

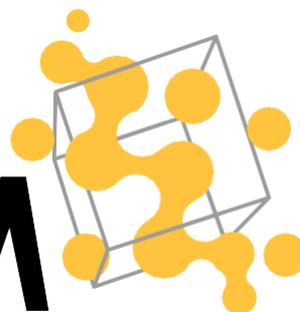
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

ITM

Instituto de Tecnología de los Materiales



TESIS DOCTORAL

Procesado y caracterización de plásticos industriales de polímeros con plastificantes derivados de ésteres del ácido cinámico

Autor:

Alejandro Barandiaran Torres

Supervisado:

Dra. Virginia Moreno García

Dr. Miguel Ángel Sellés Cantó

Julio, 2024

Agradecimientos.

En primer lugar, agradecer a mi enorme familia que tengo, todo lo que soy es por ellos, por siempre darme amor incondicional y hacer que el camino de mi vida nunca haya tenido piedras. Gracias a mis hermanos Aitor, Coke, Javi y Dani, sois todos increíbles y os quiero a rabiar. Gracias a mi padre, Juan Barandiarán, por ser un referente toda la vida y tener un gran corazón, como el que tenemos todos tus hijos. Gracias a mi Madre, Isabel Torres, por ser el pegamento de la familia, has criado una familia hermosa, fuerte y humilde. Eres la mejor. Gracias Melisa Cortés, por apoyarme y estar ahí en todo momento, te llevaré en el corazón por siempre.

Por otro lado, debo agradecer encarecidamente, y siempre lo estaré, todo el apoyo brindado por el más excelente grupo de investigación que se pueda tener. Es un placer rodearse de personas tan inteligentes y apasionadas por lo que hacen. A mis directores de tesis, Virginia Moreno García, que recién llegada lo ha dado todo y más por mí, no puedo mostrar otra cosa que respeto, fascinación y gratitud; a Miguel Ángel Selles Cantó, por aportar en cada momento tanto detalle, profesionalidad y madurez durante el proyecto; y a Néstor Montañés Muñoz, a quien le guardo una estima especial por dejarme estar siempre bajo su tutela desde que le conocí en el grado hasta el final del doctorado. Le admiro mucho como persona y profesor, gracias por apoyarme hasta el final aun cuando flaqueaba, he disfrutado mucho su compañía y me ha hecho sentir muy seguro y abrigado todos estos años. Siempre me sentiré muy afortunado al saber que estuve en las mejores manos posibles, ¡GRACIAS, NÉSTOR!

A todo el grupo del Instituto Universitario de Investigación de Tecnología de Materiales (ITM), compañeros y profesores, especialmente a Diego Lascano, por brindarme tanta ayuda cuando se necesitaba, a los profesores Lourdes Sánchez Nácher, David García Sanoguera, Luis Quiles, Teodomiro Boronat, Octavio Fenollar, Juan López, por enseñarme todo cuanto sabéis y hacérmelo pasar tan bien durante todo el recorrido, huele a familia siempre allá. Agradecer también con especial énfasis la labor del catedrático Rafael Balart Gimeno, creo que faltan palabras para describir lo valioso e importante que es tener profesores y personas como tú. Considero que haces un bien tan importante e impagable y que desarrollas con total normalidad que creo que hablo más que seguro en nombre de todos aquellos que pasaron por su mano cuando digo: ¡MUCHAS GRACIAS POR TODO!

A todos los profesores y compañeros que me han acogido y cuidado en Colombia como uno más. Por no dejarme solo y estar tan atentos de mí y aconsejarme continuamente. Muchas gracias, Liliana Ávila Martín, Miguel Ángel Florez y Jairo Ernesto.

A todos los compañeros que, dentro y fuera de la universidad, han formado parte de mi vida y me han ayudado a solo crecer. Ha sido un gran placer compartir todo ese tiempo con ustedes.

Tabla de contenidos.

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	10
Resum.....	12
Abstract.....	14
Ecuaciones.....	17
Abreviaciones.....	20
Lista de figuras.....	24
Lista de tablas.....	29
I. INTRODUCCIÓN.....	34
I.1. Polímeros y plásticos industriales.....	36
I.1.1. Obtención de polímeros.....	36
I.1.2. Aditivos, cargas y refuerzos.....	41
I.1.3. Clasificación de polímeros según prestaciones.....	42
I.1.4. Clasificación de polímeros según criterios medioambientales.....	45
I.2. Evolución del sector de plásticos industriales.....	49
I.2.1. Plásticos y medio ambiente.....	52
I.3. Plastificación de polímeros.....	54
I.3.1. Teorías de plastificación.....	56
I.3.2. Clasificación de plastificantes.....	59
I.3.3. Parámetro de solubilidad y plastificación de polímeros.....	60
I.4. Tecnología de ácido poliláctico.....	64
I.4.1. Síntesis de ácido poliláctico.....	64
I.4.2. Propiedades y aplicaciones de ácido poliláctico.....	68
I.4.3. Mejora de la tenacidad en PLA.....	75
I.5. Tecnología de policloruro de vinilo.....	80
I.5.1. Síntesis de policloruro de vinilo.....	80
I.5.2. Tipos y aplicaciones de policloruro de vinilo.....	83
I.5.3. Plastificación de policloruro de vinilo.....	85
I.6. Tecnología del ácido cinámico.....	90
I.6.1. Síntesis de ácido cinámico.....	91
I.6.2. Ésteres derivados del ácido cinámico.....	93
I.6.3. Derivados del ácido cinámico en la industria del plástico.....	96
II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	101
II.1. Hipótesis.....	103
II.2. Objetivos.....	104
II.2.1. Objetivo general.....	104
II.2.2. Objetivos particulares.....	104

II.3. Planificación.....	109
III. EXPERIMENTAL.....	110
III.1. Materiales.....	112
III.2. Estudio teórico de parámetros de solubilidad.	116
III.3. Procesado de materiales.....	119
III.3.1. Procesado de materiales con base PLA mediante extrusión e inyección.	119
III.3.2. Procesado de films de PVC mediante “ <i>solvent cast</i> ”.....	122
III.4. Técnicas de caracterización y ensayos.....	122
III.4.1. Propiedades mecánicas.....	122
III.4.1.1. Ensayo de tracción.	122
III.4.1.2. Ensayo de impacto Charpy.....	123
III.4.1.3. Ensayo de dureza Shore.....	124
III.4.2. Propiedades térmicas.....	124
III.4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	124
III.4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).	126
III.4.3. Propiedades termo-mecánicas.....	127
III.4.3.1. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA).	127
III.4.4. Propiedades espectroscópicas.	128
III.4.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	128
III.4.4.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	129
III.4.5. Propiedades microscópicas.....	129
III.4.5.1. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).	129
III.4.5.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).	130
III.4.6. Otras técnicas y ensayos.....	130
III.4.6.1. Tasa de transmisión de vapor de agua.	130
III.4.6.2. Ángulo de contacto.	131
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	133
IV.1. Desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PLA de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.	135
IV.1.1. Análisis teórico de la miscibilidad de PLA con derivados del ácido cinámico mediante cálculo de parámetros de solubilidad.....	135
IV.1.2. Propiedades mecánicas y morfología de fractura de PLA plastificado con derivados de ésteres del ácido cinámico.....	143
IV.1.3. Propiedades térmicas y termomecánicas de PLA plastificado con derivados de ésteres del ácido cinámico.	150
IV.1.4. Discusión general de los resultados.	155
IV.1.4.1. Tecnologías de modificación de PLA con propiedades a impacto mejoradas..	156
IV.1.4.2. Análisis del potencial plastificante de cinamatos mediante estimación del parámetro de solubilidad.	157

IV.1.4.3. Propiedades mecánicas de formulaciones de PLA plastificadas con cinamatos.	158
IV.1.4.4. Propiedades térmicas de formulaciones de PLA plastificadas con cinamatos..	158
IV.1.5. Conclusiones parciales	160
IV.2. Desarrollo y caracterización de green composites con matriz de PLA y refuerzos de residuos de <i>Posidonia oceanica</i>, con propiedades a impacto mejoradas con la incorporación de derivados del ácido cinámico.	161
IV.2.1. Propiedades mecánicas y morfología de fractura de compuestos de PLA con <i>Posidonia oceanica</i> plastificados con cinamato de metilo.	161
IV.2.2. Propiedades térmicas y termomecánicas de los compuestos de PLA con <i>Posidonia oceanica</i> plastificados con cinamato de metilo.	168
IV.2.3. Caracterización de las interacciones químicas y humectabilidad superficial en compuestos de PLA con <i>Posidonia oceanica</i> plastificados con metil cinamato.	177
IV.2.4. Discusión general de resultados.	180
IV.2.4.1. Extrusión reactiva de compuestos de PLA y <i>Posidonia oceanica</i> con cinamato de metilo.	181
IV.2.4.2. Propiedades mecánicas de compuestos de PLA y <i>Posidonia oceanica</i> con cinamato de metilo procesados mediante extrusión reactiva (REX).	181
IV.2.4.3. Morfología de compuestos de PLA y <i>Posidonia oceanica</i> con cinamato de metilo.	182
IV.2.4.4. Propiedades térmicas de compuestos de PLA y <i>Posidonia oceanica</i> con cinamato de metilo.	183
IV.2.5. Conclusiones parciales.	185
IV.3. Desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PVC de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.	187
IV.3.1. Análisis teórico de la miscibilidad de PVC con derivados del ácido cinámico mediante cálculo de parámetros de solubilidad.	187
IV.3.2. Propiedades mecánicas de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.	195
IV.3.3. Propiedades térmicas de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.	199
IV.3.4. Transparencia y caracterización espectroscópica de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.	201
IV.3.5. Propiedades barrera y morfología superficial de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.	205
IV.3.6. Discusión general de resultados.	208
IV.3.6.1. Validación teórica del potencial de plastificación de derivados del ácido cinámico mediante la estimación del parámetro de solubilidad.	209
IV.3.6.2. Fabricación y estudio de la estabilidad térmica de films de PVC plastificados con compuestos derivados del ácido cinámico.	209
IV.3.6.3. Propiedades mecánicas y termomecánicas de films de PVC plastificados con compuestos derivados del ácido cinámico.	210
IV.3.6.4. Propiedades ópticas y de barrera de films de PVC plastificados con compuestos derivados del ácido cinámico.	211

IV.3.7. Conclusiones parciales.	212
V. CONCLUSIONES	213
V.1. Conclusiones específicas.....	215
V.1.1. Respecto al desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PLA de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.	215
V.1.2. Respecto al desarrollo y caracterización de <i>green composites</i> con matriz de PLA y refuerzos de residuos de <i>Posidonia oceanica</i> , con propiedades a impacto mejoradas con la incorporación de derivados del ácido cinámico.	216
V.1.3. Respecto al desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PVC de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.	217
V.2. Conclusiones generales.	218
VI. REFERENCIAS	220
Referencias	222

Resumen.

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es el estudio y desarrollo de materiales basados en el ácido poliláctico (PLA) y policloruro de vinilo (PVC) con el fin de mejorar las propiedades y poder aplicarlos en el sector industrial. Este estudio se centra principalmente en la mejora de las propiedades térmicas, mecánicas, morfológicas y ópticas, entre otras, así como la modificación de la fragilidad y rigidez inherentes a los materiales poliméricos nombrados anteriormente mediante el empleo de aditivos como agentes plastificantes derivados del ácido cinámico. El ácido cinámico es un ácido carboxílico aromático que contiene un doble enlace y que, por lo tanto, presenta dos isómeros geométricos. La forma *trans* es la más abundante debido a la estructura que adopta, con interesantes posibilidades en la industria de los polímeros. Este compuesto y sus derivados se emplean ampliamente en diversos sectores como el médico, cosmético, alimentario, medioambiental y droguería, entre otros muchos. Los ésteres derivados del ácido cinámico, o cinamatos, resultan ser de gran importancia. Al igual que muchos ésteres, éstos son compuestos de volatilidad media que se emplean mucho en las fragancias y para aportar sabor en el sector alimentario. Se trata de compuestos orgánicos aromáticos con funcionalidades muy interesantes desde el punto de vista químico, ya que la presencia de grupos carboxílicos e insaturaciones permiten llevar a cabo reacciones de polimerización por condensación. En este sentido, ofrecen un especial interés en la síntesis y/o modificación de materiales poliméricos.

En el contexto actual de la industria de los polímeros, resulta necesaria la búsqueda de materiales sostenibles y respetuosos con el medio ambiente debido a la situación en la que nos encontramos. Esta creciente conciencia ambiental ha centrado el foco de muchas investigaciones en el desarrollo de soluciones innovadoras que cumplan con los estándares de sostenibilidad y, al mismo tiempo, sean capaces de poseer propiedades y rendimientos excepcionales que sean duraderos de cara al futuro. 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 y PVC mediante la incorporación de diferentes materiales, como agentes plastificantes derivados del ácido cinámico.

Esta tesis doctoral aborda el desarrollo y evaluación del potencial de algunos compuestos de ésteres de ácido cinámico como agentes plastificantes de alto rendimiento medioambiental para mejorar las propiedades dúctiles de PLA. Los cinamatos empleados en el trabajo ofrecieron parámetros de solubilidad (δ) similares al del PLA, resultando una opción técnicamente viable para la mejora de la tenacidad del PLA. El proceso de plastificación se llevó a cabo mediante extrusión y, posteriormente, los materiales se sometieron a un proceso de inyección, validando, de esta manera, la transferencia de los resultados a escala industrial. En particular, se evaluó la influencia de la estructura de diferentes ésteres del ácido cinámico, en una proporción fija del 20

% en peso. Los resultados, demostraron el excepcional efecto plastificante que pueden aportar los cinamatos, con una notable mejora en las propiedades mecánicas dúctiles, así como una disminución considerable de la temperatura de transición vítrea (T_g), propiedad importante en las características de los plastificantes.

También se aborda el desarrollo de compuestos con matriz de PLA y refuerzos de residuos de *Posidonia oceanica*. Esta es una planta acuática presente de manera abundante en el mar Mediterráneo con una gran cantidad de beneficios en los ecosistemas. Dado que la incorporación de fibras de *Posidonia oceanica* repercute en un incremento de la fragilidad, se incorporaron ésteres del ácido cinámico con el fin de mejorar la tenacidad de los compuestos obtenidos. Se emplearon técnicas de extrusión reactiva (REX) para mejorar las interacciones entre el PLA, las fibras *Posidonia oceanica* y los plastificantes derivados del ácido cinámico. El proceso de extrusión reactiva se llevó a cabo en presencia de un iniciador de peróxido de dicumilo (DCP), y permite una notable mejora en las propiedades mecánicas dúctiles, estabilidad térmica, plastificación e interacción entre los componentes de los compuestos. Esta investigación abre camino a una gran variedad de compuestos de alto rendimiento medioambiental, con tenacidad mejorada mediante procesos de extrusión reactiva.

Esta investigación también pretende explorar las posibilidades de los ésteres del ácido cinámico en la plastificación de uno de los polímeros que representa el mayor volumen industrial de consumo de plastificantes: el policloruro de vinilo (PVC). Con ello, se pretende validar la utilidad de una nueva familia de plastificantes de tipo cinamato, altamente respetuosos con el medio ambiente, como alternativas al empleo de ftalatos. Los materiales, en forma de film o película, se fabricaron mediante el método de *cast film*, empleando una proporción de plastificante constante de 50 phr (partes en peso de plastificante por cada 100 partes en peso de PVC), con cinamatos con diferentes estructuras. La mejora en las propiedades mecánicas resultó ser de gran magnitud, en lo referente a las propiedades dúctiles. Además, los films obtenidos mostraron altos niveles de transparencia y mínima absorción de luz visible y ultravioleta, haciéndolos candidatos para aplicaciones que requieran claridad como el sector de envases.

Resum.

L'objectiu principal de la present tesi doctoral és l'estudi i desenvolupament de materials basats en l'àcid polilàctic (PLA) i policlorur de vinil (PVC) amb la finalitat de millorar les propietats i poder aplicar-los en el sector industrial. Aquest estudi es centra principalment en la millora de les propietats tèrmiques, mecàniques, morfològiques i òptiques, entre d'altres, així com la modificació de la fragilitat i rigidesa inherents als materials polimèrics esmentats mitjançant l'ús d'additius com agents plastificants derivats de l'àcid cinàmic. L'àcid cinàmic és un àcid carboxílic aromàtic que conté un doble enllaç i que, per tant, presenta dos isòmers geomètrics. La forma *trans* és la més abundant a causa de l'estructura que adopta, amb interessants possibilitats en la indústria dels polímers. Aquest compost i els seus derivats s'empren àmpliament en diversos sectors com el mèdic, cosmètic, alimentari, mediambiental i drogueria, entre molts altres. Els èsters derivats de l'àcid cinàmic, o cinamats, resulten ser de gran importància. Igual que molts èsters, aquests són compostos de volatilitat mitjana que s'empren molt en les fragàncies i per a aportar sabor en el sector alimentació. Es tracta de compostos orgànics aromàtics amb funcionalitats molt interessants des del punt de vista químic, ja que la presència de grups carboxílics i insaturacions permeten dur a terme reaccions de polimerització per condensació. En aquest sentit, ofereixen un especial interès en la síntesi i/o modificació de materials polimèrics.

En el context actual de la indústria dels polímers, resulta necessària la recerca de materials sostenibles i respectuosos amb el medi ambient degut a la situació en la qual ens trobem. Aquesta creixent consciència ambiental ha centrat el focus de moltes investigacions en el desenvolupament de solucions innovadores que complisquen amb els estàndards de sostenibilitat i, al mateix temps, siguin capaces de posseir propietats i rendiments excepcionals que siguin duradors de cara al futur. Dins d'aquest marc, la present investigació es submergeix en l'estudi i avaluació d'alternatives prometedores amb les quals millorar la fragilitat i rigidesa inherents al PLA i PVC mitjançant la incorporació de diferents materials, com els agents plastificants derivats de l'àcid cinàmic.

Esta tesi doctoral aborda el desenvolupament i avaluació del potencial d'alguns compostos d'èsters de l'àcid cinàmic com agents plastificants d'alt rendiment mediambiental per a millorar les propietats dúctils de PLA. Els cinamats empleats en el treball ofereixen paràmetres de solubilitat (δ) similars al del PLA, resultant una opció tècnicament viable per a la millora de la tenacitat del PLA. El procés de plastificació es va dur a terme mitjançant extrusió i, posteriorment, els materials es van sotmetre a un procés d'injecció, validant, d'aquesta manera, la transferència dels resultats a escala industrial. En particular, es va avaluar la influència de l'estructura de diferents èsters de l'àcid cinàmic, en una proporció fixa del 20 % en pes. Els resultats, demostren l'excepcional efecte plastificant que poden aportar els cinamats, amb una notable millora en les propietats mecàniques dúctils, així com una disminució considerable de la temperatura de

transició vítria (T_g), propietat important en les característiques dels plastificants.

També s'aborda el desenvolupament de compostos amb matriu de PLA i reforços de residus de *Posidonia oceanica*. Aquesta és una planta aquàtica present de manera abundant en la mar Mediterrània amb una gran quantitat de beneficis en els ecosistemes. Atés que la incorporació de fibres de *Posidonia oceanica* repercuteix en un increment de la fragilitat, es van incorporar èsters de l'àcid cinàmic amb la finalitat de millorar la tenacitat dels compostos obtinguts. Es van emprar tècniques d'extrusió reactiva (REX) per a millorar les interaccions entre el PLA, les fibres de *Posidonia oceanica* i els plastificants derivats de l'àcid cinàmic. El procés d'extrusió reactiva es va dur a terme en presència d'un iniciador de peròxid de dicumil (DCP), i permet una notable millora en les propietats mecàniques dúctils, estabilitat tèrmica, plastificació i interacció entre els components dels compostos. Esta investigació obri camí a una gran varietat de compostos d'alt rendiment mediambiental, amb tenacitat millorada mitjançant processos d'extrusió reactiva.

Esta investigació també s'enfonsa en les possibilitats dels èsters de l'àcid cinàmic en la plastificació d'un dels polímers que representa el major volum industrial de consum de plastificants, el policlorur de vinil (PVC). Amb això, es pretén validar la utilitat d'una nova família de plastificants de tipus cinamat, altament respectuosos amb el medi ambient, com a alternatives a l'ús de ftalats. Els materials, en forma de film o pel·lícula, es van fabricar mitjançant el mètode de *cast film*, emprant una proporció de plastificant constant de 50 phr (parts en pes de plastificant per cada 100 parts en pes de PVC), amb cinamats amb diferents estructures. La millora en les propietats mecàniques va resultar ser de gran magnitud, referent a les propietats dúctils. A més, els films obtinguts van mostrar alts nivells de transparència i mínima absorció de llum visible i ultraviolada, fent-los candidats per a aplicacions que requereixen claredat com el sector d'envasos.

Abstract.

The main objective of this doctoral thesis is the study and development of materials based on polylactic acid (PLA) and polyvinyl chloride (PVC) to enhance their properties for application in the industrial sector. This study primarily focuses on improving thermal, mechanical, morphological, and optical properties, among others, as well as modifying the inherent fragility and rigidity of the aforementioned polymeric materials through the use of additives such as plasticizing agents derived from cinnamic acid. Cinnamic acid is an aromatic carboxylic acid containing a double bond and, therefore, has two geometric isomers. The trans form is the most abundant due to its adopted structure, offering interesting possibilities in the polymer industry. This compound and its derivatives are widely used in various sectors such as medical, cosmetic, food, environmental, and toiletries, among many others. Ester derivatives of cinnamic acid, or cinnamates, are particularly important. Like many esters, they are medium-volatility compounds widely used in fragrances and to impart flavor in the food industry. They are aromatic organic compounds with chemically interesting functionalities, as carboxylic groups and unsaturations enable condensation polymerization reactions. In this regard, they are of special interest in the synthesis and/or modification of polymeric materials.

In the current context of the polymer industry, there is a need to search for sustainable and environmentally friendly materials due to the current situation. The growing environmental awareness has focused many research efforts on developing innovative solutions that meet sustainability standards while possessing durable properties and outstanding performance for the future. Within this framework, this research delves into the study and evaluation of promising alternatives to enhance the inherent fragility and rigidity of PLA and PVC by incorporating different materials, such as plasticizing agents derived from cinnamic acid.

This doctoral thesis addresses the development and evaluation of the potential of some cinnamic acid ester compounds as environmentally friendly high-performance plasticizing agents to improve the ductile properties of PLA. The cinnamates used in the work offer solubility parameters (δ) similar to PLA, making them a technically viable option for improving PLA toughness. The plasticization process was carried out through extrusion, and subsequently, the materials underwent an injection process, thus validating the transferability of the results on an industrial scale. In particular, the influence of the structure of different cinnamic acid esters was evaluated at a fixed proportion of 20 % by weight. The results demonstrate the exceptional plasticizing effect that cinnamates can provide, with a significant improvement in ductile mechanical properties and a considerable decrease in the glass transition temperature (T_g), an important property in plasticizer characteristics.

The development of composites with a PLA matrix and reinforcements of *Posidonia*

oceanica residues is also addressed. This aquatic plant is abundant in the Mediterranean Sea and has numerous benefits for ecosystems. Since the incorporation of *Posidonia oceanica* fibers leads to increased fragility, cinnamic acid esters were added to improve the toughness of the obtained compounds. Reactive extrusion (REX) techniques were employed to enhance interactions between PLA, *Posidonia oceanica* fibers, and cinnamic acid-derived plasticizers. The reactive extrusion process was carried out in the presence of dicumyl peroxide (DCP) as an initiator, resulting in a significant improvement in ductile mechanical properties, thermal stability, plasticization, and interaction between the components of the compounds. This research paves the way for a variety of environmentally high-performance compounds with improved toughness through reactive extrusion processes.

This research also aims to explore the possibilities of cinnamic acid esters in the plasticization of one of the polymers representing the largest industrial volume of plasticizer consumption, the polyvinyl chloride. The aim is to validate the utility of a new family of environmentally friendly cinnamate-type plasticizers as alternatives to phthalates. The materials, in the form of films, were manufactured using the cast film method, with a constant plasticizer ratio of 50 phr (parts by weight of plasticizer per 100 parts by weight of PVC), using cinnamates with different structures. The improvement in mechanical properties, especially in ductile properties, was of significant magnitude. Additionally, the obtained films showed high levels of transparency and minimal absorption of visible and ultraviolet light, making them candidates for applications requiring clarity, such as the packaging sector.

Ecuaciones.

