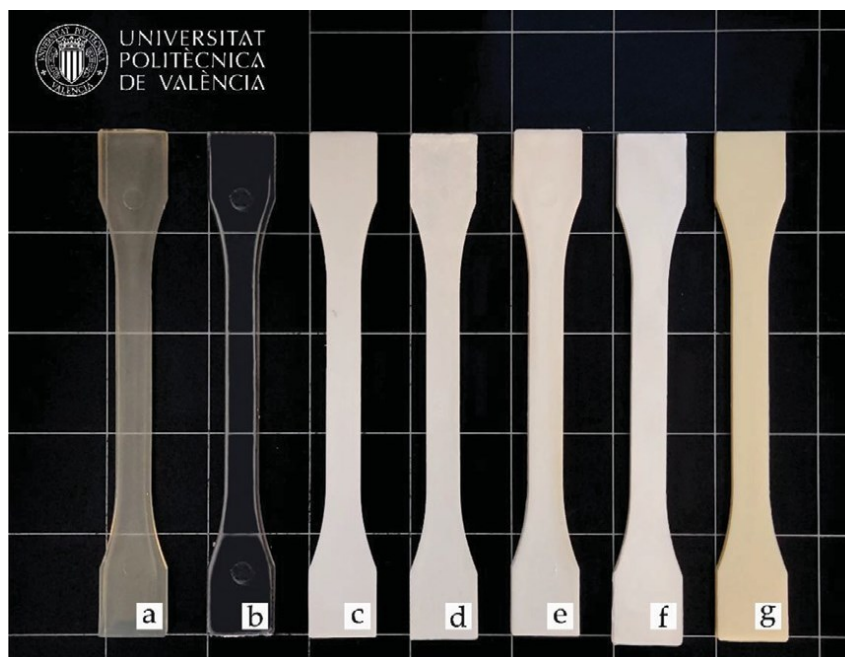
**Table III.2.4.** DMTA properties of PLA/PC blends.

Code	E' (MPa) at 45 °C	E' (MPa) at 80 °C	$T_g$ (°C)
PLA	820 ± 24	1.1 ± 0.1	63.1 ± 0.6
PLA/PC	749 ± 21	3.6 ± 0.2	63.9 ± 0.8
PLA/PC/Xibond920	960 ± 17	15.5 ± 1.3	62.2 ± 0.7
PLA/PC/Xibond160	1089 ± 26	3.4 ± 0.3	64.1 ± 1.1
PLA/PC/ELO	1050 ± 19	5.7 ± 0.6	60.6 ± 0.8
PLA/PC/MLO	1039 ± 25	1.7 ± 0.2	62.1 ± 0.5

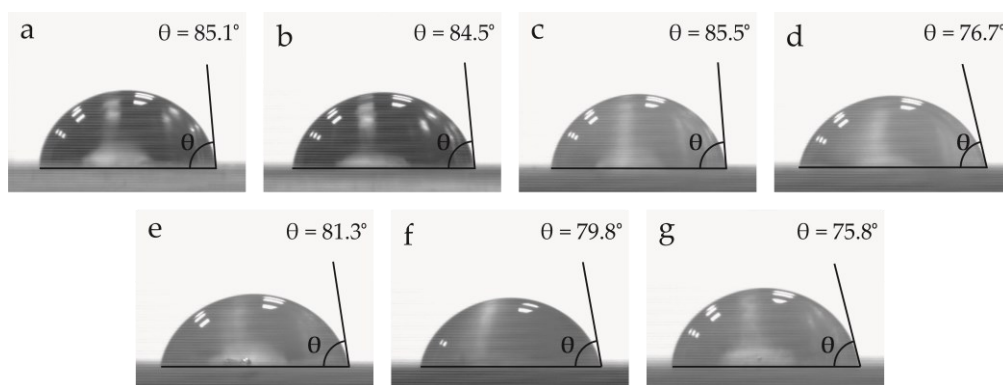
\*  $T_g$  has been measured using the  $\tan \delta$  peak maximum criterion.

### III.2.3.5. Color measurement and wetting properties of PLA/PC blends.

It must be noted that, for lots of technologic applications, the aesthetic and superficial appearance of the materials is a key factor to keep in mind when selecting the suitable material for a specific application. In this sense, Figure III.2.6. shows the visual appearance of the different studied materials. The clear transparency of the PC sample stands out. Despite the PLA grade is highly amorphous, it shows some transparency, but it is lower than that of neat PC. On the other hand, all PLA/PC blends are characterized by a lack of transparency, which is typical of polymer blends due to different refractive indexes of both polymers in the blend. All PLA/PC blends are opaque and have a white-color appearance. Some investigations relate this change in transparency of the polymer to a change in its internal structure. The polymeric structures with biphasic formations due to immiscibility and/or certain degree of crystallinity, are responsible for this change to an opaque appearance due to differences in the refractive indexes of the immiscible phases [50]. This whitening can be quantified with the luminance value  $L^*$  or clarity by measuring the color coordinates as shown in Table III.2.5. ( $L^* = 0$  corresponds to black and  $L^* = 100$  stands for white). Whitening in the color of the material implies low values of the color coordinates  $a^*$   $b^*$  and high values for the  $L^*$  coordinate (the coordinates for pure white color  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  are 100, 0 y 0, respectively). The values of  $L^*$  coordinate are far superior for all the PLA/PC blends in comparison to neat PLA and PC samples. One important phenomenon to take into account is the yellowing that MLO provides, compared with all other compatibilizers. The quantification of this visual appearance is carried out through the yellowness index (YI). In particular, YI of the PLA/PC blend with MLO is the one with the highest value (43.5), which is far superior to the 13 - 18 values for the uncompatibilized PLA/PC and all other compatibilized PLA/PC blends. Surface wettability can be another technological property to be considered in some applications. Generally, the intrinsically low surface energy that polymeric materials possess is related to their high hydrophobicity despite the presence of some polar groups. This hydrophobicity and, subsequently, the low surface energy plays a critical role in some processes such as creating adhesive joints, use of coatings, primers, sticking labels, ink printing, among others. A qualitative assessment of the wetting properties can be carried out by measuring the water contact angle (Figure III.2.7.). As it was expected, the surface of neat PLA, neat PC, and the PLA/PC blend presents high water contact angles, with values around 85 °. These means they are hydrophobic surfaces with low wettability. The addition of different compatibilizers with polar groups such as maleic anhydride and glycidyl functionalities leads to a slight increase in the wetting properties which is assessed by a slight decrease in the water contact angle. Despite all four compatibilizers provide a slight improvement in the wetting properties, it is worthy to note that the resulting surfaces are still hydrophobic. Therefore, additional surface treatments would be required to improve the adhesion.



**Figure III.2.6.** Visual appearance of the samples: a) PLA; b) PC; c) PLA/PC; d) PLA/PC/Xibond920; e) PLA/PC/Xibond160; f) PLA/PC/ELO and g) PLA/PC/MLO.



**Figure III.2.7.** Water contact angle of the samples: a) PLA; b) PC; c) PLA/PC; d) PLA/PC/Xibond920; e) PLA/PC/Xibond160; f) PLA/PC/ELO and g) PLA/PC/MLO.

**Table III.2.5.** Luminance and color coordinates in CIELab scale of the PLA/PC blends.

Code	L*	a*	b*	Yellowness index (YI)
PLA	40.8 ± 0.24	- 0.44 ± 0.01	4.67 ± 0.12	21.3 ± 0.3
PC	55.9 ± 0.02	- 0.60 ± 0.05	0.34 ± 0.02	6.2 ± 0.1
PLA/PC	89.2 ± 0.01	- 0.09 ± 0.01	6.03 ± 0.01	17.0 ± 0.3
PLA/PC/Xibond920	87.9 ± 0.01	- 0.23 ± 0.03	6.27 ± 0.02	17.5 ± 0.2
PLA/PC/Xibond160	88.4 ± 0.00	0.08 ± 0.01	6.75 ± 0.02	18.4 ± 0.3
PLA/PC/ELO	91.8 ± 0.02	- 0.55 ± 0.02	4.34 ± 0.04	13.4 ± 0.1
PLA/PC/MLO	84.3 ± 0.00	0.49 ± 0.02	21.0 ± 0.02	43.5 ± 0.4

### III.2.4. Conclusions.

This work reports on the potential of blending PLA with PC as a technical approach to improve the low intrinsic toughness of neat PLA. Since PLA and PC are highly immiscible, the use of compatibilizers is required to achieve this improvement in toughness. This immiscibility is responsible for a decrease in all mechanical properties of PLA/PC without any compatibilizer. The use of styrene-based copolymers, namely Xibond 920 and Xibond 160 with glycidyl and maleic anhydride functional groups, provides an important increase in tensile strength due to improved polymer-polymer interaction. On the other hand, the use of chemically modified linseed oil with the same functional groups leads to interesting alternatives to petroleum-derived copolymers. ELO and MLO, respectively, provide a clear increase in the impact strength, thus contributing to reduce the intrinsic brittleness of neat PLA and its blend with PC. Both petroleum-based copolymers (Xibond) also provide improved thermal stability while ELO and MLO provide some plasticization phenomenon with a subsequent slight decrease in the glass transition temperature of the PLA-rich phase. Another important finding is that PC also promotes PLA crystallization with a synergistic effect of both modified linseed oils. As a general conclusion, it is worthy to note that blending PLA with PC is an interesting technical solution to improve the low intrinsic toughness of PLA which is one of the main drawbacks of using this polymer. Nevertheless, the immiscibility of both polymers requires the use of compatibilizers to enhance polymer-polymer interactions. Maleic anhydride and glycidyl-functionalized materials represent an interesting solution to overcome this problem since both chemical groups are highly reactive toward PLA and PC with the subsequent improvement on polymer-polymer interaction.

### III.2.5. References.

1. Kawashima, N.; Yagi, T.; Kojima, K. How do bioplastics and fossil-based plastics play in a circular economy? *Macromol. Mater. Eng.* 2019, 304, 1900383.
2. Scalenghe, R. Resource or waste? A perspective of plastics degradation in soil with a focus on end-of-life options. *Heliyon* 2018, 4, 941.
3. Yarahmadi, N.; Jakubowicz, I.; Enebro, J. Polylactic acid and its blends with petroleum-based resins: Effects of reprocessing and recycling on properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 43916.
4. Nofar, M.; Sacligil, D.; Carreau, P.J.; Kamal, M.R.; Heuzey, M.-C. Poly(lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 125, 307.

5. Mukherjee, T.; Kao, N. PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. *J Polym. Environ.* 2011, 19, 714.
6. Martin, O.; Avérous, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polym.* 2001, 42, 6209.
7. Lee, J.S.; Hwang, G.H.; Kwon, Y.S.; Jeong, Y.G. Highly tough and thermally stable polylactide blends compatibilized with glycidyl methacrylate-grafted polypropylene. *Macromol. Mater. Eng.* 2021, 306, 2100122.
8. Geng, Y.; He, H.; Liu, H.; Jing, H. Preparation of polycarbonate/poly(lactic acid) with improved printability and processability for fused deposition modeling. *Polym. Adv Technol.* 2020, 31, 2848.
9. Yussuf, A.; Massoumi, I.; Hassan, A. Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties. *J Polym. Environ.* 2010, 18, 422.
10. Shah, B.L.; Selke, S.E.; Walters, M.B. Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide. *Polymer Composites* 2008, 29, 655.
11. Kim, K.-W.; Lee, B.-H.; Kim, H.-J.; Sriroth, K.; Dorgan, J.R. Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 2012, 108, 1131.
12. Pilla, S.; Gong, S.; O'Neill, E.; Rowell, R.M.; Krzysik, A.M. Polylactide-pine wood flour composites. *Polym. Eng Sci.* 2008, 48, 578.
13. Mathew, A.P.; Oksman, K.; Sain, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97, 2014.
14. Dios, J.R.; Gonzalo, B.; Tubio, C.R.; Cardoso, J.; Gonçalves, S.; Miranda, D.; Correia, V.; Viana, J.C.; Costa, P.; Lanceros-Méndez, S. Functional piezoresistive polymer-composites based on polycarbonate and polylactic acid for deformation sensing applications. *Macromol. Mater. Eng.* 2020, 305, 2000379.
15. Lee, J.B.; Lee, Y.K.; Choi, G.D.; Na, S.W.; Park, T.S.; Kim, W.N. Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid) and polycarbonate blends. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, 96, 553.

16. Wang, Y.; Chiao, S.; Hung, T.F.; Yang, S.Y. Improvement in toughness and heat resistance of poly(lactic acid)/polycarbonate blend through twin-screw blending: Influence of compatibilizer type. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 125, 402.
17. Jariyasakoolroj, P.; Tashiro, K.; Chinsirikul, W.; Kerddonfag, N.; Chirachanchai, S. Microstructural analyses of biaxially oriented polylactide/modified thermoplastic starch film with drastic improvement in toughness. *Macromol. Mater. Eng.* 2019, 304, 1900340.
18. Imre, B.; Renner, K.; Pukánszky, B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. *EXPRESS Polym. Lett.* 2014, 8, 2.
19. Haneef, I.N.H.M.; Buys, Y.F.; Shaffiar, N.M.; Haris, N.A.; Hamid, A.M.A.; Shaharuddin, S.I.S. Mechanical, morphological, thermal properties and hydrolytic degradation behavior of polylactic acid/polypropylene carbonate blends prepared by solvent casting. *Polym. Eng. Sci.* 2020, 60, 2876.
20. Ruiz-Silva, E.; Rodríguez-Ortega, M.; Rosales-Rivera, L.C.; Moscoso-Sánchez, F.J.; Rodrigue, D.; González-Núñez, R. Rotational molding of poly(lactic acid)/polyethylene blends: Effects of the mixing strategy on the physical and mechanical properties. *Polymers* 2021, 13, 217.
21. Keridou, I.; Cailloux, J.; Martinez, J.C.; Santana, O.; Maspoch, M.L.; Puiggali, J.; Franco, L. Biphasic polylactide/polyamide 6, 10 blends: Influence of composition on polyamide structure and polyester crystallization. *Polym.* 2020, 202, 122676.
22. Bai, Z.; Dou, Q. Rheology, morphology, crystallization behaviors, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene blends. *J Polym. Environ.* 2018, 26, 959.
23. Xu, Y.; Loi, J.; Delgado, P.; Topolkaev, V.; McEneaney, R.J.; Hillmyer, M.A. Reactive compatibilization of polylactide/polypropylene blends. *Ind. amp; Eng. Chem.* 2015, 54, 6108.
24. Choudhary, P.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; Unnikrishnan, L. Poly(L-lactide)/polypropylene blends: evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 121, 3223.
25. Kaseem, M.; Ko, Y.G. Melt flow behavior and processability of polylactic acid/polystyrene (PLA/PS) polymer blends. *J Polym. Environ.* 2017, 25, 994.
26. Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F.; Ko, Y.G. Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. *Mater. Lett.* 2016, 164, 409.
27. Hazer, S.; Coban, M.; Aytac, A. A study on carbon fiber reinforced poly(lactic acid)/polycarbonate composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46881.

28. Hedayati, F.; Moshiri-Gomchi, N.; Assaran-Ghomi, M.; Sabahi, S.; Bahri-Laleh, N.; Mehdipour-Ataei, S.; Mokhtari-Aliabad, J.; Mirmohammadi, S.A. Preparation and properties of enhanced nanocomposites based on PLA/PC blends reinforced with silica nanoparticles. *Polym. Adv Technol.* 2020, 31, 566.
29. Lin, L.; Deng, C.; Lin, G.-P.; Wang, Y.-Z. Super toughened and high heat-resistant poly(lactic acid)(PLA)-based blends by enhancing interfacial bonding and PLA phase crystallization. *Ind. amp; Eng. Chem.* 2015, 54, 5643.
30. Lin, L.; Deng, C. Improving the impact property and heat-resistance of PLA/PC blends through coupling molecular chains at the interface. *Polym. Adv Technol.* 2015, 26, 1247.
31. Liu, C.; Lin, S.; Zhou, C.; Yu, W. Influence of catalyst on transesterification between poly(lactic acid) and polycarbonate under flow field. *Polym.* 2013, 54, 310.
32. Phuong, V.T.; Coltelli, M.-B.; Cinelli, P.; Cifelli, M.; Verstichel, S.; Lazzeri, A. Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt. *Polym.* 2014, 55, 4498.
33. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Industrial Crops and Products* 2018, 111, 878.
34. Yemisci, F.; Aytac, A. Compatibilization of poly(lactic acid)/polycarbonate blends by different coupling agents. *Fibers Polym.* 2017, 18, 1445.
35. Chelghoum, N.; Guessoum, M.; Fois, M.; Haddaoui, N. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly(lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. *J Polym. Environ.* 2018, 26, 342.
36. Qu, Z.; Bu, J.; Pan, X.; Hu, X. Probing the nanomechanical properties of PLA/PC blends compatibilized with compatibilizer and nucleation agent by AFM. *J. Polym. Res.* 2018, 25, 1.
37. Hassouna, F.; Raquez, J.-M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzo, V.; Ruch, D. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion. *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 2134.
38. Kanzawa, T.; Tokumitsu, K. Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/polycarbonate/poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blend through reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 121, 2908.
39. Zhou, Y.; Luo, L.; Liu, W.; Chen, Y. Preparation and Characteristic of PC/PLA/TPU Blends by Reactive Extrusion. *Advances in Materials Science and Engineering* 2015, 2015, 1.



40. Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Perspective on polylactic Acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4, 2899.
41. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Loo, Y.Y. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties. *Molec.* 2014, 19, 16024.
42. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Compos. B. Eng.* 2016, 86, 168.
43. Carbonell-Verdu, A.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *Eur. Polym. J.* 2017, 91, 248.
44. Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Sánchez-Nacher, L.; Fenollar, O.; Balart, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydr. Polym.* 2016, 147, 60.
45. Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R. The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations. *Polym. Int.* 2017, 66, 882.
46. Jang, B.N.; Wilkie, C.A. The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air. *Thermochim. Acta* 2005, 426, 73.
47. Song, L.; He, Q.; Hu, Y.; Chen, H.; Liu, L. Study on thermal degradation and combustion behaviors of PC/POSS hybrids. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 627.
48. Cristea, M.; Ionita, D.; Iftime, M.M. Dynamic mechanical analysis investigations of PLA-based renewable materials: How are they useful? *Mater.* 2020, 13, 5302.
49. Balart, J.F.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Disintegration in compost conditions and water uptake of green composites from poly(lactic acid) and hazelnut shell flour. *J Polym. Environ.* 2018, 26, 701.
50. Vogler, E.A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998, 74, 69.



### **III.3. Mezclas de PLA con oligómeros de ácido láctico (OLA).**



## **Adaptado del artículo: Development and characterization of polylactide blends with improved toughness by reactive extrusion with lactic acid oligomers.**

Ramon Tejada-Oliveros<sup>1</sup>, Stefano Fiori<sup>2</sup>, Jaume Gomez-Caturla<sup>1</sup>, Diego Lascano<sup>1</sup>, Nestor Montanes<sup>1</sup>, Luis Quiles-Carrillo<sup>1</sup> and David Garcia-Sanoguera<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain.

<sup>2</sup> Condensia Quimica S.A., Technical Department, C/Junqueras 16, 11 -A, 08003 Barcelona, Spain.



**Polymers.**

**2022, 14(9): 1874.**



Article

# Development and Characterization of Polylactide Blends with Improved Toughness by Reactive Extrusion with Lactic Acid Oligomers

Ramon Tejada-Oliveros <sup>1</sup>, Stefano Fiori <sup>2</sup>, Jaume Gomez-Caturla <sup>1</sup>, Diego Lascano <sup>1</sup>, Nestor Montanes <sup>1</sup>, Luis Quiles-Carrillo <sup>1</sup> and David Garcia-Sanoguera <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; rateol@epsa.upv.es (R.T.-O.); jaugoca@epsa.upv.es (J.G.-C.); dielas@epsa.upv.es (D.L.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.); luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.)

<sup>2</sup> Condensia Química S.A., Technical Department, C/Junqueras 16, 11-A, 08003 Barcelona, Spain; s.fiori@condensia.com

\* Correspondence: dagarsa@dim.upv.es



**Citation:** Tejada-Oliveros, R.; Fiori, S.; Gomez-Caturla, J.; Lascano, D.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L.; Garcia-Sanoguera, D. Development and Characterization of Polylactide Blends with Improved Toughness by Reactive Extrusion with Lactic Acid Oligomers. *Polymers* **2022**, *14*, 1874. <https://doi.org/10.3390/polym14091874>

Academic Editor: Chin-San Wu

Received: 7 April 2022

Accepted: 29 April 2022

Published: 4 May 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** In this work, we report the development and characterization of polylactide (PLA) blends with improved toughness by the addition of 10 wt.% lactic acid oligomers (OLA) and assess the feasibility of reactive extrusion (REX) and injection moulding to obtain high impact resistant injection moulded parts. To improve PLA/OLA interactions, two approaches are carried out. On the one hand, reactive extrusion of PLA/OLA with different dicumyl peroxide (DCP) concentrations is evaluated and, on the other hand, the effect of maleinized linseed oil (MLO) is studied. The effect of DCP and MLO content used in the reactive extrusion process is evaluated in terms of mechanical, thermal, dynamic mechanical, wetting and colour properties, as well as the morphology of the obtained materials. The impact strength of neat PLA (39.3 kJ/m<sup>2</sup>) was slightly improved up to 42.4 kJ/m<sup>2</sup> with 10 wt.% OLA. Nevertheless, reactive extrusion with 0.3 phr DCP (parts by weight of DCP per 100 parts by weight of PLA-OLA base blend 90:10) led to a noticeable higher impact strength of 51.7 kJ/m<sup>2</sup>, while the reactive extrusion with 6 phr MLO gave an even higher impact strength of 59.5 kJ/m<sup>2</sup>, thus giving evidence of the feasibility of these two approaches to overcome the intrinsic brittleness of PLA. Therefore, despite MLO being able to provide the highest impact strength, reactive extrusion with DCP led to high transparency, which could be an interesting feature in food packaging, for example. In any case, these two approaches represent environmentally friendly strategies to improve PLA toughness.

**Keywords:** polylactide (PLA); reactive extrusion; improved toughness; environmentally friendly; lactic acid oligomer (OLA); maleinized linseed oil (MLO)

## 1. Introduction

Currently, there is great concern in terms of environmental pollution, greenhouse gas emissions and depletion of fossil resources due to the intensive use of petroleum-derived and non-compostable or recyclable materials [1–3]. This has promoted the development of environmentally friendly and high-performance polymeric materials that are now considered promising alternatives to traditional petroleum-derived polymers [4,5]. Among all these polymers, aliphatic polyesters such as poly(lactide)–(PLA), and bacterial polyesters such as poly(hydroxybutyrate)–(PHB) or poly(hydroxybutyrate-co-valerate)–(PHBV), have gained great attention. These polyesters, together with other biobased polymers such as thermoplastic starch (TPS) or protein-derived polymers, have gained popularity largely due to their easy processing and above all their biodegradation or disintegration in controlled compost soil, thus minimizing environmental impact and carbon footprint. Moreover, PLA offers similar (or even superior) properties compared to most commodities such as





## Abstract

In this work, we report the development and characterization of PLA blends with improved toughness by the addition of 10 wt.% lactic acid oligomers (OLA) and assess the feasibility of REX and injection moulding to obtain high impact resistant injection moulded parts. To improve PLA/OLA interactions, two approaches are carried out. On the one hand, reactive extrusion of PLA/OLA with different dicumyl peroxide (DCP) concentrations is evaluated and, on the other hand, the effect of maleinized linseed oil (MLO) is studied. The effect of DCP and MLO content used in the reactive extrusion process is evaluated in terms of mechanical, thermal, dynamic mechanical, wetting and color properties, as well as the morphology of the obtained materials. The impact strength of neat PLA ( $39.3 \text{ kJ/m}^2$ ) was slightly improved up to  $42.4 \text{ kJ/m}^2$  with 10 wt.% OLA. Nevertheless, reactive extrusion with 0.3 phr DCP (parts by weight of DCP per 100 parts by weight of PLA-OLA base blend 90:10) led to a noticeable higher impact strength of  $51.7 \text{ kJ/m}^2$ , while the reactive extrusion with 6 phr MLO gave an even higher impact strength of  $59.5 \text{ kJ/m}^2$ , thus giving evidence of the feasibility of these two approaches to overcome the intrinsic brittleness of PLA. Therefore, despite MLO being able to provide the highest impact strength, reactive extrusion with DCP led to high transparency, which could be an interesting feature in food packaging, for example. In any case, these two approaches represent environmentally friendly strategies to improve PLA toughness.

Keywords: polylactide (PLA); reactive extrusion; improved toughness; environmentally friendly; lactic acid oligomer (OLA); maleinized linseed oil (MLO).



### III.3.1. Introduction.

Currently, there is great concern in terms of environmental pollution, greenhouse gas emissions and depletion of fossil resources due to the intensive use of petroleum-derived and non-compostable or recyclable materials [1-3]. This has promoted the development of environmentally friendly and high-performance polymeric materials that are now considered promising alternatives to traditional petroleum-derived polymers [4,5]. Among all these polymers, aliphatic polyesters such as PLA, and bacterial polyesters such as PHB or PHBV, have gained great attention. These polyesters, together with other biobased polymers such as TPS or protein-derived polymers, have gained popularity largely due to their easy processing and above all their biodegradation or disintegration in controlled compost soil, thus minimizing environmental impact and carbon footprint. Moreover, PLA offers similar (or even superior) properties compared to most commodities such as PS, PE or PP. In addition, PLA can be processed by conventional techniques such as melt spinning [6], injection moulding [7], extrusion [8] or other advanced manufacturing processes such as electrospinning [9], 3D printing [10], among others.

PLA is one of the most studied aliphatic polyesters and is currently considered the first choice in the emerging market of bioplastics due to its good balance between mechanical, thermal, optical and barrier properties [11]. Moreover, it can undergo biodegradation or disintegration in compost conditions, and it can be synthesized from renewable resources. All these features have led to the increasing use of PLA in the packaging industry [12,13], pharmaceutical applications [14], medical uses [15,16], automotive parts [17] and 3D-printed technology [18]. PLA is obtained through the anaerobic fermentation of sugars derived from starch-rich plants such as corn, sugar cane, beet sugar, potato, among others [19], through direct condensation of lactic acid [20], and by ring opening polymerization of cyclic lactide dimer (ROP) [21].

Despite its relatively good properties, PLA has an intrinsically brittle behaviour and a low elongation at break [22], and this is an important drawback in some technical applications. To overcome this, significant research has been carried out with different approaches. One approach is copolymerization with flexible monomers, e.g., polylactide-*g*-polybutylene succinate-*co*-adipate [23], or long chain aliphatic monomers such as polylactide-*co*-ethylene glycol [24]. From an industrial point of view, the most commonly used strategy is blending. Binary or ternary blends of PLA with other polymers can reach the desired properties and reduce the final cost of the polymers. With the aim of reducing its high brittleness, PLA has been blended with other aliphatic polyesters that act as impact modifiers, such as PHB [25], and with other rubbery-like polyesters such as PBAT [26,27], PBS [28,29] or PCL [30], which provide improved toughness to PLA due to the typical morphology of rubber-like microparticles dispersed in the brittle PLA matrix.

Another feasible option is the use plasticizers. Plasticisers have been widely used in PLA formulations with the purpose of reducing its brittleness and increasing ductile properties, such as elongation at break. It has been observed that plasticization of PLA with TEC [31] results in a noticeable improvement of ductility and elongation at break. It has been reported that the synergistic effect of combining two plasticizers such as PEG and ESBO [32]. As mentioned above, the environmental issues related to the use of petroleum-derived polymers and additives has led to the assessment of environmentally friendly plasticizers, which can contribute to improve toughness without compromising the overall biodegradability. In this regard, OLA has been widely proposed as plasticizers for PLA [33], with very interesting results on improved toughness [34,35]. Nevertheless, as with other plasticizers, OLA leads to a decrease in  $T_g$  as reported by Burgos *et al.* [34].

In general, the final properties of plasticized PLA formulations and blends are highly dependent on their miscibility/compatibility. In some cases, partial or total immiscibility are obtained, which leads to lowering the plasticizer or blend performance [36,37]. This immiscibility usually leads to phase separation with a brittle PLA matrix in which spherical microparticles of a flexible polymer or excess plasticizer can be observed. To overcome this lack of miscibility, compatibilizers are often used in polymer blends [38,39]. The incorporation of a compatibilizer agent can be carried out by two main processes, *ex situ* (non-reactive) compatibilization or *in situ* (reactive) compatibilization [40]. The first method is based on the use of a copolymer with different comonomers which are able to interact with both components in a PLA blend or plasticized PLA formulation. Typically, these tailored copolymers provide better interfacial adhesion and consequently improve overall mechanical performance [41]. In the case of OLAs, they are characterized by high miscibility/compatibility with PLA since they offer the same polyester structure [42]. The second compatibilization method is by REX which is characterized by triggering some chemical reactions between PLA chains and additives, during the extrusion process [43]. It is important to bear in mind that PLA end chains contain hydroxyl or carboxyl groups, and this can readily react with a wide series of additives [44]. Usually, REX is triggered by using free radical initiators which promote reaction during the extrusion process. Among others, DCP has proven to be an effective initiator for REX with a wide variety of polymers and additives [45]. DCP has been used to increase compatibility in binary polymer blends with excellent results. As Mehmood *et al.* [46] have reported, a remarkable improvement on the compatibility between PLA and Arabic gum is obtained by reactive extrusion with the DCP initiator. Together with OLAs, epoxidized vegetable oils (EVOs) have gained interest since they represent an environmentally friendly technical solution to overcome the intrinsic brittleness of PLA. It is worth noting the increasing use of epoxidized soybean oil (ESBO) in plasticized PLA formulations [47] and more recently, MLO has been successfully used to improve PLA toughness

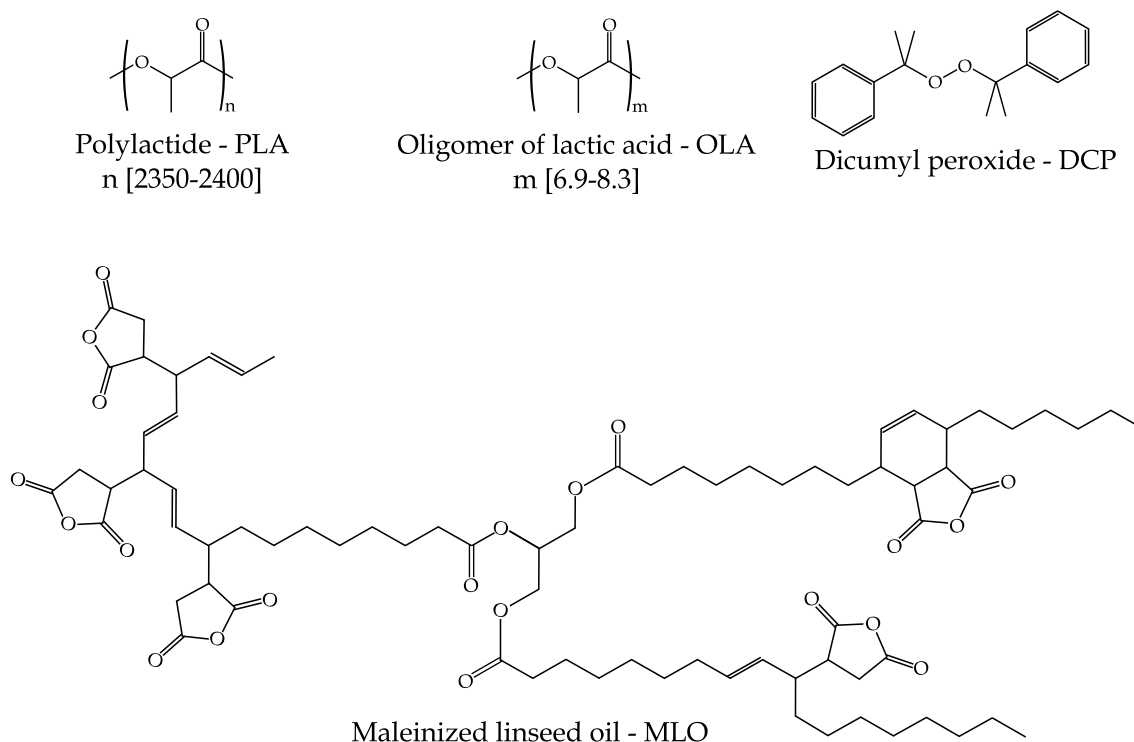
[48]. The use of vegetable oil derivatives is a sustainable solution in PLA formulations [49,50]. Due to its high reactive maleic anhydride (MA) groups, MLO can provide some different effects on PLA and its blends such as plasticization, branching, chain extension, crosslinking and compatibilization [49]. MLO has also provided good compatibilization in other aliphatic polyester formulations, such as PBS filled with almond shell flour [51], with a remarkable increase in ductile and resistant properties of composites.

The main aim of this work is to improve the low intrinsic toughness of PLA by using REX with DCP. The novelty of this lies in the use of different environmentally friendly plasticizers like OLAs and MLO, in order to obtain largely biobased materials that can replace conventional fully petroleum-derived polymers. The effect of the REX process on mechanical properties, morphology, thermal and thermomechanical behaviour is described in this work, as well as the visual appearance and the wetting properties.

## **III.3.2. Materials and methods.**

### **III.3.2.1. Materials.**

The base polymer was a PLA with a commercial grade PURAPOL L130 supplied by Total Corbion PLA (Amsterdam, the Netherlands). This PLA grade contains 99 % L-isomer, a density of 1.24 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index (MFI) of 16 g/10 min at 210 °C. OLA were supplied by Condensia Química S.A. (Barcelona, Spain), under the tradename Glyplast OLA2. As shown in its technical data sheet, this OLA has a viscosity of 90 mPa·s at 40 °C, a density of 1.10 g/cm<sup>3</sup>, an ester content >99 %, a maximum acid index of 2.5 mg KOH/g and a maximum water content of 0.1 %. Reactive extrusion was carried out with two different strategies: one consisting of the use of a free radical initiator, and a second one by using a maleic anhydride functionalized vegetable oil. Dicumyl peroxide was used as initiator for reactive extrusion. This was supplied by Sigma Aldrich (Madrid, Spain) and has a purity of 98 %. The MLO was a commercial-grade VEOMER LIN, supplied by Vandeputte (Mouscron, Belgium). This maleinized oil has a viscosity of 10 dPa·s at 20 °C and a maximum acid index comprised in the 105 - 130 mg KOH/g. Figure III.3.1. depicts the chemical structure of all used materials in this work.



**Figure III.3.1.** Schematic representation of the blend components.

### III.3.2.2. Preparation of PLA/OLA blends.

With the aim of removing residual moisture, PLA was dried at 65 °C for 48 h in a dehumidifier dryer model TCN 115 from Labprocess Distribuciones S.L. (Barcelona, Spain). After this, the appropriate amount of OLA (10 wt.%), DCP and MLO (see Table III.3.1. for compositions and coding) were added to PLA and fed into the hopper of the extruder.

**Table III.3.1.** Summary of compositions according to the weight content of PLA/OLA and phr (parts of additive per one hundred parts of PLA/OLA formulation).

Code	PLA (wt. %)	OLA (wt. %)	DCP (phr)	MLO (phr)
PLA	100	0	0	0
PLA/OLA	90	10	0	0
PLA/OLA/0.1DCP	90	10	0.1	0
PLA/OLA/0.3DCP	90	10	0.3	0
PLA/OLA/3MLO	90	10	0	3
PLA/OLA/6MLO	90	10	0	6

All the formulations in Table III.3.1. were processed by a twin screw co-rotating extruder with a diameter of 25 mm and a length to diameter (L/D) ratio of 24. The formulations and parameters have been selected according to the following previous works [52,53]. This extruder was provided by Construcciones Mecánicas Dupra S.L. (Alicante, Spain). The temperature profile used was 160 °C - 175 °C - 185 °C and 190 °C from the hopper to the die. The obtained strands

were cooled down to room temperature and cut into pellets for further processing by injection moulding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile for the injection moulding process was 175 °C (hopper) 180 - 185 °C and 190 °C (injection nozzle). The filling and cooling times were set to 1 and 10 s, respectively, and the applied clamp force was 75 ton.

### III.3.2.3. Characterization of PLA/OLA blends.

- **Mechanical characterization:**

Mechanical characterization of neat PLA and PLA/OLA blends were obtained by tensile, Charpy and Shore D hardness tests. Tensile tests were carried out in a universal testing machine model ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) on dog-bone specimens according to ISO 527-1:2012. The crosshead speed rate was set to 10 mm/min and a load cell of 5 kN was used. The impact strength was obtained from Charpy tests using a 6 J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain), on unnotched samples with dimensions 80×10×4 mm<sup>3</sup> as indicated by ISO 179-1:2010. With regard to hardness, a Shore durometer mod 765-D from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain) was used. The Shored hardness values were obtained after 15 s to obtain reliable values as recommended by the above-mentioned standard. All mechanical tests were carried out in, at least, 6 specimens and the average values of the main parameters were calculated.

- **Morphology characterization:**

The morphology of the PLA/OLA system subjected to different REX processes was obtained from fractured surfaces from impact test specimens with a FESEM ZEISS ULTRA 55 from Oxford Instruments (Abingdon, UK). To provide electric conductivity to the polymeric samples, a sputtering process was carried out in a EMITECH sputter-coater model SC7620 from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK). The working distance was set to 4 mm and the acceleration voltage was 2 kV.

- **Thermal characterization:**

The most important thermal properties of neat PLA and PLA/OLA blends subjected to REX with different additives were obtained by DSC. A Mettler-Toledo calorimeter model 821 (Schwerzenbach, Switzerland) was used to collect the thermograms. To enhance reliable results, a sample weight of 5 to 7 mg was placed into sealed standard aluminium crucibles with a volume of 40 µL. Samples were subjected to a dynamic thermal program with three stages. A first heating ramp from 25 °C to 200 °C at 10 °C/min was applied to remove the thermal history related to

processing conditions. Then, a controlled cooling was scheduled from 200 °C to - 30 °C at - 10 °C/min. Finally, a second heating step was programmed from 30 °C up to 300 °C. All DSC tests were done in triplicate in a nitrogen atmosphere with a flow rate of 66 mL/min. The degree of crystallinity ( $X_c$ ) was calculated following Equation (Eq. III.3.1):

$$X_c (\%) = \left( \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{100}{w} \right) \quad \text{Eq. III.3.1}$$

where  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_{cc}$  stand for the melt and cold crystallization enthalpies, respectively.  $\Delta H_m^0$  represents the theoretical melt enthalpy for a 100 % crystalline PLA and was taken as 93.7 J/g as reported in the literature [54,55]. In this equation,  $w$  represents the weight percentage of PLA. Thermal degradation of neat PLA and PLA/OLA blends subjected to REX with different additives were studied by TGA thermobalance model 1000 from LINSEIS (Selb, Germany). Samples with an average weight of 15 - 20 mg were placed into alumina crucibles with a volume of 70  $\mu$ L. A temperature ramp from 30 °C to 700 °C was programmed at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen atmosphere. All TGA tests were run in triplicate.

• **Dynamical mechanical thermal characterization:**

DMTA of neat PLA and PLA/OLA blends were obtained in a DMTA analyser from Mettler-Toledo, model DMA1 (Schwerzenbach, Switzerland), working in single cantilever flexural conditions. Samples with dimensions 20×6×2.7 mm<sup>3</sup> were subjected to a dynamic sweep from 30 °C to 140 °C at a heating rate of 2 °C/min. The selected frequency was 1 Hz and the maximum cantilever deflection was set to 10  $\mu$ m. DMTA tests were run in triplicate and averaged.

• **Color and wetting characterization:**

A Konica 3600d Colorflex-DIFF2 spectrophotometer from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA.) was used for color measurements. CIELab color seal coordinates were measured with  $L^*$  representing the luminance,  $a^*$  the color coordinate from green ( $a^* < 0$ ) to red ( $a^* > 0$ ) and  $b^*$  standing for the color coordinate from blue ( $b^* < 0$ ) to yellow ( $b^* > 0$ ). The yellowing index was calculated as recommended by ASTM E313. At least 10 different measurements were done on flat specimens and the average color coordinates were obtained.

The surface wetting properties were obtained using an optical goniometer EasyDrop Standard model FM140 from KRÜSS GmbH (Hamburg, Germany) that is equipped with a video capture accessory kit. Double distilled water was used for contact angle measurements using the Drop Shape Analysis SW21; DSA1 software. Flat specimens with dimensions 80×10×4 mm<sup>3</sup> were used to obtain the water contact angle ( $\theta_w$ ) at room temperature. At least 10 different measurements were done and the obtained  $\theta_w$  were averaged.



### III.3.3. Results.

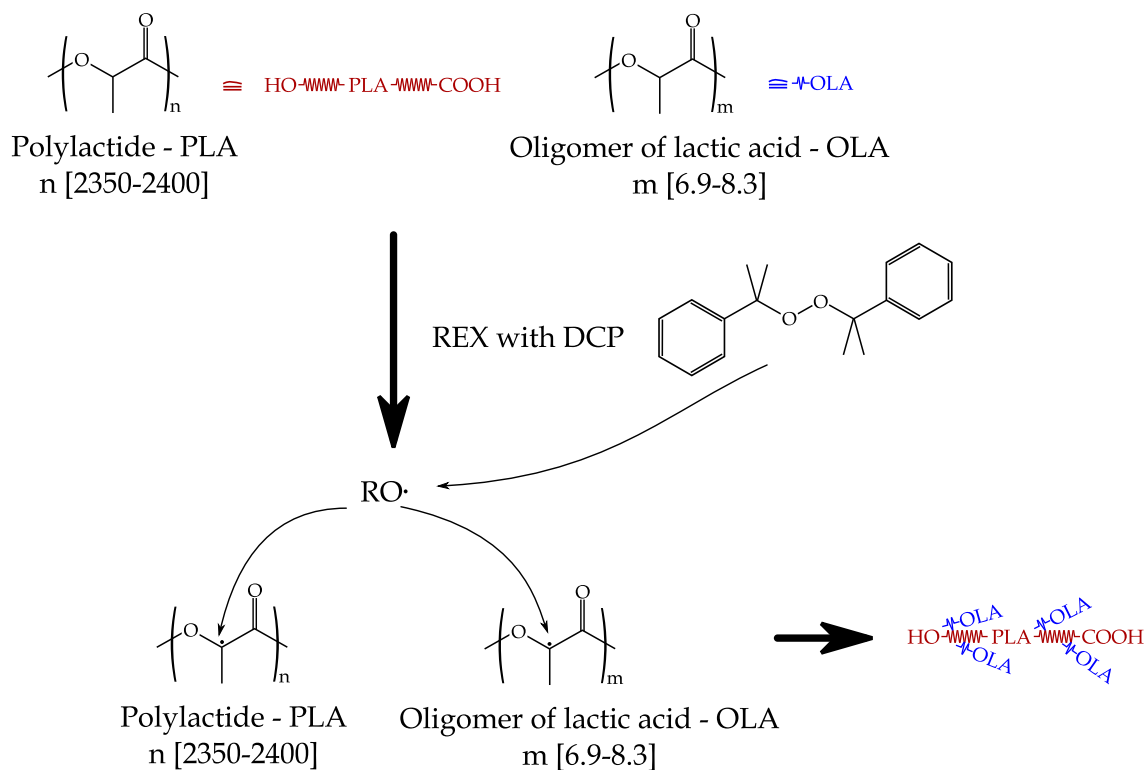
#### III.3.3.1. Mechanical properties of PLA/OLA blends.

Table III.3.2. gathers the main properties of PLA/OLA formulations subjected to REX, obtained from mechanical tests. Neat PLA is a brittle polymer, and this is reflected in its mechanical properties, with a tensile modulus  $E$  of 2912 MPa, a  $\sigma_{\max}$  of 47.0 MPa and a remarkable low  $\epsilon_b$  of 7.1 % which is responsible for low toughness [56]. Addition of 10 wt.% OLA led to a slight increase in tensile modulus up to 3138 MPa but, as expected, the maximum tensile strength decreases to 30.8 MPa due to the plasticization effect. Nevertheless, the elongation at break was reduced by 38 % with regard to neat PLA. Other works have reported a clear plasticization effect provided by OLA on PLA with a decrease in both tensile strength and modulus and a noticeable improvement on elongation at break [34,57]; but it has also been reported that some plasticizers, despite not showing the expected plasticization effect on mechanical properties, do provide a decrease in the corresponding glass transition temperature ( $T_g$ ) [52,58].

**Table III.3.2.** Summary of mechanical properties PLA/OLA blends.

Code	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D Hardness	Impact Strength (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA	2912 ± 84	47.0 ± 1.0	7.1 ± 0.3	81.6 ± 0.5	39.3 ± 3.3
PLA/OLA	3138 ± 45	30.8 ± 2.6	4.4 ± 0.4	77.8 ± 1.3	42.4 ± 2.4
PLA/OLA/0.1DCP	2996 ± 34	35.7 ± 0.7	5.0 ± 0.3	80.4 ± 1.1	44.5 ± 2.9
PLA/OLA/0.3DCP	3027 ± 30	36.8 ± 2.3	5.6 ± 1.5	76.0 ± 0.7	51.7 ± 2.4
PLA/OLA/3MLO	2987 ± 124	29.0 ± 1.3	4.3 ± 0.1	81.8 ± 1.3	52.3 ± 2.6
PLA/OLA/6MLO	3131 ± 44	41.7 ± 4.3	8.1 ± 0.8	79.2 ± 0.8	59.5 ± 1.2

It is worth noting the effects of the REX with DCP and MLO. REX with DCP leads to interesting effects on the base PLA/OLA blend. On one hand, the tensile modulus remains almost constant with values close to 3000 MPa while, as expected, the tensile strength is increased up to 35.7 MPa and 36.8 MPa for a DCP content of 0.1 phr and 0.3 phr respectively. DCP deposition promotes free radical formation, and subsequently, hydrogen abstraction from both PLA polymer chains and OLA molecules can occur, which could provide an increase in the interaction between these two components. On the other hand, the increased interaction between the components results in the formation of some cross-linked structure, which causes a restriction in the mobility of the polymer chains, impeding the ability of the blends to dissipate energy under tensile load, with a subsequent decrease in the elongation at break with respect to neat PLA. A scheme of the plausible reaction mechanism during REX of PLA/OLA blend with DCP can be observed in Figure III.3.2. Accordingly to these results, Monika *et al.* [59] reported similar effects in ternary blends composed of PLA, PBS and chitosan. REX with DCP leads to an increase in both modulus and tensile strength but the elongation at break of the ternary blend was lower than neat PLA.



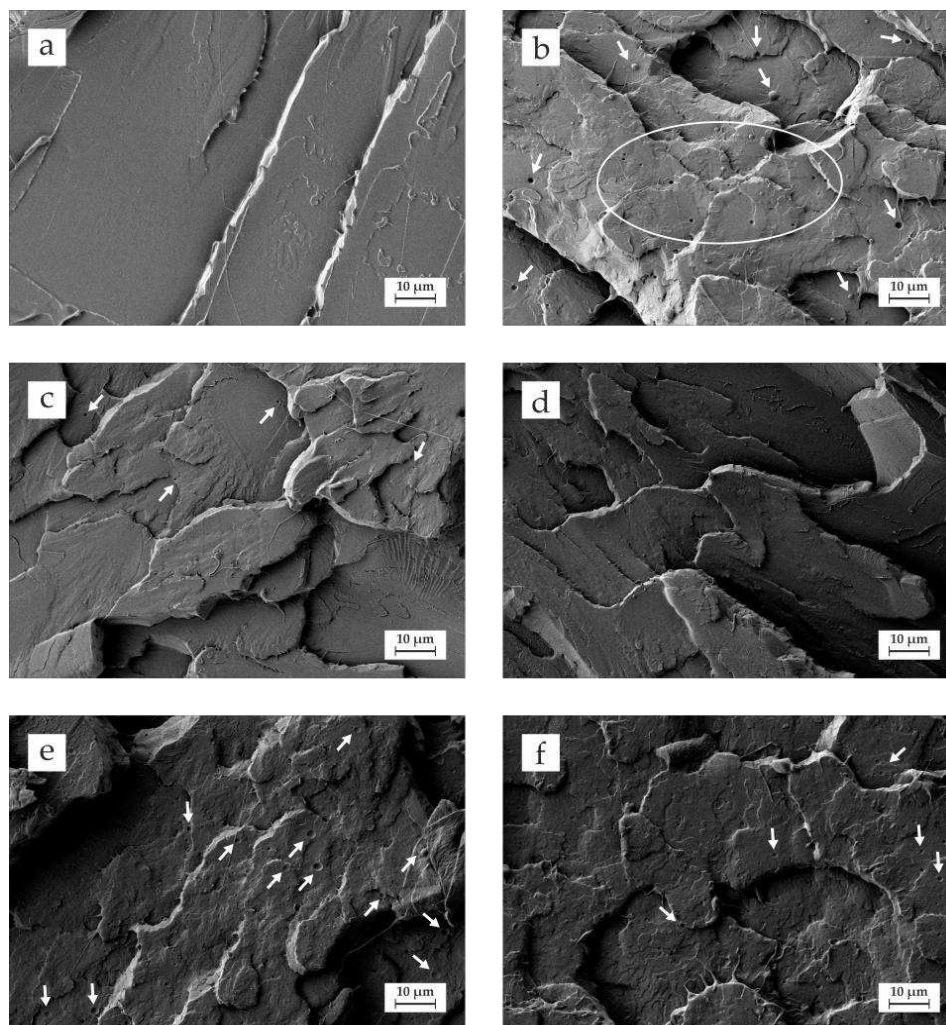
**Figure III.3.2.** Schematic of the plausible reaction between PLA and OLA REX with DCP.

The reactive extrusion with MLO is completely different. It has been reported that reactive extrusion of aliphatic polyesters and blends with MLO can lead to several overlapped processes such as chain extension, branching, compatibilization and plasticization [60-62]. At low concentration, MLO does not provide important changes in tensile properties ( $E$ ,  $\sigma_{max}$  and  $\epsilon_b$ ), compared to an uncompatibilized base PLA/OLA blend, thus suggesting compatibilization is not achieved and plasticization effects are very restricted. Sarasini *et al.* [63] observed similar results in PHBV/PBAT blends with coffee silverskin compatibilized with MLO. Nevertheless, by increasing the MLO content up to 6 phr, an important effect can be depicted. On the one hand, the tensile strength increases up to 41.7 MPa (which represents a % increase of 35 %) and, on the other hand, an interesting increase in elongation at break can be detected with values of 8.1 % (which represents an increase of 84 % with regard to the uncompatibilized base PLA/OLA blend). It has been reported that MLO, at these concentrations, can exert some plasticization due to lubrication of polymer chains which lead to increased mobility with a subsequent improvement of ductility. Moreover, due to its particular structure (attached maleic anhydride groups), MLO can react with terminal-OH groups present in both PLA chains and OLA oligomers, which in turn provides a slight compatibilization effect with a subsequent increase in tensile strength [64,65].

Table III.3.2. also gathers the main results regarding impact strength of PLA/OLA blends subjected to REX with different additives. Neat PLA is a brittle polymer with a very low toughness. Its impact strength is  $39.3 \text{ kJ/m}^2$  [65]. The addition of only 20 wt.% OLA does not provide a noticeable improvement of toughness, but the average impact strength is slightly higher ( $42.4 \text{ kJ/m}^2$ ). Nevertheless, REX with DCP has a remarkable positive effect on toughness with impact strength values ranging from  $44.5 \text{ kJ/m}^2$  up to  $51.7 \text{ kJ/m}^2$  for 0.1 phr and 0.3 phr DCP, respectively. Accordingly, to other tensile properties, the impact strength of PLA/OLA blends is remarkably improved by REX with 0.3 phr DCP. Higher DCP loadings lead to more free radical formation during REX, and this allows anchoring of OLA molecules into PLA polymer chains. This has a positive effect on PLA-OLA interaction and, subsequently, the impact strength is improved, thus confirming that REX with DCP is an interesting approach to improve the low intrinsic toughness of PLA and its blends [66]. Similar effects can be observed by REX with MLO with impact strength values of  $52.3 \text{ kJ/m}^2$  and  $59.5 \text{ kJ/m}^2$  for 3 phr and 6 phr MLO, respectively. The impact strength obtained with 6 phr MLO is 51.4 % higher compared to neat PLA. Quiles *et al.* [67], reported that the multifunctional modified vegetable oil could act simultaneously as plasticizer and compatibilizer. Finally, with regard to Shore D, no remarkable changes in Shore D hardness values can be observed in all developed materials, with values ranging between 78 and 82.

### III.3.3.2. Morphology of PLA/OLA blends.

Figure III.3.3. gathers the fracture surface morphology of impact specimens observed by FESEM of neat PLA, and PLA/OLA blends subjected to REX with different strategies. Figure III.3.3a. corresponds to the fracture surface of neat PLA with the typical brittle fracture surface characterized by a smooth surface and the presence of different microcracks. This smooth surface is representative for the low plastic deformation observed in neat PLA, which is in accordance with the brittle behaviour mentioned above [68]. Figure III.3.3b. depicts the fracture image corresponding to uncompatibilized PLA/OLA blend which is noticeably different from that of neat PLA. In particular, the smooth surface characteristic of a brittle behaviour has changed to a rougher fracture surface with both micro and macrocrack formation. Lascano *et al.* [52] observed this morphology on PLA-based formulations with different OLA content. On the other hand, some spherical shapes can be detected (see white arrows), which can be attributed to partial miscibility between PLA and OLA. This leads to a stress concentration phenomenon and, subsequently, the impact strength is not improved, as mentioned above. This morphology, with a rough surface and dispersed spherical voids, is characteristic of phase separation due to restricted miscibility between PLA and OLA which, in turn, has a negative effect on mechanical properties as described previously [69,70].



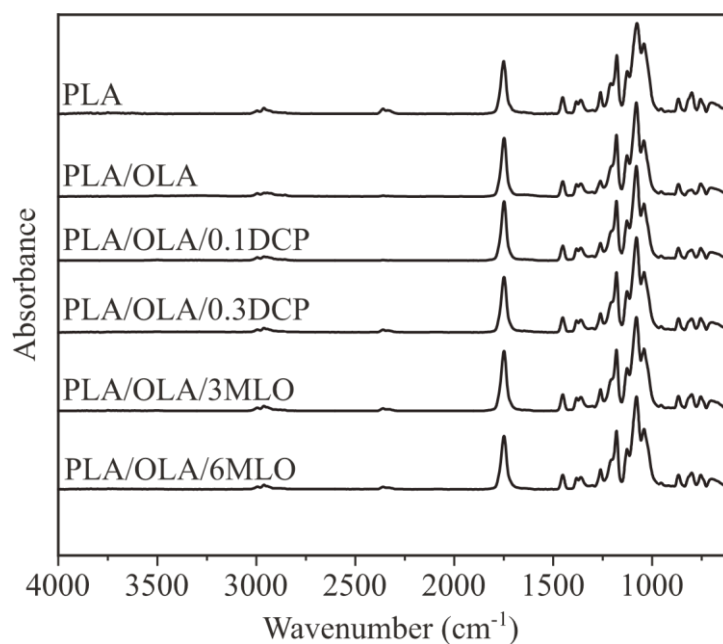
**Figure III.3.3.** FESEM images at 1000 $\times$  of the fractured surfaces of: a) neat PLA; b) PLA/OLA; c) PLA/OLA/0.1DCP; d) PLA/OLA/0.3DCP and e) PLA/OLA/3MLO and f) PLA/OLA/6MLO.

Figure III.3.3c,d. show the morphology of the fractured surfaces corresponding to PLA/OLA blends subjected to REX with 0.1 and 0.3 phr DCP, respectively. REX with 0.1 DCP (Figure III.3.3c.) shows a surface morphology without spherical voids which indicates that REX with DCP positively contributes to obtain a more homogeneous matrix which, in turn, has a positive effect on overall mechanical properties. REX with 0.3 DCP (Figure III.3.3d.) shows a rougher surface and almost inexistent spherical voids. This suggests increased compatibility between PLA and OLA through free radical formation which allows chemical anchoring of OLA molecules into the PLA polymer chains. This compatibilization effect is reflected by an increase in toughness, as observed before. Similar results were reported by Akos *et al.* [71], in PLA/PCL blends subjected to reactive compatibilization with DCP. Figure III.3.3e. shows the fracture morphology of a PLA/OLA blend subjected to REX with 3 phr MLO. As can be seen, the spherical voids appear again but, in this case, these voids are related to the modified vegetable oil, with restricted miscibility in the PLA/OLA matrix. Despite this, some filaments can be detected, which

are directly related to improved ductile behaviour. This situation is more pronounced in PLA/OLA blend subjected to REX with 6 phr MLO (Figure III.3.3f.) with smaller spherical domains and the presence of more filaments, which are responsible for improved ductility [49].

### III.3.3.3. Chemical properties of PLA/OLA blends.

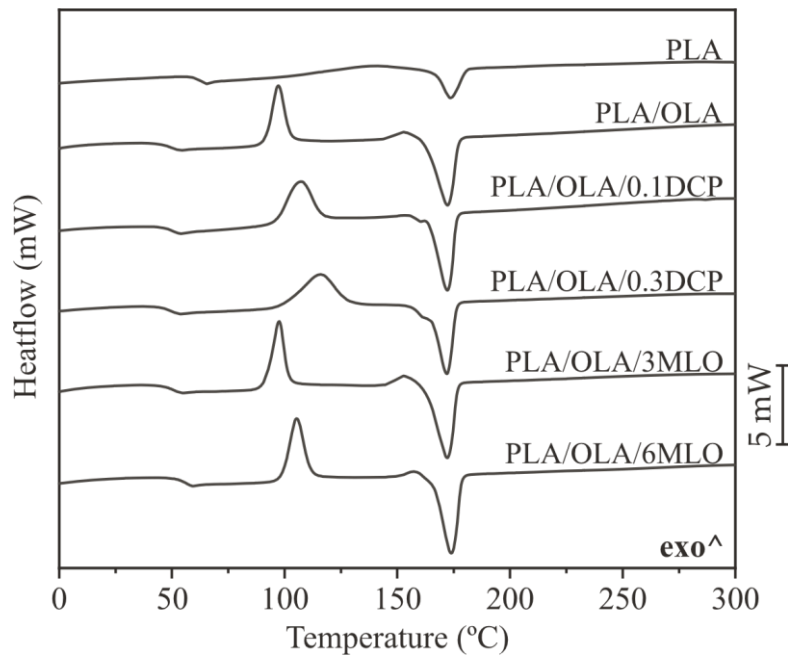
The chemical composition of samples from each blend was evaluated by means of FTIR. Figure III.3.4. shows the FTIR spectrums of all the blends developed in this work from 4000 to 600  $\text{cm}^{-1}$ . Regarding neat PLA, there are several identifiable bands. Two of the main bands are located at 1750  $\text{cm}^{-1}$  and at 1080  $\text{cm}^{-1}$ , which are related to the carbonyl C-O-C stretching bonds [72]. A low intensity peak at 1450  $\text{cm}^{-1}$  is observed, which is ascribed to the C-H stretching in methyl groups. Another characteristic peak is located at 1043  $\text{cm}^{-1}$ , which is related to the C-CH<sub>3</sub> stretching vibration. These bands appear in all the spectra recorded due to PLA being the base of all the blends. When incorporating OLA to PLA, the spectra do not suffer significant changes. The most relevant observation is an increase in the intensity of the peak/band at 1080  $\text{cm}^{-1}$  to 1100  $\text{cm}^{-1}$ , which is related to the -CO functionality in the oligomer and the polymer [73], which could mean certain chemical interaction between them. DCP thermally decomposes during reactive extrusion, so it does not present noticeable changes in the FTIR spectra of the samples that contain it [74]. Finally, with regard to the presence of MLO in the blend, a slight increase in the intensity of the peak located at 1158  $\text{cm}^{-1}$  can be appreciated, which is indicative of the C-O-C, C-O and C-C stretching vibrations in ester groups [75]. This could be a sign of linkage between maleic anhydride functionalities in MLO with polylactide and OLA. These results suggest that there is a positive interaction between PLA and OLA chains, and that MLO has been positively inserted in the blends.



**Figure III.3.4.** FTIR of the PLA/OLA blends in the range from 4000 to 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.3.3.4. Thermal properties of PLA/OLA blends.

Figure III.3.5. shows the DSC thermograms corresponding to the second heating cycle after removing the thermal history related to processing. On the other hand, Table III.3.3. gathers the main thermal parameters obtained from DSC runs (2nd heating cycle). With regard to neat PLA, the  $T_g$  and the  $T_m$  are located at 63.3 °C, and 173.4 °C, respectively. The cold crystallization is not clearly observed but a very wide peak can be detected in the 120 -150 °C range [76]. This PLA is characterized by  $X_c$  of 20 %. OLA addition leads to a noticeable decrease in  $T_g$  down to values of 49.8 °C which suggests a plasticization effect, but this is not reflected in the overall mechanical properties as previously described. Despite OLA being able to provide a noticeable decrease in  $T_g$ , some recent works have reported a limited effect on mechanical properties of OLA-plasticized PLA formulations [34,57]. On the other hand, the cold crystallization process is clearly identified as an exothermic process with a peak temperature of 97.3 °C. This effect is typical of a plasticizer since the lubrication effect OLA provides to PLA chains promotes increased chain mobility which, in turn, leads to lowering the characteristic cold crystallization temperatures of neat PLA [77]. In this case, the degree of crystallinity is slightly reduced to 16.2 % when OLA is added to PLA. Other research works have reported an increase in crystallinity with OLA addition. Lascano *et al.* [52] reported an increase in  $X_c$  of PLA with OLA, which was attributed to a good miscibility between OLA and the PLA grade used. As can be seen in Figure III.3.5., REX has important effects on thermal properties of PLA/OLA blends. REX with DCP does not lead to a noticeable change in  $T_g$  with values of 50.5 °C and 49.8 °C for 0.1 phr DCP and 0.3 phr DCP, respectively. An important change is observed in the cold crystallization peak which is wider if compared to the base PLA/OLA blend. The most relevant change is a decrease in  $X_c$  down to values of 7.8 % and 2.4 % for REX with 0.1 phr DCP and 0.3 phr DCP, respectively. This is directly related to a disruption of the crystal structure promoted by REX with DCP, since OLA molecules are attached to PLA polymer chains, and these branched chains cannot rearrange to a packed crystal structure. Yang *et al.* [78] reported similar results in PLA formulations subjected to REX with DCP with triallyl isocyanurate (TAIC). With regard to REX with MLO, two different effects can be observed.