$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot w}$	<p>χ_c = Grado de cristalinidad</p> <p>ΔH_m = Entalpía de fusión</p> <p>ΔH_{cc} = Entalpía de cristalización en frío</p> <p>ΔH_m^0 = Entalpía teórica de fusión de un polímero 100 % cristalino</p> <p>w = Fracción en peso de polímero</p>
$\chi_{c_max} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot w}$	<p>χ_{c_max} = Grado de cristalinidad máximo</p> <p>ΔH_m = Entalpía de fusión</p> <p>ΔH_m^0 = Entalpía teórica de fusión de un polímero 100 % cristalino</p> <p>w = Fracción en peso de polímero</p>
$\chi_c = \frac{A_c}{T}$	<p>A_c = Área entre el difractograma y la línea base</p> <p>T = Suma del área cristalina y amorfa</p>
$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$	<p>δ = Parámetro de solubilidad</p> <p>δ_d = Componente dispersiva del parámetro de solubilidad</p> <p>δ_p = Componente polar del parámetro de solubilidad</p> <p>δ_h = Componente de interacciones por puentes de hidrógeno del parámetro de solubilidad</p>
$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m}$	<p>δ_d = Componente dispersiva del parámetro de solubilidad</p> <p>F_{di} = Fuerzas dispersivas</p> <p>V_m = Volumen molar</p>

$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m}$	<p>δ_p = Componente polar del parámetro de solubilidad</p> <p>F_{pi} = Fuerzas polares</p> <p>V_m = Volumen molar</p>
$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_m}$	<p>δ_h = Componente de interacciones por puentes de hidrógeno del parámetro de solubilidad</p> <p>E_{hi} = Energía cohesiva interacciones por puentes de hidrógeno</p> <p>V_m = Volumen molar</p>
$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2}$	<p>δ_v = Parámetro de solubilidad combinado que incluye la componente polar y dispersiva para la representación de Bagley</p> <p>δ_d = Componente dispersiva del parámetro de solubilidad</p> <p>δ_p = Componente polar del parámetro de solubilidad</p>
$R_a = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2}$	<p>R_a = Distancia entre coordenadas de parámetro de solubilidad de dos compuestos</p> <p>$\delta_{d2} - \delta_{d1}$ = Diferencia de las contribuciones dispersivas de dos compuestos</p> <p>$\delta_{p2} - \delta_{p1}$ = Diferencia de las contribuciones polares de dos compuestos</p> <p>$\delta_{h2} - \delta_{h1}$ = Diferencia de las contribuciones debidas a interacciones por puentes de hidrógeno de dos compuestos</p>
$RED = \frac{R_a}{R_0}$	<p>RED = Diferencia de energía relativa</p> <p>R_a = Distancia entre coordenadas de parámetro de solubilidad de dos compuestos</p> <p>R_0 = Radio de la esfera de solubilidad</p>

$$WVP = \frac{G \cdot e}{A \cdot \Delta p}$$

WVP = Permeabilidad a vapor de agua

G = Pendiente en la zona linealizada de la curva de pérdida de masa con el tiempo

e = Espesor del film

A = Área expuesta

Δp = Variación en la presión de vapor de agua

$$WVTR = \frac{\frac{G}{t} l}{A \cdot S \cdot (R_1 - R_2)}$$

WVTR = Tasa de transmisión de vapor de agua

G = Ganancia de masa

t = Tiempo de ensayo

l = Espesor de la película

A = Área expuesta

S = Presión de vapor de saturación

R₁ = Humedad relativa para el material 1

R₂ = Humedad relativa para el material 2

Abreviaciones.

4HCA	Ácido 4-hidroxicinámico
ABS	Policacrilonitrilo-butadieno-estireno
AC	Cinamato de alilo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AIBN	Azobisisobutironitrilo
ATBC	Citrato de tributilo acetilado
ATEC	Citrato de trietilo acetilado
BC	Cinamato de bencilo
bioPE	Biopolietileno
bioPET	Biopolietilén tereftalato
bioPP	Biopolipropileno
BPO	Peróxido de dibenzoílo
CA	Acetato de celulosa
CC	Cinamato de cinamilo
CI	Isobutirato de cinamilo
C-PVC	Policloruro de vinilo clorado
DBM	Maleato de dibutilo
DCP	Peróxido de dicumilo
DEHP	Ftalato de di(2-etilhexilo)
DEPDC	Peroxidicarbonato de dietilo
DIDP	Ftalato de diisodecilo
DINCH	Di(isononil)ciclohexano-1,2-dicarboxilato
DINP	Ftalato de diisononilo
DITDP	Ftalato de diisotridecilo
DMF	Fumarato de dibutilo
DMTA	Análisis térmico dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo de almacenamiento

E''	Módulo de pérdidas
EC	Cinamato de etilo
E _{coh}	Energía de cohesión
E _{hi}	Energía cohesiva derivada de puentes de hidrógeno
ELO	Aceite de linaza epoxidado
ESBO	Aceite de soja epoxidado
EPO	Aceite de palma epoxidado
F _{di}	Constante de atracción molar ligada a las fuerzas dispersivas
FESEM	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
F _{pi}	Constante de atracción molar ligada a las fuerzas polares
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HCA	Ácido hidroxicinámico
HDPE	Polietileno de alta densidad
HEV	Luz visible de alta energía
IC	Cinamato de isobutilo
LDPE	Polietileno de baja densidad
MC	Cinamato de metilo (trans)
MLO	Aceite de linaza maleinizado
M _w	Peso molecular
OLA	Oligómero de ácido láctico
PA	Poliamida
PB	Polibutadieno
PBA	Polibutilén adipato
PBAT	Poli(butilén adipato- <i>co</i> -tereftalato)
PBS	Polibutilén succinato
PBSA	Poli(butilén succinato- <i>co</i> -adipato)
PBT	Polibutilén tereftalato
PC	Policarbonato
PC	Cinamato de fenetilo
PCL	Poli(ε-caprolactona)

PDLA	Poli(D-lactida)
PE	Polietileno
PEG	Polietilén glicol
PEI	Poliéter imida
PEEK	Poliéter éter cetona
PEK	Poliéter cetona
PEMA	Polietil metacrilato
PEO	Polióxido de etileno
PES	Poliéter sulfona
PET	Polietilén tereftalato
PGA	Ácido poliglicólico
PHAs	Polihidroxialcanoatos
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Poli(hidroxibutirato- <i>co</i> -valerato)
phr	Partes por cada cien de resina
PIP	Poliisopreno
PLA	Ácido poliláctico
PLLA	Poli(L-lactida)
PMMA	Polimetil metacrilato
PP	Polipropileno
PPG	Poli(propilenglicol)
PS	Poliestireno
PVA	Polvinil acetato
PVB	Polivinil butiral
PVC	Policloruro de vinilo
PVC-HI	Policloruro de vinilo de alto impacto
P-PVC	Policloruro de vinilo plastificado
R ₀	Radio de la esfera de solubilidad
R _a	Distancia entre coordenadas de parámetro solubilidad
R _q	Factor de rugosidad

RED	Diferencia de energía relativa
REX	Extrusión reactiva
ROP	Polimerización por apertura de anillo
SBPDC	Peroxidicarbonato de di(sec-butilo)
TA	Ácido tereftálico
$\tan \delta$	Factor de amortiguación dinámica
TBC	Citrato de tributilo
T_{cc}	Temperatura de cristalización en frío
TEC	Citrato de trietilo
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión
TPS	Almidón termoplástico
U-PVC	Policloruro de vinilo rígido
VCM	Monómero de cloruro de vinilo
V_m	Volumen molar
WPC	Compuestos plásticos de madera
χ_c	Grado de cristalinidad
δ	Parámetro de solubilidad
δ_d	Componente dispersiva del parámetro de solubilidad
δ_h	Componente interacciones hidrógeno del parámetro de solubilidad
δ_p	Componente polar del parámetro de solubilidad
ΔH_{cc}	Entalpía de cristalización
ΔH_m	Entalpía de fusión
ε	Elongación
ε_b	Elongación a la rotura
σ_b	Resistencia a la tracción en rotura

Lista de figuras.

Figura I.1.1. Representación esquemática del proceso de poliadición de cloruro de vinilo para dar lugar a policloruro de vinilo (PVC).	37
Figura I.1.2. Representación de la estructura de diversos polímeros que se obtienen mediante polimerización por adición.....	38
Figura I.1.3. Obtención de diversos polímeros mediante procesos de polimerización por apertura de anillo (ROP).	39
Figura I.1.4. Obtención de poliésteres y poliamidas mediante procesos de apertura de anillo (ROP) en lactonas (ésteres cíclicos), y lactamas (amidas cíclicas).	39
Figura I.1.5. Representación esquemática de la obtención de poliamida 66 (PA66) mediante polimerización por condensación de hexametilén diamina y ácido adípico.	40
Figura I.1.6. Representación esquemática de la obtención de un poliéster alifático, polibutilén succinato (PBS) mediante polimerización por condensación de 1,4-butanodiol y ácido succínico.	40
Figura I.1.7. Representación esquemática de la estructura de plásticos de uso común.....	43
Figura I.1.8. Representación esquemática de la estructura de plásticos técnicos o de ingeniería.....	44
Figura I.1.9. Representación esquemática de la estructura de plásticos de altas prestaciones...	45
Figura I.1.10. Clasificación de los polímeros atendiendo a criterios medioambientales: origen (petroquímico/fósil o fuentes renovables), y potencial biodegradabilidad.	46
Figura I.1.11. Representación esquemática de la unidad monomérica de diversos polímeros derivados de polisacáridos.	48
Figura I.1.12. Representación esquemática de diversos poliésteres alifáticos obtenidos mediante fermentación bacteriana.....	48
Figura I.1.13. Representación esquemática de la estructura de las proteínas en 4 niveles de complejidad.	49
Figura I.2.1. Evolución de producción anual de plásticos en los últimos 70 años. Adaptada de Statista [55].....	51
Figura I.2.2. Distribución del origen de los plásticos industriales a nivel mundial en el período 2018 - 2021. Adaptado de [57].	51
Figura I.2.3. Distribución producción mundial de plásticos en 2021 por tipos de plástico. Adaptado de [57].....	52

Figura I.2.4. Distribución de la producción mundial de plásticos en 2021 por sectores de aplicación. Adaptado de [57].....	52
Figura I.3.1. Representación esquemática de un copolímero de estireno-butadieno (SBR) donde se aprecia la plastificación interna del poliestireno (PS) a través de un copolímero con (BR).....	55
Figura I.3.2. Representación esquemática del efecto de plastificación interno por inserción de grupos laterales que reducen la interacción polímero-polímero.	55
Figura I.3.3. Representación esquemática de los fenómenos de plastificación según diversas teorías.....	58
Figura I.3.4. Representación esquemática de la estructura química de diversos plastificantes monoméricos y poliméricos.	60
Figura I.4.1. Representación esquemática de las estructuras de los enantiómeros del ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico).....	65
Figura I.4.2. Representación esquemática de la síntesis enzimática de L-lactato por glicólisis enzimática de D-glucosa.....	66
Figura I.4.3. Representación esquemática de la síntesis de ácido poli(L-láctico) mediante policondensación directa de L-lactida, o por polimerización por apertura de anillo (ROP) de L-lactida.	67
Figura I.4.4. Partes del automóvil que se fabrican con materiales plásticos, compuestos o elastómeros. Adaptado de [122].	74
Figura I.4.5. Representación de la estructura química de diversos monómeros empleados en la obtención de copolímeros de PLA con tenacidad mejorada.....	76
Figura I.4.6. Representación de la estructura de diversos poliésteres empleados para el desarrollo de mezclas físicas con PLA para mejorar la ductilidad.....	77
Figura I.4.7. Representación de la estructura química de diversos plastificantes monoméricos empleados en la mejora de las propiedades dúctiles de PLA.	78
Figura I.4.8. Representación de la estructura química de aceites vegetales modificados empleados en la mejora de las propiedades dúctiles de PLA.	79
Figura I.5.1. Representación de la estructura de diversos iniciadores empleados en la síntesis de policloruro de vinilo (PVC) mediante poliadición de monómero de cloruro de vinilo (VCM).....	81
Figura I.5.2. Representación de la estructura química de plastificantes petroquímicos derivados de la esterificación del ácido tereftálico.	86

Figura I.5.3. Representación de la estructura química de diversos plastificantes utilizados en PVC plastificado (P-PVC).	87
Figura I.6.1. Representación de la estructura química de los isómeros del ácido cinámico.	91
Figura I.6.2. Representación de la estructura química de los principales ácidos hidroxicinámicos (HCAs) derivados del ácido cinámico.....	91
Figura I.6.3. Representación del proceso de síntesis de ácido cinámico a través de la condensación de Knoevenagel. Adaptado de [205].	92
Figura I.6.4. Representación del proceso de síntesis de ácido cinámico por a) calentamiento asistido por microondas, y b) reacción enzimática de L-fenilalanina. Adaptado de [205].	93
Figura I.6.5. Representación esquemática de la síntesis de cinamato de etilo (trans) (EC) por diversas rutas.	94
Figura I.6.6. Representación de diversos cinamatos empleados en el sector de alimentación, cosmética y fragancias.....	96
Figura I.6.7. Representación esquemática de la reacción de dimerización del ácido <i>trans</i> -cinámico.....	97
Figura I.6.8. Representación esquemática de la reacción de polimerización por condensación del ácido 4-hidroxicinámico (4HCA).	98
Figura I.6.9. Representación esquemática de diferentes polímeros derivados de ácidos hidroxicinámicos.....	98
Figura I.6.10. Representación esquemática de la reacción de policondensación del ácido 4-hidroxicinámico con ácido láctico.....	99
Figura I.6.11. Representación esquemática de la estructura de diversos compuestos naturales propuestos como candidatos a plastificantes de alto rendimiento.....	100
Figura II.3.1. Planificación de las tareas a realizar durante el desarrollo de la tesis doctoral..	109
Figura III.1.1. Representación esquemática de la estructura de los polímeros empleados en esta investigación, a) ácido poliláctico o polilactida (PLA), y b) policloruro de vinilo (PVC).	112
Figura III.1.2. Representación esquemática de la estructura de los derivados del ácido cinámico usados como plastificantes de PLA y PVC, a) cinamato de metilo, b) cinamato de etilo, c) cinamato de isobutilo, d) cinamato de alilo, e) cinamato de cinamilo, f) cinamato de bencilo, g) cinamato de fenetilo, y h) isobutirato de cinamilo.	115
Figura III.1.3. Imagen de bolas de <i>Posidonia oceanica</i> acumuladas en el litoral mediterráneo, empleadas como refuerzo en compuestos de alto rendimiento medioambiental.	115
Figura III.3.1. Imágenes de a) bola fibrosa de <i>Posidonia oceanica</i> tal como se recibe y b)	

fibras de <i>Posidonia oceanica</i> (PO) después del proceso de limpieza. Imágenes con una escala de marcador de 1 mm.	121
Figura IV.1.1. Diagrama de solubilidad de Bagley de PLA y diferentes cinamatos: cinamato de metilo (■MC), cinamato de isobutilo (■IBC), cinamato de alilo (■AC) y cinamato de etilo (■EC).	143
Figura IV.1.2. Gráficos comparativos de a) curvas termogravimétricas (TGA) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso nominal de ésteres de ácido cinámico.....	144
Figura IV.1.3. Diagramas tensión-deformación a tracción comparativos de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso nominal de ésteres de ácido cinámico.....	148
Figura IV.1.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de la superficie de fractura de las muestras después del ensayo de impacto de Charpy de a) PLA puro, b) PLA-MC, c) PLA-IBC, d) PLA-AC y e) PLA-EC. Las imágenes se tomaron a 1000×, con una escala de marcador de 5 μm.	149
Figura IV.1.5. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del segundo ciclo de calentamiento para formulaciones de PLA y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.	151
Figura IV.1.6. Gráficas comparativas de la evolución de a) módulo de almacenamiento, E' y b) factor de amortiguamiento dinámico, tan δ, en función de la temperatura, de las formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.....	154
Figura IV.2.1. Imágenes FESEM de la superficie de fractura de a) PLA, b) PLA-DCP, c) PLA-PO, d) PLA-PO-DCP, e) PLA-PO-10MTC, f) PLA-PO-10MTC-DCP, g) PLA-PO-20MTC, h) PLA-PO-20MTC-DCP. Las imágenes se tomaron a 1000×, con una escala de marcador de 10 μm.....	166
Figura IV.2.3. Gráficos comparativos de a) curvas TGA y b) curvas DGT de primera derivada de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).	173
Figura IV.2.4. Representación gráfica de la evolución de, a) el módulo de almacenamiento (E') y b) el factor de amortiguación dinámica (tan δ) de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).175	
Figura IV.2.5. Espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por reflectancia total atenuada (ATR) de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo	

procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).....	177
Figura IV.2.6. Ángulo de contacto con el agua, WCA de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).	179
Figura IV.3.1. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Evolución de (a) el módulo de almacenamiento (E') frente a la temperatura y (b) el factor de amortiguamiento dinámico ($\tan \delta$) frente a la temperatura para el PVC no plastificado y el PVC plastificado con los plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del intervalo de -100 a 100°C.....	198
Figura IV.3.2. Gráfico de termogravimetría (TGA) de % de masa frente a temperatura del PVC puro, y PVC plastificado con 5 phr de cinamato de metilo (MC), cinamato de isobutilo (IC), cinamato de alilo (AC), cinamato de etilo (EC), cinamato de cinamilo (CC), isobutirato de cinamilo (CI), cinamato de bencilo (BC) y cinamato de fenetilo (PC) dentro del rango de 30 a 700°C.....	200
Figura IV.3.3. Espectros FTIR de films de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del rango de 4000 a 800 cm^{-1}	202
Figura IV.3.4. Imágenes ópticas que muestran la transparencia de films de PVC puro y films de PVC plastificado con los diferentes ésteres derivados del ácido cinámico.	203
Figura IV.3.5. Espectros UV-Vis de las formulaciones de films de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del rango de 200 a 800 nm.	204
Figura IV.3.6. Porcentaje de absorción de ultravioleta (UV), luz visible de alta energía (HEV) y luz visible (Vis) de films de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del rango de 200 - 800 nm.....	204
Figura IV.3.7. Imágenes topográficas AFM de los films de las formulaciones de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico: (a) PVC puro, y PVC con 50 phr de (b) cinamato de metilo (MC), (c) cinamato de isobutilo (IC), (d) cinamato de alilo (AC), (e) cinamato de etilo (EC), (f) cinamato de cinamilo (CC), (g) isobutirato de cinamilo (CI), (h) cinamato de bencilo (BC) y (i) cinamato de fenetilo. El color rojo corresponde al valor máximo y el morado al valor mínimo.....	206

Lista de tablas.

Tabla I.3.1. Componentes para el cálculo de los parámetros de solubilidad según el método de contribución de grupos de Hoftyzer-Van Krevelen. Adaptado de [83].....	63
Tabla I.3.1. Continuación.....	64
Tabla I.4.1. Propiedades mecánicas de la polilactida (PLA) en función del contenido de enantiómeros, peso molecular y tratamiento de recocido. Adaptada de [113].....	69
Tabla I.4.2. Comparativa de propiedades mecánicas del PLA con varios plásticos de uso común.	70
Tabla I.4.3. Comparación de las propiedades barrera de PLA y otros plásticos empleados en el sector envase/embalaje. Adaptado de [126].....	71
Tabla I.4.5. Requerimientos del sector envase/embalaje y propiedades del PLA. Adaptado de [117].	73
Tabla I.4.6. Comparación de propiedades del PLA con respecto a los plásticos habitualmente utilizados en el sector automoción.	74
Tabla I.5.1. Comparación de las principales características de los procesos de polimerización de monómero de cloruro de vinilo (VCM) mediante adición radicalaria.	83
Tabla I.5.2. Plastificantes empleados en la industria del policloruro de vinilo (PVC) y aplicaciones. Adaptada de [74].....	88
Tabla I.5.2. Continuación.....	89
Tabla I.5.2. Continuación.....	90
Tabla I.6.1. Propiedades generales del ácido cinámico y de diversos ésteres del ácido cinámico empleados en el sector de la alimentación y de fragancias.	94
Tabla I.6.1. Continuación.....	95
Tabla III.1.1. Propiedades ¹ de grado comercial de PLA Luminy L130 empleado en esta tesis.	113
Tabla III.1.2. Propiedades de la resina de policloruro de vinilo (PVC) empleado en esta tesis.	114
Tabla III.2.1. Componentes para el cálculo de los parámetros de solubilidad según el método de contribución de grupos de Hoftyzer-Van Krevelen [83].	117
Tabla III.2.1. Continuación.....	118
Tabla III.3.1. Propiedades fisicoquímicas y térmicas de: cinamato de metilo (MC)	

(predominantemente <i>trans</i>); cinamato de isobutilo (IBC); cinamato de alilo (AC) y cinamato de etilo (EC).	120
Tabla IV.1.1. Estructura simplificada y ampliada del monómero del ácido poliláctico (PLA) y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.	135
Tabla IV.1.2. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para la unidad monomérica de PLA.	136
Tabla IV.1.3. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para la unidad monomérica de PLA.	136
Tabla IV.1.4. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de metilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	136
Tabla IV.1.5. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de metilo.....	137
Tabla IV.1.6. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de metilo.	137
Tabla IV.1.7. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de etilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	138
Tabla IV.1.8. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de etilo.	138
Tabla IV.1.9. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de etilo.	139
Tabla IV.1.10. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de alilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	139
Tabla IV.1.11. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de alilo.....	140
Tabla IV.1.12. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de alilo.	140
Tabla IV.1.13. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de isobutilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	141

Tabla IV.1.14. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{Hi}) para el cinamato de isobutilo.....	141
Tabla IV.1.15. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de isobutilo.....	142
Tabla IV.1.16. Resumen de los parámetros teóricos de solubilidad, distancia y valores de diferencia de energía relativa (RED) según el método de contribución del grupo Hoftyzer-Van Krevelen de poli(lactida)-PLA y diferentes ésteres de ácido cinámico.....	142
Tabla IV.1.17. Resumen de los parámetros térmicos obtenidos mediante pruebas de termogravimetría (TGA) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.	145
Tabla IV.1.18. Resumen de las propiedades mecánicas (propiedades de tracción, dureza Shore D y resistencia al impacto) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.....	147
Tabla IV.1.19. Resumen de los principales parámetros térmicos obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.	152
Tabla IV.1.20. Propiedades térmicas dinámico-mecánicas (DMTA) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.	155
Tabla IV.2.1. Resumen de las propiedades mecánicas de los compuestos de PLA y PLA/PO plastificados con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).....	164
Tabla IV.2.2. Principales transiciones térmicas y propiedades de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados por extrusión convencional o extrusión reactiva (REX), obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	170
Tabla IV.2.3. Principales parámetros de degradación térmica de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados por extrusión convencional o extrusión reactiva (REX), obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA).	172
Tabla IV.3.1. Estructura simplificada y ampliada del monómero del PVC y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	188
Tabla IV.3.2. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{Hi}) para la unidad monomérica de PVC.....	188

Tabla IV.3.3. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para la unidad monomérica de PVC.	189
Tabla IV.3.4. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de cinamilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	189
Tabla IV.3.5. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{Hi}) para el cinamato de cinamilo.....	190
Tabla IV.3.6. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de cinamilo.....	190
Tabla IV.3.7. Estructura simplificada y ampliada del isobutirato de cinamilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	191
Tabla IV.3.8. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{Hi}) para el isobutirato de cinamilo.	191
Tabla IV.3.9. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el isobutirato de cinamilo.....	192
Tabla IV.3.10. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de bencilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	192
Tabla IV.3.11. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{Hi}) para el cinamato de bencilo.....	193
Tabla IV.3.12. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de bencilo.....	193
Tabla IV.3.13. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de fenetilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.....	193
Tabla IV.3.14. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{Hi}) para el cinamato de fenetilo.	194
Tabla IV.3.15. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de fenetilo.....	194
Tabla IV.3.16. Valores de las componentes del parámetro de solubilidad descritos por Hansen, los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand y la diferencia entre el PVC puro	

y los plastificantes potenciales propuestos.....	195
Tabla IV.3.17. Resultados de los ensayos de tracción de las formulaciones de PVC no plastificado y PVC plastificado que contienen 50 phr de los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico.....	196
Tabla IV.3.18. Valores del módulo de almacenamiento a 30°C y 70°C obtenidos mediante análisis termomecánico dinámico (DMTA) para las formulaciones de PVC no plastificado y PVC plastificado con los diferentes plastificantes a base de ácido cinámico.....	198
Tabla IV.3.19. Temperaturas T ₅ , T ₁₅ y T ₅₀ de las pérdidas de masa del 5 %, 15 % y 50 % obtenidas mediante análisis termogravimétrico (TGA), sobre PVC no plastificado y el PVC plastificado con los plastificantes derivados del ácido cinámico.....	201
Tabla IV.3.20. Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de los films de las formulaciones de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico medida a 23°C y humedad relativa del 90 %.	205
Tabla IV.3.21. Comparación entre varios métodos para la plastificación de PVC con diferentes tipos de plastificantes.	207

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Polímeros y plásticos industriales.

En esta tesis se utiliza indistintamente el término polímero y plástico, teniendo en cuenta que el término “polímero” hace referencia a la estructura química de un grupo de materiales orgánicos que se obtienen mediante procesos de polimerización de monómeros (o unidades básicas) que se enlazan de forma repetitiva para formar macromoléculas. Por otro lado, el término “plástico”, está más ligado al uso industrial de los polímeros que requiere, en la mayoría de casos, el desarrollo de formulaciones que incluyen uno o varios polímeros, aditivos o cargas, entre otros. Para comprender la situación actual en la que se encuentran el foco de las investigaciones referentes al desarrollo de polímeros de origen bio, hay que remontarse a las causas que fomentaron e impulsaron dichas investigaciones. A continuación, se lleva a cabo un análisis en detalle sobre el sector de los polímeros y su repercusión global tecnológica, social, económica y medioambiental.