**Figure III.3.5.** DSC thermograms of neat PLA, base PLA/OLA blends.

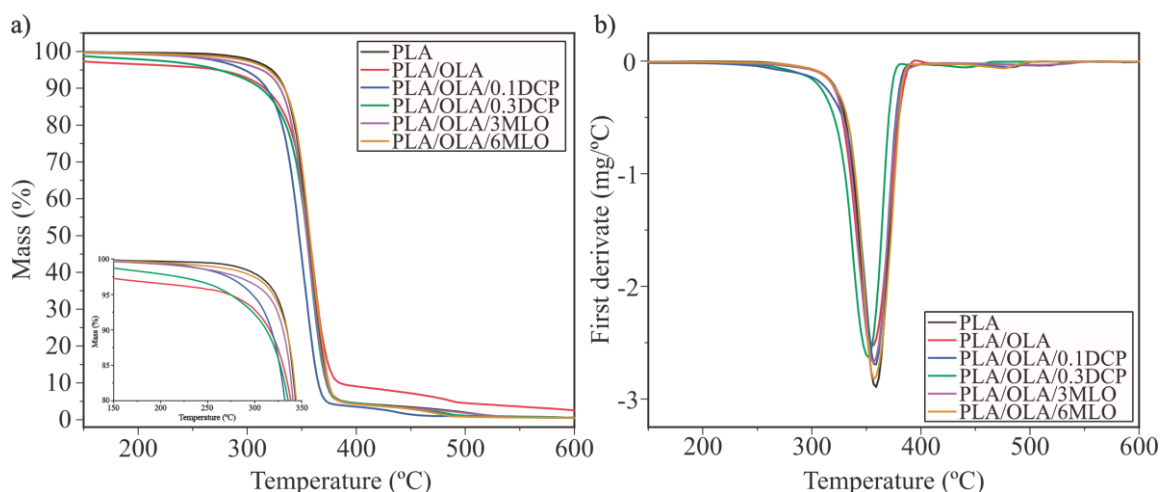
**Table III.3.3.** Main thermal parameters obtained by DSC of the PLA/OLA blends.

Code	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PLA</b>	$63.3 \pm 1.2$	-	-	$173.4 \pm 1.8$	$19.4 \pm 1.5$	$20.7 \pm 0.3$
<b>PLA/OLA</b>	$49.8 \pm 1.3$	$97.3 \pm 2.1$	$27.6 \pm 2.1$	$172.1 \pm 1.4$	$41.2 \pm 4.1$	$16.2 \pm 0.2$
<b>PLA/OLA/0.1DCP</b>	$50.5 \pm 1.1$	$107.1 \pm 1.9$	$30.9 \pm 1.3$	$171.9 \pm 2.0$	$37.4 \pm 3.2$	$7.8 \pm 0.4$
<b>PLA/OLA/0.3DCP</b>	$49.8 \pm 0.4$	$115.8 \pm 2.3$	$39.2 \pm 1.7$	$171.5 \pm 2.1$	$41.2 \pm 3.5$	$2.4 \pm 0.2$
<b>PLA/OLA/3MLO</b>	$51.0 \pm 1.5$	$97.6 \pm 2.2$	$29.0 \pm 1.1$	$172.0 \pm 2.3$	$42.2 \pm 2.9$	$15.8 \pm 0.4$
<b>PLA/OLA/6MLO</b>	$56.5 \pm 2.3$	$105.4 \pm 2.8$	$34.2 \pm 0.7$	$173.6 \pm 2.1$	$39.8 \pm 2.6$	$6.7 \pm 0.2$

At low MLO concentration (3 phr) the thermal properties remain almost invariable compared to the base PLA/OLA blend with a slight increase in  $T_g$  due to anchorage of maleic anhydride into PLA polymer chains and OLA molecules (mainly through the reaction with -OH groups in terminal position). Nevertheless, addition of 6 phr MLO during REX leads to a more noticeable increase in  $T_g$  up to  $56.5$  °C due to the aforementioned reaction of MLO with both PLA and OLA. MLO also disrupts the crystal structure and this is evidenced by two different phenomena. On the one hand, the  $X_c$  is remarkably reduced to 6.7 % and, on the other hand, the cold crystallization process is shifted to higher temperatures, with a peak temperature  $T_{cc}$  of  $105.4$  °C. As has been reported by Ferri *et al.* [49], the maleic anhydride groups attached to the carbon-carbon double bonds of linseed oil readily react with -OH groups in both PLA and OLA, leading to a combination of overlapped phenomena, including plasticization, chain extension, crosslinking, branching and compatibilization, with a clear disruption of the crystal structure. With respect to the melt peak temperature,  $T_m$ , it remains almost invariable with values ranging from 171 to 173 °C. Avolio *et al.* [57] reported similar thermal behaviour in PLA blends with two

selectively functionalized oligomers of lactic acid, a carboxyl (OLA-COOH) and an hydroxyl (OLA-OH) end-capped.

The thermal degradation of PLA/OLA blends subjected to REX was studied by TGA. Figure III.3.6a. shows the TGA thermograms, while the DTG profiles are gathered in Figure III.3.6b. Neat PLA degrades in a single step process with characteristic degradation temperatures of  $T_{5\%}$  (temperature for a 5 wt.% mass loss) and  $T_{deg}$  (temperature corresponding to the maximum degradation rate) of 312 °C and 359 °C, respectively (see Table III.3.4.). These values are in total agreement with those reported to PLA [79]. As can be seen in Figure III.3.6a., the thermal stability of the PLA/OLA blends is reduced due to the chain scission phenomenon caused by the lower molecular weight of OLA. The onset degradation temperature is reduced to 287.6 °C as reported by Lascano *et al.* [52] in PLA/OLA blends with improved toughness and shape memory behaviour. The effect of REX with DCP and MLO shows, rather, differences. Since DCP decomposition promotes free radical formation, it contributes to reducing the thermal stability of the PLA/OLA blend. Therefore, the  $T_{5\%}$  decreases down to 282.3 °C and 275 °C with 0.1 and 0.3 phr DCP, respectively. This effect has also been reported by Rytlewski *et al.* [80] in PLA formulations containing different amounts of DCP. In contrast, PLA/OLA blends subjected to REX with MLO provide a noticeable improvement of the thermal stability with  $T_{5\%}$  values of 312.3 °C and 316.7 °C for MLO contents of 3 phr and 6 phr, respectively. This phenomenon could be related to the reaction of maleic anhydride groups with end-capped hydroxyl groups in both PLA and OLA which promotes different phenomena, including chain extension, branching and crosslinking, which have a positive effect on overall thermal stability [81]. With regard to the maximum degradation rate temperature  $T_{deg}$ , it remains almost constant in the 352 - 358 °C range.



**Figure III.3.6.** a) TGA curves and b) first derivative of neat PLA, base PLA/OLA blends.

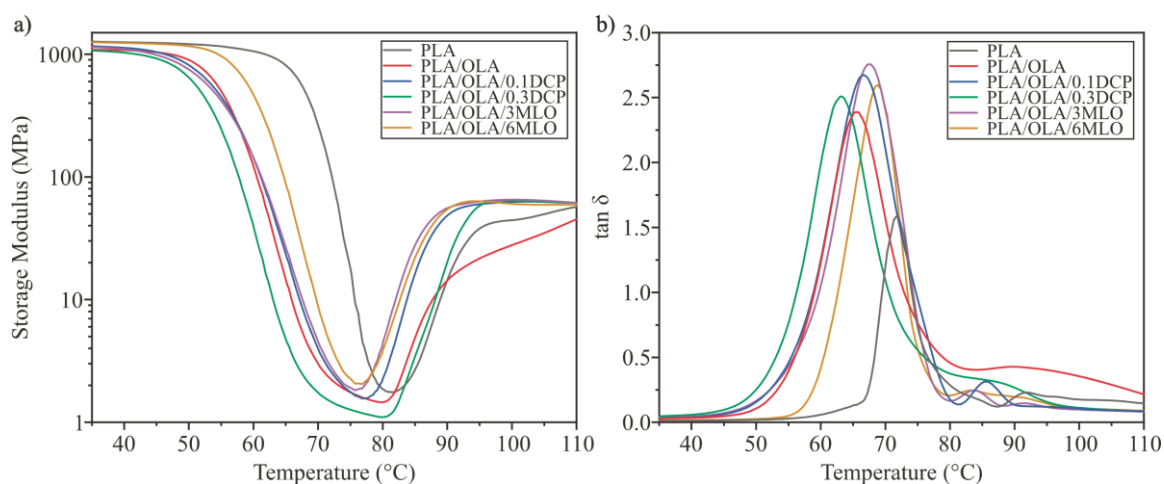


**Table III.3.4.** Main thermal degradation parameters of PLA/OLA blends.

Code	T <sub>5</sub> % (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)	Residual Mass (%)
PLA	321.6 ± 2.6	359.1 ± 2.1	0.10 ± 0.01
PLA/OLA	287.6 ± 3.3	355.8 ± 3.1	0.44 ± 0.02
PLA/OLA/0.1DCP	282.3 ± 2.2	358.1 ± 1.6	0.11 ± 0.01
PLA/OLA/0.3DCP	275.0 ± 1.4	352.0 ± 1.8	0.10 ± 0.01
PLA/OLA/3MLO	312.3 ± 2.8	356.6 ± 2.3	0.12 ± 0.01
PLA/OLA/6MLO	316.7 ± 1.2	356.8 ± 1.9	0.13 ± 0.01

### III.3.3.5. Dynamic mechanical properties of PLA/OLA blends.

Dynamic properties as a function of temperature were obtained by DMTA characterization. Figure III.3.7a. shows the evolution of the storage modulus ( $G'$ ), whereas Figure III.3.7b. offers the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) with increasing temperature. In neat PLA, the  $\alpha$ -relaxation, related to its glass transition, can be identified by a two-or-three-fold decrease in  $G'$ . The  $T_g$ , calculated following the  $\tan \delta$  peak criterion, is located at 71.8 °C (see Table III.3.5.). Below its  $T_g$ , PLA has a stiff and brittle behaviour with a  $G'$  value of 1251 MPa at 40 °C. Above its  $T_g$ ,  $G'$  has been remarkably reduced, thus leading to a rubbery-like behaviour with a  $G'$  value of 1.6 MPa at 80 °C. The cold crystallization process can be detected by an increase in  $G'$  in the 90 - 95 °C range, since rearrangement to a packed structure leads to an increase in stiffness [82,83]; after the cold crystallization,  $G'$  increases up to 43.8 MPa. The base PLA/OLA blend shows some interesting changes in  $G'$ . It is worth noting a decrease in  $T_g$  down to 65.5 °C as observed previously by DSC characterization which gives evidence of the plasticization effects OLA can provide to PLA, despite this not being reflected at a macroscopic level with a relatively low elongation at break. Moreover, the characteristic  $G'$  below  $T_g$  is lower than neat PLA, with a value of 1076 MPa, which suggests a clear plasticization effect as reported by Noivoil *et al.* [84] in PLA blends with thermoplastic starch, compatibilized with OLA-grafted starch. REX with 0.1 phr DCP leads to  $T_g$  and  $G'$  values similar to neat PLA whereas REX with higher DCP content (0.3 phr) leads to similar values to the base PLA/OLA blend. This could be related to the stronger compatibilization phenomena provided by 0.3 phr DCP compared to 0.1 phr DCP. Ma *et al.* [85] observed similar effects on PLA/PBAT blends compatibilized through REX with DCP. REX with MLO leads to a slight increase in  $T_g$  with values around 68 °C. It is worth noting the  $G'$  value for the PLA/OLA blend subjected to REX, 1235 MPa, almost identical to neat PLA but, as indicated previously, this blend possesses a remarkably improved toughness. Another interesting phenomenon is the cold crystallization shift. REX has a clear effect on decreasing the characteristic temperatures of this process, in agreement with the results obtained by DSC [86].



**Figure III.3.7.** Plot evolution of: a) the storage modulus and b) the dynamic damping factor of neat PLA, base PLA/OLA blends.

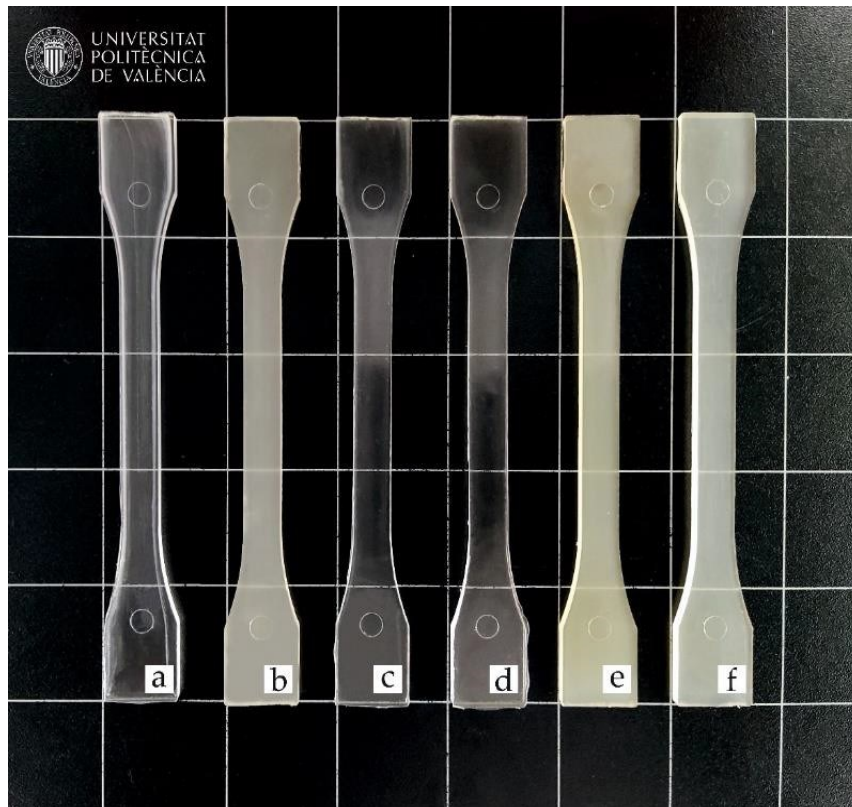
**Table III.3.5.** DMTA properties of PLA/OLA blends.

Code	G' (MPa) at 40 °C	G' (MPa) at 80 °C	G' (MPa) at 100 °C	T <sub>g</sub> (°C) *
PLA	1251 ± 35	1.6 ± 0.3	43.8 ± 1.5	71.8 ± 0.5
PLA/OLA	1076 ± 28	1.3 ± 0.2	27.8 ± 0.7	65.5 ± 0.8
PLA/OLA/0.1DCP	1129 ± 31	1.8 ± 0.2	62.9 ± 2.1	66.5 ± 0.9
PLA/OLA/0.3DCP	1032 ± 25	1.1 ± 0.3	63.8 ± 1.7	63.2 ± 0.6
PLA/OLA/3MLO	1102 ± 19	3.6 ± 0.1	59.7 ± 3.1	67.6 ± 0.7
PLA/OLA/6MLO	1235 ± 29	3.4 ± 0.3	65.7 ± 2.9	68.4 ± 0.7

\* The T<sub>g</sub> has been measured using the tan δ peak maximum criterion.

### III.3.3.6. Color properties of PLA/OLA blends.

The visual appearance of PLA blends with OLA is important, especially in application for packaging. Due to its semicrystalline nature, neat PLA is translucent (see Figure III.3.8.) with some transparency [87]. This is related to different refractive indexes of the crystalline and the amorphous phases [88]. The base PLA/OLA blend is also translucent, but a noticeable decrease in transparency is observed. REX has a direct effect on visual appearance. REX with DCP provides PLA/OLA blend with high transparency due to the disruption of the crystal structure which, in turn, is responsible for a decrease in crystallinity, as observed by DSC. In the case of PLA/OLA blends subjected to REX with MLO, samples are translucent with a slight yellow color. Despite MLO also providing an important disruption of the crystal structure, transparency is not reached since MLO is not fully miscible with the base PLA/OLA blend.



**Figure III.3.8.** Visual appearance of the samples: a) neat PLA; b) PLA/OLA; c) PLA/OLA/0.1DCP; d) PLA/OLA/0.3DCP; e) PLA/OLA/3MLO and f) PLA/OLA/6MLO.

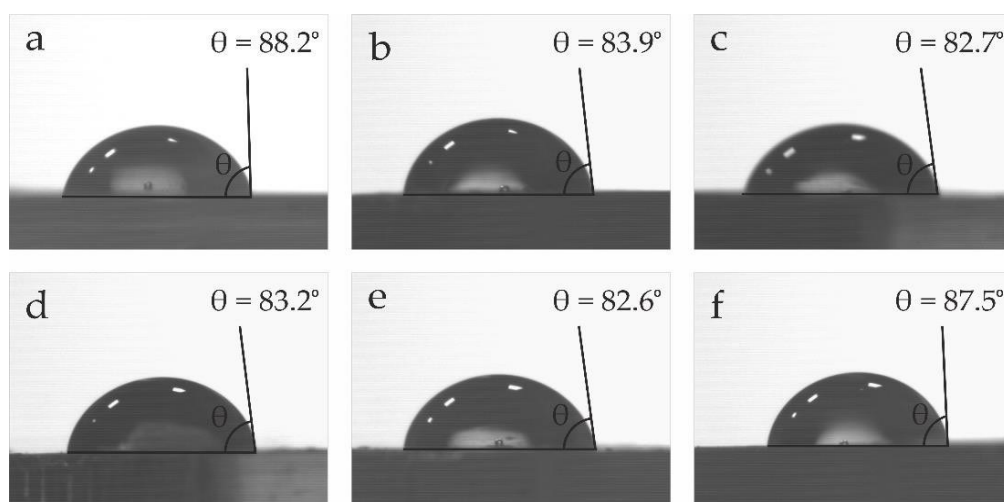
All samples are characterized by a very low  $a^*$  coordinate, close to 0, since all materials are translucent or transparent. Despite this, it seems that MLO leads to slightly lower  $a^*$  values, as observed by Quiles-Carrillo *et al.* [89], in PA1010/PLA blends compatibilized with MLO. Regarding the  $b^*$  coordinate, this represents the color change between the blue ( $b^* < 0$ ) and yellow ( $b^* > 0$ ). All the PLA/OLA blends are characterized by positive  $b^*$  values, which is representative for some yellowing. As has been qualitatively observed in Figure III.3.8., PLA/OLA blends subjected to REX with MLO, offer the highest  $b^*$  values of all developed materials. This is directly related to the intrinsic yellow color of MLO [90]. Table III.3.6. also contain the yellow index (YI) of all PLA-based materials. As expected, the YI increases with OLA addition, and this increase is much pronounced in PLA/OLA blends subjected to REX with MLO.

**Table III.3.6.** Luminance and color coordinates CIELab color scale, of neat PLA, base PLA/OLA blends.

Code	L*	a*	b*	Yellowness Index (YI)
PLA	46.0 ± 0.0	- 0.25 ± 0.01	1.92 ± 0.17	8.2 ± 0.3
PLA/OLA	43.7 ± 0.1	- 0.74 ± 0.03	4.35 ± 0.08	17.6 ± 0.1
PLA/OLA/0.1DCP	44.7 ± 0.0	- 0.17 ± 0.02	3.26 ± 0.04	10.9 ± 0.3
PLA/OLA/0.3DCP	45.5 ± 0.1	- 0.08 ± 0.01	3.27 ± 0.04	11.1 ± 0.2
PLA/OLA/3MLO	40.1 ± 0.2	- 1.61 ± 0.08	6.04 ± 0.18	23.2 ± 0.3
PLA/OLA/6MLO	41.4 ± 0.2	- 0.96 ± 0.03	5.92 ± 0.16	20.7 ± 0.1

### III.3.3.7. Wetting properties of PLA/OLA blends.

In addition to the visual appearance, the surface wetting properties have also been evaluated. The water contact angle ( $\theta_w$ ) was measured on PLA and PLA/OLA blends. High  $\theta_w$  values are representative for low affinity to water. As can be seen in Figure III.3.9., all samples have a water contact angle,  $\theta_w > 65^\circ$ , which could be considered as the hydrophobic behaviour threshold [91]. Neat PLA shows a  $\theta_w$  of  $88.2^\circ$  which stands for a typical hydrophobic polymer. OLA addition leads to a slight decrease in  $\theta_w$  down to  $83.9^\circ$  since oligomers of lactic acid have lower molecular weight and are more hydrophilic, resulting in a slightly reduced hydrophobicity as observed by Darie Nită *et al.* [35]. In relation to the PLA/OLA blend subjected to REX with MLO (6 phr), the water contact angle is similar to that of neat PLA, with a value around  $87.5^\circ$ , which could be related to the change in crystallinity [92], and the intrinsic hydrophobic nature of MLO, as suggested by Carbonell-Verdu *et al.* [69].



**Figure III.3.9.** Water contact angle ( $\theta_w$ ) of the samples: a) neat PLA; b) PLA/OLA; c) PLA/OLA/0.1DCP; d) PLA/OLA/0.3DCP; e) PLA/OLA/3MLO and f) PLA/OLA/6MLO.

### III.3.4. Conclusions.

This work addresses the development of PLA-based formulations with improved toughness by blending with OLA. Despite the blend containing 20 wt.% OLA leading to a noticeable decrease in the glass transition temperature from 63.3 °C (neat PLA) down to values of 49.8 °C, the effects on toughness are not clearly observed. Neat PLA is characterized by an impact strength of 39.3 kJ/m<sup>2</sup> and this is slightly improved in the PLA/OLA blend containing 20 wt.% OLA. In order to improve the impact strength, REX with different additives was studied, namely, 0.1 and 0.3 phr of DCP, and 3.6 phr of MLO. REX with DCP leads to a noticeable disruption of the crystal structure in the PLA/OLA blend. Decomposition of DCP into free radicals during REX allows anchoring of OLA molecules into PLA polymer chains. It is worth noting a remarkable increase in toughness in PLA/OLA blend subjected to REX with 0.3 DCP, with an impact strength of 51.7 kJ/m<sup>2</sup>, thus showing the efficiency of this strategy. The second approach is REX with MLO, since maleic anhydride groups in MLO can readily react with end-capped -OH groups contained in both PLA and OLA. MLO also provides a disruption of the crystal structure of PLA which is more pronounced for 6 phr MLO. Nevertheless, MLO provides the PLA/OLA blend with interesting ductile properties and, what is more important, with a high impact strength value of 59.5 kJ/m<sup>2</sup>. Another interesting finding is transparency. REX with DCP leads to high-transparency materials due to the dramatic decrease in crystallinity as a consequence of the disruption of the crystal structure. With regard to the use of MLO, the obtained materials are translucent, with a slight yellow color as a consequence of the intrinsic yellow color of MLO. Therefore, this work provides two innovative strategies to obtain high toughness PLA/OLA formulations by REX. Depending on the additive used for the REX process, it is possible to tailor transparency, impact strength, as well as other mechanical and thermal properties.

### III.3.5. References.

1. Agarwal, S. Biodegradable polymers: present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment. *Macromol. Chem. Phys.* 2020, 221, 2000017.
2. Jenck, J.F.; Agterberg, F.; Droescher, M.J. Products and processes for a sustainable chemical industry: A review of achievements and prospects. *Green Chem.* 2004, 6, 544.
3. Kümmerer, K. Sustainable from the very beginning: Rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry. *Green Chem.* 2007, 9, 899.
4. Jacobsen, S.; Fritz, H.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. Polylactide (PLA)—A new way of production. *Polym. Eng. Sci.* 1999, 39, 1311.
5. Van de Velde, K.; Kiekens, P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications. *Polym. Test.* 2002, 21, 433.
6. Clarkson, C.M.; El Awad Azrak, S.M.; Chowdhury, R.; Shuvo, S.N.; Snyder, J.; Schueneman, G.; Ortalan, V.; Youngblood, J.P. Melt spinning of cellulose nanofibril/polylactic acid (CNF/PLA) composite fibers for high stiffness. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2018, 1, 160.
7. Clarizio, S.; Tatara, R. Tensile strength, elongation, hardness, and tensile and flexural moduli of injection-molded TPS filled with glycerol-plasticized DDGS. *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 623.
8. Deshpande, S.; Bhati, P.; Ghosh, A.; Bhatnagar, N. Effect of PGA/PCL on the structure-property relation of PLA during tube extrusion. In *Proceedings of the 10th World Biomaterials Congress, Montreal, QC, Canada, 17 -22 May 2016.*
9. Stempfle, F.; Ritter, B.S.; Mülhaupt, R.; Mecking, S. Long-chain aliphatic polyesters from plant oils for injection molding, film extrusion and electrospinning. *Green Chem.* 2014, 16, 2008.
10. Chiulan, I.; Frone, A.N.; Brandabur, C.; Panaitescu, D.M. Recent advances in 3D printing of aliphatic polyesters. *Bioengineering* 2018, 5, 2.
11. Södergård, A.; Stolt, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1123.
12. Armentano, I.; Bitinis, N.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Rescignano, N.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A.; Kenny, J.M. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1720.

13. Arrieta, M.P.; López, J.; Ferrándiz, S.; Peltzer, M.A. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polym. Test.* 2013, 32, 760.
14. Abd Alsaheb, R.A.; Aladdín, A.; Othman, N.Z.; Abd Malek, R.; Leng, O.M.; Aziz, R.; El Enshasy, H.A. Recent applications of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries. *J. Chem. Pharm. Res.* 2015, 7, 51.
15. Tyler, B.; Gullotti, D.; Mangraviti, A.; Utsuki, T.; Brem, H. Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 163.
16. Oh, J.K. Polylactide (PLA)-based amphiphilic block copolymers: Synthesis, self-assembly, and biomedical applications. *Soft Matter* 2011, 7, 5096.
17. Jung, J.-W.; Kim, S.-H.; Kim, S.-H.; Park, J.-K.; Lee, W.-I. Research on the development of the properties of PLA composites for automotive interior parts. *Compos. Res.* 2011, 24, 1.
18. Chacón, J.; Caminero, M.A.; García-Plaza, E.; Núñez, P.J. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Mater. Des.* 2017, 124, 143.
19. Sudesh, K.; Iwata, T. Sustainability of biobased and biodegradable plastics. *CLEAN Soil Air Water* 2008, 36, 433.
20. Chen, G.-X.; Kim, H.-S.; Kim, E.-S.; Yoon, J.-S. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 468.
21. Clark, L.; Cushion, M.G.; Dyer, H.E.; Schwarz, A.D.; Duchateau, R.; Mountford, P. Dicationic and zwitterionic catalysts for the amine-initiated, immortal ring-opening polymerisation of rac-lactide: Facile synthesis of amine-terminated, highly heterotactic PLA. *Chem. Commun.* 2010, 46, 273.
22. Ferri, J.M.; Fenollar, O.; Jorda-Vilaplana, A.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends. *Polym. Int.* 2016, 65, 453.
23. Yang, X.; Xu, H.; Odelius, K.; Hakkarainen, M. Poly(lactide)-*g*-poly(butylene succinate-*co*-adipate) with high crystallization capacity and migration resistance. *Materials* 2016, 9, 313.
24. Gigli, M.; Lotti, N.; Gazzano, M.; Siracusa, V.; Finelli, L.; Munari, A.; Dalla Rosa, M. Biodegradable aliphatic copolyesters containing PEG-like sequences for sustainable food packaging applications. *Polym. Degrad. Stab.* 2014, 105, 96.

25. Garcia-Campo, M.; Carrillo, L.Q.; Masia, J.; Reig-Perez, M.; Montanes, N.; Balart, R. Environmentally friendly compatibilizers from soybean oil for ternary blends of poly(lactic acid)-PLA. *Mol. Divers. Preserv. Int.* 2017, 10, 1339.
26. Lascano, D.; Quiles-Carrillo, L.; Torres-Giner, S.; Boronat, T.; Montanes, N. Optimization of the curing and post-curing conditions for the manufacturing of partially biobased epoxy resins with improved toughness. *Polymers* 2019, 11, 1354.
27. Wang, X.; Peng, S.; Chen, H.; Yu, X.; Zhao, X. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. *Compos. B Eng.* 2019, 173, 107028.
28. Xue, B.; He, H.; Zhu, Z.; Li, J.; Huang, Z.; Wang, G.; Chen, M.; Zhan, Z. A facile fabrication of high toughness poly(lactic acid) via reactive extrusion with poly(butylene succinate) and ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate. *Polymers* 2018, 10, 1401.
29. Su, S.; Kopitzky, R.; Tolga, S.; Kabasci, S. Polylactide (PLA) and its blends with poly(butylene succinate) (PBS): A brief review. *Polymers* 2019, 11, 1193.
30. Chee, W.K.; Ibrahim, N.A.; Zainuddin, N.; Abd Rahman, M.F.; Chieng, B.W. Impact toughness and ductility enhancement of biodegradable poly(lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends via addition of glycidyl methacrylate. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 2013, 976373.
31. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Quintard, G.; Massardier-Nageotte, V. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polimeros* 2015, 25, 581.
32. Huang, H.; Chen, L.; Song, G.; Tang, G. An efficient plasticization method for poly(lactic acid) using combination of liquid-state and solid-state plasticizers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46669.
33. Luzi, F.; Dominici, F.; Armentano, I.; Fortunati, E.; Burgos, N.; Fiori, S.; Jiménez, A.; Kenny, J.M.; Torre, L. Combined effect of cellulose nanocrystals, carvacrol and oligomeric lactic acid in PLA/PHB polymeric films. *Carbohydr. Polym.* 2019, 223, 115131.
34. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 651 -658.
35. Darie-Nită, R.N.; Vasile, C.; Irimia, A.; Lipsa, R.; Râpă, M. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 43223.
36. Garcia-Garcia, D.; Ferri, J.; Boronat, T.; López-Martínez, J.; Balart, R. Processing and characterization of binary poly(hydroxybutyrate) (PHB) and poly(caprolactone) (PCL) blends with improved impact properties. *Polym. Bull.* 2016, 73, 3333.



37. Finotti, P.F.; Costa, L.C.; Capote, T.S.; Scarel-Caminaga, R.M.; Chinelatto, M.A. Immiscible poly(lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2017, 68, 155.
38. Garcia, D.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J. Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation. *Polym. Eng. Sci.* 2007, 47, 789.
39. Zhao, X.; Zhang, D.; Yu, S.; Zhou, H.; Peng, S. Recent advances in compatibility and toughness of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blends. *e-Polymers* 2021, 21, 793.
40. Muthuraj, R.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45726.
41. Macosko, C.; Guegan, P.; Khandpur, A.K.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers. *Macromolecules* 1996, 29, 5590.
42. Rasal, R.M.; Janorkar, A.V.; Hirt, D.E. Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 338 -356.
43. Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R. Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly(3hydroxybutyrate-co- 4 -hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer. *Eur. Polym. J.* 2016, 84, 693.
44. Zeng, J.-B.; Li, K.-A.; Du, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. *RSC Adv.* 2015, 5, 32546.
45. Yang, L.; Huang, J.; Lu, X.; Jia, S.; Zhang, H.; Jin, G.; Qu, J. Influences of dicumyl peroxide on morphology and mechanical properties of polypropylene/poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) blends via vane-extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 4154.
46. Mehmood, K.; Katiyar, V. Effect of dicumyl peroxide on biodegradable poly(lactic acid)/functionalized gum arabic based films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 138, 51341.
47. Bueno-Ferrer, C.; Garrigós, M.; Jiménez, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 2207.
48. Pawlak, F.; Aldas, M.; Parres, F.; López-Martínez, J.; Arrieta, M.P. Silane-functionalized sheep wool fibers from dairy industry waste for the development of plasticized PLA composites with maleinized linseed oil for injection-molded parts. *Polymers* 2020, 12, 2523.
49. Ferri, J.; Garcia-Garcia, D.; Sánchez-Nacher, L.; Fenollar, O.; Balart, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydr. Polym.* 2016, 147, 60.

50. Quiles-Carrillo, L.; Blanes-Martínez, M.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S.; Balart, R. Reactive toughening of injection molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil. *Eur. Polym. J.* 2018, 98, 402.
51. Liminana, P.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R.; Montanes, N. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate) (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO). *Materials* 2018, 11, 2179.
52. Lascano, D.; Moraga, G.; Ivorra-Martinez, J.; Rojas-Lema, S.; Torres-Giner, S.; Balart, R.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L. Development of injection-molded polylactide pieces with high toughness by the addition of lactic acid oligomer and characterization of their shape memory behavior. *Polymers* 2019, 11, 2099.
53. Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L.; Garcia-Garcia, D.; Melendez-Rodriguez, B.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Tailoring the properties of thermo-compressed polylactide films for food packaging applications by individual and combined additions of lactic acid oligomer and halloysite nanotubes. *Molecules* 2020, 25, 1976.
54. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crops Prod.* 2018, 111, 878.
55. Lule, Z.; Kim, J. Nonisothermal crystallization of surface-treated alumina and aluminum nitride-filled polylactic acid hybrid composites. *Polymers* 2019, 11, 1077.
56. Hassouna, F.; Raquez, J.-M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzo, V.; Ruch, D. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol)(PEG) via reactive extrusion. *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 2134.
57. Avolio, R.; Castaldo, R.; Gentile, G.; Ambrogi, V.; Fiori, S.; Avella, M.; Cocca, M.; Errico, M.E. Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties. *Eur. Polym. J.* 2015, 66, 533 -542.
58. Ambrosio-Martín, J.; Fabra, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. An effect of lactic acid oligomers on the barrier properties of polylactide. *J. Mater. Sci.* 2014, 49, 2975 -2986.
59. Monika; Pal, A.K.; Bhasney, S.M.; Bhagabati, P.; Katiyar, V. Effect of dicumyl peroxide on a poly(lactic acid)(PLA)/poly(butylene succinate)(PBS)/functionalized chitosan-based nanobiocomposite for packaging: A reactive extrusion study. *ACS Omega* 2018, 3, 13298.
60. Ali, F.; Chang, Y.-W.; Kang, S.C.; Yoon, J.Y. Thermal, mechanical and rheological properties of poly(lactic acid)/epoxidized soybean oil blends. *Polym. Bull.* 2009, 62, 91.

61. Liu, W.; Fei, M.-E.; Ban, Y.; Jia, A.; Qiu, R.; Qiu, J. Concurrent improvements in crosslinking degree and interfacial adhesion of hemp fibers reinforced acrylated epoxidized soybean oil composites. *Compos. Sci. Technol.* 2018, 160, 60.
62. Zhang, C.; Garrison, T.F.; Madbouly, S.A.; Kessler, M.R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.* 2017, 71, 91.
63. Sarasini, F.; Luzi, F.; Dominici, F.; Maffei, G.; Iannone, A.; Zuorro, A.; Lavecchia, R.; Torre, L.; Carbonell-Verdu, A.; Balart, R. Effect of different compatibilizers on sustainable composites based on a PHBV/PBAT matrix filled with coffee silverskin. *Polymers* 2018, 10, 1256.
64. Carbonell-Verdu, A.; Ferri, J.; Dominici, F.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Torre, L. Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives. *Express Polym. Lett.* 2018, 12, 808.
65. Gonzalez, L.; Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Lascano, D.; Montanes, N. Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites. *Materials* 2019, 12, 1627.
66. Huang, Y.; Zhang, C.; Pan, Y.; Wang, W.; Jiang, L.; Dan, Y. Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend. *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 375.
67. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of biobased high-density polyethylene/polylactide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136, 47396.
68. Liu, H.; Chen, N.; Shan, P.; Song, P.; Liu, X.; Chen, J. Toward fully biobased and supertough PLA blends via *in situ* formation of cross-linked biopolyamide continuity network. *Macromolecules* 2019, 52, 8415.
69. Carbonell-Verdu, A.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *Eur. Polym. J.* 2017, 91, 248.
70. Garcia, D.; Garcia, J.; Ferri, N.M.; Lopez, J.; Martinez, R.B. Plasticization effects of epoxidized vegetable oils on mechanical properties of poly(hydroxybutyrate), PHB. *Polym. Int.* 2016, 65, 1157.
71. Akos, N.I.; Wahit, M.U.; Mohamed, R.; Yussuf, A.A. Preparation, characterization, and mechanical properties of poly( $\epsilon$ caprolactone)/polylactic acid blend composites. *Polym. Compos.* 2013, 34, 763.

72. Edith, D.; Six, J.-L. Surface characteristics of PLA and PLGA films. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 253, 2758.
73. Choksi, N.; Desai, H. Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer. *Int. J. Appl. Chem.* 2017, 13, 377.
74. Deetuum, C.; Samthong, C.; Pratumpol, P.; Somwangthanaroj, A. Improvements in morphology, mechanical and thermal properties of films produced by reactive blending of poly(lactic acid)/natural rubber latex with dicumyl peroxide. *Iran. Polym. J.* 2017, 26, 615 -628.
75. Gomez, N.A.; Abonia, R.; Cadavid, H.; Vargas, I.H. Chemical and spectroscopic characterization of a vegetable oil used as dielectric coolant in distribution transformers. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, 2292.
76. López-Rodríguez, N.; López-Arraiza, A.; Meaurio, E.; Sarasua, J. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends. *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46, 1299.
77. Aliotta, L.; Cinelli, P.; Coltelli, M.B.; Righetti, M.C.; Gazzano, M.; Lazzeri, A. Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly(lactic acid)(PLA). *Eur. Polym. J.* 2017, 93, 822.
78. Yang, S.-L.; Wu, Z.-H.; Yang, W.; Yang, M.-B. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polym. Test.* 2008, 27, 957.
79. Carrasco, F.; Pérez-Maqueda, L.A.; Sanchez-Jimenez, P.; Perejón, A.; Santana, O.; Maspoch, M.L. Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) driven by random scission. *Polym. Test.* 2013, 32, 937.
80. Rytlewski, P.; Z' enkiewicz, M.; Malinowski, R. Influence of dicumyl peroxide content on thermal and mechanical properties of polylactide. *Int. Polym. Process.* 2011, 26, 580.
81. Burgos, N.; Tolaguera, D.; Fiori, S.; Jiménez, A. Synthesis and characterization of lactic acid oligomers: Evaluation of performance as poly(lactic acid) plasticizers. *J. Polym. Environ.* 2014, 22, 227.
82. Silverajah, V.; Ibrahim, N.A.; Yunus, W.M.Z.W.; Hassan, H.A.; Woei, C.B. A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend. *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 5878.
83. Yu, X.; Wang, X.; Zhang, Z.; Peng, S.; Chen, H.; Zhao, X. High-performance fully biobased poly(lactic acid)/polyamide11 (PLA/PA11) blends by reactive blending with multi-functionalized epoxy. *Polym. Test.* 2019, 78, 105980.

84. Noivoil, N.; Yoksan, R. Oligo (lactic acid)-grafted starch: A compatibilizer for poly(lactic acid)/thermoplastic starch blend. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 160, 506.
85. Ma, P.; Cai, X.; Zhang, Y.; Wang, S.; Dong, W.; Chen, M.; Lemstra, P. In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polym. Degrad. Stab.* 2014, 102, 145.
86. Terroba-Delicado, E.; Fiori, S.; Torres-Giner, S.; Gomez-Caturla, J.; Montanes, N.; Sanchez-Nacher, L. Valorization of liquor waste derived spent coffee grains for the development of injection-molded pieces of interest as disposable food packaging and serving materials. *Food.* 2022, 11,8,1162.
87. Vidovic', E.; Faraguna, F.; Jukic', A. Influence of inorganic fillers on PLA crystallinity and thermal properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, 127, 371.
88. Zhang, W.; Gui, Z.; Lu, C.; Cheng, S.; Cai, D.; Gao, Y. Improving transparency of incompatible polymer blends by reactive compatibilization. *Mater. Lett.* 2013, 92, 68.
89. Quiles-Carrillo, L.; Fenollar, O.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Rallini, M.; Dominici, F.; Torre, L. A comparative study on the reactive compatibilization of melt-processed polyamide 1010/poly lactide blends by multi-functionalized additives derived from linseed oil and petroleum. *Express Polym. Lett.* 2020, 14, 583.
90. Ramos, M.; Jiménez, A.; Peltzer, M.; Garrigós, M.C. Development of novel nanobiocomposite antioxidant films based on poly(lactic acid) and thymol for active packaging. *Food Chem.* 2014, 162, 149.
91. Fang, Q.; Ye, F.; Yang, X. Influence of hydrolysis of polyvinyl alcohol on its lubrication for styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer. *Tribol. Int.* 2019, 134, 408.
92. Arrieta, M.P.; López, J.; López, D.; Kenny, J.; Peponi, L. Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties. *Eur. Polym. J.* 2015, 73, 433.



### **III.4. Plastificación de PLA con monoterpenoides no esterificados.**





**Pendiente de publicación: Assessment of non-ester monoterpenoids as biobased plasticizers for polylactide with improved ductile behaviour.**

Ramon Tejada-Oliveros<sup>1</sup>, Jaume Gomez-Caturla<sup>1</sup>, Octavio Fenollar<sup>1</sup>, Juan Ivorra-Martinez<sup>1</sup>, David Garcia<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain.



## Abstract

PLA is a biodegradable aliphatic polyester derived from renewable resources. This material is characterized by high strength and stiffness; however, it has a high brittleness which makes it difficult to use in certain applications. In the present work, the plasticizing effect of different non-ester monoterpenoids, namely carvone, citral, citronellal and eucalyptol, on the mechanical, thermal, morphological, physical and chemical properties of PLA has been studied. In this case, different amounts (10 and 20 wt.%) of each monoterpenoid were mixed with PLA in a twin-screw extruder and standardized samples were obtained by injection molding. The obtained results show how the addition of 20 wt.% of the different monoterpenoids significantly improves the ductile mechanical properties of PLA, reaching elongation at break values of 335.7 % for 20 wt.% citral content, which represents an increase of about 4044 % with respect to pure PLA (8.1 %). In addition, a significant reduction in the tensile strength and Young's modulus of PLA has also been observed with the presence of monoterpenoids. The addition of monoterpenoids also leads to a decrease in the glass transition temperature and crystallization temperature of PLA due to the increased mobility of the polymeric chains caused by the plasticizing effect of the monoterpenoids, this decrease being more noticeable in the case of citral and citronellal, which are the monoterpenoids with the highest miscibility with PLA. Finally, it has been observed that the addition of monoterpenoids hardly affects the transparency of PLA, obtaining materials that may have a high potential in sectors such as food packaging. Therefore, it has been demonstrated that these non-ester monoterpenoids, mainly citral, have a great potential to obtain environmentally friendly PLA formulations with improved toughness.

Keywords: Poly(lactide); monoterpenoids; plasticizers; miscibility.



### III.4.1. Introduction.

During the last few years, the use of biopolymers as a sustainable alternative to the use of petrochemical-based plastics has increased. These biopolymers have a lower carbon footprint than commodity plastics and some of them may even have properties similar to those of the plastics most commonly used nowadays. Within the group of biopolymers, PLA is currently the most commercially used polymer. According to European Bioplastics, it is estimated that during 2022, global PLA production was of 444,000 tons, representing 20.7 % of global biopolymer production, which was 2.22 million tons. In addition, it is estimated that by 2027 PLA production will reach 2.39 million tons, accounting for 37.9 % of global biopolymer production [1].

PLA is a biobased, biodegradable, compostable and biocompatible aliphatic polyester derived from renewable resources such as corn, sugar cane or rice [2]. PLA can be synthesized by two routes, by polycondensation of lactic acid or by ROP of the lactide monomer [3, 4]. This biopolymer is characterized by good mechanical properties, such as high stiffness and tensile strength, good transparency, good moisture resistance, good processability and barrier properties similar to PET [5 -7]. This makes PLA is used in a wide range of applications in different sectors, such as medicine, automotive, agriculture and textile industry [8,9]. However, PLA is very brittle at room temperature, with elongation at break of less than 10 %, partly due to its high glass transition temperature, which is around 60 °C [10]. The high brittleness of PLA limits its use in applications requiring a certain ductility, such as food packaging, where a high elongation is required [11].

In order to improve the ductility of PLA without affecting its biodegradability, different approaches have been proposed. One of them is the physical blending with other biodegradable ductile polymers such as PCL [12, 13], PBS [14], PBSA [15] or TPS [16, 17]. However, the lack of total miscibility between polymers restricts the ability to improve the ductile properties of PLA. Another commonly used techniques to improve the ductile properties of PLA without affecting its environmental issues is plasticization with biobased compounds. Plasticizing is the most economical and simplest technique to improve the flexibility, processability and ductility of PLA. Plasticizers generally lead to an increase in the elongation at break of the polymer as a result of increased polymer chain mobility and a decrease in the glass transition temperature. There are a large number of studies in which biobased plasticizers such as citrates [18 - 20], tartrates [21], modified EVOs [22 - 24], OLA [25, 26], cinnamate esters [27], among others, have been successfully used to improve the ductile properties of PLA.

Terpenoids (isoprenoids) are organic compounds present in abundance in the essential oils of many plants and flowers [28]. These compounds have a chemical structure consisting mainly of repeating isoprene units but, in contrast to terpenes, which are simple unsaturated

hydrocarbons, they have oxygen-containing functional groups [29]. Functional groups present in terpenoids include alcohol (linalool, isopulegol, geraniol, citronellol or menthol), ketone (pulegone, piperitone, carvone and camphor), phenol (thymol and carvacrol), aldehyde (citral and citronellal) or ether groups (eucalyptol) [30 -32]. Terpenoids are classified into different groups depending on the number of times the isoprene unit is repeated in the molecule. One of the best known and most studied groups of terpenoids are monoterpenoids, whose structure consists of two isoprene units, with a total of 10 carbon atoms (C<sub>10</sub>) [29]. Monoterpenoids can be divided into three subgroups depending on their structure: aliphatic (citral, linalool, geraniol or lavandulol), monocyclic (thymol, menthol, eucalyptol or perylaldehyde) and bicyclic (camphor, borneo,  $\alpha$  and  $\beta$ -pinene or thujone) [33]. These compounds are characterized by their strong aroma and odor as well as their antioxidant, antifungal, antibacterial, antiviral and antiparasitic properties [31,33-35]. This makes monoterpenoids widely used as active ingredients in agricultural, pharmaceutical, cosmetic and food applications [36]. This fact, together with their structure as unsaturated molecules with reactive functional groups, gives monoterpenoids great potential for use not only as functional compounds, but also as plasticizers in polymers. Currently there are few research studies in which non-ester monoterpenoids have been used as plasticizing agents for PLA. One of these studies was carried out by Celebi and Gunes [37], in which they studied the effect of the addition of different amounts of thymol and carvacrol (5, 10, 15 and 20 wt.%) on the properties of PLA. The results obtained showed the effectiveness of terpenoids as a plasticizer as their incorporation into PLA resulted in a remarkable increase in the elongation at break of PLA from 2.9 % to 431.4 % and 417.4 % for PLA samples plasticized with 20 wt.% carvacrol and thymol respectively. In addition, they also observed a decrease in the glass transition temperature and melting temperature of PLA with the presence of both monoterpenoids. However, the effectiveness of the use of ester-type terpenoids as plasticizers of aliphatic polyesters, such as PLA [38, 39] or PHB [40, 41], has been shown to be effective.

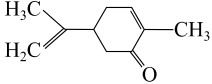
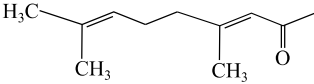
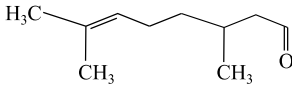
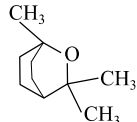
The main objective of this work is to improve the ductility of PLA by using different non-ester monoterpenoids as potential biobased plasticizers, in order to obtain a more flexible PLA that can be used in different sectors, thus expanding its range of possibilities, and without affecting its sustainability. More specifically, in this study, the effect of the addition of different amounts (10 and 20 wt.%) of carvone, citral, citronellal and eucalyptol on the mechanical, thermal, morphological, optical and chemical properties of PLA has been studied.

## III.4.2. Experimental.

### III.4.2.1. Materials.

Poly lactide (PLA) pellets grade Luminy® L130 ( $M_w = 242.31$  g/mol and a density of  $1.24$  g/cm<sup>3</sup>) were supplied by Total Corbion (Gorinchem, The Netherlands). All monoterpenoids used, R-(-)-carvone (purity 98 %), citral (purity 95 %) citronellal (purity  $\geq 93.5$  %), and eucalyptol (purity 99 %), were supplied from Sigma Aldrich (Madrid, Spain). The main characteristics and chemical structure of the monoterpenoids used as plasticizer for PLA are shown in Table III.4.1.

**Table III.4.1.** Properties and structure of non-ester monoterpenoids used as plasticizers for PLA.

Monoterpenoid	Formula	Molecular weight (g/mol)	Boiling point (°C)	Chemical Structure
Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150.22	227 - 230	
Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	229	
Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	205 - 206	
Eucalyptol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	176 - 177	

### III.4.2.2. Theoretical solubility parameters of PLA and monoterpenoids.

The solubility parameter provides a theoretical estimation of the miscibility between a polymer and the different plasticizers used. In this case, the solubility parameter ( $\delta$ ) of PLA and the different non-ester monoterpenoids used as plasticizers have been obtained using the group contribution method proposed by Hoftyzer and Van Krevelen [42]. According to this method, the  $\delta$  can be obtained as the sum of three components, which are related to the partial contribution to the total solubility parameter of the dispersion forces ( $\delta_d$ ), the polar forces ( $\delta_p$ ), and hydrogen bonding ( $\delta_h$ ) (Eq. III.4.1.):

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Eq. III.4.1.}$$

The equations proposed by Hoftyzer and Van Krevelen (Eq. III.4.2. - Eq. III.4.4.) were used to calculate the partial contributions of the solubility parameter:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \text{Eq. III.4.2.}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \text{Eq. III.4.3.}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad \text{Eq. III.4.4.}$$

Where  $F_{di}$  is the contribution of the group to the dispersion forces,  $F_{pi}$  is the contribution of the group to the polar forces,  $E_{hi}$  is the contribution of the group to the hydrogen bond energy and  $V$  is the molar volume of the compound.

To obtain the theoretical miscibility between PLA and the different monoterpenoids, the solubility distance ( $R_a$ ) and the relative energy difference (RED) of all of them have been calculated using the following equations (Eq. III.4.5. - Eq. III.4.6.):

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d_{plast}} - \delta_{d_{PLA}})^2 + (\delta_{p_{plast}} - \delta_{p_{PLA}})^2 + (\delta_{h_{plast}} - \delta_{h_{PLA}})^2} \quad \text{Eq. III.4.5.}$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad \text{Eq. III.4.6.}$$

The  $R_a$  parameter represents the distance between the solubility coordinates of the plasticizer and the polymer, that is, how far apart the two compounds are in a 3D solubility space. Therefore, lower  $R_a$  values result in higher miscibility between them. The RED value is obtained by dividing the solubility distance ( $R_a$ ) by the interaction radius ( $R_0$ ), which determines the radius of the solubility sphere of a compound whose center is determined by the three solubility contributions. The RED parameter is indicative of the solubility between the two chemical compounds. If the RED value is 0, it indicates that the solubility parameters are the same and therefore the compounds are completely miscible. If the RED values are less than 1, both compounds will have high affinity and, therefore, a good miscibility, being higher as the value is closer to 0. If the value of RED is equal to 1, this indicates that both compounds are at the threshold of miscibility. Finally, RED values higher than 1 suggest poor miscibility between the compounds. In this case, for the RED parameter calculation between PLA and each of the monoterpenoids, the parameter  $R_0$  of PLA has been used which is  $10.7 \text{ MPa}^{1/2}$  [43].

Table III.4.2. shows the components of the solubility parameter and the solubility parameter calculated by the method proposed by Hoftyzer and Van Krevelen for PLA and the non-ester terpenoids, as well as the solubility distance ( $R_a$ ) and the RED parameter for each monoterpenoid with regard to PLA. As can be seen, the monoterpenoids used as plasticizers for PLA have a range of RED values between 0.65 and 0.90, these being less than 1, therefore a good miscibility between them and PLA could be expected. According to the obtained values, the



terpenoid with the best miscibility with PLA is citral, followed by citronellal and carvone, while eucalyptol, with a higher RED value, 0.87, is theoretically the one with the lowest miscibility with the polymer. However, these results are theoretical, and the present work aims to corroborate them.

**Table III.4.2.** Theoretical solubility parameters, solubility distance ( $R_a$ ) and RED parameter of PLA and the different monoterpenoids used as plasticizers.

Code	$\delta_d$ (MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup>	$\delta_p$ (MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup>	$\delta_h$ (MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup>	$\delta$ (MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup>	$R_a$	RED
PLA	15.33	8.44	10.98	20.66	-	-
Carvone	15.91	4.92	3.58	17.03	8.28	0.77
Citral	16.48	4.69	5.14	17.89	7.31	0.68
Citronellal	16.02	4.43	4.99	17.35	7.34	0.69
Eucalyptol	14.23	2.39	4.23	15.04	9.33	0.87

### III.4.2.3. Preparation of PLA formulations with monoterpenoids.

PLA pellets were dried in an air circulating oven for 12 h at 80 °C in order to remove moisture. Then, the PLA was first mixed manually with 10 and 20 wt.% of the different monoterpenoids and subsequently melt mixing using a 15 cc twin screw mini-extruder from Xplore Instruments BV (Sittard, The Netherlands). In this case, all formulations were mixed at 190 °C for 3 min at 180 rpm. After this time, the material was discharged into the mold cavity placed in a microinjection machine from Xplore Instruments BV (Sittard, The Netherlands) in order to obtain standardized samples for further characterization. Table III.4.3. shows the composition of each formulation processed in this study.

**Table III.4.3.** Composition and labelling of different formulations of PLA plasticized with different non-ester monoterpenoids.

Code	PLA (wt.%)	Carvone (wt.%)	Citral (wt.%)	Citronellal (wt.%)	Eucalyptol (wt.%)
PLA	100	-	-	-	-
PLA/10Carvone	90	10	-	-	-
PLA/20Carvone	80	20	-	-	-
PLA/10Citral	90	-	10	-	-
PLA/20Citral	80	-	20	-	-
PLA/10Citronellal	90	-	-	10	-
PLA/20Citronellal	80	-	-	20	-
PLA/10Eucalyptol	90	-	-	-	10
PLA/20Eucalyptol	80	-	-	-	20

#### III.4.2.4. Characterization of PLA and monoterpenoids.

• **Mechanical Characterization:**

Tensile properties of the PLA and PLA plasticized with the different non-ester monoterpenoids were determined using an Ibertest ELIB 30 universal testing machine from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) equipped with a 5 kN load cell according to ISO 527-2:2012. The tests were carried out at room temperature with an initial length of 50 mm and a crosshead speed of 20 mm /min. At least five different specimens of each formulation were tested and the average values of the tensile strength, Young's modulus and elongation at break were calculated.

The impact absorbed energy of the samples was obtained following the guidelines of ISO 179:2010 using a Charpy test with a 6 J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain). The absorbed energy of each formulation was calculated from the average of the energies obtained on 5 different notched specimens ("V" type at 45 ° and 0.25 mm notch radius).

The shore D hardness of the different PLA formulations was determined following ISO 868:2003 with a durometer model 673-D from J. Bot S.A. (Barcelona, Spain). The hardness of each formulation was obtained from the average of 10 values taken at different points on various samples of each formulation.

• **Thermal characterization:**

DSC tests of the different PLA formulations were carried out using a DSC Mettler-Toledo 821 calorimeter from Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Switzerland) in nitrogen atmosphere with a flow rate 66 mL/min. A triplicate analysis was performed on the different samples, which were subjected to a heating-cooling-heating cycle. The samples, weighing between 7 and 9 mg, were initially subjected to a heating cycle from 30 °C to 195 °C. Subsequently, they were cooled from 195 °C to - 20 °C, and finally subjected to a second heating cycle from - 20 °C to 220 °C, all of which were carried out at a constant rate of 10 °C/min. During the second heating cycle, the glass transition temperature ( $T_g$ ), the cold crystallization peak temperature ( $T_{cc}$ ), the cold crystallization enthalpy ( $\Delta H_{cc}$ ), the melting peak temperature ( $T_m$ ) and the melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ) of each formulation were obtained. Finally, the crystallinity ( $X_c$ ) of the PLA in each sample was determined using the following equation (Eq. III.4.7.):

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \times 100 \quad \text{Eq. III.4.7.}$$

where  $\Delta H_m$  (J/g) and  $\Delta H_{cc}$  (J/g) represent the melting and cold crystallization enthalpies of PLA, respectively,  $\Delta H_m^0$  (J/g) is the theoretical value of a fully crystalline PLA, that is, 93.7 J/g [44], and  $1 - w$  indicates the weight fraction of PLA in the analyzed sample.

Thermal degradation of PLA and different PLA formulations plasticized with different non-ester monoterpenoids were carried out by thermogravimetric analysis using a TG-DSC2 thermobalance from Mettler-Toledo (Columbus, OH, USA). During the analysis, samples with a weight between 5 and 7 mg, were subjected to a heating cycle ranging from 30 °C to 600 °C with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere with a flow rate 66 mL/min. From the TGA curves of each sample, the onset degradation temperature ( $T_0$ ), defined as the temperature at which the sample loses 5 % of its mass, as well as the residual mass were obtained. Furthermore, the maximum degradation temperature ( $T_{max}$ ) for each sample was determined by analyzing the peak of the first derivative (DTG).

• **Dynamic mechanical thermal analysis characterization:**

DMTA of the PLA and PLA plasticized with different non-ester monoterpenoids were performed on a Mettler-Toledo DMA1 (Columbus, OH, USA) using a single cantilever mode at a constant frequency of 1 Hz, with an amplitude of 10  $\mu\text{m}$ . Rectangular samples with a size of 20×6×3 mm<sup>3</sup> were subjected to a temperature sweep program from - 50 °C up to 100 °C at a constant heating rate of 2 °C/min. Parameters such as storage modulus ( $E'$ ) and dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) were determined as a function of increasing temperature. In addition, glass transition temperatures ( $T_g$ ) were obtained from the temperature of the maximum peaks of the  $\tan \delta$  curves.

• **Morphology characterization:**

Plasticizing effect of non-ester monoterpenoids on PLA microstructure was analyzed using a ZEISS ULTRA 55 field emission scanning electron microscope (FESEM) from Oxford instruments (Abingdon, United Kingdom) operated at a voltage of 2 kV. Prior to testing, the fracture surface of the impact samples of each formulation was coated with a thin layer of gold-palladium alloy under an argon atmosphere in an EMITECH sputter coating SC7620 model from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

#### • **Chemical characterization:**

The chemical structure of PLA and PLA plasticized with the different non-ester monoterpenoids were analyzed using a Bruker S.A Vector 22 spectrometer (Madrid, Spain) equipped with a PIKE MIRacle™ single reflection diamond ATR accessory (Madison, Wisconsin, USA). The FTIR analysis of the samples was performed by 20 scans with a spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup> in the wavelength range of 4000 to 600 cm<sup>-1</sup>. Subsequently, the obtained spectra were adjusted to the baseline and normalized to a limiting ordinate of 1 absorbance unit.

#### • **Wetting characterization:**

An optical goniometer model FM140 (110/220 V, 50/60 Hz) from KRÜSS GmbH (Hamburg, Germany) equipped with a video capture kit and analysis software (Drop Shape Analysis SW21; DSA1) was used to measure the static contact angle ( $\theta_w$ ) with water of PLA and PLA samples plasticized with different non-ester monoterpenoids. To obtain the contact angles, five drops of distilled water were deposited on the surface of the different samples with a microsyringe at room temperature. Ten measurements were taken from each drop 30 s after depositing it on the samples and an average value of the contact angle was obtained for all of them.

#### • **Color characterization:**

The color change in PLA due to the addition of the different non-ester monoterpenoids was studied in a Konica 3600d Colorflex-DIFF2 colorimeter from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Virginia, USA) calibrated using a standard white tile. Color coordinates on the CIELab scale were obtained for each sample, where L\* represents the luminance, indicating the change between black (L\*=100) and white (L\*=0), a\* represents the coordinate from green (a\* < 0) to red (a\* > 0), and b\* represents the coordinate from blue (b\* < 0) to yellow (b\* > 0). At least five measurements were taken at random positions of different samples of each formulation and the average values were calculated. The yellowness index (YI) for each sample was calculated according to ASTM E313. The color difference between PLA and samples plasticized with the different non-ester monoterpenoids was calculated using the following equation (Eq. III.4.8.):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Eq. III.4.8.}$$

where  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  and  $\Delta b^*$  are the differences between the corresponding color parameters of the plasticized samples and the color parameter values of the PLA (L\* = 37.8, a\* = - 0.18, b\* = 1.07).

### III.4.3. Results and Discussion.

#### III.4.3.1. Mechanical properties of plasticized PLA.

Tensile mechanical properties are one of the main indicators of the plasticizing effect of a compound. Table III.4.4. shows the tensile mechanical properties of PLA and PLA plasticized with different non-ester monoterpenoids. As can be seen, PLA has a tensile strength of 67.7 MPa, a Young's modulus of 3818 MPa and an elongation at break of only 8.1 %. These values show the stiffness and brittleness of neat PLA. The addition of the different non-ester monoterpenoids leads to a decrease in the resistant mechanical properties (tensile strength and Young's modulus) and an increase in the ductile mechanical properties (elongation at break) of PLA, this behaviour being more noticeable in the samples plasticized with 20 wt.% of the different monoterpenoids. This increase in the ductile mechanical properties of plasticized samples is due to the increase in the free volume between the polymer chains and the decrease in the intensity of the secondary bonds between them due to the plasticizers, which leads to a higher mobility of the chains [45].