I.1.1. Obtención de polímeros.

Polímero, término compuesto proveniente del latín que significa *polys* que significa ‘muchas’ y *meros* ‘partes’, fue introducido por primera vez en 1833 por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius. Un polímero consiste en una larga molécula de bloques de construcción idéntica o similar unida mediante enlaces covalentes. Estos bloques, también denominados monómeros, son la estructura básica de los correspondientes polímeros. El concepto de polimerización se identifica como el proceso que permite obtener macromoléculas de alto peso molecular a través del ensamblaje o unión entre unidades monoméricas, enlazadas covalentemente [1]. Por tanto, un polímero será aquel que pueda formarse por unidades simples mediante alguna reacción química y, a su vez, disgregarse para formar unidades simples.

Se pueden distinguir dos tipos de reacciones principales de polimerización, siendo éstas:

- Poliadicción.
- Policondensación.

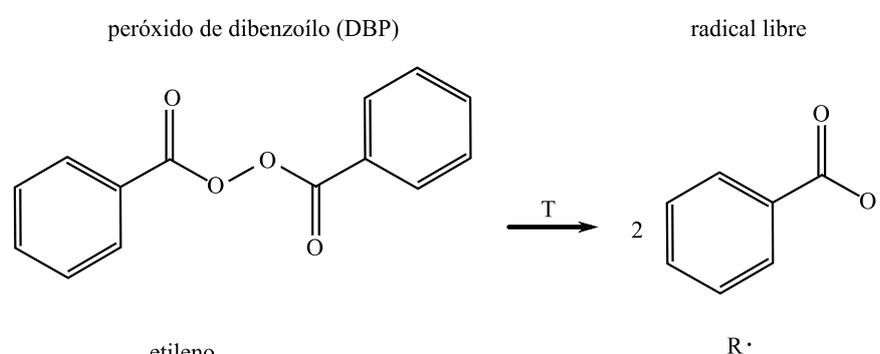
a) Polimerización por adición.

La polimerización por adición, o poliadicción, es característica de polímeros de tipo vinílico (**Figura I.1.1**), la cual puede transcurrir a través de intermediarios radicales, catiónicos o aniónicos. Cada monómero posee un proceso de polimerización con el que se obtienen mejores rendimientos que con otros. Sin embargo, todos los procesos de polimerización en cadena o por adición tienen en común que siguen las mismas etapas de iniciación, propagación y terminación.

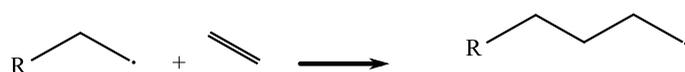
Para que las reacciones en cadena puedan efectuarse, los monómeros deben poseer algún doble enlace que, al romperse, induce la formación de un radical libre que comienza a reaccionar

con los siguientes monómeros. El índice de crecimiento de las cadenas se regula según las características con las que se lleva a cabo la reacción, como la concentración de catalizador, la naturaleza del monómero, o la temperatura, entre otros parámetros. El peso molecular final adquiere un valor fijo, determinado por la suma de todos los monómeros que forman la macromolécula, obteniendo una distribución estadística de pesos moleculares [2]. La propagación se produce de forma continua y rápida entre monómeros, transfiriéndose el radical libre entre monómeros reaccionantes hasta que se hace reaccionar uno de los radicales libres con otro menos reactivo, aportado por un inhibidor que estabiliza la reacción y frena la polimerización, o algún macrorradical no terminado [3].

INICIACIÓN

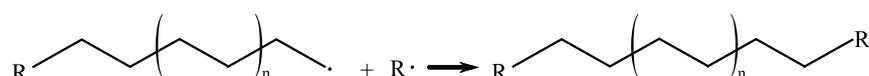


PROPAGACIÓN



TERMINACIÓN

reacción con otro radical libre



reacción con otro macrorradical no terminado

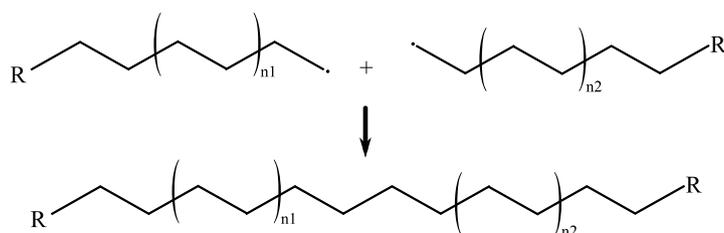


Figura I.1.1. Representación esquemática del proceso de poliadición de cloruro de vinilo para dar lugar a policloruro de vinilo (PVC).

En la etapa de iniciación, se hace uso de algún activador o catalizador, ya sea químico, como el peróxido de dibenzoilo (BPO) o el azobisisobutironitrilo (AIBN), o físico, como el calor, la presión o la radiación ultravioleta [4]. Posee el inconveniente de generar polímeros con una amplia polidispersión con pesos moleculares no controlables debido a terminaciones en la propagación de la polimerización no deseadas cuando un radical libre de una cadena reacciona con otro radical de otra cadena en crecimiento [5]. Más del 70 % de los polímeros vinílicos se obtienen mediante este mecanismo (**Figura I.1.2**). En este grupo, se incluyen muchos de los denominados “plásticos de uso común”, como el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliacrilonitrilo (PAN) el poliisopreno (PIP).

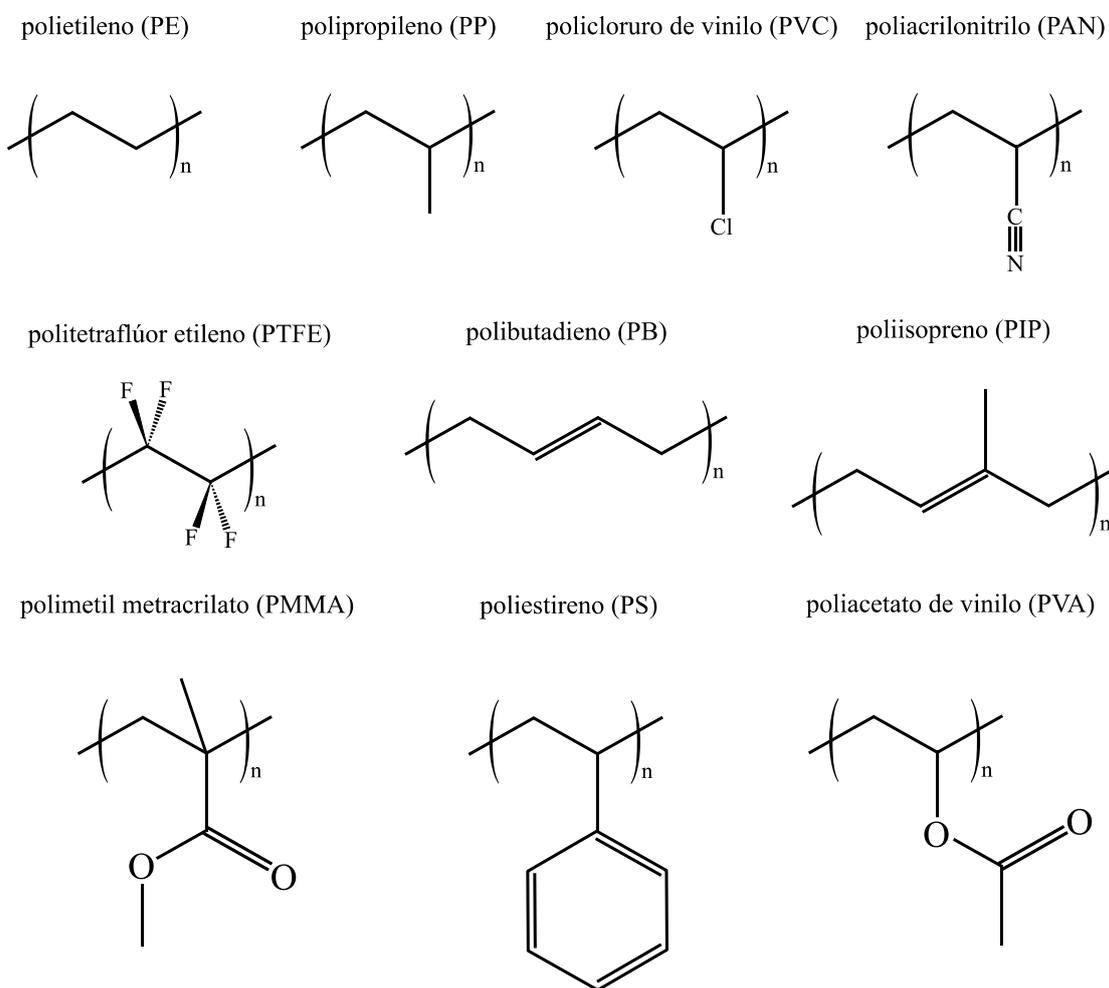


Figura I.1.2. Representación de la estructura de diversos polímeros que se obtienen mediante polimerización por adición.

Además de la adición vinílica, el proceso de polimerización de poliadición también puede darse mediante un proceso de apertura de anillo (ROP -“*Ring Opening Polymerization*”), como es el caso del polióxido de etileno (PEO) y otros polímeros derivados de sus óxidos correspondientes [6] (**Figura I.1.3**). Este tipo de polimerización también es habitual en los ésteres

cíclicos (lactonas, lactidas, carbonatos cíclicos y fosfatos) [7,8], y en amidas cíclicas o lactamas [9,10], tal y como se aprecia en la **Figura I.1.4**.

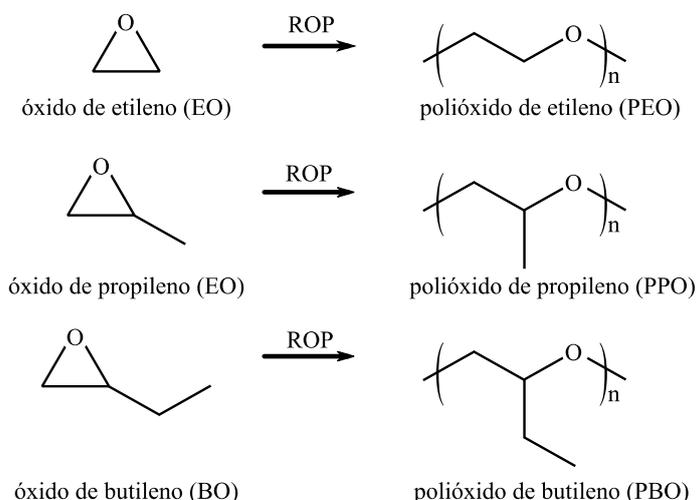


Figura I.1.3. Obtención de diversos polímeros mediante procesos de polimerización por apertura de anillo (ROP).

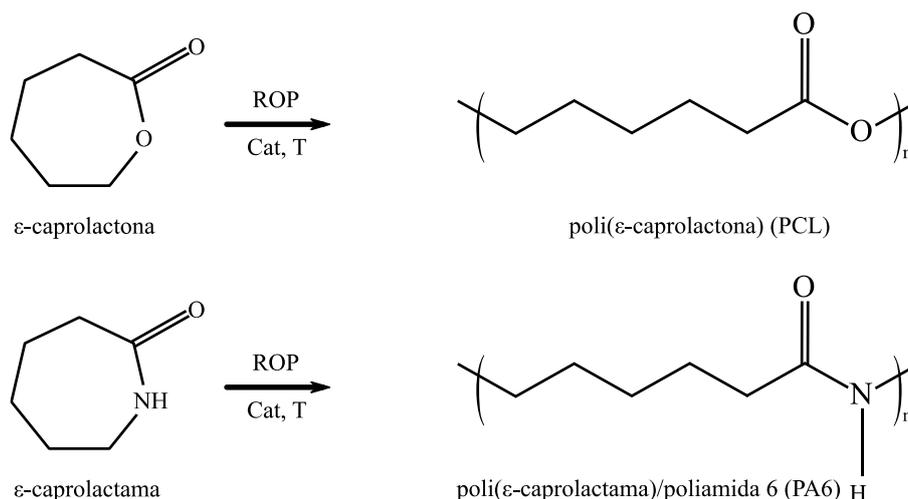


Figura I.1.4. Obtención de poliésteres y poliamidas mediante procesos de apertura de anillo (ROP) en lactonas (ésteres cíclicos), y lactamas (amidas cíclicas).

b) Polimerización por condensación.

En la polimerización por condensación, o policondensación, los monómeros deben poseer grupos funcionales capaces de reaccionar químicamente, para dar lugar a polímeros lineales de alto peso molecular. Algunos de los grupos funcionales como aminas (-NH₂), ácidos carboxílicos (-COOH), carbonilos (-C=O), o hidroxilos (-OH) deben estar presentes en los monómeros a reaccionar. Si la funcionalidad, *f* (o número de puntos activos por los que puede producirse la reacción) es igual a 2, se obtienen polímeros lineales o termoplásticos. Si la funcionalidad es superior a 2, se obtienen polímeros reticulares o termoestables. Dada la relevancia que adquieren estos procesos en la obtención de polímeros lineales, se describen a continuación los aspectos más

empleados durante el proceso de reacción [15-17].

En la mayoría de ocasiones es necesario un aporte térmico o el empleo de agentes catalizadores o iniciadores con el fin de favorecer la reacción de condensación; no obstante, algunas reacciones se pueden producir en condiciones normales. Estas reacciones son altamente exotérmicas y se requiere un control de la temperatura para evitar la posible degradación de los polímeros sintetizados.

I.1.2. Aditivos, cargas y refuerzos.

Las formulaciones de plásticos industriales están formadas por un polímero base y una serie de materias que se incorporan con una finalidad determinada. Entre estas materias destacan las cargas, los aditivos y los refuerzos. A continuación, se explican cada una de ellas:

a) Cargas.

Las cargas son materias sólidas con diferente morfología, tamaño de partícula y naturaleza que se incorporan en la formulación de un plástico industrial con la finalidad principal de abaratar los costes. No obstante, es habitual que alguna propiedad se vea modificada por la presencia de las cargas. Las cargas se clasifican en inorgánicas y orgánicas. Los efectos habituales de la incorporación de cargas inorgánicas son, entre otros:

- Un aumento de la viscosidad.
- Un incremento de la rigidez y dureza.
- Menor contracción en procesos de fabricación.
- Menor dependencia de las propiedades con la temperatura.

Entre las cargas inorgánicas destacan los óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, esferas de vidrio, etc. En lo referente a las cargas orgánicas, destacan las partículas lignocelulósicas como el serrín, harina de cáscara, así como subproductos de fibras textiles, entre otras. Las cargas pueden llegar a representar más del 80 % en peso en algunas formulaciones, aunque, en término medio, el % en peso en las formulaciones industriales oscila entre el 10 - 30 %.

b) Aditivos.

Los aditivos se añaden en pequeñas cantidades con una doble finalidad: protección frente a agentes externos y modificación de las propiedades.

Entre los aditivos de protección frente a agentes externos destacan los agentes antioxidantes, los estabilizantes a la luz, y los retardantes de llama. En cuanto a los aditivos que se añaden para la modificación de las propiedades, hay una extensa gama de productos que se incorporan con esta finalidad en formulaciones industriales para dar color (colorantes y/o

pigmentos), disipar cargas estáticas (antiestáticos), reducir la densidad (espumantes), mejorar la lubricación (ayudantes de proceso), incrementar la flexibilidad (plastificantes), mejorar la resistencia al impacto (modificadores de impacto) e incrementar la rigidez (reticulantes).

c) Refuerzos.

Los refuerzos son materias, en formato de fibras, que se incorporan en formulaciones industriales de plásticos con el fin de incrementar sus prestaciones mecánicas, ampliando su aplicación en sectores técnicos. Destaca el empleo de fibra corta de vidrio (GF) y de carbono (CF) en numerosos plásticos técnicos y de altas prestaciones.

I.1.3. Clasificación de polímeros según prestaciones.

Son diversos los criterios que se pueden utilizar para llevar a cabo una clasificación de los polímeros. De hecho, el apartado anterior ya define una clasificación, considerando el mecanismo de polimerización, poliadición o policondensación.

Desde un punto de vista práctico y en base a las prestaciones y coste, los plásticos se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Plásticos de uso común o “*commodities*”.
- Plásticos técnicos.
- Plásticos de altas prestaciones.

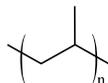
A continuación, se describen las características y principales familias de polímeros atendiendo a este criterio de clasificación.

a) Plásticos de uso común.

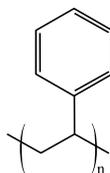
En general, estos representan un volumen de producción y consumo muy elevado (pueden llegar a alcanzar el 80 - 90 %). Entre las características más relevantes destacan las siguientes: coste relativamente bajo, facilidad de procesado mediante equipamiento convencional (extrusión, inyección, rotomoldeo, termoconformado) en un rango de temperaturas entre 160°C y 250°C, amplia variedad de grados comerciales. En la **Figura I.1.7** se muestran las estructuras de los principales plásticos de uso común [18]. En este grupo se incluyen las poliolefinas, los derivados estirénicos y otros polímeros/copolímeros como el policloruro de vinilo (PVC), el polietilén tereftalato (PET) o los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA). Al ser el grupo de plásticos con mayor consumo, en sectores como envase/embalaje, automóvil, muebles de jardín, césped artificial, entre otros muchos, es el grupo que mayor volumen de residuos genera. Por ello, muchas investigaciones en el campo de los polímeros y medioambiente, van dirigidas hacia la obtención de nuevos polímeros y plásticos industriales con propiedades similares a las que ofrecen los “*commodities*” [18,19].

POLIOLEFINAS

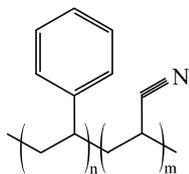
polietileno - PE



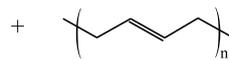
polipropileno - PP

ESTIRÉNICOS

poliestireno - PS

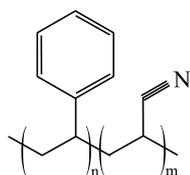


SAN

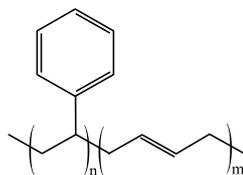


BR

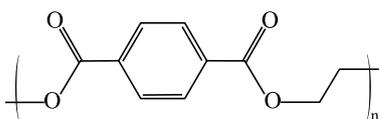
poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) - ABS



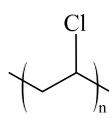
poli(estireno-co-acrilonitrilo) - SAN



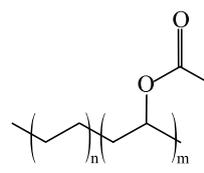
poli(estireno -graft- butadieno) (HIPS)

OTROS

polietilén tereftalato - PET



policloruro de vinilo - PVC



poli(etileno-co-acetato de vinilo) (EVA)

Figura I.1.7. Representación esquemática de la estructura de plásticos de uso común.**b) Plásticos técnicos.**

Este grupo incluye una serie de polímeros con estructuras muy diferentes, pero que reúnen unas características comunes. Se trata de polímeros o plásticos con un coste superior a los de uso común ya que, evidentemente, aportan mejores prestaciones. Si bien no existe tanta disponibilidad y grado comercial, no es complicado conseguir proveedores. Suelen incorporar aditivos para intensificar las prestaciones en el campo de la ingeniería. Se procesan a temperaturas más altas que los anteriores; algunos de ellos requieren equipamiento especial, como molde atemperado, husillos anticorrosión, etc. La **Figura I.1.8** muestra la estructura química de algunos de los plásticos técnicos más utilizados en el campo de la ingeniería. Destaca el policarbonato (PC) que, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 147°C, ofrece excepcionales propiedades de resistencia a impactos, incluso a temperaturas moderadas. Se emplea ampliamente en el sector automoción, médico, aeronáutico, [20]. Las poliamidas, con amplias posibilidades tecnológicas, se emplean en la fabricación de cuerdas, mecanismos, componentes eléctricos, ruedas de engranajes, etc. [21,22]. El polibutilén tereftalato (PBT), ofrece unas prestaciones mecánicas de

alto nivel, incluso a bajas temperaturas, que lo hacen especialmente apto para piezas y componentes eléctricos y electrónicos, componentes para sector automoción, carcasas de electrodomésticos, etc. [23,24].

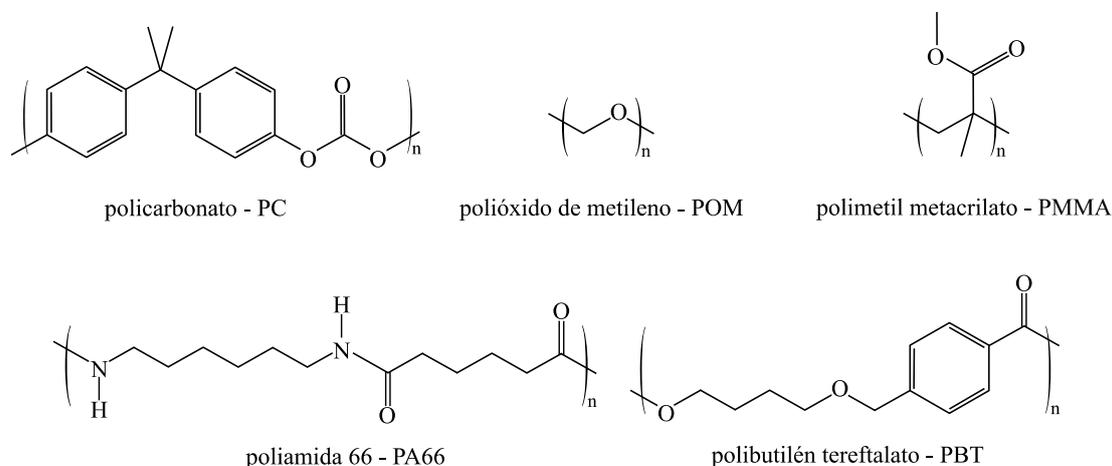


Figura I.1.8. Representación esquemática de la estructura de plásticos técnicos o de ingeniería.

c) Plásticos de altas prestaciones.

El grupo de plásticos de altas prestaciones se caracteriza por materiales de elevado coste que se emplean en aplicaciones altamente tecnológicas. Presentan unas prestaciones mecánicas excepcionales; además, suelen suministrarse con fibras de refuerzo para incrementar las prestaciones y posibilidades tecnológicas. Los grados comerciales disponibles son escasos y son complejos desde el punto de vista del procesado. Se requiere equipamiento específico, ya que muchos de ellos se procesan a temperaturas elevadas. Destacan la poliéter cetona (PEK), la poliéter éter cetona (PEEK), con aplicaciones altamente tecnológicas. La PEEK presenta una temperatura de fusión de 341°C y puede trabajar continuamente a temperaturas del orden de los 250°C. Se emplea en cojinetes, partes de pistones, aros de compresión, carcasas de aislamiento eléctrico, prótesis médicas (pins y tornillos de interferencia, placas de fijación, etc.) entre otras [25-28]. Las poliéter imidas (PEI), se emplean ampliamente en medicina regenerativa, así como en membranas de alto rendimiento, componentes en la industria de la alimentación (“*food contact approval*”) y en el sector electrónico. Presentan excepcional resistencia al impacto, muy buena resistencia a la temperatura y elevada resistencia y rigidez mecánica [29,30].