With regard to the tensile strength, Table III.4.4. shows that the highest decrease occurs by plasticization with 20 wt.% citral, which is the non-ester monoterpenoid that is most miscible with PLA as previously indicated (see Table III.4.2.), giving a tensile strength of 17.9 MPa, which represents a reduction with respect to pure PLA of around 74 %. On the other hand, it can be observed that the addition of eucalyptol, which is the non-ester monoterpenoid with the highest RED value of the compounds used in this study, has the lowest effect on tensile strength, obtaining values similar to pure PLA for contents of 10 wt.%. The Young's modulus has a similar behaviour to the tensile strength. As can be seen in Table III.4.4., the addition of the non-ester monoterpenoids leads to a considerable reduction in the stiffness of the material, which is more noticeable after the addition of 20 wt.% of the different terpenoids. In this case, the formulations with the lowest Young's modulus are those in which 20 wt.% carvone and 20 wt.% citral have been used, with 435 and 449 MPa respectively, which means a decrease in stiffness with respect to neat PLA of around 89 % for both formulations. As with the tensile strength, the sample plasticized with 10 wt.% eucalyptol hardly affects the Young's modulus, obtaining a similar value to pure PLA, around 3615 MPa. On the other hand, it can be observed how the addition of non-ester monoterpenoids to PLA gives rise to a noticeable increase in the elongation at break of the material, especially in those formulations in which 20 wt.% of the different compounds have been added. In this case, the highest elongation at break is observed in the samples plasticized with 20 wt.% citral and citronellal, reaching an elongation of 335.7 % and 305.6 % respectively, which represents a percentage increase compared to PLA of 4044.4 % and 3672.8 %. Similar behaviour was observed by Boonruang *et al.* [46] by plasticizing PLA with different amounts of monoterpenoids such as thymol and carvone.

From the results obtained in the tensile tests, it can be seen that the used non-ester monoterpenoids that provide the greatest plasticizing effect to PLA are citral and citronellal, which are the compounds that present the highest theoretical miscibility with PLA, as can be seen in Table III.4.2. On the other hand, the plasticizing effect of eucalyptol is significantly lower than monoterpenoids with aldehyde functional groups, being this monoterpenoid the one with the lowest miscibility with PLA. Therefore, the results obtained show that the efficacy of monoterpenoids as plasticizers is related to their miscibility with the matrix, noting that the higher the miscibility, its plasticizing effect is greater [47]. This is due to the fact that the higher miscibility, the dispersion of the plasticizer in the matrix is more homogeneous, creating additional free volume and thus facilitating the mobility of the polymer chains, which leads to an increase in ductility [48].

**Table III.4.4.** Tensile mechanical properties, Shore D hardness and impact absorbed energy of plasticized PLA formulations.

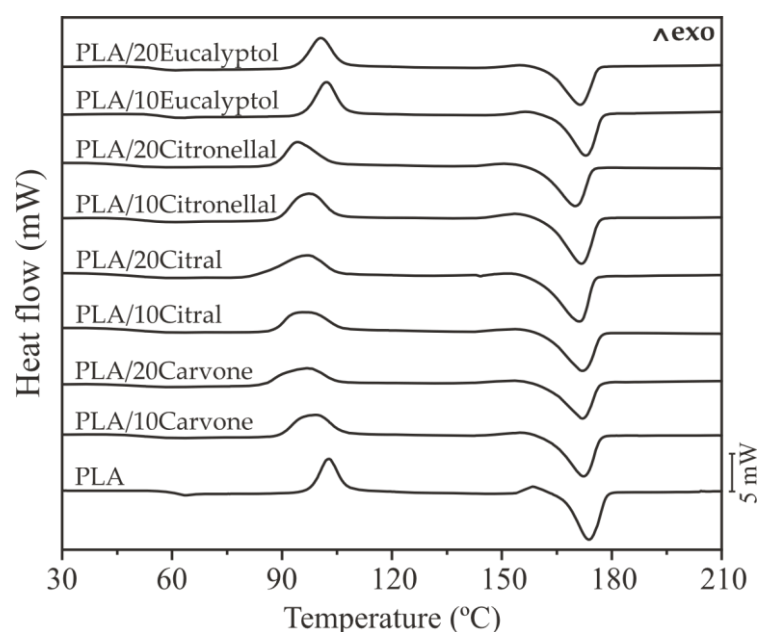
Code	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D Hardness	Impact energy (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA	67.7 ± 1.2	3818 ± 24	8.1 ± 0.2	76.6 ± 1.3	7.2 ± 0.22
PLA/10Carvone	47.8 ± 1.9	3029 ± 32	8.6 ± 0.1	63.3 ± 2.1	7.4 ± 0.20
PLA/20Carvone	19.1 ± 0.3	435 ± 3	225.9 ± 2.4	37.8 ± 2.1	NB*
PLA/10Citral	45.9 ± 2.2	2330 ± 23	202.9 ± 3.3	70.0 ± 1.9	7.7 ± 0.17
PLA/20Citral	17.9 ± 0.3	449 ± 11	335.7 ± 2.1	43.5 ± 1.5	NB*
PLA/10Citronellal	48.7 ± 3.2	2218 ± 15	209.8 ± 1.9	68.9 ± 1.4	7.2 ± 0.31
PLA/20Citronellal	19.9 ± 1.2	596 ± 34	305.6 ± 1.2	45.5 ± 1.9	NB*
PLA/10Eucalyptol	60.2 ± 0.3	3615 ± 41	9.0 ± 0.6	74.1 ± 1.3	7.3 ± 0.11
PLA/20Eucalyptol	26.3 ± 1.9	1379 ± 29	245.0 ± 3.8	66.2 ± 1.2	8.4 ± 0.18

\* NB = not break

The plasticizing effect of the different non-ester monoterpenoids can also be observed in mechanical properties such as Shore D hardness and impact absorbed energy (Charpy). As can be seen in Table III.4.4., the addition of the terpenoids in PLA results in a reduction of the Shore D hardness, this decrease being greater in the formulations with 20 wt.% of the different terpenoids. In this case, the lowest Shore D hardness is reached for the sample plasticized with carvone, obtaining a value of 37.8, which means a reduction of hardness with respect to PLA close to 50 %, while the use of eucalyptol hardly affects the hardness of PLA, which corroborates the low plasticizing effect of PLA due to its lower miscibility with the matrix. On the other hand, Table III.4.4. shows how the addition of 10 wt.% of the different non-ester monoterpenoids hardly modifies the toughness of PLA, obtaining very similar impact energy absorption values to PLA. However, for contents of 20 wt.% of plasticizer, except for eucalyptol, it can be observed that the samples did not break after the impact test due to the high ductility achieved by the plasticizing effect of the selected plasticizers.

### III.4.3.2. Thermal properties of plasticized PLA.

The effect of the different terpenoids on the thermal properties of PLA has been studied by DSC and TGA. Figure III.4.1. shows the calorimetric curves obtained from the second heating cycle of PLA and PLA plasticized with different non-ester monoterpenoids while Table III.4.5. shows the main thermal parameters obtained from these curves. As can be seen in the table, pure PLA has a  $T_g$  of 61.6 °C, a  $T_{cc}$  close to 103 °C and a  $T_m$  of 173.5 °C. The addition of terpenoids hardly affects the melting temperature of the material, obtaining for all formulations slightly lower values than those of pure PLA. However, it can be observed that  $T_g$  and  $T_{cc}$  decrease after incorporating the different plasticizers. This decrease in  $T_g$  and  $T_{cc}$  in plasticized samples is due to the different effects that they have on the internal structure of PLA. On the one hand, monoterpenoids increase the free volume between the polymer chains and give them a lubricating effect, resulting in a higher mobility of the polymer chains in the amorphous phase at lower temperatures. On the other hand, terpenoid-based plasticizers reduce the intensity of the secondary forces between the polymer chains, thus promoting their mobility [49]. In this case, it can be seen in Table III.4.5. that the greatest decrease in  $T_g$  and  $T_{cc}$  with respect to pure PLA occurs in the samples plasticized with citral and citronellal. Specifically, it is observed that after the addition of these monoterpenoids, the  $T_g$  decreases by more than 10 °C and the  $T_{cc}$  by around 8 °C with respect to neat PLA. This higher decrease in temperatures is due to the higher miscibility of these compounds with PLA, which increases the mobility of the polymer chains. These results are in agreement with the higher plasticizing effect observed in the mechanical properties for these terpenoids. On the other hand, the monoterpenoid that has the least effect in the  $T_{cc}$  of PLA is eucalyptol, which is the plasticizer with the highest RED value and, therefore, the lowest miscibility with PLA.



**Figure III.4.1.** Calorimetric curves of the second heating cycle of plasticized PLA formulations.

With respect to the  $X_c$ , it can be seen in Table III.4.5. that the addition of the different terpenoids hardly affects the crystallinity of PLA, obtaining crystallinity values similar to those of neat PLA in the plasticized samples. However, a slight increase in crystallinity can be seen in the sample plasticized with 20 wt.% citral, in which a crystallinity close to 18 % was obtained. This improvement in crystallinity is mainly due to the increased mobility of the polymer chains caused by the greater miscibility of this terpenoid with PLA. Gomez-Caturla *et al.* [38] observed a similar effect after incorporating 20 wt.% of  $\alpha$ -terpinyl acetate into PLA, increasing from 5.2 % crystallinity of pure PLA to 17.3 % for the sample plasticized with the monoterpenoid.

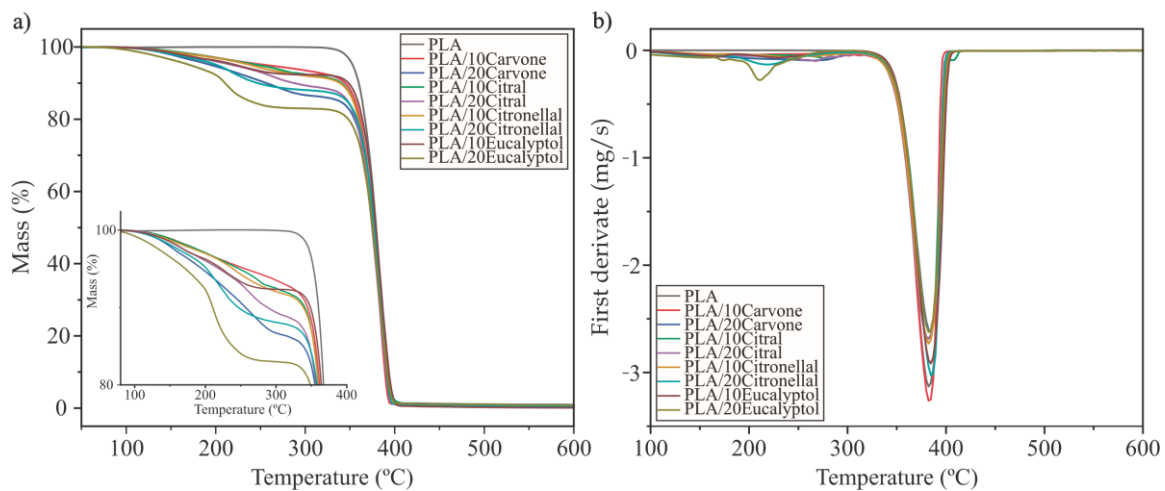
**Table III.4.5.** Main thermal parameters of plasticized PLA formulations.

Code	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PLA</b>	61.6 ± 1.6	102.8 ± 2.7	25.9 ± 2.1	173.5 ± 1.8	37.4 ± 1.9	12.4 ± 0.2
<b>PLA/10Carvone</b>	51.3 ± 1.4	98.9 ± 2.0	25.1 ± 1.8	172.3 ± 1.4	35.2 ± 1.6	12.1 ± 0.2
<b>PLA/20Carvone</b>	50.8 ± 1.3	95.9 ± 1.9	23.7 ± 0.6	171.9 ± 2.0	33.1 ± 1.5	12.6 ± 0.2
<b>PLA/10Citral</b>	48.4 ± 0.9	95.3 ± 2.2	27.3 ± 1.2	171.7 ± 2.1	36.6 ± 2.4	11.1 ± 0.3
<b>PLA/20Citral</b>	50.4 ± 1.1	96.9 ± 1.7	24.2 ± 1.5	170.8 ± 2.3	37.5 ± 1.9	17.9 ± 0.3
<b>PLA/10Citronellal</b>	50.6 ± 0.9	97.2 ± 2.8	27.4 ± 2.0	171.3 ± 2.1	39.5 ± 2.6	14.5 ± 0.2
<b>PLA/20Citronellal</b>	47.1 ± 1.2	94.2 ± 1.6	24.8 ± 1.3	169.8 ± 1.4	34.9 ± 1.1	13.6 ± 0.2
<b>PLA/10Eucalyptol</b>	56.5 ± 1.0	102.1 ± 2.0	27.8 ± 1.4	172.7 ± 2.0	36.4 ± 2.2	10.3 ± 0.3
<b>PLA/20Eucalyptol</b>	55.1 ± 1.7	100.6 ± 1.2	24.7 ± 1.6	171.0 ± 2.3	33.5 ± 1.8	11.8 ± 0.3

The thermal stability of the samples studied in this work was obtained by TGA. Figure III.4.2. shows the TGA and DTG curves of PLA and PLA plasticized with the different terpenoids. On the other hand, the main thermogravimetric parameters obtained from the curves, such as degradation onset temperature ( $T_0$ ), maximum degradation temperature ( $T_{max}$ ) and residual mass at 600 °C, are shown in Table III.4.6. As can be seen in Figure III.4.2., the degradation of neat PLA takes place in a single stage, with a  $T_0$  of 354.3 °C and a  $T_{max}$  of 383.6 °C. After the addition of the terpenoids, the degradation of the samples is observed to occur in two stages, a first stage, between 150 and 250 °C, corresponding to the volatilization of terpenoids, and the second stage, between 350 and 450 °C, related to the degradation of the PLA polymeric chains. As can be seen in Table III.4.6., the addition of terpenoids in PLA results in a significant decrease in the  $T_0$ , being this reduction greater for formulations with a content of 20 wt.% of the different plasticizers. This was expected due to the high volatility of terpenoids compared to PLA. This decrease in  $T_0$  in formulations plasticized with monoterpenoids is attributed to their low molecular weight and low boiling temperatures, which makes them highly volatile at low temperatures, causing their removal faster than polymeric chains [38]. In this case, the formulation with 20 wt.% eucalyptol is the one with the lowest  $T_0$ , at around 172 °C, which means a decrease with respect to pure PLA at around 182 °C. This is due to the lower boiling point of eucalyptol compared to the other monoterpenoids. As shown in Table III.4.6., eucalyptol has a boiling temperature of 176 °C while citral and carvone have the highest boiling points at around



230 °C, resulting in formulations plasticized with these monoterpenoids having higher degradation onset temperatures. In this case, processing of the PLA plasticized with 20 wt.% eucalyptol leads to some plasticizer loss due to volatilization as TGA confirms. This loss of this terpenoid at the processing temperatures of the material together with its higher RED of 0.87 with regard to PLA may influence the lower plasticizing effect observed. Therefore, it is observed that the higher boiling temperature of the terpenoids leads to higher  $T_0$ . On the other hand, it is observed that the maximum degradation rate temperature ( $T_{max}$ ) of the formulations plasticized with the monoterpenoids are very similar to that of pure PLA, between 382 - 385 °C. Therefore, the addition of monoterpenoids does not influence on the thermal stability of PLA. This is probably due to the fact that at these temperatures the monoterpenoids have completely volatilized. Finally, it is observed in Table III.4.6. that the residual mass at 600 °C of all studied formulations is almost 0 %, which is indicative of a total degradation of the components in the formulations.



**Figure III.4.2.** a) Thermogravimetric curves and b) first derivative of plasticized PLA.

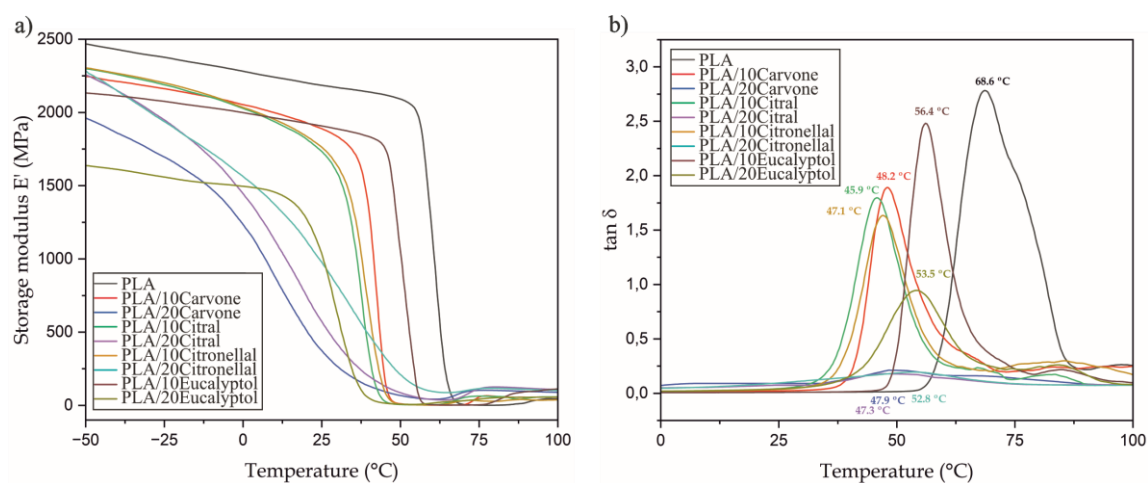
**Table III.4.6.** Main thermal degradation parameters of plasticized PLA formulations.

Code	$T_0$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Residual Mass (%)
<b>PLA</b>	$354.3 \pm 3.3$	$383.6 \pm 1.7$	$0.6 \pm 0.1$
<b>PLA/10Carvone</b>	$256.4 \pm 2.3$	$382.5 \pm 1.9$	$0.5 \pm 0.1$
<b>PLA/20Carvone</b>	$195.6 \pm 1.7$	$382.2 \pm 1.6$	$0.6 \pm 0.2$
<b>PLA/10Citral</b>	$249.1 \pm 1.8$	$382.5 \pm 2.2$	$0.4 \pm 0.1$
<b>PLA/20Citral</b>	$221.2 \pm 2.5$	$381.8 \pm 2.3$	$0.4 \pm 0.2$
<b>PLA/10Citronellal</b>	$240.0 \pm 1.4$	$382.3 \pm 1.9$	$0.3 \pm 0.1$
<b>PLA/20Citronellal</b>	$202.6 \pm 3.1$	$385.1 \pm 1.9$	$0.5 \pm 0.3$
<b>PLA/10Eucalyptol</b>	$223.1 \pm 1.4$	$384.4 \pm 1.9$	$0.6 \pm 0.3$
<b>PLA/20Eucalyptol</b>	$172.4 \pm 1.4$	$383.6 \pm 1.9$	$0.7 \pm 0.2$

### III.4.3.3. Dynamic mechanical thermal properties of plasticized PLA.

The dynamic mechanical-thermal properties of PLA and PLA samples plasticized with the different non-ester monoterpenoids have been obtained by DMTA. Figure III.4.3. shows the evolution of the storage modulus ( $E'$ ) and the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) with respect to temperature. In addition, Table III.4.7. shows the  $E'$  values of the formulations at different temperatures and the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the formulations obtained from the peak maximum of the curves of  $\tan \delta$ . As can be seen in Table III.4.7., at low temperatures (- 50 °C) neat PLA presents a storage modulus of 2466 MPa, which remains almost constant up to 60 °C; above this a dramatic decrease occurs in  $E'$ , which is associated with the glass transition temperature of PLA.

Finally, at around 90 °C, a slight increase in modulus is observed, associated with the cold crystallization of the material. After the addition of the plasticizers, it can be observed that at low temperatures (- 50 °C) the storage modulus of the samples decreases slightly with respect to PLA, although they still show high values, above 2000 MPa, except for the sample plasticized with 20 wt.% eucalyptol, whose modulus at - 50 °C is 1636 MPa. This high modulus in the plasticized samples is due to the high stiffness of the polymer chains at this temperature. As the temperature increases, the storage modulus of the plasticized samples decreases, being this decrease more pronounced in the samples incorporating 20 wt.% carvone, citral and citronellal, obtaining values of 369, 566 and 972 MPa respectively at 25 °C, which means a remarkable decrease in rigidity with respect to neat PLA, with a storage modulus of 2182 MPa at this temperature. This decrease in storage modulus with temperature is due to the increased mobility of the polymer chains in the amorphous regions due to the plasticizing effect of terpenoids, resulting in a higher free volume and a weakening of the interactions between polymer chains [27].



**Figure III.4.3.** DMTA curves of plasticized PLA formulations: a) storage modulus and b) damping factor.

On the other hand, Figure III.4.3b. and Table III.4.7. show the glass transition temperatures of the different studied formulations (measured as the peak maximum of  $\tan \delta$ ). As can be seen, the addition of terpenoids leads to a clear decrease in the glass transition temperature of PLA, as observed by DSC. In this case, the lowest  $T_g$  is obtained for the sample plasticized with 10 wt.% citral, where a  $T_g$  of 45.9 °C is obtained, which represents a decrease with respect to pure PLA of 22.7 °C. This is clear evidence of the plasticizing effect of the non-ester terpenoids used in this study, which has been corroborated by the mechanical properties obtained.

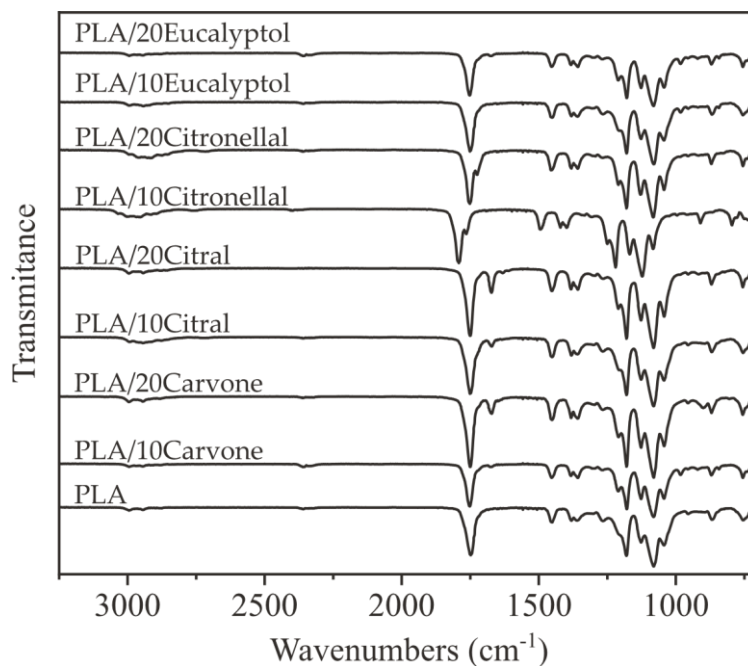
**Table III.4.7.** DMTA properties of plasticized PLA formulations.

Code	E' (MPa) at - 50 °C	E' (MPa) at 25 °C	E' (MPa) at 100 °C	T <sub>g</sub> (°C)
<b>PLA</b>	2466 ± 18	2182 ± 27	49.8 ± 2.5	68.6 ± 1.1
<b>PLA/10Carvone</b>	2244 ± 29	1886 ± 16	55.7 ± 1.8	48.2 ± 0.8
<b>PLA/20Carvone</b>	1963 ± 22	369 ± 28	88.6 ± 2.1	47.9 ± 1.3
<b>PLA/10Citral</b>	2296 ± 24	1730 ± 21	58.6 ± 2.7	45.9 ± 0.6
<b>PLA/20Citral</b>	2255 ± 18	566 ± 26	106.8 ± 3.1	47.3 ± 1.5
<b>PLA/10Citronellal</b>	2303 ± 27	1763 ± 23	40.1 ± 0.9	47.1 ± 0.5
<b>PLA/20Citronellal</b>	2281 ± 26	972 ± 17	101.6 ± 2.7	52.8 ± 1.8
<b>PLA/10Eucalyptol</b>	2133 ± 38	1906 ± 26	110.8 ± 3.2	56.4 ± 0.5
<b>PLA/20Eucalyptol</b>	1636 ± 23	1047 ± 30	56.6 ± 1.7	53.5 ± 1.7

#### III.4.3.4. Chemical properties of plasticized PLA.

The effect of the different monoterpenoids on the chemical structure of PLA was studied by FTIR-ATR. Figure III.4.4. shows the FTIR spectra of PLA and PLA plasticized with different amounts of the non-ester terpenoids. As can be seen, the typical IR absorbing bands of pure PLA can be observed in all plasticized samples. Among these absorption bands, those located at 868  $\text{cm}^{-1}$  and 754  $\text{cm}^{-1}$  are related to the  $\text{CH}_2$  group stretching vibrations. The band at 1043  $\text{cm}^{-1}$  is related to the symmetric stretching of the C- $\text{CH}_3$  bond, and the band at 1081  $\text{cm}^{-1}$  is related to the C-O-C asymmetric stretching vibrations, while the band at 1180  $\text{cm}^{-1}$  is related to the C-O stretching vibrations of lactide units. A series of bands are also observed between 1300  $\text{cm}^{-1}$  and 1500  $\text{cm}^{-1}$ , which are attributed to symmetric and antisymmetric vibrations of the C-H bond in the methyl ( $\text{CH}_3$ ) groups. Another characteristic band can be seen at 1750  $\text{cm}^{-1}$  which is related to the C=O stretching. Finally, weak bands are observed at 2945  $\text{cm}^{-1}$  and 2995  $\text{cm}^{-1}$  attributed to asymmetric stretching vibrations of  $-\text{CH}_3$  groups [6,38]. The addition of the different monoterpenoids hardly affects the PLA spectrum, but some small changes are observed with some of them. As can be seen in Figure III.4.4., the addition of citral and carvone leads to the appearance of a peak around 1672  $\text{cm}^{-1}$  which is related to the stretching vibration of the C=O group. Furthermore, it can be observed that the intensity of the peaks related to the stretching vibration of  $-\text{CH}_2$  and  $-\text{CH}_3$  increases after the addition of these monoterpenoids [50]. These changes are

more evident in the plasticized samples with 20 wt.% of terpenoids. On the other hand, in the sample plasticized with citronellal, a peak appears at around  $1724\text{ cm}^{-1}$  which is related to the stretching mode of C=O and a low intensity band at around  $2714\text{ cm}^{-1}$  related to aldehydic C-H stretching [51].



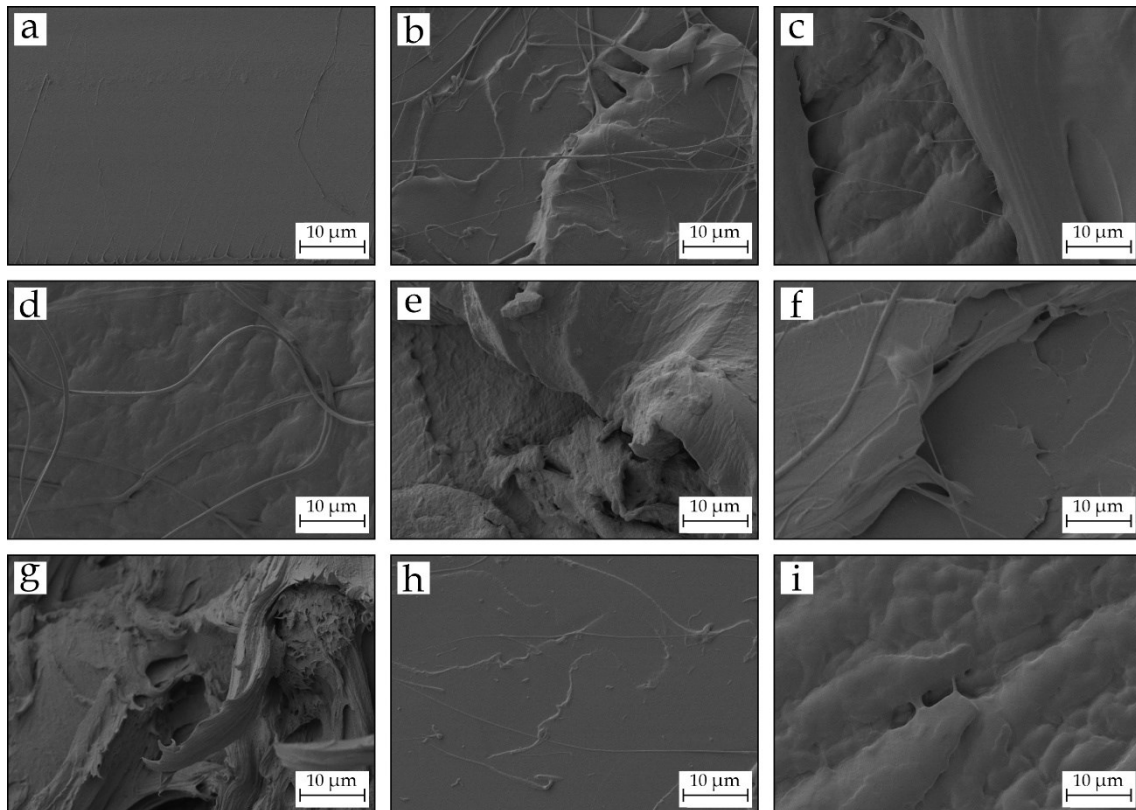
**Figure III.4.4.** FTIR spectra of plasticized PLA formulations.

### III.4.3.5. Morphological properties of plasticized PLA.

The plasticizing effect of the selected terpenoids on PLA morphology was studied by FESEM. Figure III.4.5. shows the FESEM images of the fracture surfaces of pure PLA and PLA plasticized with different non-ester monoterpenoids. As can be seen, the unplasticized PLA sample (Figure III.4.5a.) shows a flat and homogeneous surface, with no evidence of plastic deformation, which corresponds to a brittle fracture.

After the addition of the terpenoid-based plasticizers, a remarkable change in the fracture surface can be observed, showing clear plasticization effects, except for the sample plasticized with 10 wt.% eucalyptol (Figure III.4.5h.), where a brittle fracture similar to that of neat PLA is observed, which corroborates the lack of plasticization for that amount of eucalyptol. This lack of plasticization is due to the lower miscibility between PLA and eucalyptol as noted by a high RED value. In the rest of the samples, a rough fracture can be seen, and in some of them small filaments of material can be observed, which is evidence of an increase in the ductility of the samples due to the plasticizing effect of terpenoids. This change in morphology can be seen most clearly in the samples plasticized with 20 wt.% of citral and citronellal (Figure III.4.5e. and Figure III.4.5g.).

In this case, the morphology of the samples agrees with what has been observed in previous sections, which revealed that the addition of these terpenoids significantly improved the ductility of PLA. Moreover, the plasticizing effect observed by FESEM agrees with the solubility results obtained theoretically, as a higher plasticizing effect is observed for those monoterpenoids with lower RED parameters and contents of 20 wt.%. Similar morphological changes have been observed by other authors after using biobased plasticizers, such as epoxidized oils [52, 53], citrates [54], tartrates [21], and cinnamate esters [27] in PLA.

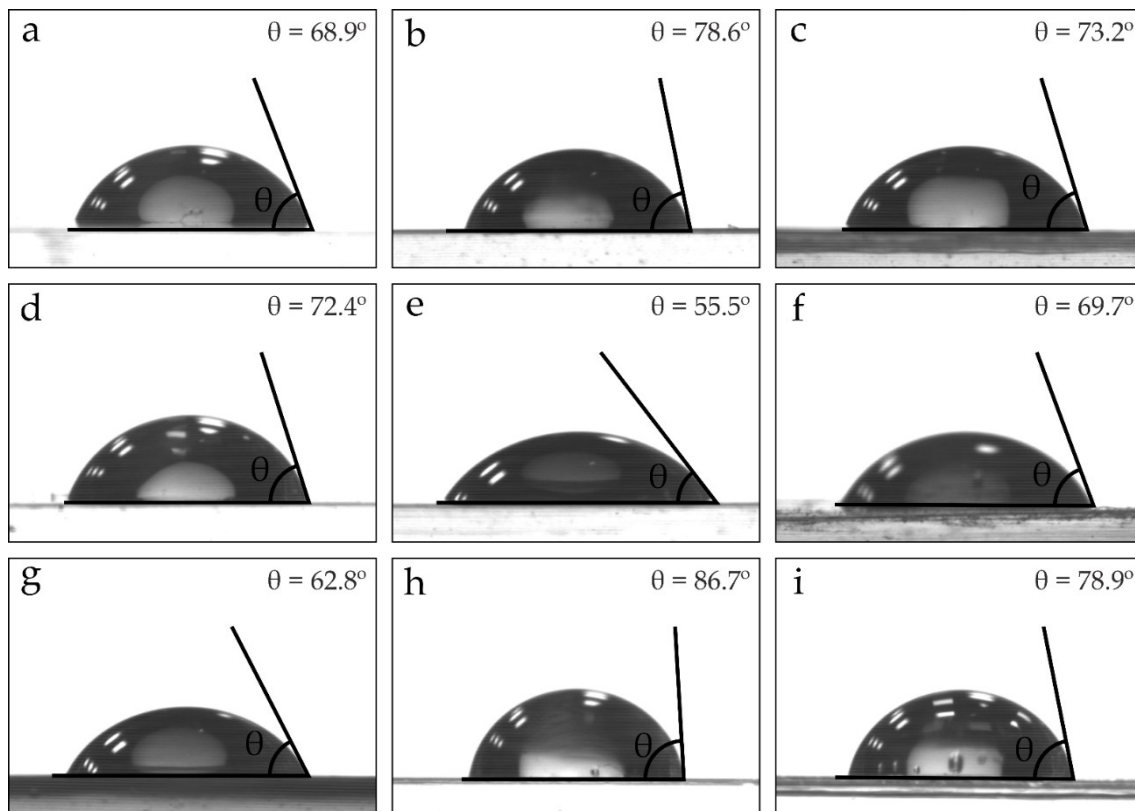


**Figure III.4.5.** FESEM micrographs at 3000 $\times$  of : a) PLA; b) PLA/10Carvone; c) PLA/20Carvone; d) PLA/10Citral; e) PLA/20Citral; f) PLA/10Citronellal; g) PLA/20Citronellal; h) PLA/10Eucalyptol and i) PLA/20Eucalyptol.

#### III.4.3.6. Wetting properties of plasticized PLA.

Figure III.4.6. shows the water contact angle on the surface of PLA and PLA formulations plasticized with different monoterpenoids. This contact angle makes it possible to evaluate the wettability of the samples and to study the effect of the different monoterpenoids on the hydrophobicity of PLA. As can be seen in Figure III.4.6a., PLA has a contact angle of 68.9  $^{\circ}$ , being considered a hydrophobic material, since its contact angle with water is slightly higher than 65  $^{\circ}$ , considered the threshold of hydrophobicity [55]. The incorporation of 10 wt.% of the different terpenoids studied leads to an increase in the water contact angle, being this increase

greater in the case of the sample plasticized with eucalyptol, with a contact angle of  $86.7^\circ$ . On the other hand, the addition of 20 wt.% results in different behaviour depending on the monoterpenoid used. In the case of carvone and eucalyptol, the contact angle increases with respect to pure PLA, while the addition of 20 wt.% citral and citronellal leads to a decrease in the hydrophobicity of the material, which is more pronounced in the case of citral, where a contact angle of  $55.5^\circ$  is obtained.

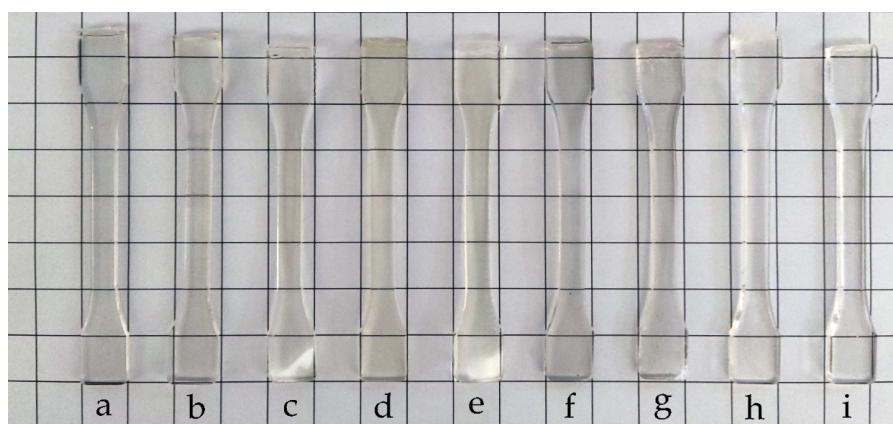


**Figure III.4.6.** Water contact angle: (a) PLA; (b) PLA/10Carvone; (c) PLA/20Carvone; (d) PLA/10Citral; (e) PLA/20Citral; (f) PLA/10Citronellal; (g) PLA/20Citronellal; (h) PLA/10Eucalyptol; (i) PLA/20Eucalyptol.

Darie-Nita *et al.* [10] observed similar behaviour after incorporating different plasticizers, such as PLA oligomer, l-lactide, polyethylene glycol and epoxidized soybean oil in PLA. This decrease may be due to the higher miscibility between these monoterpenoids and PLA and to the fact that these monoterpenoids, with the presence of aldehyde functional groups, introduce polar molecules (C=O) into PLA, which give rise to intermolecular interactions with water through hydrogen bonds, thus increasing the hydrophilicity of the samples [54].

### III.4.3.7. Color properties of plasticized PLA.

The visual appearance of PLA and PLA samples plasticized with 10 and 20 wt.% of the different non-ester monoterpenoids can be seen in Figure III.4.7. On the other hand, Table III.4.8. gathers the color coordinates in CIELab space for each of the formulations developed as well as the yellowness index and the total color difference ( $\Delta E$ ) of the plasticized samples with respect to PLA. One of the main properties of PLA is its transparency, which makes it interesting for use in certain applications such as food packaging [56]. Therefore, it is interesting to preserve this property after the addition of plasticizers. As can be seen in Figure III.4.7., the incorporation of the different terpenoids hardly affects the transparency of the samples. However, some changes in the color coordinates are noticeable after plasticizer addition. As can be seen in Table III.4.8., after the addition of monoterpenoids, the luminance ( $L^*$ ) is hardly affected, obtaining values very similar to those of neat PLA, with slight variations. In this case, samples plasticized with citronellal have a slightly lower lightness than PLA, showing a darker shade in the samples, while samples plasticized with eucalyptol have a slightly higher lightness than PLA, resulting in a material with a higher brightness (Figure III.4.7.). The  $a^*$  values of the plasticized samples are very similar to those of neat PLA, with a slight difference being observed in the samples plasticized with citral, where the  $a^*$  coordinate is slightly lower than that of PLA. However, the greatest difference is observed in the  $b^*$  values after incorporation of citral into PLA, leading to an increase in  $b^*$  values, which is indicative of the samples acquiring a more yellowish color. This is corroborated by the yellowness index (YI), which is used to determine the color change of a transparent sample to yellow [57]. In this case, it is also observed that the plasticized formulations with different percentages of citral are the ones with the highest YI values. This yellowish tone after the addition of citral is also clearly visible in Figure III.4.7. Moreover, as can be seen in Table III.4.8., it is with citral that a greater color change occurs with respect to PLA, since with the rest of the monoterpenoids the color changes are almost negligible.



**Figure III.4.7.** Visual appearance of : a) PLA; b) PLA/10Carvone; c) PLA/20Carvone; d) PLA/10Citral; e) PLA/20Citral; f) PLA/10Citronellal; g) PLA/20Citronellal; h) PLA/10Eucalyptol and i) PLA/20Eucalyptol.

**Table III.4.8.** Main color parameters for the PLA plasticized with different monoterpenoids.

Code	L*	a*	b*	YI	$\Delta L$
PLA	37.8 ± 0.02	- 0.18 ± 0.09	1.07 ± 0.05	4.1 ± 0.2	-
PLA/10Carvone	37.3 ± 0.05	- 0.65 ± 0.16	1.43 ± 0.04	4.9 ± 0.9	0.77
PLA/20Carvone	37.4 ± 0.16	- 0.48 ± 0.13	2.70 ± 0.19	10.4 ± 0.6	1.70
PLA/10Citral	41.1 ± 0.04	- 1.43 ± 0.09	6.99 ± 0.04	23.9 ± 0.2	6.89
PLA/20Citral	37.2 ± 0.03	- 1.43 ± 0.06	4.87 ± 0.10	17.5 ± 0.3	4.05
PLA/10Citronellal	35.7 ± 0.08	- 0.15 ± 0.10	1.41 ± 0.13	5.8 ± 0.6	2.13
PLA/20Citronellal	35.8 ± 0.08	0.35 ± 0.10	1.49 ± 0.13	6.9 ± 0.2	2.11
PLA/10Eucalyptol	39.2 ± 0.13	- 0.42 ± 0.25	1.09 ± 0.14	3.8 ± 0.5	1.42
PLA/20Eucalyptol	39.3 ± 0.16	- 0.34 ± 0.11	0.85 ± 0.17	3.0 ± 0.7	1.52

### III.4.4. Conclusions.

In the present work, the potential of non-ester monoterpenoids as green plasticizers for PLA has been studied. Different amounts (10 wt.% and 20 wt.%) of carvone, citral, citronellal and eucalyptol have been incorporated into PLA, and their effects on the mechanical, thermal, chemical, physical, and morphological properties of the material have been studied. The addition of these non-ester monoterpenoids in PLA has resulted in a significant increase in ductility, especially for plasticizer contents of 20 wt.%, due to an increase in chain mobility caused by the increase in free volume and the reduction of secondary interactions between the polymer chains. In this case, the greatest increase in ductility was obtained after the addition of 20 wt.% citral and citronellal, which gave an elongation at break of 335.7 % and 305.6 % respectively, representing an increase of 4044.4 % and 3672.8 % compared to neat PLA (8.1 %). This plasticizing effect of the monoterpenoids was also reflected in a marked increase in the toughness of the samples plasticized with 20 % of the different monoterpenoids. Furthermore, with respect to the mechanical strength properties, it could be observed that the addition of these non-ester monoterpenoids resulted in a reduction of the tensile strength and Young's modulus of PLA. The thermal properties of PLA were also affected after the incorporation of the selected monoterpenoids. The thermal characterization by DSC showed how these compounds led to a noticeable decrease in the  $T_g$  and  $T_{cc}$  of PLA, being this reduction greater with those monoterpenoids that are more miscible with PLA, such as citral and citronellal, which reduced the  $T_g$  by around 10 °C and the  $T_{cc}$  by 8 °C with respect to neat PLA for both contents studied. Furthermore, it could be observed that the transparency and color of the PLA was hardly affected after the addition of these non-ester monoterpenoids. Among the terpenoids used in this study, the highest plasticizing effect on PLA has been achieved with citral and citronellal, which are the monoterpenoids with the lowest RED parameter and, therefore, the highest miscibility with PLA. On the other hand, it has been observed that eucalyptol, which has a RED parameter closer to 1, has the lowest plasticizing effect on PLA. Therefore, as it has been observed, non-ester



monoterpenoids have a great potential as green plasticizers for PLA, which allow obtaining materials with high ductility and transparency without affecting the biobased and biodegradable nature of the material. Moreover, this, together with the bioactivity of most of these non-ester monoterpenoids, makes these compounds of great interest for obtaining materials with applicability in sectors such as food packaging.

### III.4.5. References.

1. Bioplastics, E. BIOPLASTICS facts and figures. Available online: <https://www.european-bioplastics.org>
2. Nofar, M.; Sacligil, D.; Carreau, P.J.; Kamal, M.R.; Heuzey, M.-C. Poly(lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 125, 307.
3. Carbonell-Verdu, A.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *Eur. Polym. J.* 2017, 91, 248.
4. Balla, E.; Daniilidis, V.; Karlioti, G.; Kalamas, T.; Stefanidou, M.; Bikiaris, N.D.; Vlachopoulos, A.; Koumentakou, I.; Bikiaris, D.N. Poly(lactic Acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications. *Polymers* 2021, 13, 1822.
5. Enumo Jr, A.; Gross, I.P.; Saatkamp, R.H.; Pires, A.T.; Parize, A.L. Evaluation of mechanical, thermal and morphological properties of PLA films plasticized with maleic acid and its propyl ester derivatives. *Polym. Test.* 2020, 88, 106552.
6. Dominguez-Candela, I.; Gomez-Caturla, J.; Cardona, S.; Lora-Garcia, J.; Fombuena, V. Novel compatibilizers and plasticizers developed from epoxidized and maleinized chia oil in composites based on PLA and chia seed flour. *Eur. Polym. J.* 2022, 173, 111289.
7. Taib, N.-A.A.B.; Rahman, M.R.; Huda, D.; Kuok, K.K.; Hamdan, S.; Bakri, M.K.B.; Julaihi, M.R.M.B.; Khan, A. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polym. Bull.* 2023, 80, 1179.
8. Swetha, T.A.; Ananthi, V.; Bora, A.; Sengottuvelan, N.; Ponnuchamy, K.; Muthusamy, G.; Arun, A. A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste - Its applications and degradation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 234, 123703.
9. Darie-Niță, R.N.; Vasile, C.; Irimia, A.; Lipșa, R.; Răpă, M. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 43223.

10. Arrieta, M.P.; López, J.; Hernández, A.; Rayón, E. Ternary PLA-PHB limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *Eur. Polym. J.* 2014, 50, 255.
11. Ferri, J.M.; Fenollar, O.; Jorda-Vilaplana, A.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends. *Polym. Int.* 2016, 65, 453.
12. Fortelny, I.; Ujcic, A.; Fambri, L.; Slouf, M. Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: A review. *Front. Mater.* 2019, 6, 206.
13. Su, S.; Kopitzky, R.; Tolga, S.; Kabasci, S. Polylactide (PLA) and its blends with poly(butylene succinate)(PBS): A brief review. *Polymers* 2019, 11, 1193.
14. Lascano, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Montanes, N. Toughened poly(lactic acid)—PLA formulations by binary blends with poly(butylene succinate-*co*-adipate) - PBSA and their shape memory behaviour. *Mater.* 2019, 12, 622.
15. Moghaddam, M.R.A.; Razavi, S.M.A.; Jahani, Y. Effects of compatibilizer and thermoplastic starch (TPS) concentration on morphological, rheological, tensile, thermal and moisture sorption properties of plasticized polylactic acid/TPS blends. *J Polym. Environ* 2018, 26, 3202.
16. Ferri, J.; Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Fenollar, O.; Balart, R. Poly(lactic acid) formulations with improved toughness by physical blending with thermoplastic starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45751.
17. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Quintard, G.; Massardier-Nageotte, V. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polim* 2015, 25, 581.
18. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Massardier-Nageotte, V. Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly(lactic acid). *J. Polym. Eng.* 2016, 36, 371.
19. Labrecque, L.; Kumar, R.; Dave, V.; Gross, R.; McCarthy, S. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1507.
20. Gomez-Caturla, J.; Dominguez-Candela, I.; Medina-Casas, M.P.; Ivorra-Martinez, J.; Moreno, V.; Balart, R.; Garcia-Garcia, D. Improvement of poly(lactide) ductile properties by plasticization with biobased tartaric acid ester. *Macromol. Mater. Eng.* 2023, 308, 2200694.
21. Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Arrieta, M.; López-Martínez, J.; Samper, M. Improvement of PLA film ductility by plasticization with epoxidized karanja oil. *Polym. Degrad. Stab.* 2020, 179, 109259.
22. Perez-Nakai, A.; Lerma-Canto, A.; Dominguez-Candela, I.; Ferri, J.M.; Fombuena, V.

Novel epoxidized Brazil nut oil as a promising plasticizing agent for PLA. *Polymers* 2023, 15, 1997.

23. Bouti, M.; Irinislimane, R.; Belhaneche-Bensemra, N. Properties investigation of epoxidized sunflower oil as bioplasticizer for poly(lactic acid). *J Polym. Environ* 2022, 30, 232.

24. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 651.

25. Burgos, N.; Tolaguera, D.; Fiori, S.; Jiménez, A. Synthesis and characterization of lactic acid oligomers: Evaluation of performance as poly(lactic acid) plasticizers. *J Polym. Environ* 2014, 22, 227.

26. Barandíaran, A.; Gomez-Caturla, J.; Ivorra-Martinez, J.; Lascano, D.; Selles, M.A.; Moreno, V.; Fenollar, O. Esters of cinnamic acid as green plasticizers for polylactide formulations with improved ductility. *Macromol. Mater. Eng.* 2023, 308, 2300022.

27. Kachur, K.; Suntres, Z. The antibacterial properties of phenolic isomers, carvacrol and thymol. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2020, 60, 3042.

28. Ludwiczuk, A.; Skalicka-Woźniak, K.; Georgiev, M. Terpenoids. In *Pharmacognosy*; Elsevier: 2017; pp. 233.

29. Guimarães, A.C.; Meireles, L.M.; Lemos, M.F.; Guimarães, M.C.C.; Endringer, D.C.; Fronza, M.; Scherer, R. Antibacterial activity of terpenes and terpenoids present in essential oils. *Molec.* 2019, 24, 2471.

30. Yang, W.; Chen, X.; Li, Y.; Guo, S.; Wang, Z.; Yu, X. Advances in pharmacological activities of terpenoids. *Nat. Prod. Commun.* 2020, 15, 1934578.

31. Masyita, A.; Sari, R.M.; Astuti, A.D.; Yasir, B.; Rumata, N.R.; Emran, T.B.; Nainu, F.; Simal-Gandara, J. Terpenes and terpenoids as main bioactive compounds of essential oils, their roles in human health and potential application as natural food preservatives. *Food Chem.: X* 2022, 13, 100217.

32. Mosquera, M.E.; Jiménez, G.; Taberner, V.; Vinuesa-Vaca, J.; García-Estrada, C.; Kosalková, K.; Sola-Landa, A.; Monje, B.; Acosta, C.; Alonso, R. Terpenes and terpenoids: Building blocks to produce biopolymers. *Sustain. Chem.* 2021, 2, 467.

33. Arora, V.; Rani, L.; Grewal, A.S.; Dureja, H. Natural product-based antiinflammatory agents. In *Recent Developments in Anti-Inflammatory Therapy*; Elsevier: 2023; pp. 183.

34. Grabmann, J. Terpenoids as plant antioxidants. *Vitam. Horm.* 2005, 72, 505.

35. Caputi, L.; Aprea, E. Use of terpenoids as natural flavouring compounds in food industry. *Recent Pat. Fod Nutr. Amp; Agric.* 2011, 3, 9.
36. Celebi, H.; Gunes, E. Combined effect of a plasticizer and carvacrol and thymol on the mechanical, thermal, morphological properties of poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45895.
37. Gomez-Caturla, J.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Puglia, D.; Torre, L. Development of biodegradable PLA composites and tangerine peel flour with improved toughness containing a natural-based terpenoid. *EXPRESS Polym. Lett.* 2023, 17, 789.
38. Brüster, B.; Adjoua, Y.-O.; Dieden, R.; Grysan, P.; Federico, C.E.; Berthé, V.; Addiego, F. Plasticization of polylactide with myrcene and limonene as biobased plasticizers: Conventional vs. reactive extrusion. *Polymers* 2019, 11, 1363.
39. Mangeon, C.; Michely, L.; Rios de Anda, A.n.; Thevenieau, F.; Renard, E.; Langlois, V. Natural terpenes used as plasticizers for poly(3-hydroxybutyrate). *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 16160.
40. Ivorra-Martinez, J.; Valencia, Y.; Gomez-Caturla, J.; Agüero, A.; Arrieta, M.P.; Boronat, T.; Balart, R. Plasticization of poly(3-hydroxybutyrate) with biobased terpenoid esters of geraniol. *EXPRESS Polym. Lett.* 2023, 17, 773.
41. Van Krevelen, D.W.; Te Nijenhuis, K. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*; Elsevier: 2009.
42. Abbott, S. *Chemical compatibility of poly(lactic acid): A practical framework using Hansen solubility parameters*; 2010; pp. 83.
43. Radusin, T.; Torres-Giner, S.; Stupar, A.; Ristic, I.; Miletic, A.; Novakovic, A.; Lagaron, J.M. Preparation, characterization and antimicrobial properties of electrospun polylactide films containing *Allium ursinum* L. extract. *Food Packag. Shelf Life* 2019, 21, 100357.
44. Yang, C.; Tang, H.; Wang, Y.; Liu, Y.; Wang, J.; Shi, W.; Li, L. Development of PLA-PBSA based biodegradable active film and its application to salmon slices. *Food Packag. Shelf Life.* 2019, 22, 100393.
45. Boonruang, K.; Chinsirikul, W.; Hararak, B.; Kerddonfag, N.; Chonhenchob, V. Antifungal poly(lactic acid) films containing thymol and carvone. In *Proceedings of the MATEC web of conferences*, 2016; p. 06107.

46. Pillin, I.; Montrelay, N.; Grohens, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polym.* 2006, 47, 4676.
47. Choi, J.S.; Park, W.H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polym. Test.* 2004, 23, 455.
48. Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R. The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations. *Polym. Int.* 2017, 66, 882.
49. Vilas Dhumal, C.; Pal, K.; Sarkar, P. Synthesis, characterization, and antimicrobial efficacy of composite films from guar gum/sago starch/whey protein isolate loaded with carvacrol, citral and carvacrol-citral mixture. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2019, 30, 1.
50. Songkro, S.; Hayook, N.; Jaisawang, J.; Maneenuan, D.; Chuchome, T.; Kaewnopparat, N. Investigation of inclusion complexes of citronella oil, citronellal and citronellol with  $\beta$ -cyclodextrin for mosquito repellent. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2012, 72, 339.
51. Carbonell-Verdu, A.; Samper, M.D.; Garcia-Garcia, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid). *Ind. Crops Prod.* 2017, 104, 278.
52. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties. *Molec.* 2014, 19, 16024.
53. Gálvez, J.; Correa Aguirre, J.P.; Hidalgo Salazar, M.A.; Vera Mondragón, B.; Wagner, E.; Caicedo, C. Effect of extrusion screw speed and plasticizer proportions on the rheological, thermal, mechanical, morphological and superficial properties of PLA. *Polymers* 2020, 12, 2111.
54. Arrieta, M.P.; Peltzer, M.A.; López, J.; del Carmen Garrigós, M.; Valente, A.J.; Jiménez, A. Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol. *J. Food Eng.* 2014, 121, 94.
55. Introzzi, L.; Fuentes-Alventosa, J.M.; Cozzolino, C.A.; Trabattoni, S.; Tavazzi, S.; Bianchi, C.L.; Schiraldi, A.; Piergiovanni, L.; Farris, S. "Wetting enhancer" pullulan coating for antifog packaging applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012, 4, 3692.
56. Arrieta, M.P.; López, J.; Ferrándiz, S.; Peltzer, M.A. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polym. Test.* 2013, 32, 760.



## **IV. Conclusiones**





## IV.1. Conclusiones generales.

Este estudio detallado sobre la mejora de las características del ácido poliláctico (PLA) ha investigado varias estrategias para incrementar su aplicabilidad en la industria, con un enfoque particular en el sector del envase y el embalaje. Mediante la adición de diversos aditivos y la implementación de procesos de compatibilización, se han obtenido progresos notables que merecen mención.

En primer lugar, la compatibilización con elastómeros termoplásticos, como el poliestireno-*b*-(etileno-*ran*-butileno)-*b*-estireno (SEBS), ha demostrado ser un método eficaz para incrementar la resistencia del PLA. La inclusión de SEBS resultó en un aumento significativo en la resistencia al impacto, convirtiendo un material frágil en uno más tenaz, con una resistencia a impacto de hasta 4,8 kJ/m<sup>2</sup>. Además, la adición de compuestos maleinizados, como el aceite de linaza maleinado (MLO), resultó ser aún más eficaz, alcanzando valores de 6,1 kJ/m<sup>2</sup>. Esto no solo incrementó la resistencia, sino que también mejoró la elongación a la rotura y la estabilidad térmica de la mezcla. A pesar de la inmiscibilidad evidente en el sistema PLA/SEBS, el MLO jugó un papel esencial en mejorar la compatibilidad y la estabilidad térmica.

La combinación de PLA y policarbonato (PC) también se investigó como una técnica para incrementar la resistencia. Sin embargo, la incompatibilidad inherente de estos polímeros requirió el uso de compatibilizadores, como los copolímeros basados en estireno y compuestos maleinizados. Estos compatibilizadores mejoraron notablemente la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica de las mezclas, al mismo tiempo que promovieron la cristalización del PLA. En general, esta estrategia proporcionó una solución atractiva para superar la baja resistencia intrínseca del PLA, aunque la inmiscibilidad de los polímeros fue un desafío que requirió compatibilización.

Otra estrategia se centró en la incorporación de oligómeros de ácido láctico (OLA) para mejorar la resistencia del PLA. Aunque la adición de OLA disminuyó la temperatura de transición vítrea, el aumento en resistencia fue modesto. Sin embargo, mediante extrusión reactiva con peróxido de dicumilo (DCP) y MLO, se logró un aumento notable en resistencia, con valores de impacto de hasta 59,5 kJ/m<sup>2</sup>. Estos resultados indicaron que la extrusión reactiva puede ser una estrategia efectiva para mejorar las propiedades del PLA en términos de resistencia y estabilidad térmica.

Finalmente, se investigó el potencial de los monoterpénidos no éster como plastificantes biobasados para el PLA. La adición de compuestos como carvona, citral, citronelal y eucaliptol resultó en un aumento significativo en la ductilidad del PLA, especialmente con un contenido del plastificante del 20 %. citral y citronelal demostraron ser los más efectivos, aumentando la

elongación a la rotura en más del 300 %. Estos monoterpenoides también afectaron las propiedades térmicas del PLA, reduciendo tanto la temperatura de transición vítrea como la temperatura de cristalización. A pesar de estos cambios, apenas hubo efecto sobre la transparencia y el color del PLA.

## IV.2. Conclusiones parciales

### Respecto al artículo 1

Este estudio se centró en la identificación de soluciones para mejorar las propiedades finales de las mezclas de PLA en combinación con el elastómero termoplástico conocido como estireno-*b*-(etileno-*ran*-butileno)-*b*-estireno (SEBS). Se observó un aumento significativo en la resistencia de estas mezclas al incorporar un 20% en peso de SEBS, en comparación con el PLA puro. Esta mejora en la resistencia al impacto evaluada mediante ensayo Charpy, fue especialmente notable, registrando un valor de 4,8 kJ/m<sup>2</sup> para las mezclas de PLA/SEBS, frente al valor inicial de 1,3 kJ/m<sup>2</sup> del PLA puro. Estos resultados subrayan la eficacia de SEBS como un agente eficiente para mejorar las propiedades mecánicas del PLA. Con el objetivo de incrementar aún más la resistencia al impacto, se incorporaron dos compuestos maleinizados diferentes en el sistema: uno derivado del petróleo, conocido como estireno-*b*-(etileno-*ran*-butileno)-*b*-estireno-graft-anhidrido maleico (SEBS-*g*-MA), y otro a base de linaza, denominado Aceite de Linaza Maleinado (MLO). Los resultados destacaron la eficacia del MLO, ya que la adición de 5 partes por cada cien de resina (phr) de este compuesto produjo la mayor resistencia al impacto, alcanzando un valor de 6,1 kJ/m<sup>2</sup>. Además, el MLO contribuyó a mejorar la elongación a la rotura del PLA puro, aumentándola desde el 7,4 % inicial hasta un notable 50,2 %. Estos hallazgos destacan la viabilidad y eficacia de los compatibilizadores a base de linaza en la mejora de las propiedades mecánicas de las mezclas de PLA/SEBS. El análisis de la estabilidad térmica reveló que la adición de MLO a las mezclas de PLA/SEBS tuvo un efecto leve pero positivo en la estabilidad térmica de los materiales. Además, se observó que la morfología de estas mezclas variaba considerablemente dependiendo del tipo de compatibilizador utilizado. Mientras que el PLA puro presentaba una superficie típicamente quebradiza, las mezclas de PLA/SEBS mostraban una morfología inmisible caracterizada por una matriz quebradiza de PLA en la que se dispersaban microesferas de SEBS. La inclusión de MLO modificó esta morfología, dando lugar a mejorar la deformación a rotura, lo que sugiere una mayor ductilidad en los materiales resultantes. Los resultados de este estudio ofrecen una solución rentable para abordar la fragilidad inherente del PLA, lo que potencialmente amplía su aplicación en la industria del envasado. El uso estratégico del MLO se destacó como una estrategia efectiva para mejorar

significativamente la tenacidad y ductilidad de las mezclas de PLA/SEBS. Estos avances podrían tener aplicaciones significativas en la mejora de la resistencia al impacto y la durabilidad de los materiales utilizados en la fabricación de envases, contribuyendo así a una mayor eficiencia y sostenibilidad en la industria del envasado.

### **Respecto al artículo 2:**

Este trabajo se centra en uno de los principales retos asociados con la aplicación del ácido poliláctico, que es su fragilidad. Para superar esta limitación, se investiga la formulación de mezclas que combinen el PLA con el policarbonato (PC). Sin embargo, dado que el PLA y el PC son polímeros altamente inmiscibles debido a diferencias en su estructura química y polaridad, se hace necesario el uso de agentes compatibilizadores para mejorar las propiedades mecánicas de estas mezclas. La incompatibilidad inherente de estos dos polímeros conduce a una disminución significativa en todas las propiedades mecánicas de las mezclas PLA/PC en ausencia de compatibilizadores. En este estudio, se exploran dos tipos de compatibilizadores basados en estireno con grupos funcionales de glicidilo y anhídrido maleico, conocidos como Xibond 920 y Xibond 160. Estos compatibilizadores demuestran ser efectivos para mejorar la interacción entre el PLA y el PC en las mezclas, lo que se traduce en un aumento significativo en la resistencia a la tracción de los materiales. Los grupos funcionales mencionados desempeñan un papel fundamental al promover la adhesión entre los polímeros, superando así la barrera de inmiscibilidad. Además de los compatibilizadores derivados del petróleo, se investiga el uso de aceite de linaza químicamente modificado como una alternativa sostenible. Tanto el aceite de linaza epoxidado (ELO) como el aceite de linaza maleinizado (MLO) muestran un potencial significativo para mejorar la resistencia al impacto de las mezclas PLA/PC, lo que contribuye a la mitigación de la fragilidad intrínseca del PLA. Este hallazgo es especialmente relevante en el contexto de la búsqueda de soluciones más respetuosas con el medio ambiente en la formulación de materiales compuestos. Es importante destacar que los compatibilizadores basados en estireno (Xibond) no solo mejoran las propiedades mecánicas, sino que también aumentan la estabilidad térmica de las mezclas. Por otro lado, tanto el ELO como el MLO inducen un fenómeno de plastificación, lo que resulta en una ligera reducción en la temperatura de transición vítrea de la fase rica en PLA. Estos efectos térmicos son relevantes para comprender las propiedades y el comportamiento de los materiales resultantes. Un hallazgo crucial es que el PC promueve la cristalización del PLA en las mezclas, con un efecto sinérgico cuando se incorporan los aceites de linaza modificados. Este aspecto tiene implicaciones significativas en la estructura y las propiedades de los materiales compuestos, y abre oportunidades para la ingeniería de materiales avanzados. La formulación de mezclas PLA/PC se presenta como una solución técnica para

abordar la baja tenacidad del PLA, un desafío clave en su aplicación. Sin embargo, la incompatibilidad de los polímeros requiere el uso de compatibilizadores para mejorar la interacción entre los polímeros. Los materiales funcionalizados con anhídrido maleico y glicidol se destacan como soluciones efectivas, ya que estos grupos químicos exhiben reactividad significativa tanto hacia el PLA como hacia el PC. Este estudio contribuye a la comprensión de las propiedades y el comportamiento de estas mezclas y sus perspectivas de aplicación, especialmente en áreas donde se busca mejorar la resistencia al impacto y la durabilidad de los materiales.