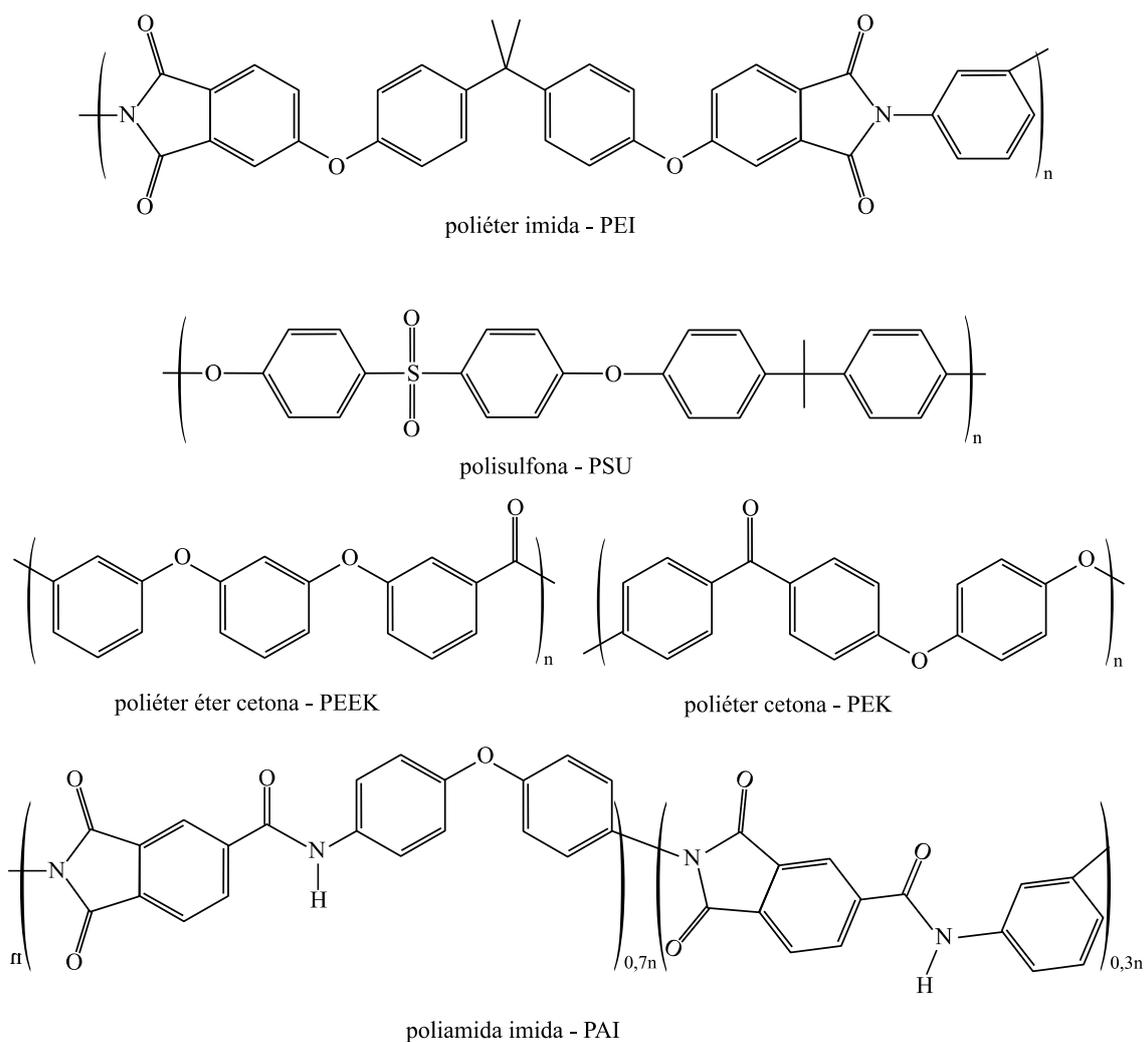


Figura I.1.9. Representación esquemática de la estructura de plásticos de altas prestaciones.

I.1.4. Clasificación de polímeros según criterios medioambientales.

Otro criterio que ha adquirido gran relevancia en los últimos años está muy fuertemente ligado a temas medioambientales. Bajo este criterio, la eficiencia medioambiental de un polímero o plástico puede considerarse en dos momentos relevantes: en el origen (si es petroquímico/fósil o de fuentes renovables) y al final del ciclo de vida (si es biodegradable o no). Bajo estos criterios medioambientales, se distinguen 4 grupos de polímeros/plásticos, que se resumen en el gráfico de la **Figura I.1.10**.

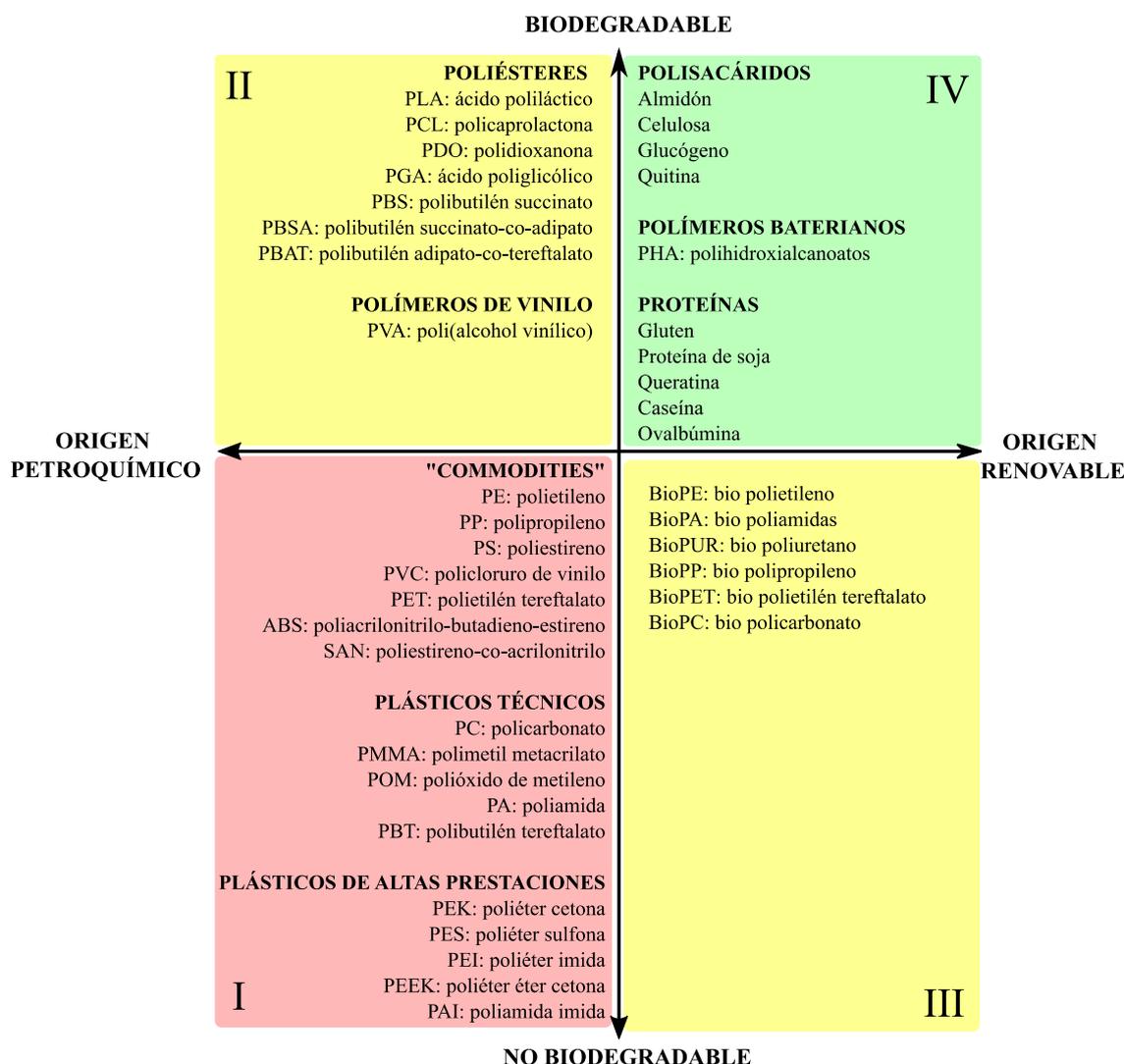


Figura I.1.10. Clasificación de los polímeros atendiendo a criterios medioambientales: origen (petroquímico/fósil o fuentes renovables), y potencial biodegradabilidad.

a) Origen petroquímico y no biodegradables.

Este grupo incluye la mayor parte de los plásticos que se emplean a nivel industrial, contemplando los plásticos de uso común, los técnicos y los de altas prestaciones, que se han descrito previamente. La problemática medioambiental ligada a este grupo de polímeros es que, por un lado, contribuyen a la generación de gases con efecto invernadero, incrementan la huella de carbono y, se fundamentan en el empleo de recursos fósiles limitados. Por otro lado, se trata de polímeros que presentan tiempos de desintegración extremadamente largos (superiores a 200 años). Si bien se han desarrollado aditivos para acelerar la desintegración, tales como los agentes oxobiodegradables [31,32], este grupo de plásticos ofrece muy bajo rendimiento desde el punto de vista medioambiental.

b) Origen petroquímico y biodegradables.

Este grupo, ofrece mayor rendimiento desde el punto de vista medioambiental, básicamente, en lo referente al final del ciclo de vida, ya que ofrecen la posibilidad de biodegradación o desintegración en condiciones de compost controlado. Incluye polímeros que presentan grupos funcionales lábiles que pueden ser fácilmente hidrolizados. Fundamentalmente se incluyen poliésteres alifáticos como el polibutilén succinato (PBS), el poliglicólido o ácido poliglicólico (PGA), la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), así como algunos híbridos alifático/aromático como el poli(butilén adipato-*co*-tereftalato) (PBAT). Los grupos éster presentes en cadenas alifáticas, son susceptibles de hidrólisis y, en consecuencia, estos polímeros pueden desintegrarse en condiciones de compost con control de humedad [33,34].

c) Origen renovable y no biodegradables.

En este cuadrante, se incluyen un amplio abanico de polímeros de origen renovable, pero que no presentan propiedades de biodegradación. Representan una alternativa a los plásticos de uso común y algunos técnicos. El fundamento de este grupo es la síntesis de monómeros de origen renovable que, sometidos a procesos de polimerización convencionales, permiten obtener polímeros con características y comportamiento muy similar a sus equivalentes derivados petroquímicos. Destaca el biopolietileno (bioPE), el biopolipropileno (bioPP), o el biopolietilén tereftalato (bioPET) [35-37]. En relación al bioPE, este se obtiene a través de la polimerización por adición de etileno, que resulta de la deshidratación del bioetanol derivado de la caña de azúcar [38]. Por ello, la ruta biológica es la que permite obtener un monómero de etileno como alternativa al derivado petroquímico. Si bien es una opción interesante desde el punto de vista medioambiental, en tanto en cuanto se reduce la dependencia de los recursos fósiles, estos polímeros presentan el mismo problema que los petroquímicos al final del ciclo de vida, ya que no se desintegran con facilidad.

d) Origen renovable y biodegradables.

Este cuadrante incluye diversos grupos de polímeros con un claro rendimiento medioambiental. Los polímeros incluidos en este cuadrante, presentan una doble connotación medioambiental, son biodegradables además de provenir de fuentes renovables [39,40].

Destacan 3 grandes familias de polímeros con estas características: polisacáridos (y derivados), los poliésteres bacterianos y los polímeros derivados de proteínas. Entre los polisacáridos (con funciones estructurales o de almacenamiento de energía), merecen especial atención los almidones termoplásticos, los polímeros derivados de la celulosa, la pectina y la quitina (**Figura I.1.11**) [41,42], entre otros. También se incluyen polímeros derivados de estos, como la polilactida o ácido poliláctico (PLA), que se obtiene por fermentación de compuestos ricos en almidón o residuos agroalimentarios [43].

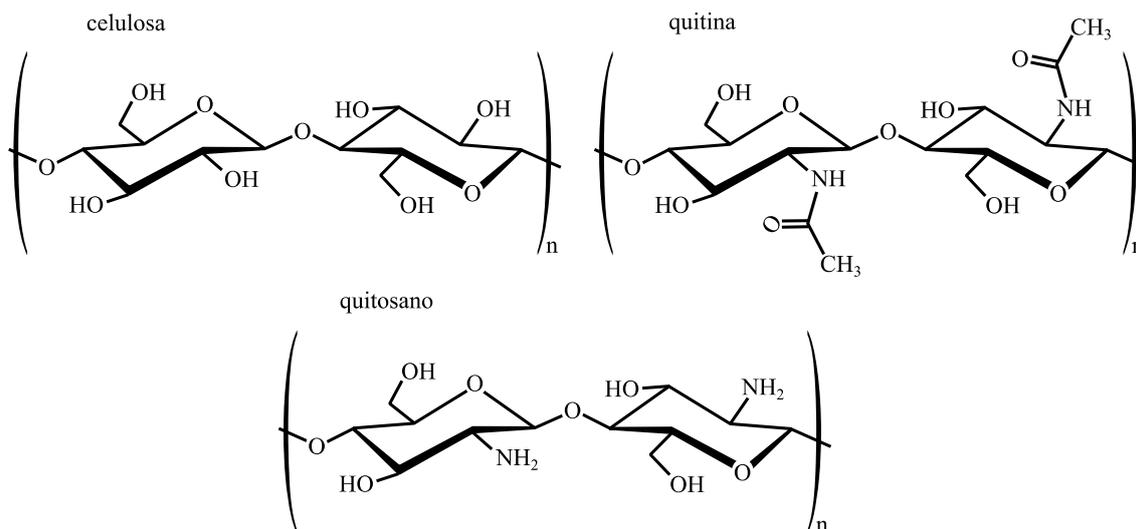


Figura I.1.11. Representación esquemática de la unidad monomérica de diversos polímeros derivados de polisacáridos.

En lo referente a los poliésteres bacterianos, denominados genéricamente como polihidroxicanoatos (PHA), representan una familia de más de 300 copolímeros que se obtienen por fermentación de determinadas cepas bacterianas, que almacenan energía en forma de polímero. Destaca el polihidroxiбутirato (PHB) y algunos copolímeros con flexibilidad mejorada como el poli(hidroxiбутirato-*co*-valerato) (PHBV) que están llamados a sustituir a los “*commodities*” (**Figura I.1.12**). No obstante, todavía queda un camino muy largo por recorrer, ya que sus propiedades están muy lejos de las que ofrecen los plásticos de uso común [44].

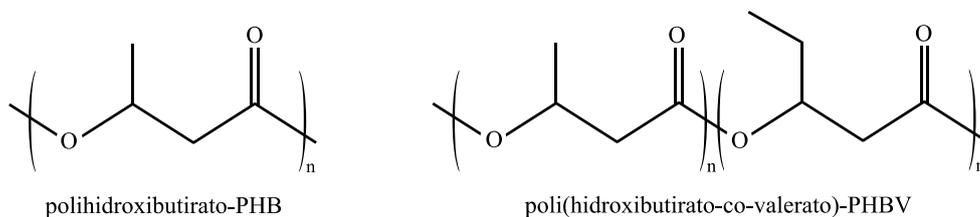


Figura I.1.12. Representación esquemática de diversos poliésteres alifáticos obtenidos mediante fermentación bacteriana.

Finalmente, el tercer grupo corresponde a las proteínas, que son polímeros naturales que se han empleado desde tiempos remotos [45]. Las proteínas presentan una estructura en 4 niveles de complejidad. La estructura primaria se define por la secuencia de aminoácidos que forman las cadenas poliméricas (polipéptidos). La presencia de puentes de hidrógeno es la responsable de que las cadenas polipeptídicas se plieguen en patrones como láminas- β y hélices- α . El nivel terciario muestra el plegado tridimensional de una proteína debido a interacciones de cadena. Finalmente, el nivel de agregación más complejo se corresponde con el cuaternario, que muestra una estructura formada por diversas cadenas polipeptídicas plegadas de forma característica [46]. Entre las proteínas empleadas en el campo de los polímeros, fundamentalmente en el sector

envase/embalaje [47,48] y en la fabricación de composites ecológicos [49,50], destacan la proteína de soja, el gluten, la zeína y la caseína, entre otras.

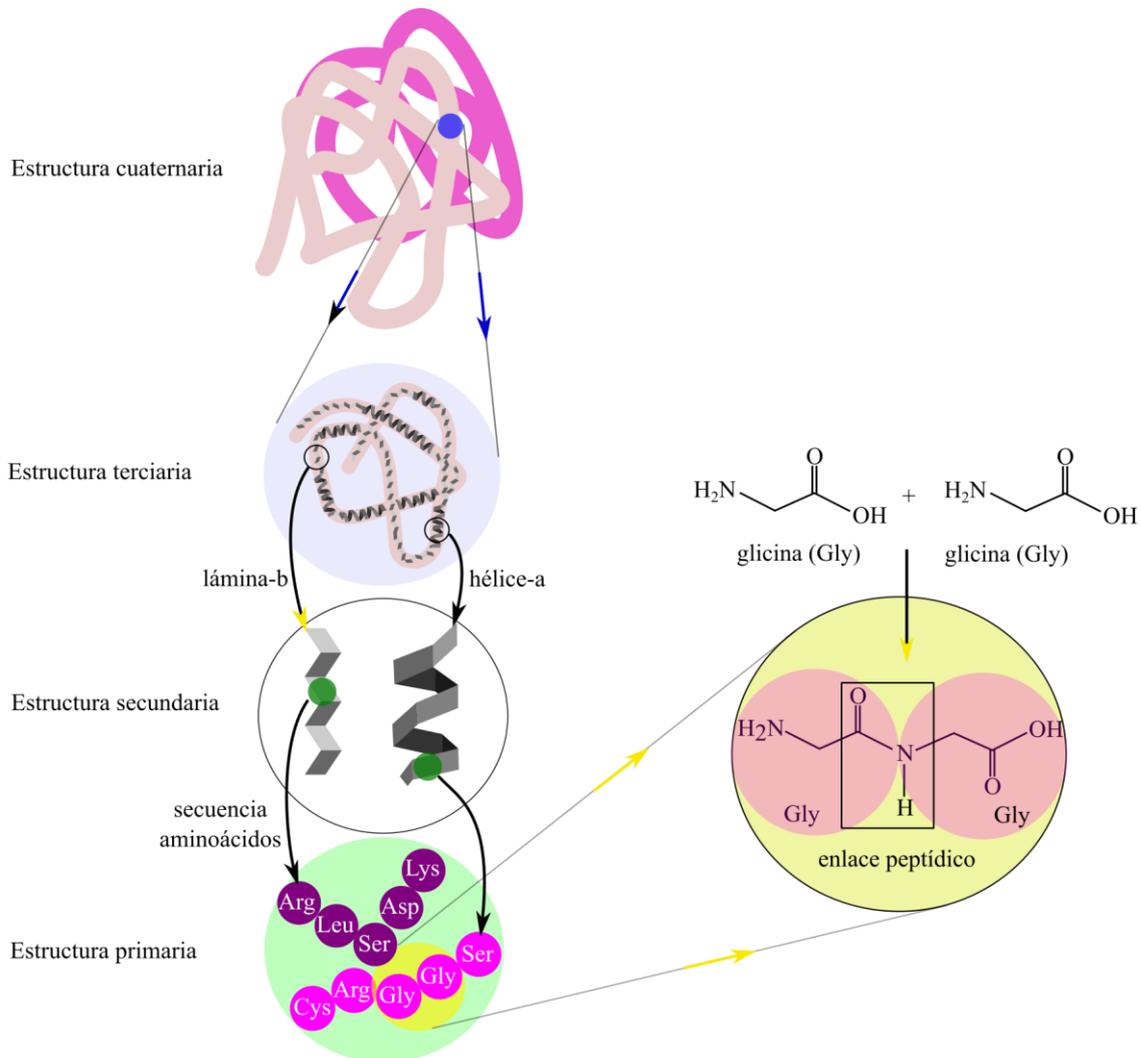


Figura I.1.13. Representación esquemática de la estructura de las proteínas en 4 niveles de complejidad.

I.2. Evolución del sector de plásticos industriales.

La industria del plástico es relativamente reciente. Sus orígenes se remontan a 150 años atrás. Aunque existen indicios del uso de polímeros naturales hace más de 4000 años por los egipcios como el ámbar, la asta natural o la goma laca, los precursores de los polímeros modernos fueron el celuloide, el caucho, la caseína y la ebonita, descubiertos durante el siglo XIX [51].

Durante el siguiente siglo se obtendrían grandes avances en la industria de los plásticos, con el desarrollo de los primeros polímeros sintéticos comerciales como la baquelita, desarrollado por Leo Baekeland en 1909. Resulta curioso que la baquelita se empleó, por primera vez, para substituir el nitrato de celulosa en las bolas de billar (que a su vez sustituían a las de marfil) debido a su inflamabilidad en ambientes calurosos [52].

Posteriormente, se introdujo el concepto de macromolécula o polímero por parte del investigador alemán Hermann Staudinger quien, en 1920, propuso una definición de polímero como “*una larga cadena de gran peso molecular, en la cual, los átomos se mantienen unidos entre sí mediante enlaces covalentes*” [53]. Con ello nació la ciencia de los polímeros y se iniciaron las investigaciones al respecto con la obtención de numerosos y grandes avances [54].

Entre 1920 y 1930 se desarrolló a nivel comercial el acetato de celulosa (CA), que se empleó para el moldeo de resinas y fibras. También se desarrolló el policloruro de vinilo (PVC), ampliamente utilizado en tuberías y recubrimientos vinílicos, así como la resina acrílica, con un uso principal en el sector de los adhesivos. Un equipo de investigadores dirigido por Wallace Carothers desarrolló, en los años 30, el nylon, polímero de fácil procesado y prestaciones elevadas.

Durante la Segunda Guerra Mundial, los avances fueron de especial relevancia, con la síntesis del polietilén tereftalato (PET). La producción mundial se cuadruplicó y los soldados vestían cascos de plástico y gabardinas impermeables; las cabinas de los aviones se fabricaban con polimetil metacrilato (PMMA), conocido comercialmente como *plexiglás*, y los paracaídas se fabricaban con fibras de *nylon*. Tras la guerra, las fábricas pasaron a producir útiles de uso cotidiano hasta el punto de llevarlo a la industria del envase/embalaje. En el año 1965, la química polaca estadounidense Stephanie Kwolek desarrolló las polifenilén tereftalamidas, más conocidas comercialmente como Kevlar®, ampliamente usadas en la fabricación de chalecos de protección balística. Así pues, el siglo XX sentó las bases de una industria creciente que ha situado a los polímeros o plásticos industriales en una posición privilegiada, con aplicaciones que van desde productos de uso cotidiano hasta aplicaciones de altas prestaciones.

El sector de los plásticos ha experimentado un rápido crecimiento en la producción global. De acuerdo con un estudio realizado por Statista [55], desde los años 50, tras la Segunda Guerra Mundial, hasta el 2002, la producción global aumentó exponencialmente, pasando de un volumen de producción de 1.5 Mt hasta los 200 Mt. A partir de 2002 y hasta el 2021, la producción habría aumentado casi un 100 % hasta encontrarse la producción registrada en ese año en 390.7 Mt (**Figura I.2.1**). Un hecho curioso es que entre el año 2020 y 2021 la producción experimenta un salto considerable, atribuido a la pandemia SARS-CoV-2 (COVID-19), donde se estima que aproximadamente se fabricaron, entre mascarillas y guantes médicos, 69 mil millones de unidades al mes [56].

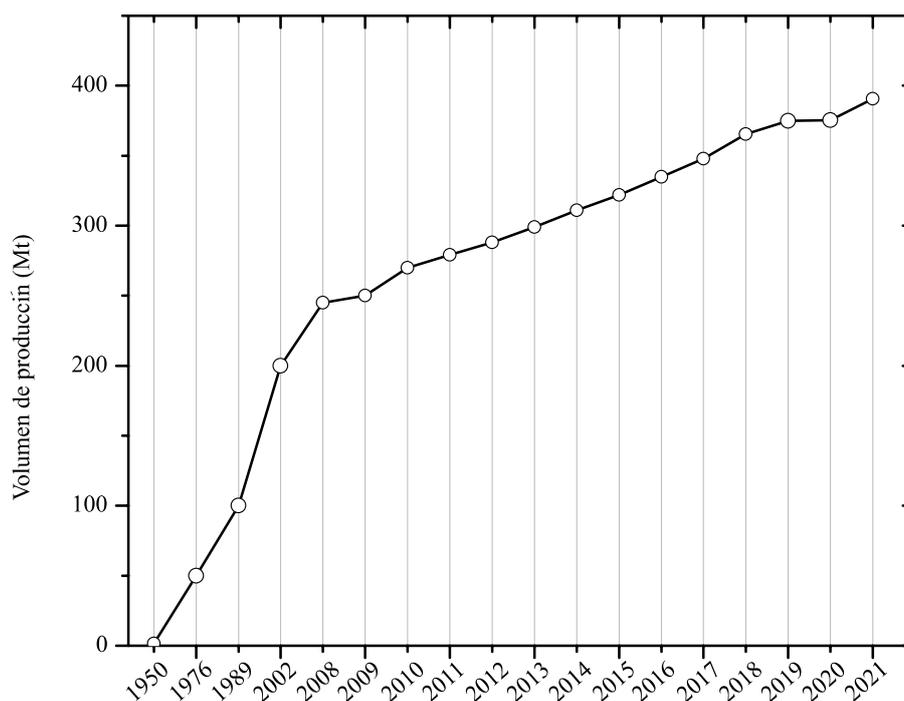


Figura I.2.1. Evolución de producción anual de plásticos en los últimos 70 años. Adaptada de Statista [55].

Otro aspecto a tener en cuenta es que, actualmente, la dependencia del sector de los plásticos en relación al sector petroquímico, es muy elevada. En la **Figura I.2.2**, se muestra la evolución en los últimos años, del % de plásticos de origen petroquímicos, plásticos reciclados, y bioplásticos (de origen renovable).

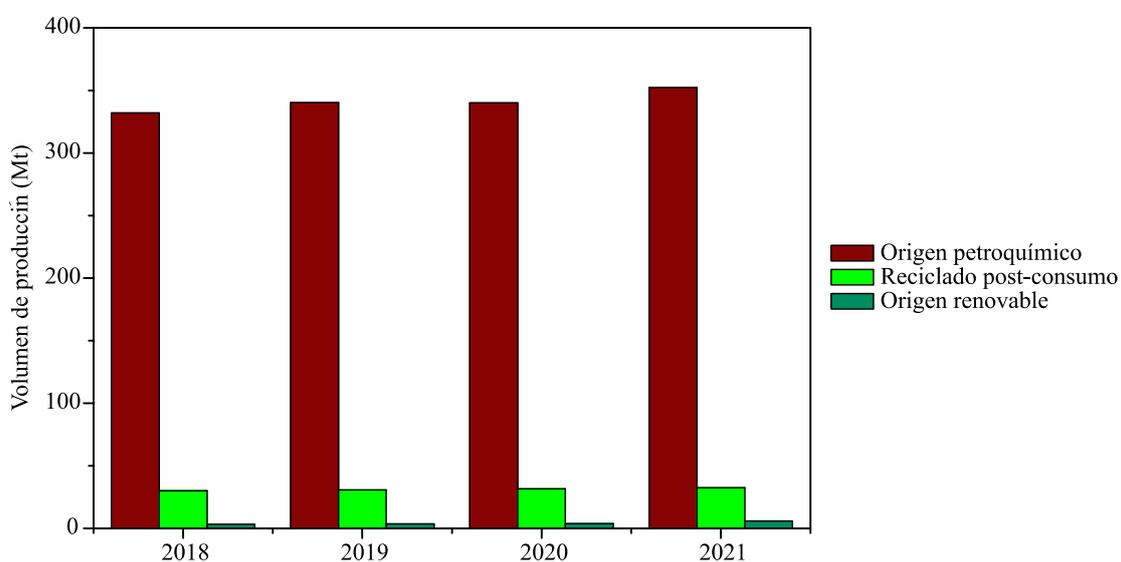


Figura I.2.2. Distribución del origen de los plásticos industriales a nivel mundial en el período 2018 - 2021. Adaptado de [57].

Llama la atención que, en 2021, el 90.2 % de la producción mundial correspondió a plásticos de origen petroquímico, mientras que el volumen de plásticos reciclados representó un 8.3 %. Por su parte, los plásticos de origen biológico o de fuentes renovables solamente representó

el 1.5 % del volumen de producción global. A nivel europeo, el volumen de producción en 2021 alcanzó cifras de 57,2 Mt, con un 87.6 % de plásticos de origen petroquímico, un 10.1 % de plásticos reciclados y un 2.3 % de plásticos procedentes de fuentes renovables.

En cuanto a tipo de plásticos, la producción mundial en 2021 se distribuyó según se indica en la **Figura I.2.3**. Los “*commodities*” o plásticos de uso común (PE, PP, PVC, PS), representaron un 64.4 % del volumen total, y dentro de este grupo, el volumen de poliolefinas representó un porcentaje del 46.2 %, dejando en segundo lugar al policloruro de vinilo (PVC), con un porcentaje de 12.9 %. El porcentaje de plásticos de alto rendimiento medioambiental, que incluye los plásticos reciclados y los bioplásticos o plásticos derivados de recursos naturales, alcanzó cifras de 8.3 % y 1.5 % respectivamente, indicando que, todavía, hay un gran camino por recorrer. En relación con el sector de aplicación, la **Figura I.2.4** muestra la distribución porcentual de la producción mundial en 2021, distribuida entre los principales sectores consumidores de plásticos. Destaca, por encima de todos, el 44 % que representa el sector de los envases y embalajes.

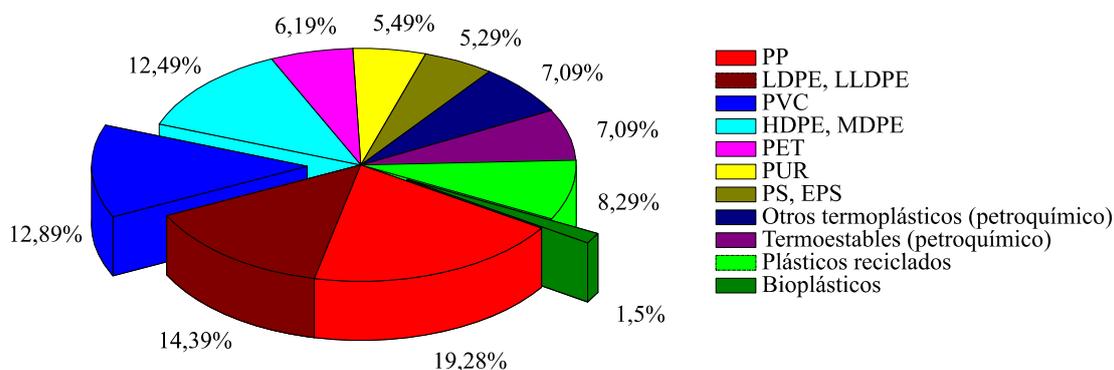


Figura I.2.3. Distribución producción mundial de plásticos en 2021 por tipos de plástico. Adaptado de [57].

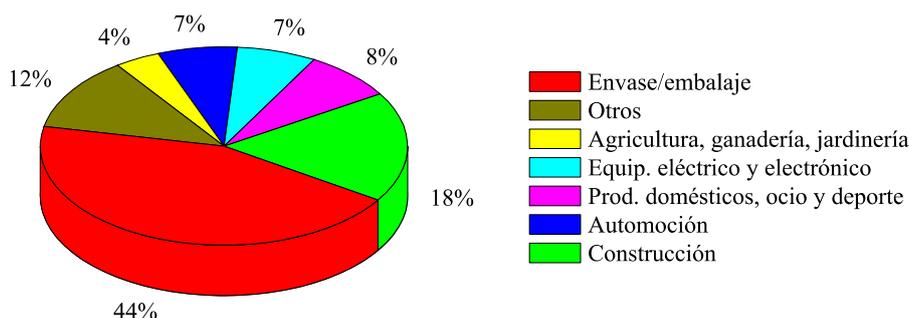


Figura I.2.4. Distribución de la producción mundial de plásticos en 2021 por sectores de aplicación. Adaptado de [57].

I.2.1. Plásticos y medio ambiente.

La sociedad actual es muy dependiente de los plásticos debido a que poseen características que los hacen muy versátiles para numerosas aplicaciones. Una de las mejores características que poseen, y a su vez la peor, es la elevada durabilidad y resistencia que poseen a la degradación o

desintegración. Actualmente, es el medio ambiente el que sufre las consecuencias de una mala gestión de residuos plásticos ya que estos tienen un impacto directo en todo el ecosistema, con especial énfasis en el medio acuático y fauna silvestre [58].

En base a un estudio de datos a nivel mundial que vincula residuos sólidos, densidad de población y situación económica, se estimó que en 2010 en 192 países costeros habrían entrado entre 4.8 y 12.7 Mt de residuos plásticos al océano, pudiendo aumentar en varios órdenes de magnitud para 2025 [59]. Se estima que para 2025, el medio ambiente acumule fácilmente 11000 Mt de residuos plásticos [60]. Estos residuos constituyen el 80 % de los residuos marinos encontrados en la superficie, y en las profundidades, provenientes principalmente de la superficie terrestre de actividades como la construcción o vertidos ilegales, de procesos naturales donde los agentes meteorológicos arrastran los desechos no eliminados o correctamente gestionados (los ríos acumulan 109 Mt en residuos), incluso de actividades marinas como la pesca o la acuicultura. Mientras los plásticos pueden tardar siglos en degradarse en ambientes marinos, estos se van fragmentando en pequeñas piezas debido a procesos químicos o físicos producidos por la degradación solar, principalmente, corrientes de agua, niveles de O₂, temperatura, entre otros [61], alcanzando, de esta manera, a todos los rincones del océano. La gran perjudicada de esta situación es la fauna marina. Se estima que el 70 % de especies marinas han ingerido plástico y que, en unas décadas, todas las especies de aves marinas habrán consumido plásticos también [62].

Se puede afirmar que el área donde más incidencia tienen los residuos plásticos y genera mayor impacto social es en el ambiente marino, pero los desechos plásticos, como se ha descrito previamente, provienen inicialmente de la superficie terrestre. Alrededor del 60 % de los residuos plásticos mundiales actualmente se encuentran acumulados en el medio ambiente, y esto se debe a que solo el 9 % de los desechos plásticos en países desarrollados son reciclados [63]. En Latino América esta cifra tan solo alcanza el 4.5 %. La práctica más habitual de todos los países es la de llevar estos residuos a vertederos donde se depositan durante décadas, o bien se incineran. Estos procesos representan el 76 % de los plásticos usados. Estos plásticos con el tiempo, transformados en micro plásticos, pueden ser transportados por el viento, contaminando terrenos usados para la agricultura, deteriorando la calidad de estos, como se ha notificado en diversos países [64,65]. Los microplásticos con tamaños que oscilan entre 1 µm - 5 mm, o los nanoplásticos (< 1 µm), puede acabar suspendidos en el aire y afectar a la atmósfera y la calidad del aire. Se ha revelado mediante diferentes estudios que estas partículas pueden afectar a la formación de nubes, con el consecuente impacto en la temperatura, precipitaciones y cambio climático, producidos por la formación de los principales gases de efecto invernadero derivados de la exposición de los plásticos a la radiación solar, el metano y el etileno [66,67]. El ser humano, con tanto microplástico en el medio ambiente, es otro de los grandes perjudicados, ya que al final queda expuesto vía contacto dérmico, por inhalación y por ingesta de estos, lo que puede producir destrucción celular en

sangre, tumores en los pulmones, disrupción endocrina o desregulación hormonal, entre muchas otras afecciones [68]. Anualmente, según edad y sexo, el ser humano puede inhalar entre 39000 y 121000 partículas de plástico, y entre 64000 y 127000 más, a través del consumo de refrescos embotellados [69].

Reducir, por tanto, el consumo de plásticos, o realizar un mejor aprovechamiento de estos desde el punto de vista medioambiental, es un objetivo primordial en las próximas décadas. Para ello, se debe potenciar la innovación a fin de encontrar materiales alternativos a los existentes que posean mayor biocompatibilidad y con ello reducir el porcentaje del 3.4 % de huella de carbono que actualmente generan los polímeros al final de su ciclo de vida; fortalecer la cooperación internacional e imponer políticas más severas de reciclabilidad a las empresas productoras ya que, aunque se ha cuadruplicado el mercado de los plásticos reciclados, todavía solo suponen el 6 % del mercado total; así como reconducir los hábitos de consumo y de reciclaje de los usuarios, creando incentivos para ello, mejorando la clasificación evitando la fuga de desechos y restringiendo la demanda mediante la optimización de diseños que fomenten una economía circular real [70].

I.3. Plastificación de polímeros.

El término plástico hace referencia al empleo de los polímeros a escala industrial. Como ya se ha indicado previamente, las formulaciones de plásticos industriales incluyen una serie de aditivos con distinta finalidad. Los plastificantes son, según la definición de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), “*sustancias o materias que se incorporan en un material (generalmente un plástico o elastómero) para incrementar la flexibilidad, procesabilidad o distensibilidad*”. La función principal de los plastificantes es mejorar la flexibilidad de los polímeros y facilitar el procesado a través de una reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) [71]. Con ello, las propiedades mecánicas resistentes (tensión de rotura, módulo, dureza) suelen disminuir con la incorporación de plastificantes. Por otro lado, las propiedades mecánicas dúctiles (alargamiento a la rotura, resiliencia y tenacidad, entre otras), se ven notablemente mejoradas. Además de las propiedades mencionadas, el empleo de plastificantes también puede inducir cambios en el grado de cristalinidad, claridad óptica, conductividad eléctrica, resistencia al fuego, biodegradabilidad, etc.

Los plastificantes se pueden clasificar atendiendo a cómo intervienen en el proceso de incorporación en la estructura del polímero. Según este criterio, los plastificantes pueden ser:

- Internos.
- Externos.

Los plastificantes internos se corresponden con copolímeros del monómero base (que

conduce a un polímero rígido) con otros comonómeros flexibles (que permiten reblandecer el material reduciendo la T_g del copolímero). Un ejemplo ampliamente conocido en el sector industrial es el copolímero de estireno butadieno (SBR) que presenta una T_g de -66°C . El poliestireno (PS), presenta una T_g elevada de $100 - 105^\circ\text{C}$, de ahí que sea un polímero altamente rígido y frágil. Por otro lado, el caucho de polibutadieno (BR), es un polímero de baja T_g (-68°C) y, en consecuencia, es flexible a temperatura ambiente. Si durante el proceso de obtención de un polímero se emplea un 25 % de monómero estireno con un 75 % de monómero de butadieno, se obtiene el caucho de estireno-butadieno con propiedades de flexibilidad notablemente mejoradas (**Figura I.3.1**).

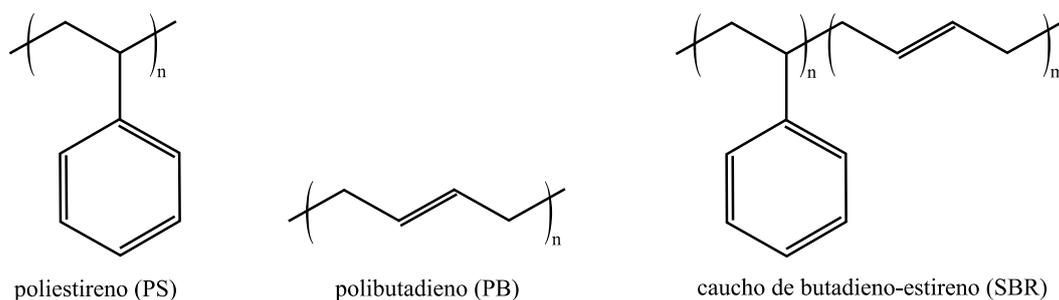


Figura I.3.1. Representación esquemática de un copolímero de estireno-butadieno (SBR) donde se aprecia la plastificación interna del poliestireno (PS) a través de un copolímero con (BR).

El problema de este tipo de plastificación es que los polímeros así plastificados presentan rangos de temperaturas de uso muy limitados, ya que se reblandecen en rangos de temperaturas más amplios.

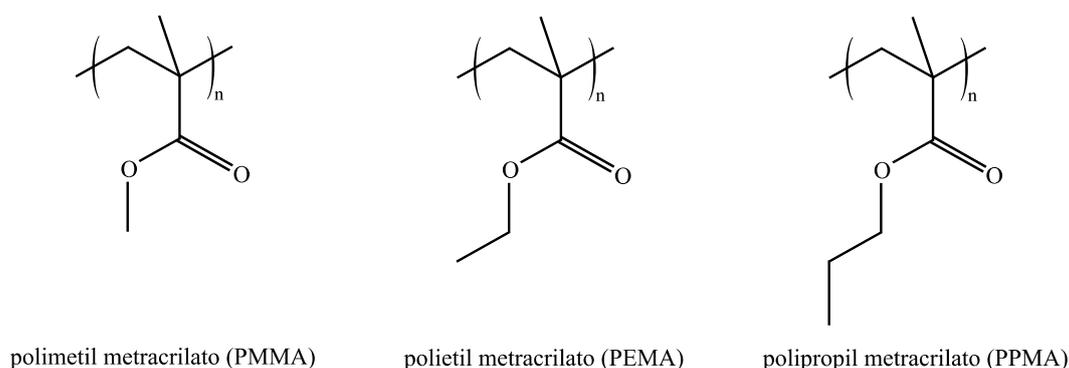


Figura I.3.2. Representación esquemática del efecto de plastificación interno por inserción de grupos laterales que reducen la interacción polímero-polímero.

Otro mecanismo de plastificación interno contempla el anclaje de grupos laterales (como grupos sustituyentes o injertados), que también conducen a una reducción de las interacciones polímero-polímero, como en el caso de la familia de polímeros derivados del metil acrilato (**Figura I.3.2**) [72]. El polimetil metacrilato (PMMA), posee una T_g entre $100 - 120^\circ\text{C}$, mientras que, al incrementar la longitud de cadena en grupo lateral, la T_g se reduce hasta 65°C en el polietil

metacrilato (PEMA) y 35°C en el caso del polipropil metacrilato (PPMA).

Najafi *et al.* [73], han desarrollado diversos sistemas de plastificación interna de PVC mediante el anclaje covalente de diversos ésteres del ácido cítrico. La migración en estos sistemas es prácticamente nula debido al fuerte anclaje covalente de los plastificantes en la cadena principal de PVC. No obstante, se trata de procesos complejos que encuentran grandes dificultades para su extensión a escala industrial.

En general, los plastificantes externos son resinas o líquidos de bajo peso molecular que se incorporan en las regiones amorfas de los polímeros (amorfos o semicristalinos), provocando una reducción de las interacciones polímero-polímero, mejorando la movilidad de las cadenas poliméricas. Consecuencia de ello, se obtiene un material más blando, flexible y fácilmente deformable [74]. Estos representan el grupo de plastificantes con mayor uso a escala industrial.

Las condiciones que deben reunir los plastificantes para ofrecer un buen desempeño en las formulaciones industriales son las siguientes:

- Elevada compatibilidad con el polímero que se desea plastificar.
- Deben ser químicamente inertes, no tóxicos.
- Deben presentar elevado punto de ebullición y baja volatilidad. El punto de ebullición apropiado se situaría en el umbral de 300°C.
- Alta resistencia a la migración.
- Flexibilidad a bajas temperaturas.
- Insoluble en agua y estable en su presencia.
- No debe tener olor o sabor, ya que se emplean ampliamente en el sector de envase/embalaje de alimentos.

I.3.1. Teorías de plastificación.

Para entender mejor los mecanismos de actuación de los plastificantes, se han propuesto diversas teorías. En general, el empleo de plastificantes con bajo peso molecular en comparación con el polímero, conlleva la reducción de la intensidad de las interacciones polímero-polímero mediante enlaces secundarios (Van der Waals, puentes de hidrógeno), ocupando los espacios intermoleculares [75,76]. Así pues, se puede afirmar que los plastificantes modifican la organización tridimensional de los polímeros. Estos fenómenos tienen un efecto positivo en la movilidad de las cadenas poliméricas. No obstante, veamos con más detalle las diferentes teorías ya que, en la práctica, todas ellas intervienen en mayor o menor medida en el proceso de plastificación. En la **Figura I.3.3** se muestran, esquemáticamente, las principales teorías de

plastificación en polímeros, en las que se aprecia claramente, el papel que desempeña el plastificante según cada teoría.

a) Teoría del gel.

Esta teoría considera que el polímero se comporta como un gel o red tridimensional con puntos de atracción no covalentes, tales como fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno, entre otros, presentes entre cadenas que se encuentran adyacentes. La incorporación de un plastificante provoca la separación de los puntos de atracción dando lugar a un incremento de la movilidad de las cadenas [77].

b) Teoría de la lubricidad.

En esta, se considera que el plastificante difunde, a través de las regiones amorfas, hacia el interior del polímero, colocándose entre las cadenas poliméricas y, en consecuencia, reduciendo la fricción intermolecular [78]. Cuando se aplica un estímulo externo de estiramiento, las macromoléculas deslizan entre ellas y el plastificante actúa como un lubricante de dichos deslizamientos, reduciendo la resistencia interna al deslizamiento y, además, previenen la formación de una matriz polimérica rígida. En esta teoría, se considera que el plastificante se desliza junto con las cadenas poliméricas durante la deformación, proporcionando nuevos planos de deslizamiento entre las cadenas. Según esta teoría, el sistema polímero-plastificante se puede representar como un conjunto de capas paralelas que alternan cadenas poliméricas y moléculas de plastificante.

c) Teoría del volumen libre.

El volumen libre es el espacio disponible dentro de la estructura de un polímero. Este, está ligado a tres componentes principales: movimiento de los grupos terminales, movimiento de grupos laterales y, lógicamente, movimiento de la cadena principal. Un polímero rígido y frágil, se caracteriza por un bajo volumen libre, que se traduce en dificultad para que las cadenas deslicen entre ellas. Esta teoría considera que la incorporación de un plastificante contribuye a aumentar el volumen libre en la estructura del polímero [79]. Este mayor volumen libre se traduce en un incremento de la movilidad de las cadenas. Esta teoría, más reciente que la de gel y de la lubricidad, explica con mayor precisión los fenómenos de plastificación, ya que tiene en cuenta las relaciones entre las propiedades (volumen específico, viscosidad), y las variables que intervienen en el proceso (peso molecular, presencia de grupos terminales, grupos laterales, simetría, etc.).

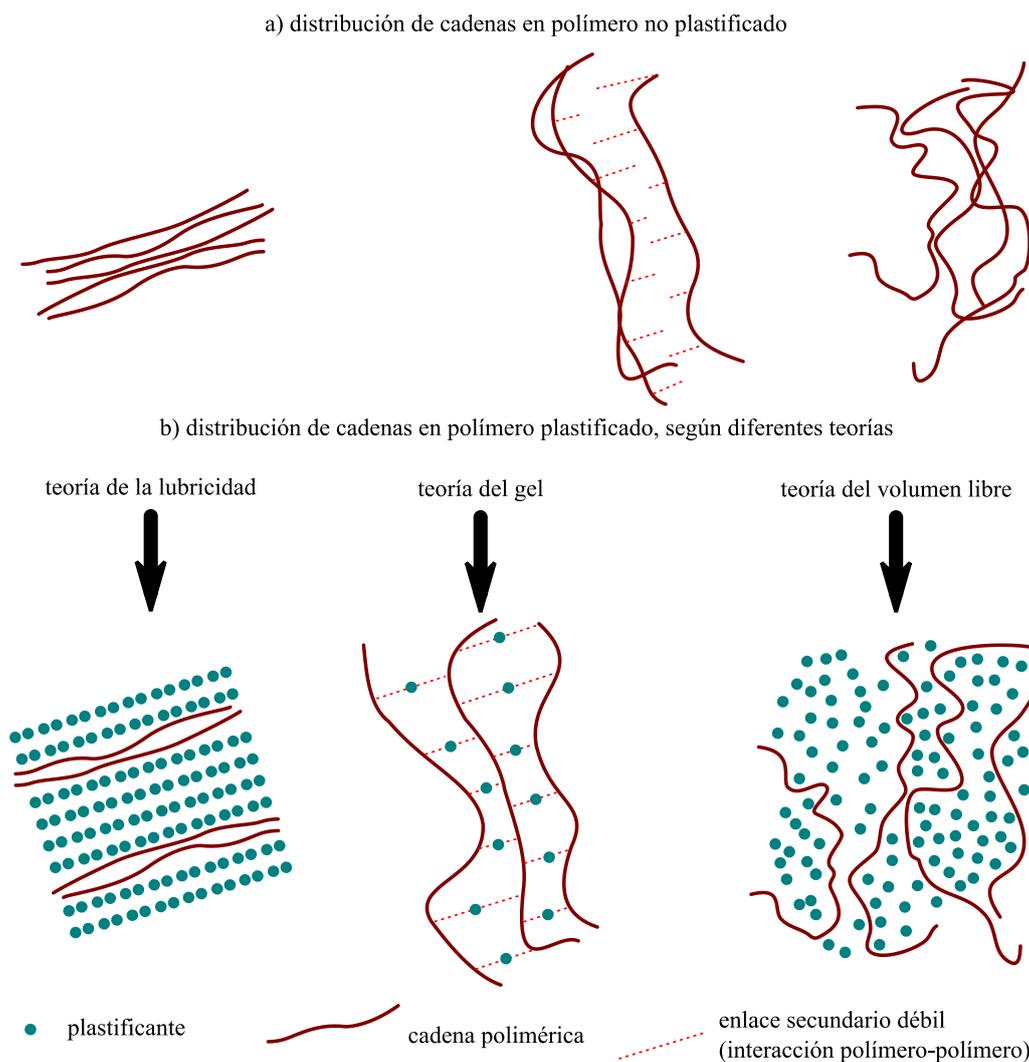


Figura I.3.3. Representación esquemática de los fenómenos de plastificación según diversas teorías.

d) Teoría mecanicista.

Se basa en la teoría del equilibrio solvatación-desolvatación [80]. Se trata de una teoría muy similar, en cuanto a concepto, a la teoría de gel. La diferencia es que mientras en la teoría de gel se considera que las moléculas de plastificante ocupan posiciones fijas entre los puntos de atracción, en la teoría mecanicista (también denominada teoría cinética) las moléculas de plastificante pueden moverse entre las cadenas poliméricas, ya que esta teoría considera que las asociaciones entre polímero y plastificante, así como las de plastificante con plastificante, son transitorias y están en continuo cambio. Estas asociaciones (interacciones), se forman, desaparecen y se vuelven a formar continuamente. Según esta teoría, las interacciones o asociaciones polímero-plastificante son predominantes para bajas concentraciones de plastificante, mientras que, para altas concentraciones de plastificante, las asociaciones/interacciones plastificante-plastificante, son las predominantes.

I.3.2. Clasificación de plastificantes.

Los plastificantes se pueden clasificar atendiendo a diversos criterios. Anteriormente ya se ha indicado la diferencia entre plastificantes internos y externos, siendo los externos los que ofrecen mayores posibilidades a escala industrial.

Atendiendo a la función del plastificante, se distinguen dos grandes grupos:

- Plastificantes primarios.
- Plastificantes secundarios.