### **Respecto al artículo 3:**

El objetivo del estudio fue mejorar la ductilidad de las formulaciones basadas en ácido poliláctico mediante la adición de oligómeros de ácido láctico (OLA). A pesar de que la inclusión de un 20 % en peso de OLA resultó en una disminución notable de la temperatura de transición vítrea del PLA, pasando de 63,3 °C (PLA puro) a valores de 49,8 °C, no se observaron mejoras significativas en la resistencia. La incorporación de DCP durante la REX provocó una alteración considerable en la estructura cristalina de la mezcla PLA/OLA. La descomposición de DCP en radicales libres durante la REX facilitó la unión de las moléculas de OLA a las cadenas poliméricas del PLA. Como resultado, se registró un incremento significativo en la resistencia, alcanzando una resistencia al impacto de 51,7 kJ/m<sup>2</sup>. Se investigó un segundo enfoque, que consistió en la REX con MLO. Dado que el MLO contiene grupos anhídrido maleico, fue capaz de reaccionar eficientemente con los grupos hidroxilo (-OH) presentes tanto en el PLA como en el OLA. Este enfoque también perturbó la estructura cristalina y mejoró significativamente la resistencia, logrando una resistencia al impacto de 59,5 kJ/m<sup>2</sup>. La REX con DCP resultó en materiales altamente transparentes debido a la reducción drástica en la cristalinidad como consecuencia de la alteración en la estructura cristalina. Por otro lado, la REX con MLO produjo materiales translúcidos con un ligero tinte amarillo, atribuible al color intrínseco del MLO. Este trabajo proporciona dos estrategias innovadoras para lograr formulaciones de PLA/OLA con alta resistencia mediante la extrusión reactiva (REX). Dependiendo del aditivo utilizado durante el proceso de REX, es posible ajustar no solo la resistencia, sino también la transparencia y otras propiedades mecánicas y térmicas.

**Respecto al artículo 4:**

Esta investigación analizó la capacidad de los monoterpenoides no esterificados como plastificantes ecológicos para el ácido poliláctico. En concreto, se incorporaron carvona, citral, citronelal y eucaliptol en diferentes concentraciones (10 % en peso y 20 % en peso) en el PLA, y se estudiaron sus efectos en varias propiedades del material. La adición de estos monoterpenoides al PLA aumentó significativamente su ductilidad, especialmente con un contenido de plastificante del 20%. Este efecto se atribuyó a una mayor movilidad de las cadenas debido al aumento del volumen libre y la reducción de las interacciones secundarias entre las cadenas poliméricas. La mayor mejora en la ductilidad se observó con citral y citronelal al 20%, con valores de elongación a la rotura del 335,7 % y 305,6 %, respectivamente, lo que representa aumentos notables en comparación con el PLA puro (8,1%). El efecto plastificante de los monoterpenoides también se reflejó en un aumento sustancial en la tenacidad de las muestras de PLA con un 20 % de los diferentes monoterpenoides. Sin embargo, la incorporación de estos monoterpenoides redujo la resistencia a la tracción y el módulo de tracción del PLA, debido al efecto de plastificación que induce. La caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) indicó que estos compuestos provocaron una notable disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) del PLA. Esta reducción fue más significativa para monoterpenoides como citral y citronelal, que eran altamente miscibles con el PLA, disminuyendo la  $T_g$  en aproximadamente 10 °C y la  $T_{cc}$  en 8 °C para ambos contenidos de plastificante. Entre los monoterpenoides estudiados, citral y citronelal, que exhibieron el menor parámetro RED y, por lo tanto, la mayor miscibilidad con el PLA, demostraron el efecto plastificante más significativo en el PLA. En contraste, el eucaliptol, con un parámetro RED más cercano a 1, tuvo el efecto plastificante más bajo en el PLA. Los monoterpenoides no esterificados han demostrado un gran potencial como plastificantes ecológicos para mejorar las propiedades mecánicas del PLA, sin comprometer las características biodegradables del material. Además, la bioactividad de la mayoría de estos monoterpenoides los hace prometedores para aplicaciones en sectores como el envasado de alimentos.



## **V. Anexos**





## V.1. Referencias

1. Andrady, A.L.; Neal, M.A. Applications and societal benefits of plastics. *Philos. Trans. R. Soc. B: Biol. Sci.* 2009, 364, 1977.
2. Mallinson, L. Ageing studies and lifetime extension of materials; Springer Science & Business Media: 2012; p. 350.
3. Schyns, Z.O.; Shaver, M.P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromol. Rapid Commun.* 2021, 42, 2000415.
4. Stubbins, A.; Law, K.L.; Muñoz, S.E.; Bianchi, T.S.; Zhu, L. Plastics in the Earth system. *Science* 2021, 373, 51.
5. Okan, M.; Aydin, H.M.; Barsbay, M. Current approaches to waste polymer utilization and minimization: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019, 94, 8.
6. Law, K.L. Plastics in the marine environment. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 2017, 9, 205.
7. Santos de Moura, M.; Vianna, M. A new threat: assessing the main interactions between marine fish and plastic debris from a scientometric perspective. *Rev. Fish Biol. Fish.* 2020, 30, 623.
8. Habib, R.Z.; Thiemann, T. Microplastic in the marine environment of the Red Sea—A short review. *Egypt. J. Aquat. Res.* 2022, 48, 383.
9. Campanale, C.; Massarelli, C.; Savino, I.; Locaputo, V.; Uricchio, V.F. A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17, 1212.
10. Avio, C.G.; Gorbi, S.; Milan, M.; Benedetti, M.; Fattorini, D.; d'Errico, G.; Pauletto, M.; Bargelloni, L.; Regoli, F. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. *Environ. Pollut.* 2015, 198, 211.
11. Okeke, E.S.; Okoye, C.O.; Atakpa, E.O.; Ita, R.E.; Nyaruaba, R.; Mgbechidinma, C.L.; Akan, O.D. Microplastics in agroecosystems—impacts on ecosystem functions and food chain. *Resour. Conserv. Recycl.* 2022, 177, 105961.
12. Walker, S.; Rothman, R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *J. Clean. Prod.* 2020, 261, 121158.
13. Hong, M.; Chen, E.Y.-X. Future directions for sustainable polymers. *Trends Chem.* 2019, 1, 148.

14. Shi, C.; Reilly, L.T.; Kumar, V.S.P.; Coile, M.W.; Nicholson, S.R.; Broadbelt, L.J.; Beckham, G.T.; Chen, E.Y.-X. Design principles for intrinsically circular polymers with tunable properties. *Chem* 2021, 7, 2896.
15. Fagnani, D.E.; Tami, J.L.; Copley, G.; Clemons, M.N.; Getzler, Y.D.; McNeil, A.J. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: redefining sustainable polymers. *ACS Macro Lett.* 2020, 10, 41.
16. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag* 2017, 69, 24.
17. Chamas, A.; Moon, H.; Zheng, J.; Qiu, Y.; Tabassum, T.; Jang, J.H.; Abu-Omar, M.; Scott, S.L.; Suh, S. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 3494.
18. Korley, L.T.; Epps III, T.H.; Helms, B.A.; Ryan, A.J. Toward polymer upcycling - adding value and tackling circularity. *Science* 2021, 373, 66.
19. Eagan, J.M.; Xu, J.; Di Girolamo, R.; Thurber, C.M.; Macosko, C.W.; LaPointe, A.M.; Bates, F.S.; Coates, G.W. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/i PP multiblock polymers. *Science* 2017, 355, 814.
20. Walker, T.W.; Frelka, N.; Shen, Z.; Chew, A.K.; Banick, J.; Grey, S.; Kim, M.S.; Dumesic, J.A.; Van Lehn, R.C.; Huber, G.W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. *Sci. Adv.* 2020, 6, 7599.
21. Romdhane, L.; El-Sayegh, S.M. 3D Printing in Construction: Benefits and Challenges. *Int. J. Struct. Civ. Eng. Res* 2020, 9, 314.
22. Maraveas, C. Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste. *Polymers* 2020, 12, 1127.
23. Wu, F.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. *Prog. Polym. Sci.* 2021, 117, 101395.
24. Samanta, S.; Kim, S.; Saito, T.; Sokolov, A.P. Polymers with dynamic bonds: adaptive functional materials for a sustainable future. *J. Phys. Chem. B* 2021, 125, 9389.
25. George, A.; Sanjay, M.; Srisuk, R.; Parameswaranpillai, J.; Siengchin, S. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 154, 329.

- 
26. Jain, P.; Powell, J.T.; Smith, J.L.; Townsend, T.G.; Tolaymat, T. Life-cycle inventory and impact evaluation of mining municipal solid waste landfills. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 2920.
  27. Geyer, R. Production, use, and fate of synthetic polymers. In *Plastic waste and recycling*; Elsevier: 2020; pp. 13.
  28. Li, R.; Zhang, B.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Li, F. Leaching potential of stabilized fly ash from the incineration of municipal solid waste with a new polymer. *J. Environ. Manage.* 2019, 232, 286.
  29. Meng, F.; McKechnie, J. Challenges in quantifying greenhouse gas impacts of waste-based biofuels in EU and US biofuel policies: Case study of butanol and ethanol production from municipal solid waste. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 12141.
  30. Matjašič, T.; Simčič, T.; Medvešček, N.; Bajt, O.; Dreo, T.; Mori, N. Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review. *Sci. Total Environ.* 2021, 752, 141959.
  31. Lin, Y.; Huang, X.; Chen, J.; Jiang, P. Epoxy thermoset resins with high pristine thermal conductivity. *High Volt.* 2017, 2, 139.
  32. Mohan, P. A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins. *Polym Plast Technol Eng* 2013, 52, 107.
  33. Ratna, D. Recent advances and applications of thermoset resins; 2022; p. 597.
  34. Spontak, R.J.; Patel, N.P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Curr. Opin Colloid Interface* 2000, 5, 333.
  35. Patil, A.O.; Coolbaugh, T.S. Elastomers: a literature review with emphasis on oil resistance. *Rubber Chem. Technol.* 2005, 78, 516.
  36. Râpă, M.; Matei, E.; Ghioca, P.N.; Cincu, C.; Niculescu, M. Structural changes of modified polypropylene with thermoplastic elastomers for medical devices applications. *J. Adhes. Sci.* 2016, 30, 1727.
  37. Zhang, Z.; Dai, X.; Zou, L.; Wen, S.; Sinha, T.; Li, H. A developed, eco-friendly, and flexible thermoplastic elastomeric foam from SEBS for footwear application. *EXPRESS Polym. Lett.* 2019, 13, 948.
  38. Yoda, R. Elastomers for biomedical applications. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1998, 9, 561.

39. Maji, P.; Naskar, K. Styrenic block copolymer-based thermoplastic elastomers in smart applications: Advances in synthesis, microstructure, and structure–property relationships - A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2022, 139, 52942.
40. Reincke, K.; Grellmann, W.; Lach, R.; Heinrich, G. Toughness optimization of SBR elastomers—use of fracture mechanics methods for characterization. *Macromol. Mater. Eng.* 2003, 288, 181.
41. Khafidh, M.; Suryawan, D.; Kistriyani, L.; Naufal, M.; Ismail, R. Friction optimization of talc powder-reinforced elastomers for prosthetic foot application. *Prosthesis* 2023, 5, 88.
42. Chen, S.; Wang, Q.; Wang, T. Hydroxy-terminated liquid nitrile rubber modified castor oil based polyurethane/epoxy IPN composites: Damping, thermal and mechanical properties. *Polym. Test.* 2011, 30, 726.
43. Zhou, G.; Wu, K.; Pu, W.; Li, P.; Han, Y. Tribological modification of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites for water-lubricated bearing of ship stern shaft. *Wear* 2022, 504, 204432.
44. Desai, S.; Thakore, I.; Brennan, A.; Devi, S. Polyurethane-nitrile rubber blends. *J. Macromol.* 2001, 38, 711.
45. Aboshio, A.; Green, S.; Ye, J. Experimental investigation of the mechanical properties of neoprene coated nylon woven reinforced composites. *Compos. Struct.* 2015, 120, 386.
46. Toopchi-Nezhad, H.; Tait, M.J.; Drysdale, R.G. Lateral response evaluation of fiber-reinforced neoprene seismic isolators utilized in an unbonded application. *J. Struct. Eng.* 2008, 134, 1627.
47. Rahimi, A.; Mashak, A. Review on rubbers in medicine: Natural, silicone and polyurethane rubbers. *Plast. Rubber Compos.* 2013, 42, 223.
48. Utrera-Barrios, S.; Araujo-Morera, J.; de Los Reyes, L.P.; Manzanares, R.V.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.Á.; Santana, M.H. An effective and sustainable approach for achieving self-healing in nitrile rubber. *Eur. Polym. J.* 2020, 139, 110032.
49. Nicholson, S.R.; Rorrer, J.E.; Singh, A.; Konev, M.O.; Rorrer, N.A.; Carpenter, A.C.; Jacobsen, A.J.; Román-Leshkov, Y.; Beckham, G.T. The critical role of process analysis in chemical recycling and upcycling of waste plastics. *Annu. Rev. Chem. Biomol.* 2022, 13, 301.
50. Hassan, M.E.S.; Bai, J.; Dou, D.-Q. Biopolymers; definition, classification and applications. *Egypt. J. Chem.* 2019, 62, 1725.

51. Pitt, C.; Schindler, A. Biodegradation of polymers. *Contr. drug deliv.* 2019, 1, 53.
52. Agarwal, S. Biodegradable polymers: Present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment. *Macromol. Chem. Phys.* 2020, 221, 2000017.
53. Naser, A.Z.; Deiab, I.; Darras, B.M. Poly (lactic acid)(PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review. *RSC Adv.* 2021, 11, 17151.
54. Kabir, E.; Kaur, R.; Lee, J.; Kim, K.-H.; Kwon, E.E. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *J. Clean. Prod.* 2020, 258, 120536.
55. Mierzwa-Hersztek, M.; Gondek, K.; Kopeć, M. Degradation of polyethylene and biocomponent-derived polymer materials: an overview. *J. Polym. Environ.* 2019, 27, 600.
56. Kasirajan, S.; Ngouajio, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agron Sustain Dev.* 2012, 32, 501.
57. Kruse, T.M.; Woo, O.S.; Broadbelt, L.J. Detailed mechanistic modeling of polymer degradation: application to polystyrene. *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, 971.
58. Benyathiar, P.; Kumar, P.; Carpenter, G.; Brace, J.; Mishra, D.K. Polyethylene terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: A Review. *Polymers* 2022, 14, 2366.
59. Maddah, H.A. Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci* 2016, 6, 1.
60. Nakajima, H.; Dijkstra, P.; Loos, K. The recent developments in biobased polymers toward general and engineering applications: Polymers that are upgraded from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers, and newly developed. *Polymers* 2017, 9, 523.
61. Marchildon, K. Polyamides—still strong after seventy years. *Macromol. React. Eng.* 2011, 5, 22.
62. Reglero Ruiz, J.A.; Trigo-López, M.; García, F.C.; García, J.M. Functional aromatic polyamides. *Polymers* 2017, 9, 414.
63. Huang, J.; Worch, J.C.; Dove, A.P.; Coulembier, O. Update and challenges in carbon dioxide-based polycarbonate synthesis. *ChemSusChem* 2020, 13, 469.
64. Jadhav, V.D.; Patil, A.J.; Kandasubramanian, B. Polycarbonate nanocomposites for high impact applications. In *Handbook of consumer nanoproducs*; 2022; pp. 257.

65. Kurtz, S.M. PEEK biomaterials handbook; William Andrew: 2019; p. 298.
66. Qi, C.; Yang, W.; He, F.; Yao, J. The thermal properties and degradability of chiral polyester-imides based on several l/d-amino acids. *Polymers* 2020, 12, 2053.
67. Thiruchitrambalam, M.; Kumar, D.B.; Shanmugam, D.; Jawaaid, M. A review on PEEK composites – Manufacturing methods, properties and applications. *Mater. Today: Proc.* 2020, 33, 1085.
68. Taranejoo, S.; Liu, J.; Verma, P.; Hourigan, K. A review of the developments of characteristics of PEI derivatives for gene delivery applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 42096.
69. Ghimire, Y.; Bhattarai, A. A review on polyelectrolytes (PES) and polyelectrolyte complexes (PECS). *Int. J. Eng. Res* 2020, 9, 876.
70. Albertsson, A.-C.; Varma, I.K. Aliphatic polyesters: Synthesis, properties and applications. In *Deg. aliph. poly.*; 2002; pp. 1.
71. Seyednejad, H.; Ghassemi, A.H.; van Nostrum, C.F.; Vermonden, T.; Hennink, W.E. Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications. *J Control Release* 2011, 152, 168.
72. Tong, R. New chemistry in functional aliphatic polyesters. *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 4207.
73. Jérôme, C.; Lecomte, P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2008, 60, 1056.
74. Mochizuki, M.; Hiramami, M. Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters. *Polym. Adv. Technol.* 1997, 8, 203.
75. Rostamian, M.; Kalaei, M.R.; Dehkordi, S.R.; Panahi-Sarmad, M.; Tirgar, M.; Goodarzi, V. Design and characterization of poly(glycerol-sebacate)-*co*-poly(caprolactone) (PGS-*co*-PCL) and its nanocomposites as novel biomaterials: The promising candidate for soft tissue engineering. *Eur. Polym. J.* 2020, 138, 109985.
76. Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 209.
77. Wang, H.; Ji, J.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Jiang, J.; Wu, Z.; Pu, S.; Chu, P.K. Biocompatibility and bioactivity of plasma-treated biodegradable poly(butylene succinate). *Acta Biomater.* 2009, 5, 279.

- 
78. Tao, J.; Song, C.; Cao, M.; Hu, D.; Liu, L.; Liu, N.; Wang, S. Thermal properties and degradability of poly (propylene carbonate)/poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate-*co*- $\beta$ -hydroxyvalerate)(PPC/PHBV) blends. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 575.
79. Jian, J.; Xiangbin, Z.; Xianbo, H. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-*co*-terephthalate) - PBAT. *Adv. Ind. Eng. Polym.* 2020, 3, 19.
80. Nifant'ev, I.E.; Bagrov, V.V.; Komarov, P.D.; Ilyin, S.O.; Ivchenko, P.V. The use of branching agents in the synthesis of PBAT. *Polymers* 2022, 14, 1720.
81. Rulkens, R.; Koning, C. Chemistry and technology of polyamides. In *Polymer science: a comprehensive reference*; Elsevier: 2012; pp. 431.
82. Chow, W.; Ishak, Z. Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *EXPRESS Polym. Lett.* 2015, 9, 211.
83. Rokicki, G.; Parzuchowski, P.G.; Mazurek, M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym. Adv. Technol.* 2015, 26, 707.
84. Thakur, S.; Chaudhary, J.; Sharma, B.; Verma, A.; Tamulevicius, S.; Thakur, V.K. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2018, 13, 68.
85. Kawaguchi, H.; Ogino, C.; Kondo, A. Microbial conversion of biomass into bio-based polymers. *Bioresour. Technol.* 2017, 245, 1664.
86. RameshKumar, S.; Shaiju, P.; O'Connor, K.E. Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2020, 21, 75.
87. Oh, Y.H.; Eom, I.Y.; Joo, J.C.; Yu, J.H.; Song, B.K.; Lee, S.H.; Hong, S.H.; Park, S.J. Recent advances in development of biomass pretreatment technologies used in biorefinery for the production of bio-based fuels, chemicals and polymers. *Korean J. Chem. Eng.* 2015, 32, 1945.
88. Yang, S.-T.; El-Ensashy, H.; Thongchul, N. Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers; 2013; p. 466.
89. Lee, J.W.; Kim, H.U.; Choi, S.; Yi, J.; Lee, S.Y. Microbial production of building block chemicals and polymers. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2011, 22, 758.
90. Singhvi, M.; Gokhale, D. Biomass to biodegradable polymer (PLA). *RSC Adv.* 2013, 3, 13558.
91. Harding, S.E.; Tombs, M.P.; Adams, G.G.; Paulsen, B.S.; Inngjerdingen, K.T.; Barsett, H. An introduction to polysaccharide biotechnology; CRC Press: 2017; p. 240.

92. Leung, M.; Liu, C.; Koon, J.; Fung, K. Polysaccharide biological response modifiers. *Immunol. Lett.* 2006, 105, 101.
93. Pérez, S.; Bertoft, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starke* 2010, 62, 389.
94. Nazrin, A.; Sapuan, S.; Zuhri, M.; Ilyas, R.; Syafiq, R.; Sherwani, S. Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications. *Front. Chem.* 2020, 8, 213.
95. Jayaseelan, D.a.; Xin, Y.; Vandeperre, L.; Brown, P.; Lee, W. Development of multi-layered thermal protection system (TPS) for aerospace applications. *Compos. B: Eng.* 2015, 79, 392.
96. Mościcki, L.; Mitrus, M.; Wójtowicz, A.; Oniszczyk, T.; Rejak, A.; Janssen, L. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Res. Int.* 2012, 47, 291.
97. Gao, C.; Stading, M.; Wellner, N.; Parker, M.L.; Noel, T.R.; Mills, E.C.; Belton, P.S. Plasticization of a protein-based film by glycerol: a spectroscopic, mechanical, and thermal study. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 4611.
98. Song, Y.; Zheng, Q. Improved tensile strength of glycerol-plasticized gluten bioplastic containing hydrophobic liquids. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 7665.
99. Eren, T.; Kusefoğlu, S.H. Synthesis and polymerization of the acrylamide derivatives of fatty compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97, 2264.
100. Eren, T.; Küsefoğlu, S.H. Hydroxymethylation and polymerization of plant oil triglycerides. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 4037.
101. Eren, T.; Küsefoğlu, S.H. Synthesis and polymerization of the bromoacrylated plant oil triglycerides to rigid, flame-retardant polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 2700.
102. Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomater.* 2014, 10, 1692.
103. Karak, N. *Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications*; 2012; p. 336.
104. Wang, Z.; Ganewatta, M.S.; Tang, C. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. *Prog. Polym. Sci.* 2020, 101, 101197.



- 
105. Llevot, A.; Dannecker, P.K.; von Czapiewski, M.; Over, L.C.; Söyler, Z.; Meier, M.A. Renewability is not enough: recent advances in the sustainable synthesis of biomass-derived monomers and polymers. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 11510.
106. Chen, C.-C.; Dai, L.; Ma, L.; Guo, R.-T. Enzymatic degradation of plant biomass and synthetic polymers. *Nat. Rev. Chem* 2020, 4, 114.
107. Martins, C.; Sousa, F.; Araujo, F.; Sarmiento, B. Functionalizing PLGA and PLGA derivatives for drug delivery and tissue regeneration applications. *Adv. Healthc. Mater.* 2018, 7, 1701035.
108. Xiuzhi Susan Sun, S. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics; Elsevier Inc.: p. 462.
109. Ross, G.; Ross, S.; Tighe, B.J. Bioplastics: new routes, new products. In *Brydson's Plastics Materials*; 2017; pp. 631.
110. Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V.A. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. 2014, 8, 791.
111. del Oso, M.S.; Mauricio-Iglesias, M.; Hospido, A. Evaluation and optimization of the environmental performance of PHA downstream processing. *J. Chem. Eng.* 2021, 412, 127687.
112. Ma, P.; Xu, P.; Chen, M.; Dong, W.; Cai, X.; Schmit, P.; Spoelstra, A.; Lemstra, P. Structure–property relationships of reactively compatibilized PHB/EVA/starch blends. *Carbohydr. Polym.* 2014, 108, 299.
113. Bucci, D.; Tavares, L.; Sell, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polym. Test.* 2007, 26, 908.
114. Yeo, J.C.C.; Muiruri, J.K.; Thitsartarn, W.; Li, Z.; He, C. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. *Mater. Sci. Eng. C* 2018, 92, 1092.
115. Hamad, K.; Kaseem, M.; Ayyoob, M.; Joo, J.; Deri, F. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Prog. Polym. Sci.* 2018, 85, 83.
116. Vink, E.T.; Rabago, K.R.; Glassner, D.A.; Gruber, P.R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 80, 403.
117. Cheng, Y.; Deng, S.; Chen, P.; Ruan, R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Front. Chem.* 2009, 4, 259.

118. Swetha, T.A.; Bora, A.; Mohanrasu, K.; Balaji, P.; Raja, R.; Ponnuchamy, K.; Muthusamy, G.; Arun, A. A comprehensive review on polylactic acid (PLA)–Synthesis, processing and application in food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 234, 123715.
119. Avérous, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources*; Elsevier: 2008; pp. 433.
120. Dubey, S.P.; Thakur, V.K.; Krishnaswamy, S.; Abhyankar, H.A.; Marchante, V.; Brighton, J.L. Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications. *Vacuum* 2017, 146, 655.
121. Qi, X.; Ren, Y.; Wang, X. New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2017, 117, 215.
122. Sun, J.; Yu, H.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X. Crystallization behavior of asymmetric PLLA/PDLA blends. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 2864.
123. Capuana, E.; Lopresti, F.; Ceraulo, M.; La Carrubba, V. Poly-L-lactic acid (PLLA)-based biomaterials for regenerative medicine: A review on processing and applications. *Polymers* 2022, 14, 1153.
124. Yunos, D.; Ahmad, Z.; Salih, V.; Boccaccini, A.R. Stratified scaffolds for osteochondral tissue engineering applications: electrospun PDLA nanofibre coated Bioglass®-derived foams. *J. Biomater. Appl.* 2013, 27, 537.
125. Farah, S.; Anderson, D.G.; Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications-A comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 367.
126. Takayama, T.; Todo, M.; Tsuji, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2011, 4, 255.
127. Greco, A.; Ferrari, F. Thermal behavior of PLA plasticized by commercial and cardanol-derived plasticizers and the effect on the mechanical properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2021, 146, 131.
128. Wachirahuttapong, S.; Thongpin, C.; Sombatsompop, N. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends. *Energy Procedia* 2016, 89, 198.
129. Xiao, R.Z.; Zeng, Z.W.; Zhou, G.L.; Wang, J.J.; Li, F.Z.; Wang, A.M. Recent advances in PEG–PLA block copolymer nanoparticles. *Int J Nanomedicine* 2010, 1057.

- 
130. Park, S.-B.; Lih, E.; Park, K.-S.; Joung, Y.K.; Han, D.K. Biopolymer-based functional composites for medical applications. *Prog. Polym. Sci.* 2017, 68, 77.
131. Avinc, O.; Khoddami, A. Overview of poly (lactic acid)(PLA) fibre: Part I: production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of poly (lactic acid) fibres. *Fibre Chem.* 2009, 41, 391.
132. Huang, S.; Xue, Y.; Yu, B.; Wang, L.; Zhou, C.; Ma, Y. A review of the recent developments in the bioproduction of polylactic acid and its precursors optically pure lactic acids. *Mol.* 2021, 26, 6446.
133. Auras, R.A.; Lim, L.-T.; Selke, S.E.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*; John Wiley & Sons: 2011; p. 499.
134. Ochi, S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mech. Mater.* 2008, 40, 446.
135. Tsuji, H.; Horii, F.; Hyon, S.H.; Ikada, Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic acid) s. 2. Stereocomplex formation in concentrated solutions. *Macromolecules* 1991, 24, 2719.
136. Bawa, K.K.; Jazani, A.M.; Ye, Z.; Oh, J.K. Synthesis of degradable PLA-based diblock copolymers with dual acid/reduction-cleavable junction. *Polym* 2020, 194, 122391.
137. Msuya, N.; Katima, J.; Masanja, E.; Temu, A. Poly (lactic acid) Production from Monomer to Polymer: A Review. *J. Polym. Sci.* 2017, 1, 1.
138. Li, F.; Li, S.; El Ghzaoui, A.; Nouailhas, H.; Zhuo, R. Synthesis and gelation properties of PEG– PLA– PEG triblock copolymers obtained by coupling monohydroxylated PEG– PLA with adipoyl chloride. *Langmuir* 2007, 23, 2778.
139. Li, G.; Zhao, M.; Xu, F.; Yang, B.; Li, X.; Meng, X.; Teng, L.; Sun, F.; Li, Y. Synthesis and biological application of polylactic acid. *Mol.* 2020, 25, 5023.
140. Achmad, F.; Yamane, K.; Quan, S.; Kokugan, T. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *J. Chem. Eng.* 2009, 151, 342.
141. Montané, X.; Montornes, J.M.; Nogalska, A.; Olkiewicz, M.; Giamberini, M.; Garcia-Valls, R.; Badia-Fabregat, M.; Jubany, I.; Tylkowski, B. Synthesis and synthetic mechanism of Polylactic acid. *Physical Sciences Reviews* 2020, 5, 20190102.

142. Furlan, L.G.; Casagrande Jr, O.L. Dual catalyst system composed by nickel and vanadium complexes containing nitrogen ligands for ethylene polymerization. *J. Braz. Chem. Soc.* 2005, 16, 1248.
143. Sanglard, P.; Adamo, V.; Bourgeois, J.-P.; Chappuis, T.; Vanoli, E. Poly (lactic acid) synthesis and characterization: FH-HES. *Chimia* 2012, 66, 951.
144. Jacobsen, S.; Fritz, H.-G.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. New developments on the ring opening polymerisation of polylactide. *Ind. Crops Prod.* 2000, 11, 265.
145. Ahmed, W.; Alnajjar, F.; Zanelidin, E.; Al-Marzouqi, A.H.; Gochoo, M.; Khalid, S. Implementing FDM 3D printing strategies using natural fibers to produce biomass composite. *Mater.* 2020, 13, 4065.
146. Mihai, M.; Huneault, M.A.; Favis, B.D.; Li, H. Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends. *Macromol. Biosci.* 2007, 7, 907.
147. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crops Prod.* 2018, 111, 878.
148. Lule, Z.; Kim, J. Nonisothermal crystallization of surface-treated alumina and aluminum nitride-filled polylactic acid hybrid composites. *Polymers* 2019, 11, 1077.
149. Henton, D.E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic acid technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites 2005, 16, 527.
150. Dorgan, J.R.; Janzen, J.; Clayton, M.P.; Hait, S.B.; Knauss, D.M. Melt rheology of variable L-content poly (lactic acid). *J. Rheol* 2005, 49, 607.
151. Hartmann, M. High molecular weight polylactic acid polymers. In *Biopolymers from renewable resources*; Springer: 1998; pp. 367.
152. McNeill, I.; Leiper, H. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polym. Degrad. Stab.* 1985, 11, 309.
153. Carraher Jr, C.E. *Introduction to polymer chemistry*; CRC press: 2017; p. 588.
154. Pongtanayut, K.; Thongpin, C.; Santawitee, O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. *Energy Procedia* 2013, 34, 888.