Los plastificantes primarios son aquellos que presentan total (o muy elevada) compatibilidad/miscibilidad con el polímero que se desea plastificar. Son los responsables de aportar flexibilidad al polímero y facilitar su procesado. Por su parte, los plastificantes secundarios son aquellos que presentan una miscibilidad limitada con el polímero a plastificar y suelen emplearse en combinación con plastificantes primarios para modificar la viscosidad o, simplemente, para abaratar costes [74].

Otro criterio de clasificación está ligado al tipo de estructura química que ofrece el plastificante. Atendiendo a este criterio, algunas de las familias más importantes de plastificantes se muestran a continuación:

- Ésteres de ácidos carboxílicos (abietatos, adipatos, azelatos, benzoatos, citratos, tartratos, glutaratos, dicarboxilatos, isobutiratos, melatos, fumaratos, oleatos, sebacatos, piromellitados, etc.).
- Alkil sulfonatos.
- Aminas y amidas.
- Derivados de pentaeritritol.
- Fosfatos.
- Sulfonamidas.

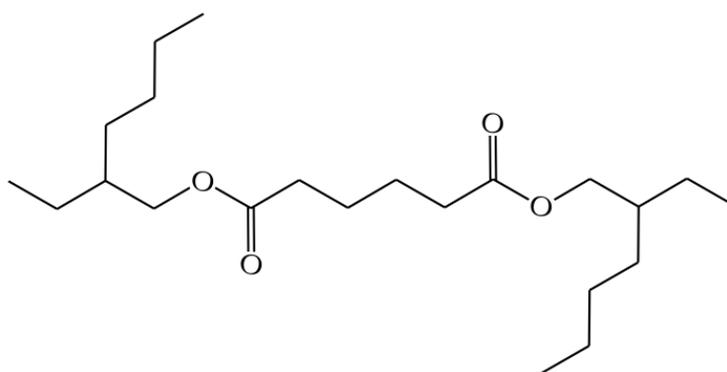
También se puede llevar a cabo una clasificación de los plastificantes en función de su peso molecular/grado de polimerización en:

- Plastificantes monoméricos.
- Plastificantes oligoméricos/poliméricos.

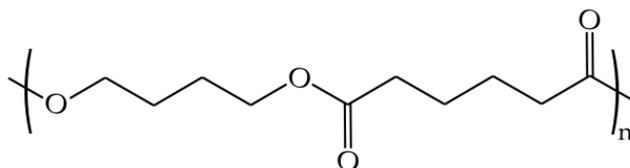
Los plastificantes monoméricos son, generalmente, líquidos con alto punto de ebullición que se corresponden con una única estructura química. Suelen ofrecer baja viscosidad, buena resistencia a la temperatura y a los agentes químicos, y su peso molecular es inferior a 600 g mol⁻¹.

¹ (habitualmente). Cuanto mayor es el peso molecular menor es la migración del plastificante y mayor es su punto de ebullición, factores críticos en el empleo de un compuesto químico como plastificante. En relación con los plastificantes oligoméricos/poliméricos, estos se caracterización una estructura química con una unidad monomérica que se repite hasta formar cadenas de entre 1000 y 10000 g mol⁻¹, siendo 3000 g mol⁻¹ el promedio del peso molecular de este tipo de plastificantes. Los plastificantes poliméricos ofrecen baja volatilidad y migración, pero son más complejos de procesar y suelen tener un coste más elevado [81].

La **Figura I.3.4** muestra la estructura química de un plastificante monomérico y polimérico, ambos derivados del ácido adípico.



adipato de bis(2-etilhexilo) - (DEHA)



polibutilén adipato (PBA)

Figura I.3.4. Representación esquemática de la estructura química de diversos plastificantes monoméricos y poliméricos.

I.3.3. Parámetro de solubilidad y plastificación de polímeros.

El fenómeno de plastificación está directamente ligado a la capacidad del polímero de producir mezclas homogéneas con el plastificante, permitiendo su entrada en la estructura (generalmente en las zonas amorfas). En cierta manera, se trata de que el plastificante sea soluble en la matriz polimérica. Para ello se requiere una buena compatibilidad, que está directamente ligada a la estructura química.

Así, por ejemplo, un líquido apolar no será un buen plastificante para un polímero polar. Si bien esta valoración es cualitativa, es posible realizar una cuantificación de la idoneidad de un plastificante para producir mezclas homogéneas, estables. Para ello, se emplea el parámetro de

solubilidad (δ). Este parámetro está íntimamente relacionado con las propiedades cohesivas de los componentes de un sistema plastificado. En particular, las propiedades cohesivas se expresan, cuantitativamente, a través de la energía de cohesión (E_{coh}), que está directamente relacionada con la presión interna. De hecho, se define como el incremento de energía interna (ΔU) por mol de sustancia si todas las fuerzas intermoleculares se eliminan, y se expresa en unidades de $J mol^{-1}$ (**Ecuación I.1**).

$$E_{coh} = \Delta U \quad \text{Ecuación I.1}$$

Relacionado con la energía de cohesión, se puede definir la densidad de energía cohesiva (e_{coh}), como el cociente entre la energía cohesiva (E_{coh}) y el volumen molar (V) (**Ecuación I.2**), que se expresa a temperatura ambiente en unidades de $J cm^{-3}$ o sus equivalentes en $MJ m^{-3}$ o MPa .

$$e_{coh} = \frac{E_{coh}}{V} \quad \text{Ecuación I.2}$$

Otro parámetro directamente relacionado con la energía cohesiva es el parámetro de solubilidad (δ), que se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva (**Ecuación I.3**) de la fase amorfa a temperatura ambiente y, en consecuencia, posee unidades de $(J cm^{-3})^{1/2}$, o sus equivalentes, en $(MJ m^{-3})^{1/2}$ o $MPa^{1/2}$.

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} = e_{coh}^{1/2} \quad \text{Ecuación I.3}$$

De forma general, la similitud en la estructura química de polímero y plastificante, favorece la formación de sistemas plastificados de gran rendimiento. Así pues, si los parámetros de solubilidad del polímero (δ_{pol}), y del plastificante (δ_{plast}), son similares, es esperable un buen efecto de plastificación. Por lo tanto, es posible predecir la idoneidad de un compuesto orgánico como posible plastificante para un determinado polímero llevando a cabo un análisis de sus parámetros de solubilidad. Si bien la energía cohesiva de compuestos de bajo peso molecular se puede estimar de una forma simple a través de la entalpía de evaporación (**Ecuación I.4**), como los polímeros no se evaporan, se han propuesto diferentes métodos para estimar su parámetro de solubilidad.

$$E_{coh} = \Delta U_{vap} = \Delta H_{vap} - p\Delta V \approx \Delta H_{vap} - RT \quad \text{Ecuación I.4}$$

Destacan los métodos que permiten la estimación de las energías cohesivas a través de una metodología aditiva de contribución de grupos funcionales. Tradicionalmente se ha empleado la constante de atracción molar (F), definida por Small [82] (**Ecuación I.5**), que permite estimar el parámetro de solubilidad según la **Ecuación I.6**.

$$F = \left(\frac{E_{coh}}{V(298 K)} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación I.5}$$

$$\delta = \frac{F}{V} \quad \text{Ecuación I.6}$$

Posteriormente, Hoftyzer y Van Krevelen, ampliaron el método de la contribución de grupos, que permitía obtener diversas componentes del parámetro de solubilidad:

- la componente dispersiva (δ_d), ligada a las fuerzas dispersivas en estructuras apolares.
- la componente polar (δ_p), ligada al momento dipolar neto (μ), debido a la polaridad de la estructura.
- la componente ligada a la formación de puentes de hidrógeno (δ_H).

Estas tres componentes, se relacionan con el parámetro de solubilidad (δ), a través de la **Ecuación I.7**:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad \text{Ecuación I.7}$$

Los valores experimentales correspondientes a estas componentes del parámetro de solubilidad, solamente están disponibles para un número limitado de compuestos orgánicos. Por ello, los métodos que se basan en la adición de las contribuciones de los grupos, aportan una base importante para el estudio de los fenómenos de solubilidad/compatibilidad polímero-plastificante. El método propuesto por Hoftyzer y Van Krevelen en 1976 [83], permite una estimación de las diferentes componentes del parámetro de solubilidad (δ), a partir de la estructura del polímero o plastificante. En las siguientes ecuaciones se muestran las expresiones que se emplean para el cálculo de las diferentes componentes del parámetro de solubilidad (δ).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \text{Ecuación I.8}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \text{Ecuación I.9}$$

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad \text{Ecuación I.10}$$

Estas expresiones sugieren que para el cálculo de la componente dispersiva del parámetro de solubilidad (δ_d) (**Ecuación I.8**), se puede emplear el método de Small, basado en la adición de las constantes de atracción molar. El mismo método se puede emplear para la estimación de la componente polar del parámetro de solubilidad (δ_p), en moléculas y estructuras orgánicas con un solo grupo polar. Para corregir la interacción de diversos grupos polares presentes en la misma estructura, la expresión más apropiada es la que se indica en la **Ecuación I.9**.

El método de constantes de atracción molar, o método-F, no es aplicable al cálculo de la contribución por puentes de hidrógeno (δ_h). Sin embargo, la energía cohesiva por puentes de hidrógeno (E_{hi}), es constante para los diferentes grupos estructurales, de ahí que se pueda emplear la energía cohesiva para estimar δ_h (**Ecuación I.10**). En la **Tabla I.3.1**, se muestran las contribuciones F_{di} , F_{pi} y E_{hi} para distintos grupos estructurales.

Tabla I.3.1. Componentes para el cálculo de los parámetros de solubilidad según el método de contribución de grupos de Hoftyzer-Van Krevelen. Adaptado de [83].

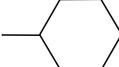
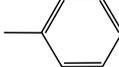
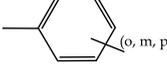
Grupo estructural	F_{di} (MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹	F_{pi} (MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹	E_{hi} (J mol ⁻¹)
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10000
-COO-	390	490	7000

Tabla I.3.1. Continuación.

HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8400
-NH-	160	210	3100
>N-	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO ₄	740	1890	13000
Anillo	190	-	-
Un plano de simetría	-	0.50×	-
Dos planos de simetría	-	0.25×	-
Más planos de simetría	-	0×	0×

I.4. Tecnología de ácido poliláctico.

El ácido poliláctico, o más correctamente, la polilactida (PLA) es un polímero de alto rendimiento medioambiental. A nivel químico, su estructura corresponde a un poliéster alifático [84] y, desde un punto de vista medioambiental, es un polímero que puede obtenerse a partir de recursos renovables como el almidón [85], y hasta incluso de residuos agroalimentarios [43], ofreciendo altas capacidades de circularidad en diversos sectores industriales. Además, los grupos éster de su cadena alifática son muy lábiles y, en consecuencia, son susceptibles de hidrólisis [82,86], lo que facilita su biodegradación, o más correctamente, su desintegración en condiciones de compost con composición controlada. Por ello, se ha situado como una de las alternativas más viables, tanto a nivel técnico, como económico y medioambiental, al uso de polímeros petroquímicos, fundamentalmente, sustituyendo a plásticos de uso común.

I.4.1. Síntesis de ácido poliláctico.

Aunque el término más empleado para referirse al poliéster alifático derivado del ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico) es, precisamente, ácido poliláctico, lo cierto es que el término es correcto cuando este se obtiene mediante condensación directa de ácido láctico. No obstante, la mayor parte del PLA disponible a nivel comercial, se obtienen mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida, de ahí, que el término más apropiado para este polímero sea polilactida.

Actualmente, más del 90 % del PLA disponible comercialmente procede de procesos de fermentación bacteriana de azúcares [87]. Así pues, compuestos ricos en polisacáridos como el

almidón (maíz, patata, arroz, mandioca, etc.), representan una fuente importante para la síntesis de PLA. Debido a la presencia de un carbono quiral, el ácido láctico presenta dos enantiómeros, el ácido L-láctico, y el ácido D-láctico (**Figura I.4.1**). A partir de estos enantiómeros, se puede obtener la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) a través de un proceso de oligomerización del ácido láctico seguida por un proceso de dimerización o ciclación, dando lugar a las estructuras cicladas respectivas [88]. La L-lactida y la D-lactida, presentan temperatura de fusión en torno a 97°C; por su parte, la forma meso, presenta un punto de fusión de 53°C. La mayor parte del PLA que se emplea a nivel comercial deriva de la L-lactida, ya que esta presenta unas propiedades de biocompatibilidad, bioabsorción y desintegración, superiores a la D-lactida.

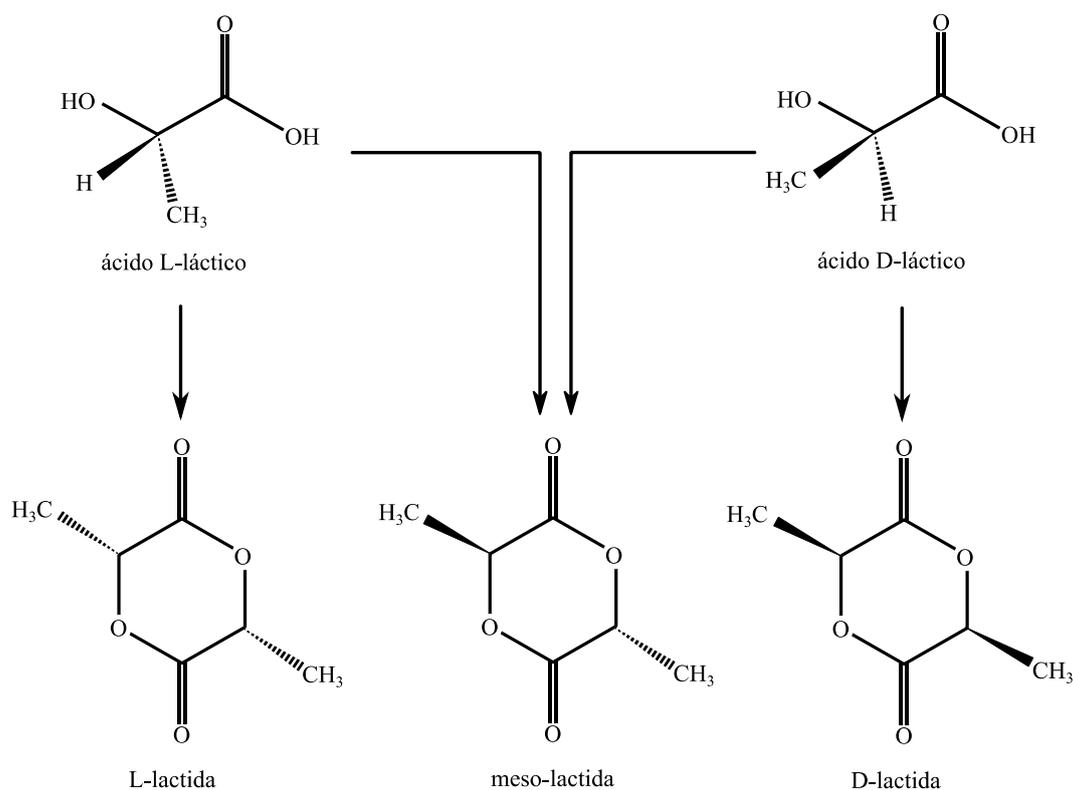


Figura I.4.1. Representación esquemática de las estructuras de los enantiómeros del ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico).

El proceso de síntesis de PLA se inicia con la extracción de almidón para disponer de un material de alta pureza. El almidón se somete a la acción de temperatura, enzimas o ambos para llevar a cabo la conversión total del almidón en D-glucosa (dextrosa). En un paso posterior, la dextrosa se convierte en ácido L-láctico a través de un proceso de glicólisis que puede llevarse a cabo con el empleo de diversos microorganismos. El proceso de fermentación del almidón a ácido L-láctico, también puede llevarse a cabo en un único proceso, de forma directa [89]. Durante la glicólisis de la dextrosa, se forman dos moléculas de piruvato, dos moléculas de adenosín trifosfato (ATP), y dos moléculas de nicotinamida adenina nucleótido, en su forma reducida (NADH). En condiciones anaeróbicas, el piruvato se puede reducir a lactato (la base conjugada

del ácido láctico) con el hidrógeno que proporciona la oxidación del NADH a NAD⁺, que se regenera y vuelve de nuevo al proceso de glicólisis [90,91]. De hecho, este mecanismo es el que se produce en los músculos de los animales cuando se someten a un ejercicio de gran intensidad, ya que el aporte de oxígeno no puede satisfacer la demanda de oxígeno en el músculo, dándose las condiciones para que el piruvato se convierta en lactato [92]. El ATP generado en la glicólisis actúa como fuente de energía para diversos procesos metabólicos que transcurren durante la fermentación.

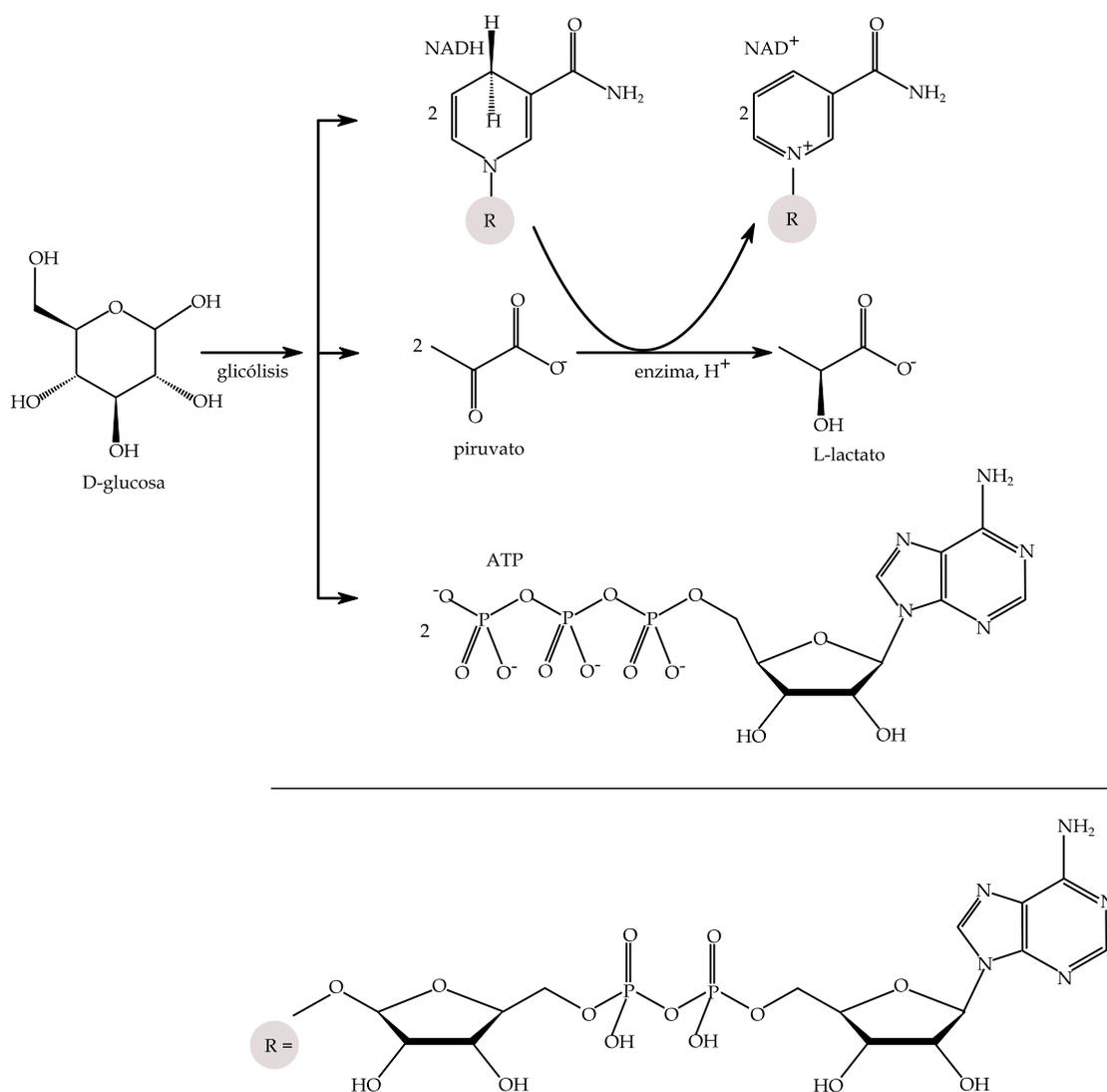


Figura I.4.2. Representación esquemática de la síntesis enzimática de L-lactato por glicólisis enzimática de D-glucosa.

En función del tipo de enantiómero empleado para llevar a cabo la polimerización, es posible obtener poli(L-lactida) (PLLA), poli(D-lactida) (PDLA), o poli(meso-lactida) (PDLLA). Los grados comerciales tienen elevado contenido en L-lactida. Natureworks (Minnetonka, USA) distribuye diversos grados comerciales de PLA para extrusión con diferentes contenidos en D-lactida que oscilan entre un 1.4 % (Ingeo 4032D), un 4.3 % (Ingeo 2003D), y un 12.0 % (Ingeo

4060D). El contenido en D-lactida se emplea, junto con diversos plastificantes para mejorar el comportamiento del PLA [93]. En relación con el proceso de síntesis de polímeros de PLA de alto peso molecular, es importante destacar que la policondensación directa de ácido láctico conduce a polímeros de medio-bajo peso molecular, con grados de polimerización que no suelen superar valores de $n = 700$. Ello se debe a la dificultad de eliminar los subproductos en la mezcla altamente viscosa formada durante la polimerización [94]. No obstante, se han desarrollado modificaciones de los procesos de policondensación directa que permiten alcanzar altos pesos moleculares en condiciones de vacío [95].

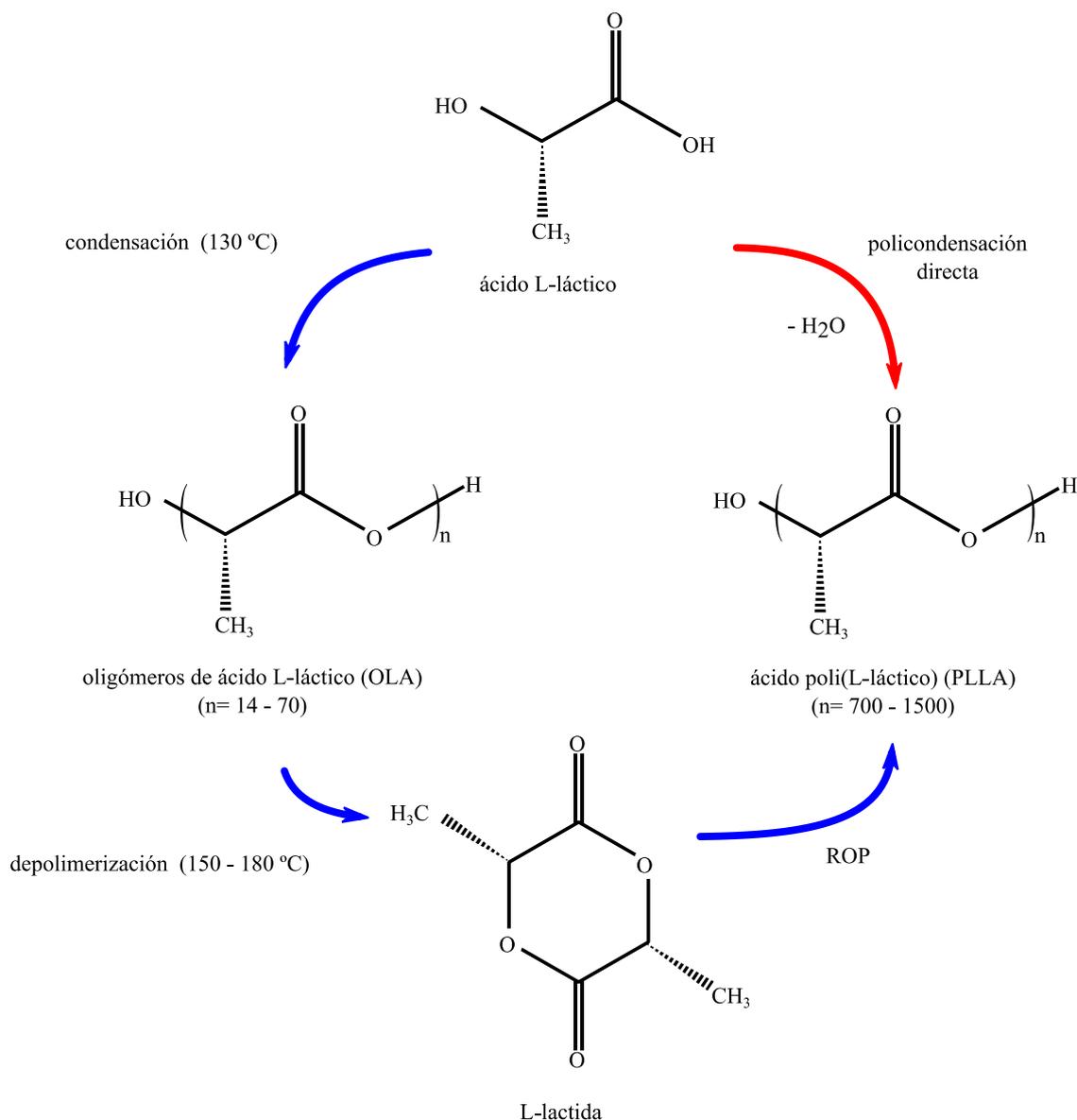


Figura I.4.3. Representación esquemática de la síntesis de ácido poli(L-láctico) mediante policondensación directa de L-lactida, o por polimerización por apertura de anillo (ROP) de L-lactida.

A nivel industrial, la polimerización por apertura de anillo (ROP) es el proceso más utilizado ya que permite obtener polímeros de mayor peso molecular [94,96,97]. Este proceso se

lleva a cabo en dos etapas: en la primera se produce la policondensación de ácido láctico a temperaturas del orden 130°C, dando lugar a la formación de un prepolímero u oligómero de bajo peso molecular. Posteriormente, este prepolímero se somete a calentamiento en el rango de temperaturas de 150 - 180°C en condiciones de baja presión para dar lugar a la formación de la correspondiente lactida, o dímero de ácido láctico, con el empleo de catalizadores de estaño como el octanoato de estaño [96,98]. En una etapa posterior, se produce la polimerización por apertura de anillo (ROP), que es un proceso de propagación de monómeros cíclicos que puede iniciarse con el empleo de iones, dando lugar a mecanismos ROP aniónicos y catiónicos [99]. La **Figura I.4.3**, muestra un esquema del proceso de obtención de polilactida y/o ácido poliláctico (PLA) a través de los procesos descritos.

I.4.2. Propiedades y aplicaciones de ácido poliláctico.

El PLA es un polímero con una densidad en torno a 1,24 g cm⁻³, y unas propiedades mecánicas resistentes interesantes. Destaca su rigidez, con un módulo en torno a 3,0 - 3,5 GPa y una tensión de rotura comprendida entre 45 - 70 MPa. No obstante, es un material que ofrece muy baja tenacidad ya que el alargamiento a la rotura suele ser inferior a 7 - 8 %. Presenta una temperatura de fusión (T_m) en el rango de 145 - 177°C, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 52 - 60°C [100]. En cualquier caso, las propiedades finales del PLA dependen de varios factores, entre los que destacan el contenido de enantiómeros, la temperatura de procesado, el peso molecular (M_w) y el empleo de tratamientos de revenido o “*annealing*”.

El contenido de enantiómeros tiene un efecto sobre la cristalinidad, que es un parámetro que influye, a su vez, en propiedades como la dureza, el módulo, la tensión de rotura, la cristalización en frío (“*cold crystallization*”), la temperatura de fusión, entre otras. El PLA puede formar dos tipos de cristales α , β fundamentalmente. Los cristales de tipo α (con estructura pseudo ortorrómbica) se forman en el proceso de cristalización, tanto en el punto de fusión como en la cristalización fría, mientras que los cristales de tipo β , se forman como consecuencia del alineamiento preferente cuando se somete el PLA a estiramiento [101,102].

a) Propiedades reológicas y procesado.

El PLA, en estado fundido, presenta un comportamiento viscoelástico, no-Newtoniano. La estabilidad o resistencia del polímero fundido no es muy alta. De forma general, el PLA semicristalino presenta mayor viscosidad de cizalla que el PLA amorfo. Es un material muy sensible a la velocidad de cizalla ya que elevadas velocidades, conducen a la rotura de las cadenas poliméricas de PLA, que resulta en una reducción del peso molecular [103,104]. De hecho, esta situación se aprecia en procesos convencionales de fabricación como inyección o extrusión. Estos procesos se producen en el rango de temperaturas de procesado, entre 180 - 220°C. Para paliar esta desventaja, suelen emplearse extensores de cadena que incrementan el peso molecular y, en

consecuencia, mejoran la resistencia del fundido y las propiedades finales no se ven deterioradas [105]. Entre los extensores de cadena más empleados destacan los de tipo epóxidos multifuncionales de estireno-acrílico [106].

El procesado de PLA no es complejo; de hecho, es posible encontrar grados comerciales para extrusión [107], inyección [108], fibras [109], etc. y hasta puede ser espumado como la mayoría de los plásticos industriales [110,111]. El secado previo es crítico para un correcto procesado, ya que los grupos éster de las cadenas alifáticas de PLA son muy sensibles a la humedad, y experimentan hidrólisis. El secado a temperaturas inferiores a la T_g evita la hidrólisis, que también repercute negativamente en la disminución del peso molecular [112].

b) Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del PLA abarcan un amplio abanico que permite su empleo en muchas aplicaciones. En la **Tabla I.4.1** se muestran algunas propiedades del PLA y la fuerte influencia que tiene el tratamiento térmico. En general, el recocido permite que el PLA alcance el máximo grado de cristalinidad y, en consecuencia, las propiedades resistentes mejoran. No obstante, su ya escaso alargamiento a la rotura, se ve notablemente reducido.

Tabla I.4.1. Propiedades mecánicas de la polilactida (PLA) en función del contenido de enantiómeros, peso molecular y tratamiento de recocido. Adaptada de [113].

Propiedad	PLLA	PLLA	PDLLA
	($M_w = 66000 \text{ g mol}^{-1}$)	($M_w = 66000 \text{ g mol}^{-1}$) recocido	($M_w = 114000 \text{ g mol}^{-1}$)
Tensión de rotura a tracción (MPa)	59	66	44
Alargamiento a la rotura (%)	7.0	4.0	5.4
Módulo elástico (MPa)	3750	4150	3900
Límite de fluencia (MPa)	70	70	53
Tensión de rotura a flexión (MPa)	106	119	88
Impacto Izod sin entalla (J m^{-1})	195	350	150
Impacto Izod con entalla (J m^{-1})	26	66	18
Dureza Rockwell	88	88	76
HDT	55	61	50
VST	59	165	52

El PLA posee unas propiedades superiores a muchos plásticos de uso común (**Tabla I.4.2**). No obstante, su ductilidad es muy baja, lo que se traduce en baja capacidad de absorción de impactos y baja tenacidad. Este es el principal inconveniente del PLA y gran parte de las investigaciones van dirigidas a la mejora de la tenacidad mediante diferentes soluciones tecnológicas: mezclado, copolimerización, plastificación [114-116].

Tabla I.4.2. Comparativa de propiedades mecánicas del PLA con varios plásticos de uso común.

Polímero	Tensión de rotura a tracción (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Tensión de rotura a flexión (MPa)	Módulo de flexión (MPa)
PLA	53	2400	5	92	3400
PET	47	3500	2 - 83	118	4000
LDPE	15	200	800	16	600
HDPE	27	800	650	26	1070
PP	31	1500 - 2000	80-350	40	1500
PS	45	3000 - 3500	4	70	2500

c) Propiedades barrera.

Las propiedades de difusión de gases a través de polímeros semicristalinos como el PLA dependen, en gran medida de la historia térmica, del volumen libre en las regiones amorfas, y, evidentemente del grado de cristalinidad. Se considera que la fase cristalina de un polímero es impermeable a gases. En general, el PLA presenta unas propiedades barrera moderadas-bajas frente a gases, vapores y compuestos orgánicos lo cual puede representar una desventaja para su empleo en el sector del envase/embalaje. En la **Tabla I.4.3** se resumen, de forma comparativa, algunas de las propiedades barrera del PLA y otros materiales empleados en el sector envase/embalaje.

En relación con las aplicaciones, al tratarse de un polímero biodegradable, el PLA ha ido ganando versatilidad y actualmente, se emplea en sectores como el envase/embalaje [117], industria biomédica [118], liberación controlada de fármacos [119], ingeniería de tejidos [120], fabricación aditiva [121], sector automoción [122], fibras textiles [123], productos desechables [124], materiales compuestos de alto rendimiento medioambiental [125], entre otras. A continuación, se describen algunos de los avances más relevantes en el empleo de PLA en diversos sectores.

Tabla I.4.3. Comparación de las propiedades barrera de PLA y otros plásticos empleados en el sector envase/embalaje. Adaptado de [126].

Polímero	Grado de cristalinidad (%)	P _{O₂} ^a	P _{agua} ^b	P _{CO₂} ^c
PLA	0 - 40	310 ± 150	161 ± 41	2811 ± 842
PP	30-60	1790	312	10500
PET	17 - 40	35.9	7.8	35.9
PVC	10	449	16,5	247
PVDC	40 - 50	0.1 – 0.3	1.2 – 7.3	2.3 - 12
PVOH	15	0.7 – 9.5	430 - 840	18.2
EVOH	58 - 70	0.5 – 7.1	320-560	5.1 – 14.3
LDPE	47	3100	5.5	18600
HDPE	74	424	2.1	538

Coeficiente de permeabilidad al O₂ (P): $P \times 10^{-20}$ kg m/m²s Pa

Coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (P): $P \times 10^{-16}$ kg m/m²s Pa

Coeficiente de permeabilidad al CO₂ (P): $P \times 10^{-20}$ kg m/m²s Pa

d) Aplicaciones en sector médico/biomédico.

El PLA es un polímero biocompatible y bioabsorbible. El proceso de bioabsorción se produce en las células, a través de la hidrólisis de los grupos éster, dando lugar a oligómeros que presentan baja inmunogenicidad [127]. Además, el PLA es un polímero aprobado por la FDA (“*Food and Drug Administration*”) para el uso en humanos en suturas, implantes para regeneración ósea [128], tornillos de interferencia, pins y placas de fijación [129], encapsulación de medicamentos para liberación controlada en humanos [118], jaulas espinales [130]. Al poseer una T_g del orden de 60 - 65°C, una elevada cristalinidad y buenas propiedades mecánicas, es un buen candidato para aplicaciones que están sometidas a esfuerzos mecánicos como las suturas, placas de fijación, etc., con excepcionales resultados [131], ya que mantiene su rendimiento mecánico y químico a la temperatura corporal.

Destacan sus aplicaciones como portador de ingredientes farmacéuticos activos como anticonceptivos, narcóticos, anestésicos locales, vacunas, péptidos, proteínas, entre otros [132,133]. Las propiedades mecánicas y el grado de cristalinidad del PLA desempeñan un papel relevante en la cinética de liberación del fármaco. También se emplean para estas aplicaciones copolímeros de lactida y glicólida (PLGA), o lactida con etilén glicol (PLA-*b*-PEG) en forma de micro-, nanopartículas, hidrogeles, micelas poliméricas [134].

Otro ámbito biomédico en el que el PLA y sus copolímeros ofrecen excepcionales posibilidades es en la ingeniería de tejidos. Al tratarse de un material bioabsorbible, no se requiere una segunda cirugía. En función del tipo de tejido, es necesario adaptar la cinética de bioabsorción ya que la velocidad de degradación del polímero, debe estar en consonancia con la velocidad de regeneración tisular. Además, los productos de la degradación no deben ser citotóxicos ni provocar reacciones inflamatorias [120,135].

Con el desarrollo de las tecnologías de fabricación aditiva, se han abierto una infinidad de posibilidades para el uso de PLA y sus *blends* y/o copolímeros en el sector biomédico, incluso aprovechando sus propiedades de memoria de forma. Las tecnologías de fabricación por impresión 3D permiten obtener geometrías adaptadas a la necesidad. Mediante bioimpresión 3D, se han desarrollado con éxito diversos tejidos y órganos, como orejas, válvulas aórticas, construcciones de cartílago, tejido hepático [136].

e) Sector envase/embalaje.

El sector envase/embalaje incluye muchas industrias, como la alimentación, dispositivos electrónicos, sector médico y farmacéutico [117]. En el sector de la alimentación, adquiere especial relevancia el envasado, ya que los materiales empleados deben asegurar la calidad del alimento, sin afectar al olor, sabor o contenido nutricional. Tradicionalmente, los materiales empleados en este sector son plásticos de uso común como el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE, respectivamente), el polipropileno (PP) y el polietilén tereftalato (PET) [137,138].

Como se ha indicado previamente, el PLA es un polímero que está aprobado por la FDA para estar en contacto con alimentos, y está aprobado como GRAS (“*Generally Recognized As Safe*”), ofreciendo una absoluta seguridad en su uso en el sector del envasado de alimentos [139]. De hecho, la cantidad de ácido láctico que migra del polímero es inferior a la cantidad de ácido láctico que se emplea, habitualmente, en la formulación de los alimentos [140]. Además, el ácido láctico ha sido reconocido por la FDA como conservante alimenticio seguro. Con un consumo de aproximadamente 140 kt, el PLA es el biopolímero con mayor consumo en el sector del envase/embalaje. De hecho, se espera un crecimiento de un 30 % en el uso de PLA en este sector industrial en los próximos años. Aun así, el empleo de biopolímeros representa tan solo un 1 % del total de polímeros empleados en el sector envase/embalaje [117].

Suele emplearse en el envasado de productos de tiempo corto de almacenamiento, como frutas y vegetales. Entre las aplicaciones del PLA, destaca su uso en botellas, vasos desechables, copas para helados, películas o films biodegradables, envases rígidos y hasta bandejas espumadas. También está muy extendido el uso de PLA en la fabricación de bolsas y material espumado de relleno para asegurar la estabilidad del producto transportado (“*loose fill*”) [141,142].

Entre las propiedades más relevantes que aporta el PLA en el sector de envasado de alimentos, destacan las que se muestran en la **Tabla I.4.5**.

Tabla I.4.5. Requerimientos del sector envase/embalaje y propiedades del PLA. Adaptado de [117].

Propiedad requerida para sector envase/embalaje	Propiedades que aporta el PLA
Transparencia	Los films de PLA presentan alta transparencia.
Permeabilidad	La permeabilidad de CO ₂ frente al O ₂ es superior a los polímeros de uso común de origen petroquímico, que es un factor crítico para aplicaciones en envasado de alimentos, donde se requiere buena barrera frente al oxígeno.
Buena barrera frente al oxígeno	Si se compara con el poliestireno, el PLA ofrece mayor barrera al O ₂ .
Capacidad de resistencia al agua	El PLA ofrece buena resistencia al agua y buenas propiedades mecánicas, aunque el agua puede provocar hidrólisis de los grupos éster.
Resistencia a aceites y grasas	En general, el PLA presenta buena resistencia al contacto con aceites y grasas.
Procesabilidad	Comparado con otros biopolímeros, el PLA ofrece importantes ventajas, ya que presenta un punto de fusión similar a muchos “ <i>commodities</i> ”.
Resistencia a radiación UV	El PLA presenta buena resistencia a la radiación UV-C, pero es sensible a la radiación UV-B y UV-A, por lo que requiere aditivos [143].
Biodegradabilidad	El PLA es biodegradable y puede ser incinerado o reciclado. La degradación del PLA se produce por hidrólisis (agua hirviendo o vapor de agua) y el producto resultado de la degradación es ácido láctico.

f) Aplicaciones en sector del automóvil.

Los plásticos y sus compuestos, cada vez van ganando mayor relevancia en el sector del automóvil ya que, debido a su ligereza, pueden contribuir a reducir el consumo de combustible, sin comprometer la seguridad. Cada vez son más las piezas componentes de metal, que se rediseñan para poder ser fabricadas con plásticos o compuestos, con prestaciones idénticas (“*metal-to-plastic design*”). Actualmente, los plásticos representan, aproximadamente, un 20 % del peso de un vehículo (equivalente a más de un 50 % del volumen) [122] (**Figura I.4.4**).

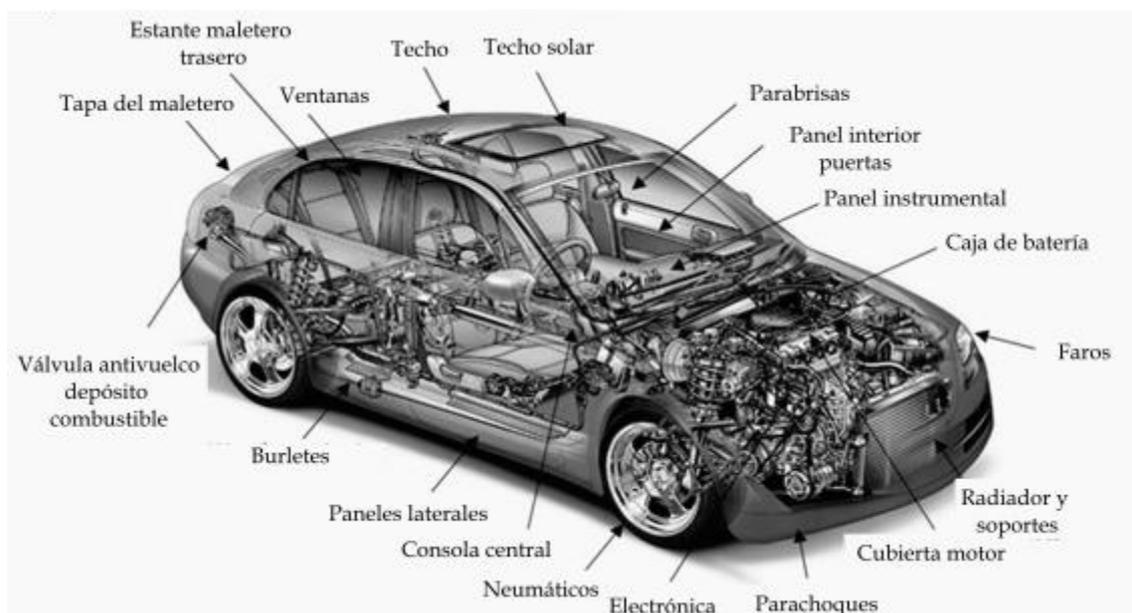


Figura I.4.4. Partes del automóvil que se fabrican con materiales plásticos, compuestos o elastómeros. Adaptado de [122].

El empleo de plásticos en automoción, no solo contempla piezas y componentes de interior, sino que cada vez más, se emplean plásticos en piezas y componentes externos, como parachoques, lunas de vidrio laminado, etc. La principal ventaja que ofrecen los plásticos en piezas para exterior es la libertad de formas para desarrollar ideas innovadoras, difícilmente alcanzables con materiales tradicionales.

Tabla I.4.6. Comparación de propiedades del PLA con respecto a los plásticos habitualmente utilizados en el sector automoción.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Tensión de rotura (MPa)	Resistencia a impacto (J m ⁻¹) a 24°C	HDT (°C) 1.8 MPa	Densidad (g cm ⁻³)	Huella de CO ₂ (kg/kg)	Coste (€/kg)
PP	0.90-1.55	27.6-41.4	26.7-106.8	67	0.89-0.91	2.6-2.8	1.1-1.2
PA	2.62-3.20	90-165	53.4-160.2	75	1.12-1.14	5.5-5.6	3.1-3.4
PMMA	2.24-2.80	48.3-79.6	21.4-26.7	97	1.16-1.22	3.4-3.8	2.4-2.6
ABS	1.10-2.90	28-55	53.4-534	100	1.10-1.20	3.3-3.6	2.0-2.3
PC	2.00-2.44	60-72.4	640.8-961.2	143	1.14-1.21	5.4-5.9	3.5-3.7
PU	1.31-2.07	31-62	800	46-96	1.12-1.24	4.6-5.3	3.8-5.2
PVC	2.14-4.14	40.7-65.1	21.4-160.2	64	1.30-1.58	2.2-2.6	0.9
PLLA	3.55-3.75	65-70	19-26	50-57	1.25	< 1	~1.9

Los plásticos contribuyen al confort y a acabados internos altamente estéticos, mejorando la seguridad de los ocupantes, así como el nivel de ruido y vibraciones. La **Tabla I.4.6** muestra, de forma comparativa, las propiedades del PLA con relación a los plásticos que se emplean, habitualmente, en el sector del automóvil.

El PLA ofrece una serie de prestaciones y procesabilidad que abren muchas posibilidades en el sector automoción. Actualmente, las principales aplicaciones del PLA en este sector se describen a continuación.

Empresas como Mazda, Toyota y Ford, utilizan PLA en diversas piezas que incluyen: embellecedores de puertas y cubierta de la rueda de repuesto (compuesto de PLLA con fibra de kenaf), placas protectoras, embellecedor lateral capó, caja de herramientas (blend de PLLA-PP), componentes eléctricos y electrónicos, chasis con resistencia al calor, molduras, salpicaderos, revestimientos de puertas (PLA estereocomplejado: BiofrontTM), fieltro del suelo del vehículo (fibra de PLLA/Nylon), pieza del filtro de aire y piezas de tapicería interior (PLA con 30 % de carga de fibra de madera - PlanturaTM), revestimiento del maletero, embellecedores laterales del maletero (no-tejidos de PLLA/PET), techos de lona y alfombrillas (fibras de PLLA Ingeo-Natureworks), entre otras aplicaciones [122].

I.4.3. Mejora de la tenacidad en PLA.

Una de las limitaciones más importantes del PLA es su baja tenacidad o capacidad de absorción de energía en golpes o impactos, que se traduce en elevada fragilidad. Con este objetivo se han propuesto diversas soluciones técnicas para mejorar la resistencia al impacto y mejorar la ductilidad de los polímeros de PLA, que incluyen la copolimerización con monómeros que aporten flexibilidad y dificulten la cristalización, mezclado físico con polímeros capaces de absorber impactos, y empleo de plastificantes para reducir la T_g de los polímeros derivados de PLA [144].

a) Copolimerización.

La copolimerización se ha utilizado como una herramienta de gran utilidad para poder modular las propiedades finales de los polímeros, en muchas ocasiones inalcanzables con los homopolímeros. La copolimerización de PLA se puede llevar a cabo mediante policondensación de ácido láctico con otros monómeros como oxipropileno-oxietileno, etilén-glicidil metacrilato [145,146], o mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) con otros monómeros cíclicos como la glicólida, ϵ -caprolactona, el trimetilén carbonato, la β -metil- δ -valerolactona, la δ -valerolactona, mevalonolactona [144,147] (**Figura I.4.5**).

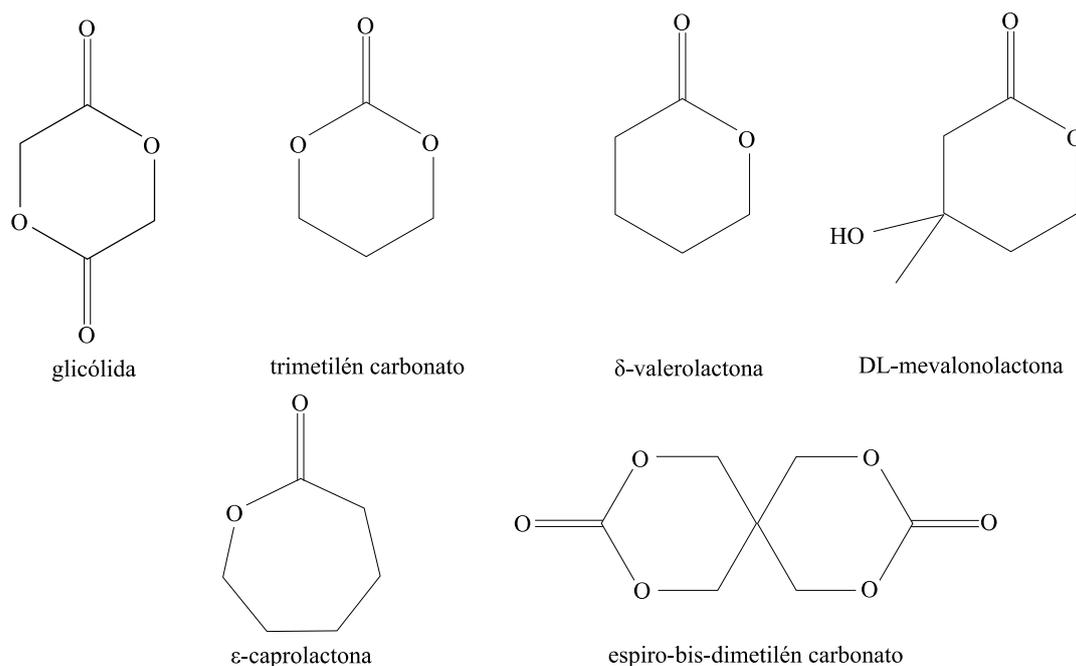


Figura I.4.5. Representación de la estructura química de diversos monómeros empleados en la obtención de copolímeros de PLA con tenacidad mejorada.

En general, se seleccionan monómeros que conducen a homopolímeros de T_g muy baja que, al copolimerizarse con la lactida o el ácido láctico, dan lugar a la formación de un copolímero con una T_g inferior al PLA homopolímero [148,149]. Así pues, el politrimetilén carbonato (PTMC) y la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), presentan valores de T_g del orden de -20°C y -60°C respectivamente. En consecuencia, los copolímeros de PLA-*co*-PCL, y PLA-*co*-PTMC, permiten una reducción de la T_g del PLA, proporcional a la cantidad de comonómero empleada. En el caso de los copolímeros de lactida con β -metil- δ -valerolactona (MV), con un 8 % molar de MV, el alargamiento a la rotura pasa de valores del orden del 5 % para el PLA hasta valores de 680 %, manteniendo una buena tensión de rotura en 37.8 MPa. Si se incrementa la cantidad de MV, el alargamiento a la rotura alcanza valores típicos de un polietileno de baja densidad, el cual está en torno a 900 % [150].

b) Mezclas físicas o “*blending*”.