- 
155. Suryanegara, L.; Nakagaito, A.N.; Yano, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009, 69, 1187.
156. Rao, M.G.; Bharathi, P.; Akila, R. A comprehensive review on biopolymers. *Sci. Revs. Chem. Commun* 2014, 4, 61.
157. Mallet, B.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Improvement of blown film extrusion of poly (lactic acid): structure–processing–properties relationships. *Polym Eng Sci.* 2014, 54, 840.
158. Al-Ittry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. *Rheol. Acta* 2014, 53, 501.
159. Ozkoc, G.; Kemalglu, S. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 2481.
160. Tokiwa, Y.; Calabia, B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 72, 244.
161. Da Silva, D.; Kaduri, M.; Poley, M.; Adir, O.; Krinsky, N.; Shainsky-Roitman, J.; Schroeder, A. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *J. Chem. Eng.* 2018, 340, 9.
162. Anderson, J.M.; Shive, M.S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1997, 28, 5.
163. DeStefano, V.; Khan, S.; Tabada, A. Applications of PLA in modern medicine. *Energy Procedia* 2020, 1, 76.
164. Thielen, M. Preforms for PLA bottles. *Bioplastic Magazine* 2006, 2, 16.
165. Maniruzzaman, M.; Boateng, J.S.; Snowden, M.J.; Douroumis, D. A review of hot-melt extrusion: process technology to pharmaceutical products. *Int. Sch. Res. Notices.* 2012, 2012, 1.
166. Yin, H.-M.; Qian, J.; Zhang, J.; Lin, Z.-F.; Li, J.-S.; Xu, J.-Z.; Li, Z.-M. Engineering porous poly (lactic acid) scaffolds with high mechanical performance via a solid state extrusion/porogen leaching approach. *Polymers* 2016, 8, 213.
167. Lim, L.T.; Vanyo, T.; Randall, J.; Cink, K.; Agrawal, A.K. Processing of poly (lactic acid). In *Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, Applications, and End of Life*; 2022; pp. 231.
168. Rees, H. *Understanding injection molding technology*; Hanser Publishers: 1994; p. 140.

169. Harris, A.M.; Lee, E.C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 2246.
170. Cink, K.; Bopp, R.; Sikkema, K. Injection stretch blow molding process using polylactide resins. 2007.
171. Żenkiewicz, M.; Richert, J.; Róžański, A. Effect of blow moulding ratio on barrier properties of polylactide nanocomposite films. *Polym. Test.* 2010, 29, 251.
172. Bosiers, L.; Engelmann, S. Thermoformed packaging made of PLA. *Kunststoffe-Plast Europe* 2003, 93, 48.
173. Busby, W.; Cameron, N.R.; Jahoda, C.A.B. Tissue engineering matrixes by emulsion templating. *Polym. Int.* 2002, 51, 871.
174. Hade, P.; Busch, D.D.; Rosenbaum, S. Polylactic acid (PLA) film having good antistatic properties. 2006.
175. Preechawong, D.; Peesan, M.; Supaphol, P.; Rujiravanit, R. Preparation and characterization of starch/poly (L-lactic acid) hybrid foams. *Carbohydr. Polym.* 2005, 59, 329.
176. Roungpaisan, N.; Takasaki, M.; Takarada, W.; Kikutani, T. Mechanism of fiber structure development in melt spinning of PLA. In *Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life; 2022; pp. 425.*
177. Eling, B.; Gogolewski, S.; Pennings, A. Biodegradable materials of poly (l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. *Polym* 1982, 23, 1587.
178. Ye, B.; Jia, C.; Li, Z.; Li, L.; Zhao, Q.; Wang, J.; Wu, H. Solution-blow spun PLA/SiO<sub>2</sub> nanofiber membranes toward high efficiency oil/water separation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137, 49103.
179. Armentano, I.; Bitinis, N.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Rescignano, N.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A.; Kenny, J.M. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1720.
180. Leonés, A.; Mujica-Garcia, A.; Arrieta, M.P.; Salaris, V.; Lopez, D.; Kenny, J.M.; Peponi, L. Organic and inorganic PCL - based electrospun fibers. *Polymers* 2020, 12, 1325.
181. Donate, R.; Monzón, M.; Alemán-Domínguez, M.E. Additive manufacturing of PLA-based scaffolds intended for bone regeneration and strategies to improve their biological properties. *E-Polym.* 2020, 20, 571.

- 
182. Ilyas, R.; Sapuan, S.; Harussani, M.; Hakimi, M.; Haziq, M.; Atikah, M.; Asyraf, M.; Ishak, M.; Razman, M.; Nurazzi, N. Polylactic acid (PLA) biocomposite: Processing, additive manufacturing and advanced applications. *Polymers* 2021, 13, 1326.
183. Zhou, X.; Deng, J.; Fang, C.; Lei, W.; Song, Y.; Zhang, Z.; Huang, Z.; Li, Y. Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties. *J Mater Sci Technol* 2021, 60, 27.
184. Clapper, J.D.; Skeie, J.M.; Mullins, R.F.; Guymon, C.A. Development and characterization of photopolymerizable biodegradable materials from PEG–PLA–PEG block macromonomers. *Polym* 2007, 48, 6554.
185. Pandey, R. *Photopolymers in 3D printing applications*. 2014.
186. Miller, K.R.; Soucek, M.D. Photopolymerization of biocompatible films containing poly(lactic acid). *Eur. Polym. J.* 2012, 48, 2107.
187. Domenek, S.; Ducruet, V. Characteristics and applications of PLA. In *Biodegradable and biobased polymers for environmental and biomedical applications*; 2016; p. 171.
188. Puthumana, M.; Santhana Gopala Krishnan, P.; Nayak, S.K. Chemical modifications of PLA through copolymerization. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2020, 25, 634.
189. Li, H.-Z.; Chen, S.-C.; Wang, Y.-Z. Thermoplastic PVA/PLA blends with improved processability and hydrophobicity. *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 17355.
190. Tew, G.N.; Sanabria-DeLong, N.; Agrawal, S.K.; Bhatia, S.R. New properties from PLA–PEO–PLA hydrogels. *Soft Matter* 2005, 1, 253.
191. Pérez-Davila, S.; González-Rodríguez, L.; Lama, R.; López-Álvarez, M.; Oliveira, A.L.; Serra, J.; Novoa, B.; Figueras, A.; González, P. 3D-printed PLA medical devices: physicochemical changes and biological response after sterilisation treatments. *Polymers* 2022, 14, 4117.
192. Stefaniak, K.; Masek, A. Green copolymers based on poly(lactic acid) - Short review. *Mater.* 2021, 14, 5254.
193. Burgos, N.; Tolaguera, D.; Fiori, S.; Jiménez, A. Synthesis and characterization of lactic acid oligomers: Evaluation of performance as poly(lactic acid) plasticizers. *J. Polym. Environ.* 2014, 22, 227.
194. Xu, E.; Campanella, O.H.; Ye, X.; Jin, Z.; Liu, D.; BeMiller, J.N. Advances in conversion of natural biopolymers: A reactive extrusion (REX)–enzyme-combined strategy for starch/protein-based food processing. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 99, 167.

195. Zhuang, Y.; Saadatkah, N.; Morgani, M.S.; Xu, T.; Martin, C.; Patience, G.S.; Ajjji, A. Experimental methods in chemical engineering: Reactive extrusion. *an. J. Chem. Eng.* 2023, 101, 59.
196. Quitadamo, A.; Massardier, V.; Santulli, C.; Valente, M. Optimization of thermoplastic blend matrix HDPE/PLA with different types and levels of coupling agents. *Mater.* 2018, 11, 2527.
197. Ruan, G.; Feng, S.-S. Preparation and characterization of poly(lactic acid) – poly(ethylene glycol) – poly(lactic acid) (PLA–PEG–PLA) microspheres for controlled release of paclitaxel. *Biomater.* 2003, 24, 5037.
198. Huang, M.-H.; Li, S.; Vert, M. Synthesis and degradation of PLA–PCL–PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and dl-lactide. *Polym* 2004, 45, 8675.
199. Sirin, H.; Kodal, M.; Ozkoc, G. The influence of POSS type on the properties of PLA. *Polym. Compos.* 2016, 37, 1497.
200. Pitet, L.M.; Hait, S.B.; Lanyk, T.J.; Knauss, D.M. Linear and branched architectures from the polymerization of lactide with glycidol. *Macromolecules* 2007, 40, 2327.
201. Zhao, T.; Yu, J.; Pan, H.; Zhao, Y.; Zhang, Q.; Yu, X.; Bian, J.; Han, L.; Zhang, H. Super-tough polylactic acid (PLA)/poly (butylene succinate)(PBS) materials prepared through reactive blending with epoxy-functionalized PMMA-GMA copolymer. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 251, 126150.
202. Okuda, T.; Ishimoto, K.; Ohara, H.; Kobayashi, S. Renewable biobased polymeric materials: facile synthesis of itaconic anhydride-based copolymers with poly (L-lactic acid) grafts. *Macromolecules* 2012, 45, 4166.
203. Chen, B.-K.; Shen, C.-H.; Chen, S.-C.; Chen, A.F. Ductile PLA modified with methacryloyloxyalkyl isocyanate improves mechanical properties. *Polym* 2010, 51, 4667.
204. Lav, T.-X.; Lemeckko, P.; Renard, E.; Amiel, C.; Langlois, V.; Volet, G. Development of a new azido-oxazoline monomer for the preparation of amphiphilic graft copolymers by combination of cationic ring-opening polymerization and click chemistry. *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 1001.
205. Akrami, M.; Ghasemi, I.; Azizi, H.; Karrabi, M.; Seyedabadi, M. A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydr. Polym.* 2016, 144, 254.



- 
206. Zaaba, N.F.; Ismail, H. A review on tensile and morphological properties of poly(lactic acid) (PLA) / thermoplastic starch (TPS) blends. *Polym Plast Technol Mater* 2019, 58, 1945.
207. Gérard, T.; Budtova, T. PLA-PHA blends: morphology, thermal and mechanical properties. In *Proceedings of the International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers-BIOPOL 2011*, 2011.
208. Ecker, J.V.; Burzic, I.; Haider, A.; Hild, S.; Rennhofer, H. Improving the impact strength of PLA and its blends with PHA in fused layer modelling. *Polym. Test.* 2019, 78, 105929.
209. Fortelny, I.; Ujcic, A.; Fambri, L.; Slouf, M. Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: A review. *Front. Mater.* 2019, 6, 206.
210. Ding, Y.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends. *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 147, 41.
211. Su, S.; Kopitzky, R.; Tolga, S.; Kabasci, S. Polylactide (PLA) and its blends with poly (butylene succinate)(PBS): A brief review. *Polymers* 2019, 11, 1193.
212. Puekpoonpool, N.; Phattarateera, S.; Kerddonfag, N.; Aht-Ong, D. Morphology development of PLAs with different stereo-regularities in ternary blend PBSA/PBS/PLA films. *Polym Plast Technol Mater* 2021, 60, 1672.
213. Zhao, X.; Hu, H.; Wang, X.; Yu, X.; Zhou, W.; Peng, S. Super tough poly (lactic acid) blends: A comprehensive review. *RSC Adv.* 2020, 10, 13316.
214. Zeng, J.-B.; Li, K.-A.; Du, A.-K. Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends. *RSC Adv.* 2015, 5, 32546.
215. Graupner, N.; Rößler, J.; Ziegmann, G.; Müssig, J. Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results. *Compos. - A: Appl. Sci.* 2014, 63, 133.
216. Hafidzah, F.; Bijarimi, M.; Alhadadi, W.; Salleh, S.; Norazmi, M.; Normaya, E. Statistical study on the interaction factors of polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MA) with graphene nanoplatelet (GNP) at various poly (lactic acid) / polypropylene (PLA/PP) blends ratio. *Indones. J. Chem.* 2021, 21, 234.
217. Wojtyła, S.; Klama, P.; Baran, T. Is 3D printing safe? Analysis of the thermal treatment of thermoplastics: ABS, PLA, PET, and nylon. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2017, 14, 80.
218. McLaughlin, A.R.; Ghita, O.R. Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 44147.

219. Lin, L.; Deng, C.; Wang, Y.z. Improving the impact property and heat-resistance of PLA/PC blends through coupling molecular chains at the interface. *Polym. Adv. Technol.* 2015, 26, 1247.
220. Dhinesh, S.; Arun, P.S.; Senthil, K.K.; Megalingam, A. Study on flexural and tensile behavior of PLA, ABS and PLA-ABS materials. *Mater. Today: Proc.* 2021, 45, 1175.
221. Lima, J.C.; Araújo, E.A.; Agrawal, P.; Mélo, T.J. PLA/SEBS bioblends: influence of SEBS content and of thermal treatment on the impact strength and morphology. In *Proceedings of the Brazilian Polymer Conference 2017, 2019*; p. 1700072.
222. Wypych, G. *Handbook of plasticizers*; ChemTec Publishing: 2004; p. 858.
223. Daniels, P.H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *J. Vinyl Addit. Technol.* 2009, 15, 219.
224. Chandola, M.; Marathe, S. A QSPR for the plasticization efficiency of polyvinylchloride plasticizers. *J. Mol. Graph.* 2008, 26, 824.
225. Stevens, M.P. *Polymer chemistry*; Oxford university press New York: 1990; Volume 2, p. 656.
226. Murphy, J. *Additives for plastics handbook*; Elsevier: 2001; p. 471.
227. Rafiq, M.; Lv, Y.; Zhou, Y.; Ma, K.; Wang, W.; Li, C.; Wang, Q. Use of vegetable oils as transformer oils—a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015, 52, 308.
228. Macedo, C.; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 1291.
229. Saurabh, T.; Patnaik, M.; Bhagt, S.; Renge, V. Epoxidation of vegetable oils: A review. *Int. J. Adv. Eng. Technol* 2011, 2, 491.
230. Mufrodi, Z.; Rochmadi, R.; Sutijan, S.; Budiman, A. Synthesis acetylation of glycerol using batch reactor and continuous reactive distillation column. *Eng. J.* 2014, 18, 29.
231. Pelletier, H.; Belgacem, N.; Gandini, A. Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 99, 3218.
232. Eren, T.; Küsefoğlu, S.H.; Wool, R. Polymerization of maleic anhydride–modified plant oils with polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 197.

- 
233. Boncan, D.A.T.; Tsang, S.S.; Li, C.; Lee, I.H.; Lam, H.-M.; Chan, T.-F.; Hui, J.H. Terpenes and terpenoids in plants: Interactions with environment and insects. *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 7382.
234. Perveen, S.; Al-Taweel, A. Terpenes and terpenoids; BoD–Books on Demand: 2018; p. 152.
235. Gomez-Caturla, J.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Puglia, D.; Torre, L. Development of biodegradable PLA composites and tangerine peel flour with improved toughness containing a natural-based terpenoid. *EXPRESS Polym. Lett.* 2023, 17, 789.
236. Arrieta, M.P.; López, J.; Ferrándiz, S.; Peltzer, M.A. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polym. Test.* 2013, 32, 760.
237. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Quintard, G.; Massardier-Nageotte, V. Biobased additive plasticizing Poly(lactic acid) (PLA). *Polim* 2015, 25, 581.
238. Ohkita, T.; Lee, S.-H. Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch. *J. Adhes. Sci.* 2004, 18, 905.
239. Ivorra-Martinez, J.; Gomez-Caturla, J.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L.; Dominici, F.; Puglia, D.; Torre, L. Effect of dibutyl itaconate on plasticization efficiency of a REX processed polylactide with peroxides. *Polym. Test.* 2023, 124, 108059.
240. Zambaux, M.; Bonneaux, F.; Gref, R.; Dellacherie, E.; Vigneron, C. Preparation and characterization of protein C-loaded PLA nanoparticles. *J Control Release* 1999, 60, 179.
241. Raquez, J.-M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. Poly(lactide) (PLA)-based nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1504.
242. Jordá-Vilaplana, A.; Fombuena, V.; García-García, D.; Samper, M.; Sánchez-Nácher, L. Surface modification of poly(lactic acid) (PLA) by air atmospheric plasma treatment. *Eur. Polym. J.* 2014, 58, 23.
243. Tamada, Y.; Ikada, Y. Fibroblast growth on polymer surfaces and biosynthesis of collagen. *J. Biomed. Mater. Res.* 1994, 28, 783.
244. Sanabria-DeLong, N.; Crosby, A.J.; Tew, G.N. Photo-cross-linked PLA-PEO-PLA hydrogels from self-assembled physical networks: mechanical properties and influence of assumed constitutive relationships. *Biomacromolecules* 2008, 9, 2784.

245. Bednarek, M.; Borska, K.; Kubisa, P. Crosslinking of polylactide by high energy irradiation and photo-curing. *Mol.* 2020, 25, 4919.
246. Narancic, T.; Cerrone, F.; Beagan, N.; O'Connor, K.E. Recent advances in bioplastics: application and biodegradation. *Polymers* 2020, 12, 920.
247. Fredi, G.; Dorigato, A.; Dussin, A.; Xanthopoulou, E.; Bikiaris, D.N.; Botta, L.; Fiore, V.; Pegoretti, A. Compatibilization of polylactide/poly(ethylene 2, 5-furanoate) (PLA/PEF) blends for sustainable and bioderived packaging. *Mol.* 2022, 27, 6371.
248. Jabeen, N.; Majid, I.; Nayik, G.A. Bioplastics and food packaging: A review. *Cogent Food Agric.* 2015, 1, 1117749.
249. Balla, E.; Daniilidis, V.; Karlioti, G.; Kalamas, T.; Stefanidou, M.; Bikiaris, N.D.; Vlachopoulos, A.; Koumentakou, I.; Bikiaris, D.N. Poly (lactic Acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties—From monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications. *Polymers* 2021, 13, 1822.
250. Patti, A.; Acierno, D. Towards the sustainability of the plastic industry through biopolymers: properties and potential applications to the textiles world. *Polymers* 2022, 14, 692.
251. Lunt, J.; Shafer, A.L. Polylactic acid polymers from com. Applications in the textiles industry. *J. Ind. Text* 2000, 29, 191.
252. Bouzouita, A.; Notta-Cuvier, D.; Raquez, J.-M.; Lauro, F.; Dubois, P. Poly (lactic acid)-based materials for automotive applications. *Industrial Applications of Poly (lactic acid)* 2018, 177.
253. Notta-Cuvier, D.; Raquez, J.M.; Lauro, F.; Dubois, P. Poly (lactic acid)-based materials for automotive applications. In *Industrial applications of poly(lactic acid)*; 2017; pp. 177.
254. Castro-Aguirre, E.; Iniguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 333.
255. Rocha, D.B.; Souza de Carvalho, J.; de Oliveira, S.A.; dos Santos Rosa, D. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO<sub>3</sub> films into agriculture. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46660.
256. Ebrahimi, F.; Ramezani Dana, H. Poly lactic acid (PLA) polymers: from properties to biomedical applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2022, 71, 1117.

257. Sha, L.; Chen, Z.; Chen, Z.; Zhang, A.; Yang, Z. Polylactic acid based nanocomposites: Promising safe and biodegradable materials in biomedical field. *Int. J. Polym. Sci.* 2016, 2016, 1.
258. Rebelo, R.; Fernandes, M.; Figueiro, R. Biopolymers in medical implants: a brief review. *Procedia Eng.* 2017, 200, 236.
259. Aversa, C.; Barletta, M.; Cappiello, G.; Gisario, A. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) / poly (lactic acid) (PLA) blends: A state-of-art review. *Eur. Polym. J.* 2022, 173, 111304.

## V.2. Listado de figuras

<b>Figura I.1.1.</b> Ciclo de vida de los materiales polímeros.....	24
<b>Figura I.1.2.</b> Comparación de los materiales de origen natural y los de origen petroquímico...	26
<b>Figura I.2.1.</b> Estructura química de las resinas epoxídicas. ....	27
<b>Figura I.2.2.</b> Proceso de obtención de resinas fenólicas. ....	28
<b>Figura I.2.3.</b> Estructura química del estireno-etileno-butileno-estireno. ....	29
<b>Figura I.2.4.</b> Clasificación de los polímeros atendiendo a criterios de origen de las materias primas y su capacidad de biodegradación. ....	30
<b>Figura I.2.5.</b> Estructuras químicas de algunos termoplásticos de origen petroquímico no biodegradables.....	33
<b>Figura I.2.6.</b> Estructura química de la policaprolactona. ....	34
<b>Figura I.2.7.</b> Estructura química del polibuteno de succinato.....	35
<b>Figura I.2.8.</b> Estructura química del politrimetileno de carbonato. ....	35
<b>Figura I.2.9.</b> Proceso de obtención de combustibles y productos químicos por parte de las biorrefinerías. ....	37
<b>Figura I.2.10.</b> Esquema de los diferentes biopolímeros clasificados por el método de obtención. ....	38
<b>Figura I.2.11.</b> Representación del proceso de obtención de los TPS. ....	39
<b>Figura I.2.12.</b> Estructuras químicas del polihidroxitbutirato. ....	41
<b>Figura I.3.1.</b> Proceso de síntesis del PLA a partir del ácido láctico. ....	42
<b>Figura I.3.2.</b> Representación de la estructura de los diferentes isómeros con los cuales se puede obtener el PLA.....	43
<b>Figura I.3.3.</b> Procedimiento de síntesis del PLA en función del método empleado.....	45
<b>Figura I.3.4.</b> Proceso de polimerización de apertura en anillo (ROP). ....	46
<b>Figura I.3.5.</b> Geometría interna de una extrusora para el procesado de polímeros.....	55
<b>Figura I.3.6.</b> Representación del proceso de extrusión soplado de films. ....	56
<b>Figura I.3.7.</b> Representación del proceso de inyección de polímeros.....	58
<b>Figura I.3.8.</b> Proceso de soplado para la fabricación de botellas. ....	59
<b>Figura I.3.9.</b> Proceso de termoconformado de láminas.....	60
<b>Figura I.3.10.</b> Representación del proceso de laminado de películas o láminas. ....	60

<b>Figura I.3.11.</b> Proceso de obtención de fibras mediante diferentes métodos: a) hilado en fusión b) hilado en seco; c) hilado en húmedo y d) electrohilado.....	62
<b>Figura I.4.1.</b> Representación esquemática del proceso de extrusión reactiva.....	67
<b>Figura I.4.2.</b> Estructura de los copolímeros en función de su ordenación. ....	68
<b>Figura I.4.3.</b> Representación del proceso de copolimerización <i>in situ</i> .....	70
<b>Figura I.4.4.</b> Teorías de mejora de las propiedades dúctiles mediante la incorporación de plastificantes.....	76
<b>Figura II.2.1.</b> Esquema de los bloques de trabajo en los que se divide la tesis doctoral .....	91
<b>Figure III.1.1.</b> Chemical structure of the base polymer and the different compatibilizers used in this work.....	108
<b>Figure III.1.2.</b> Proposed interaction mechanism between the PLA/SEBS blend.....	113
<b>Figure III.1.3.</b> FESEM images at 500× of the fractured surfaces: a) neat PLA; b) uncompatibilized; c) with SEBS-g-MA; d) with MLO and e) with SEBS-g-MA/MLO. ....	115
<b>Figure III.1.4.</b> Thermogravimetric analysis curves: a) weight loss and b) first derivative of PLA/SEBS blends with different compatibilizers.....	117
<b>Figure III.1.5.</b> Plot evolution of: a) the storage modulus (Line) and loss modulus (Line + Symbol) and b) the dynamic damping factor. ....	118
<b>Figure III.1.6.</b> Visual appearance of the samples: a) neat PLA; b) uncompatibilized; c) with SEBS-g-MA; d) with MLO and e) with SEBS-g-MA and MLO.....	121
<b>Figure III.1.7.</b> Water contact angle of the samples: a) neat PLA; b) uncompatibilized; c) with SEBS-g-MA; d) with MLO and e) with SEBS-g-MA and MLO.....	122
<b>Figure III.2.1.</b> Chemical structure of different compatibilizers for polylactide (PLA)/polycarbonate PC blends with maleic anhydride and glycidyl functionalities. ....	143
<b>Figure III.2.2.</b> FESEM images of the impact fracture surfaces at 1000x: a) PLA; b) PC; c) PLA/PC; d) PLA/PC/Xibond920; e) PLA/PC/Xibond160; f) PLA/PC/ELO and g) PLA/PC/MLO. ....	149
<b>Figure III.2.3.</b> DSC thermograms of polylactide PLA/PC blends with different compatibilizers. ....	151
<b>Figure III.2.4.</b> a) Thermogravimetric analysis curves and b) first derivative of PLA/PC blends with different compatibilizers. ....	152
<b>Figure III.2.5.</b> Plot evolution of a) the storage modulus and b) the dynamic damping factor of PLA/PC blends with different compatibilizers. ....	154
<b>Figure III.2.6.</b> Visual appearance of the samples: a) PLA; b) PC; c) PLA/PC; d) PLA/PC/Xibond920; e) PLA/PC/Xibond160; f) PLA/PC/ELO and g) PLA/PC/MLO.....	156

<b>Figure III.2.7.</b> Water contact angle of the samples: a) PLA; b) PC; c) PLA/PC; d) PLA/PC/Xibond920; e) PLA/PC/Xibond160; f) PLA/PC/ELO and g) PLA/PC/MLO.....	156
<b>Figure III.3.1.</b> Schematic representation of the blend components. ....	174
<b>Figure III.3.2.</b> Schematic of the plausible reaction between PLA and OLA REX with DCP. .	178
<b>Figure III.3.3.</b> FESEM images at 1000× of the fractured surfaces of: a) neat PLA; b) PLA/OLA; c) PLA/OLA/0.1DCP; d) PLA/OLA/0.3DCP and e) PLA/OLA/3MLO and f) PLA/OLA/6MLO. ....	180
<b>Figure III.3.4.</b> FTIR of the PLA/OLA blends in the range from 4000 to 500 cm <sup>-1</sup> . ....	181
<b>Figure III.3.5.</b> DSC thermograms of neat PLA, base PLA/OLA blends.....	183
<b>Figure III.3.6.</b> a) TGA curves and b) first derivative of neat PLA, base PLA/OLA blends. ...	184
<b>Figure III.3.7.</b> Plot evolution of: a) the storage modulus and b) the dynamic damping factor of neat PLA, base PLA/OLA blends. ....	186
<b>Figure III.3.8.</b> Visual appearance of the samples: a) neat PLA; b) PLA/OLA; c) PLA/OLA/0.1DCP; d) PLA/OLA/0.3DCP; e) PLA/OLA/3MLO and f) PLA/OLA/6MLO....	187
<b>Figure III.3.9.</b> Water contact angle ( $\theta_w$ ) of the samples: a) neat PLA; b) PLA/OLA; c) PLA/OLA/0.1DCP; d) PLA/OLA/0.3DCP; e) PLA/OLA/3MLO and f) PLA/OLA/6MLO....	188
<b>Figure III.4.1.</b> Calorimetric curves of the second heating cycle of plasticized PLA formulations. ....	215
<b>Figure III.4.2.</b> a) Thermogravimetric curves and b) first derivative of plasticized PLA. ....	217
<b>Figure III.4.3.</b> DMTA curves of plasticized PLA formulations: a) storage modulus and b) damping factor.....	218
<b>Figure III.4.4.</b> FTIR spectra of plasticized PLA formulations. ....	220
<b>Figure III.4.5.</b> FESEM micrographs at 3000× of : a) PLA; b) PLA/10Carvone; c) PLA/20Carvone; d) PLA/10Citral; e) PLA/20Citral; f) PLA/10Citronellal; g) PLA/20Citronellal; h) PLA/10Eucalyptol and i) PLA/20Eucalyptol.....	221
<b>Figure III.4.6.</b> Water contact angle: (a) PLA; (b) PLA/10Carvone; (c) PLA/20Carvone; (d) PLA/10Citral; (e) PLA/20Citral; (f) PLA/10Citronellal; (g) PLA/20Citronellal; (h) PLA/10Eucalyptol; (i) PLA/20Eucalyptol. ....	222
<b>Figure III.4.7.</b> Visual appearance of : a) PLA; b) PLA/10Carvone; c) PLA/20Carvone; d) PLA/10Citral; e) PLA/20Citral; f) PLA/10Citronellal; g) PLA/20Citronellal; h) PLA/10Eucalyptol and i) PLA/20Eucalyptol.....	223



### V.3. Listado de tablas

<b>Table III.1.1.</b> Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of PLA/SEBS blends. ....	109
<b>Table III.1.2.</b> Summary of mechanical properties of the uncompatibilized and compatibilized PLA/SEBS blends. ....	112
<b>Table III.1.3.</b> Main thermal parameters of the PLA/SEBS blends.....	116
<b>Table III.1.4.</b> Main thermal degradation parameters of the PLA/SEBS blends. ....	117
<b>Table III.1.5.</b> Dynamic mechanical properties of PLA/SEBS.....	119
<b>Table III.1.6.</b> CIELab color scale measurements of the PLA/SEBS blends. ....	120
<b>Table III.2.1.</b> Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of PLA/PC blends. ....	143
<b>Table III.2.2.</b> Summary of the mechanical properties of the PLA/PC blends.....	147
<b>Table III.2.3.</b> Main thermal degradation parameters of the PLA/PC blends.....	152
<b>Table III.2.4.</b> DMTA properties of PLA/PC blends. ....	154
<b>Table III.2.5.</b> Luminance and color coordinates in CIELab scale of the PLA/PC blends.....	156
<b>Table III.3.1.</b> Summary of compositions according to the weight content of PLA/OLA and phr (parts of additive per one hundred parts of PLA/OLA formulation). ....	174
<b>Table III.3.2.</b> Summary of mechanical properties PLA/OLA blends.....	177
<b>Table III.3.3.</b> Main thermal parameters obtained by DSC of the PLA/OLA blends. ....	183
<b>Table III.3.4.</b> Main thermal degradation parameters of PLA/OLA blends. ....	185
<b>Table III.3.5.</b> DMTA properties of PLA/OLA blends. ....	186
<b>Table III.3.6.</b> Luminance and color coordinates CIELab color scale, of neat PLA, base PLA/OLA blends.....	188
<b>Table III.4.1.</b> Properties and structure of non-ester monoterpenoids used as plasticizers for PLA. ....	207
<b>Table III.4.2.</b> Theoretical solubility parameters, solubility distance ( $R_a$ ) and RED parameter of PLA and the different monoterpenoids used as plasticizers.....	209
<b>Table III.4.3.</b> Composition and labelling of different formulations of PLA plasticized with different non-ester monoterpenoids.....	209
<b>Table III.4.4.</b> Tensile mechanical properties, Shore D hardness and impact absorbed energy of plasticized PLA formulations.....	214

<b>Table III.4.5.</b> Main thermal parameters of plasticized PLA formulations.....	216
<b>Table III.4.6.</b> Main thermal degradation parameters of plasticized PLA formulations.....	217
<b>Table III.4.7.</b> DMTA properties of plasticized PLA formulations.....	219
<b>Table III.4.8.</b> Main color parameters for the PLA plasticized with different monoterpenoids.	224