El empleo de copolímeros representa una opción interesante, pero a nivel industrial, implica costes elevados, así como inversión en equipamiento y procesos de polimerización. Por ello, las mezclas físicas o “*blends*”, representan una alternativa interesante para mejorar la ductilidad del PLA. Las mezclas físicas se producen durante el proceso de fabricación e implican el mezclado en estado fundido de dos o más polímeros. Con el fin de mejorar la ductilidad y las propiedades a impacto del PLA, este se mezcla con polímeros altamente flexibles como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) [151], polibutilén succinato (PBS) [152], poli(butilén succinato-*co*-adipato) (PBSA) [153], poli(butilén adipato-*co*-tereftalato) (PBAT) [154], almidón termoplástico (TPS)

[155], caucho natural (NR) [156], polihidroxicanoatos (PHA) [157], entre otros (**Figura I.4.6**). El principal problema que presentan las mezclas físicas es la falta de miscibilidad entre los componentes. Para paliar los efectos negativos de la falta de miscibilidad/compatibilidad, suelen emplearse copolímeros con funcionalidad dual que permiten establecer interacciones con ambas fases, mejorando la dispersión de la fase flexible en la matriz de PLA. El empleo de copolímeros aleatorios de poli(butilén succinato-*co*-ácido láctico) (PBS-*co*-PLA), permiten mejorar la interacción entre las fases presentes en las mezclas PLA/PBS y, en consecuencia, mejora el alargamiento a la rotura y la tenacidad de las mezclas [158].

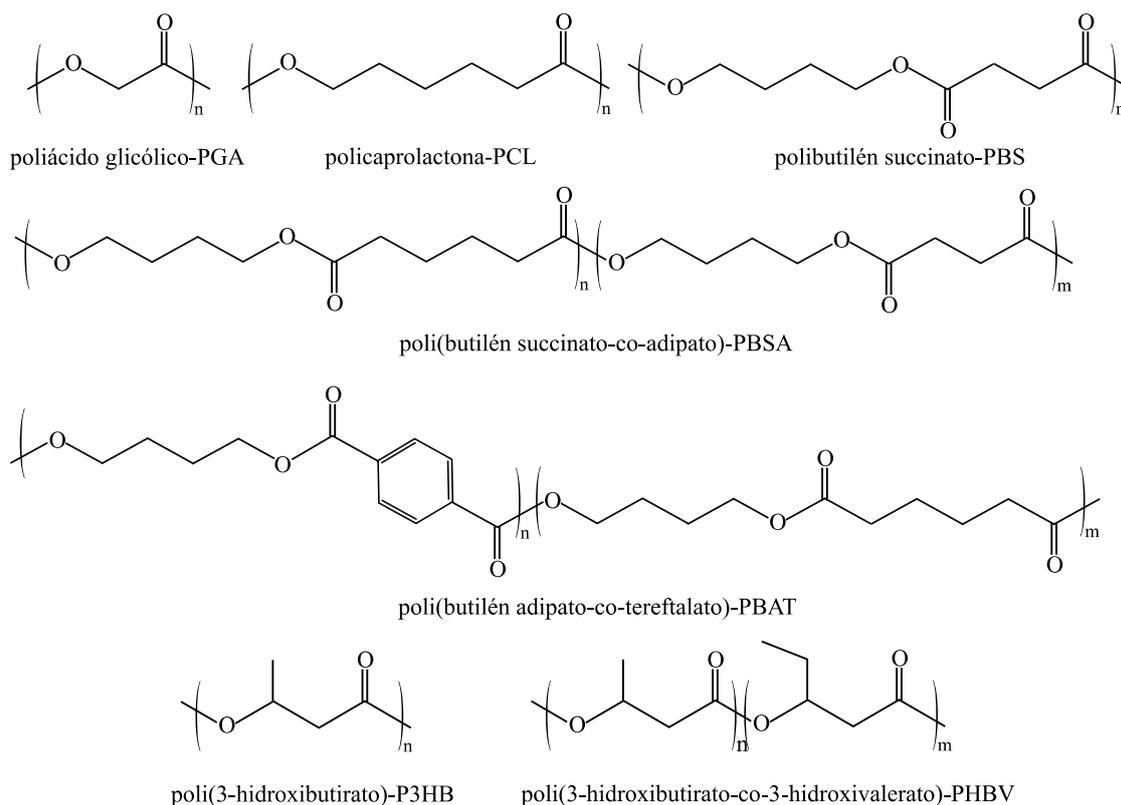


Figura I.4.6. Representación de la estructura de diversos poliésteres empleados para el desarrollo de mezclas físicas con PLA para mejorar la ductilidad.

c) Plastificación.

La plastificación ofrece otra solución técnica a la elevada fragilidad del PLA. Los plastificantes no solo se emplean para mejorar la procesabilidad de polímeros. También permiten mejorar la ductilidad de polímeros frágiles. En este caso, la incorporación de plastificantes en la estructura reduce la T_g , así como las propiedades resistentes. Sin embargo, las propiedades dúctiles se ven notablemente mejoradas ya que los plastificantes facilitan la movilidad de las cadenas [159,160]. La eficacia de los plastificantes se determina por la disminución en la T_g y en la mejora de las propiedades dúctiles. Esta eficacia está directamente ligada con la similitud de la estructura química del PLA y los plastificantes empleados. De hecho, cuanto más cercanos estén los parámetros de solubilidad, mayor será la eficacia del plastificante [161,162]. En general, cuanto

menor es el tamaño de la molécula, más intenso es el fenómeno de plastificación, de ahí que los plastificantes monoméricos ofrezcan mayor rendimiento frente a los plastificantes poliméricos. Por el contrario, las moléculas de bajo peso molecular presentan mayor tendencia a la migración y, en este sentido, los plastificantes poliméricos ofrecen menor migración [163,164].

Entre los plastificantes monoméricos ampliamente utilizados en la mejora de la ductilidad de PLA destacan los citratos como el citrato de trietilo (TEC), el citrato de tributilo (TBC), citrato de trietilo acetilado (ATEC) y citrato de tributilo acetilado (ATBC) (**Figura I.4.7**). La incorporación de estos plastificantes al PLA en contenidos de hasta el 30 % produce una reducción significativa de la T_g . A nivel de propiedades mecánicas, el ATBC ofrece mayor rendimiento en términos de mejora del alargamiento a la rotura. En todos los citratos se requiere un contenido superior al 10 % para apreciar los efectos de plastificación [165,166]. También se han empleado con excelente efecto plastificante ésteres del ácido adípico (adipatos) o del ácido sebácico (sebacatos) en la plastificación de PLA, así como ésteres de la glicerina como la triacetina, tributirina, entre otros (**Figura I.4.7**). En general, las estructuras con funcionalidad de tipo éster ofrecen parámetros de solubilidad cercanos al de PLA; con ello, la compatibilidad es elevada [161,167].

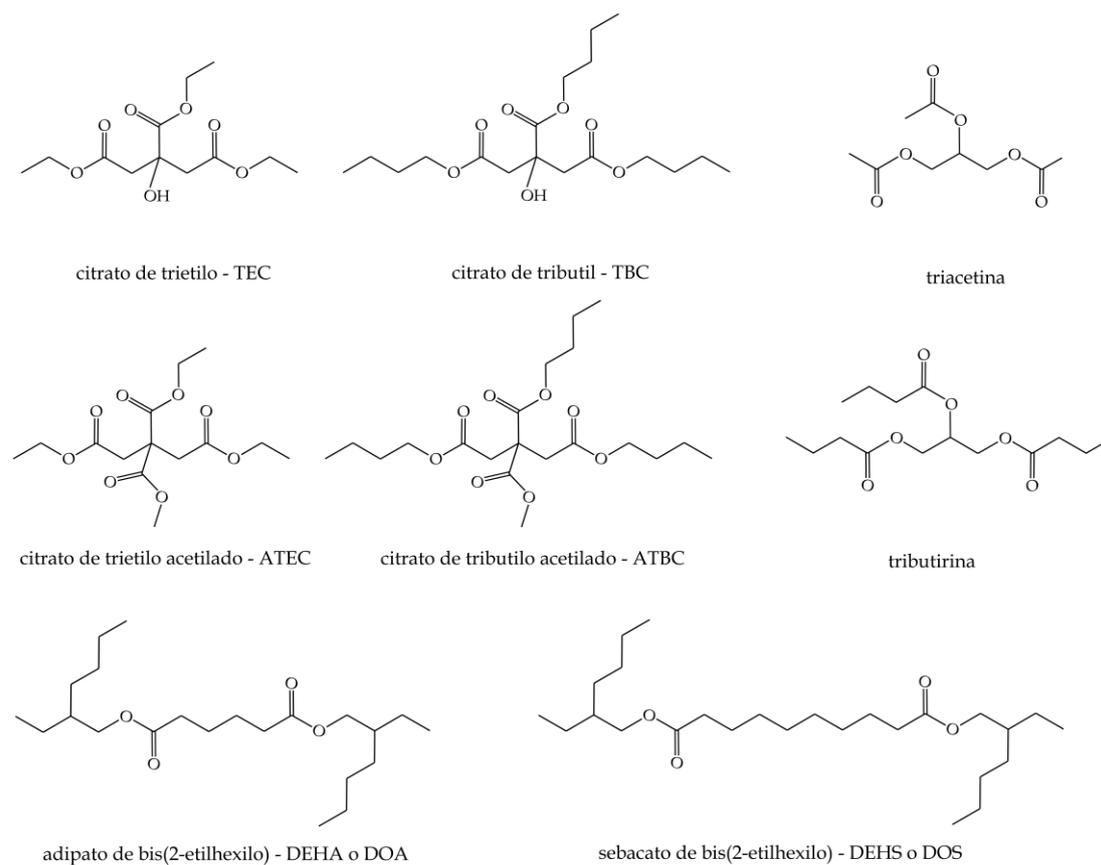
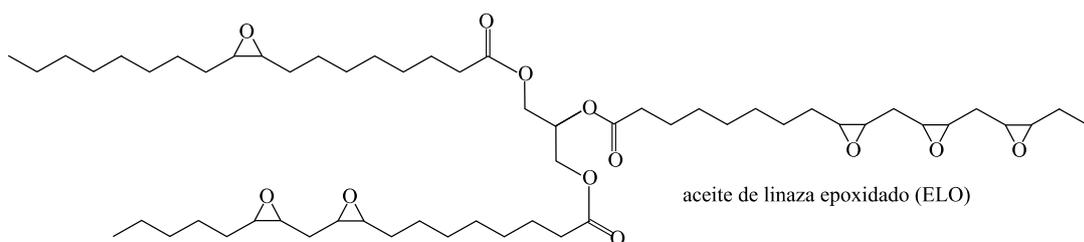
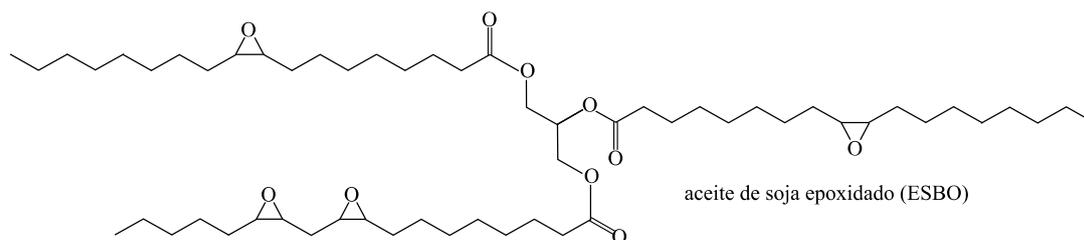


Figura I.4.7. Representación de la estructura química de diversos plastificantes monoméricos empleados en la mejora de las propiedades dúctiles de PLA.

También se incluyen en este grupo los plastificantes derivados de aceites vegetales epoxidados, como el aceite de soja epoxidado (ESBO), aceite de linaza epoxidado (ELO), aceite de palma epoxidado (EPO), que ofrecen miscibilidad limitada con el PLA, pero presentan un buen efecto de plastificación [168], y al presentar una estructura de triglicérido (**Figura I.4.8**), el peso molecular es elevado, comparado con la mayoría de los plastificantes monoméricos, aportan menor migración. Un comportamiento similar se ha obtenido con aceites vegetales maleinizados como el aceite de linaza maleinado (MLO) [169].

a) FUNCIONALIDAD EPOXI



b) FUNCIONALIDAD ANHÍDRIDO MALEICO

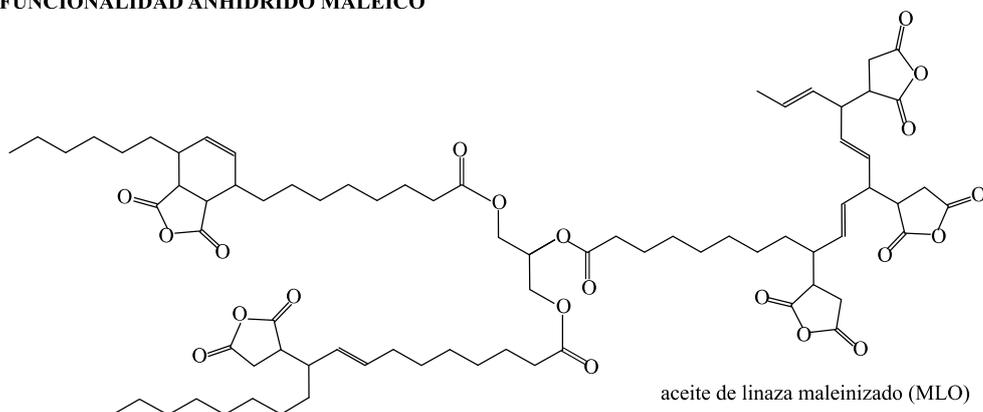


Figura I.4.8. Representación de la estructura química de aceites vegetales modificados empleados en la mejora de las propiedades dúctiles de PLA.

Otro grupo de plastificantes con interesantes propiedades de plastificación son los de tipo oligomérico y polimérico. Este tipo de plastificantes ofrecen mejores prestaciones en cuanto a menor pérdida de plastificante durante procesado y menor migración, ya que se trata de oligómeros/polímeros de mayor peso molecular que los plastificantes monoméricos. Entre ellos, destacan los oligómeros de ácido láctico (OLA) [170,171], el polietilén glicol (PEG) [172], el

propilén glicol (PPG) [173]. El PEG ofrece un amplio rango de pesos moleculares que oscilan entre 200 - 20000 g mol⁻¹. Cuanto mayor es el peso molecular, la miscibilidad con el PLA se ve restringida y el efecto de plastificación es menos intenso que con PEG de bajo peso molecular [174]. También se han empleado otros poliésteres con estructura de poliadipatos en la plastificación de PLA, con una importante reducción de la T_g para contenidos de plastificante en torno al 20 % [175]

I.5. Tecnología de policloruro de vinilo.

El policloruro de vinilo (PVC) es un material plástico ampliamente utilizado a nivel industrial, debido a la excelente combinación de propiedades físicas, químicas, así como una versatilidad de procesado. Se considera un plástico de uso común o “*commodity*”, cuyo consumo está por detrás de las poliolefinas (PE, PP). El PCV está constituido por macromoléculas que se obtienen mediante procesos de polimerización por adición de cloruro de vinilo (gas incoloro, fácilmente licuable). A nivel químico presenta la estructura de un polímero vinílico. La presencia del átomo de cloro, altamente voluminoso en comparación al carbono e hidrógeno, da lugar a un material polimérico esencialmente amorfo. No obstante, en ciertas condiciones puede alcanzar cierto grado de cristalinidad, que se traduce en un cambio en sus propiedades físicas [176].

I.5.1. Síntesis de policloruro de vinilo.

El PVC se obtiene mediante un proceso de polimerización por adición vinílica de monómero de cloruro de vinilo (VCM) en presencia de iniciadores como el azobisisobutironitrilo (AIBN), el peroxidicarbonato de di(sec-butilo) (SBPDC), el peroxidicarbonato de dietilo (DEPDC), peróxido de dibenzofilo (BPO) (**Figura I.5.1**), entre otros [177].

Industrialmente, según el medio en que se desarrolle la polimerización, se distinguen varios métodos de polimerización: en suspensión, en emulsión y en masa. Además, también se puede obtener PVC mediante un proceso en solución, pero su aplicación industrial es marginal [178]. La polimerización en suspensión es, con diferencia, el proceso industrial más empleado y representa más del 80 % del total de PVC fabricado industrialmente [179]. En la **Tabla I.5.1** se muestra una comparativa de las características más relevantes de los procesos de polimerización de PVC por vía radicalaria.

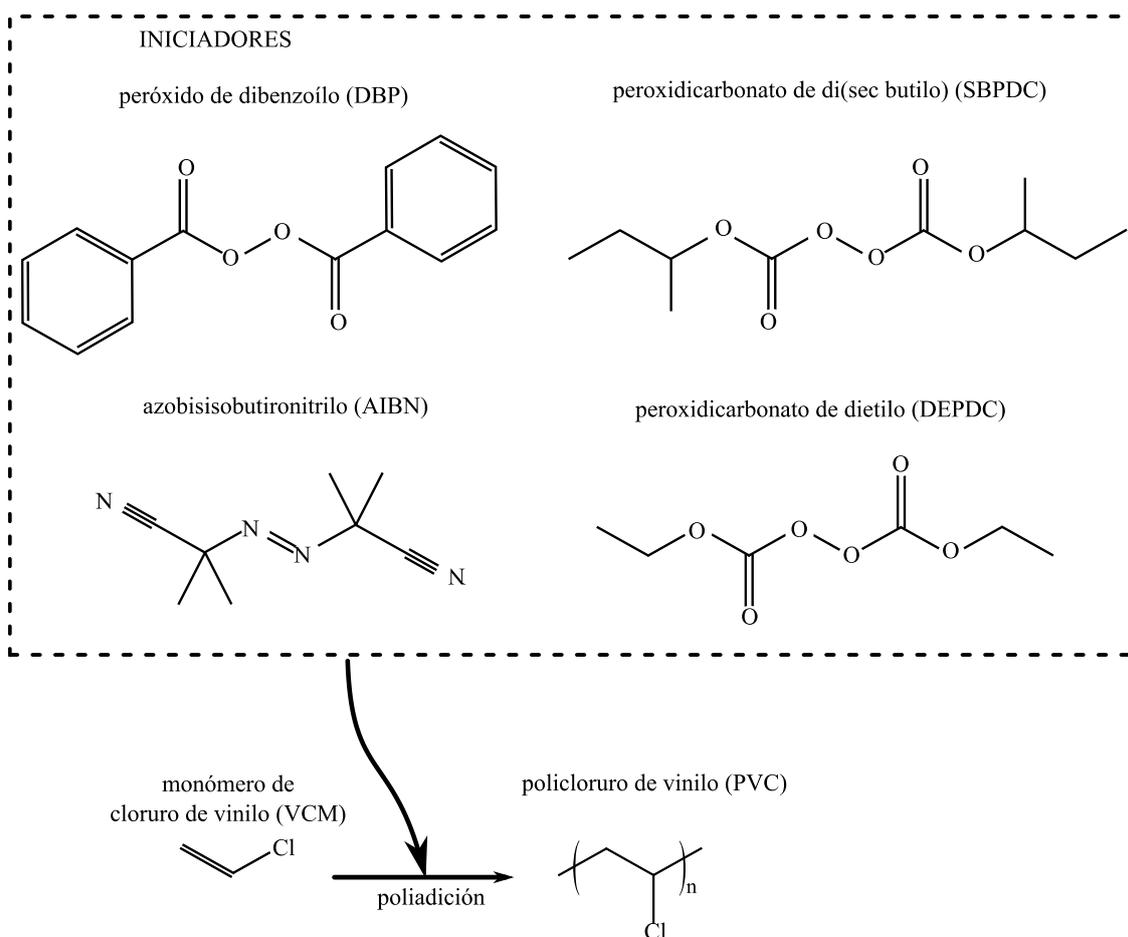


Figura I.5.1. Representación de la estructura de diversos iniciadores empleados en la síntesis de policlورو de vinilo (PVC) mediante poli(adición) de monómero de cloruro de vinilo (VCM).

a) Polimerización en suspensión.

En este proceso, se introduce el monómero de cloruro de vinilo (VCM) dentro de un reactor de polimerización, junto con agua y diversos agentes para formar una suspensión. El monómero de cloruro de vinilo es insoluble en agua. Por ello, cuando se somete a un proceso de agitación a alta velocidad, se forman pequeñas gotas del monómero de cloruro de vinilo, que se mantienen en suspensión con agitación continua, y la acción de los agentes de suspensión, que evitan la coalescencia de las gotas en agregados.

En una etapa posterior, se incorpora un iniciador soluble en el monómero y, bajo la acción de temperaturas comprendidas entre 40 - 60°C, se produce la polimerización en dichas gotas en suspensión de VCM. La reacción de polimerización por adición radicalaria es muy exotérmica siendo necesario transportar el calor de la reacción hacia los laterales del reactor mediante el agua.

El polímero que se obtiene queda en forma de suspensión en agua, con partículas cuyo tamaño se encuentra entre 50 - 200 μm . Estas partículas se extraen del reactor, se elimina el monómero residual no reaccionado y se elimina el agua. Habitualmente, se emplean procesos de centrifugación para el secado del material, dando lugar a un PVC en formato de polvo de

granulometría muy fina. Se puede emplear en aplicaciones rígidas o plastificadas.

b) Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión es notablemente más compleja que la polimerización en suspensión. Esta consiste en la polimerización del monómero de cloruro de vinilo en presencia de agua, un iniciador insoluble en agua y un agente emulsificador (habitualmente, un surfactante aniónico). Al final del proceso de polimerización, se obtiene una dispersión estable de partículas de PVC en agua. El PVC se separa del agua mediante un proceso de secado por spray o “*spray drying*”, que da lugar a partículas de tamaños comprendidos entre 0.1 - 3.0 μm . Este tipo de PVC, de tamaño de partícula mucho más fino, cuando se combina con algún plastificante líquido, da lugar a pastas de PVC o plastisoles vinílicos, ampliamente utilizados en la fabricación de recubrimientos por inmersión o extensión. La producción de PVC obtenido por emulsión está en torno al 10 % del total.

c) Polimerización en masa.

Este proceso implica la polimerización directa del monómero de cloruro de vinilo en ausencia de agua. El proceso de polimerización se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa, denominada de prepolimerización, el monómero y el iniciador se introducen en el reactor y la polimerización progresa hasta un 10 % de conversión. A continuación, se dispersan las partículas de oligómero en la masa de VCM mediante agitación intensa. El control de la agitación es crítico para obtener el peso molecular apropiado, así como un tamaño de partícula deseado. En la segunda etapa de este proceso, el material se agita de manera más suave y lenta y se añade nuevo monómero e iniciador. La reacción continua hasta un 20 % de conversión, punto en el cual, todo el monómero de cloruro de vinilo líquido se absorbe en la estructura porosa de las partículas que se han ido formando. La polimerización continua hasta un grado de conversión del 90 %, donde se detiene y se recupera en monómero que no ha reaccionado. El tamaño de partícula de PVC que se obtiene mediante este método es similar al obtenido mediante suspensión. Los grados comerciales de PVC obtenidos por emulsión suelen emplearse en aplicaciones que requieren alta transparencia, elevadas prestaciones eléctricas, y excepcional resistencia química (para aplicaciones en el sector médico). Si bien no se requiere la etapa de secado, lo cierto es que la polimerización en masa presenta ciertas dificultades para eliminar las trazas residuales de monómero no reaccionado. Además, al no emplearse un medio de reacción, en ocasiones es complejo el control del proceso. El PVC obtenido en masa (B-PVC) no representa más del 10 % del total.

d) Polimerización en solución.

En esta polimerización, el PVC formado es soluble en el medio de reacción o disolvente. En este proceso, el monómero de cloruro de vinilo, el disolvente y el iniciador alimentan un

reactor en continuo. El polímero formado es soluble en el disolvente empleado, con lo cual se obtiene una resina muy viscosa. Esta resina debe destilarse para eliminar el VCM no reaccionado y se requiere una etapa adicional para la eliminación del disolvente, que se recupera. Este proceso no representa más del 2 % de los procesos de obtención de PVC y, dado el pequeño tamaño de partícula que se obtiene, se emplean como recubrimientos, pinturas y lacas [179,180].

Tabla I.5.1. Comparación de las principales características de los procesos de polimerización de monómero de cloruro de vinilo (VCM) mediante adición radicalaria.

Propiedad/Factor	En masa	En solución	En emulsión	En Suspensión
Solubilidad del iniciador	Soluble en VCM	Soluble en VCM	Insoluble en VCM	Soluble en VCM
Aditivo empleado	Ninguno	Disolvente	Agua, agente emulsificante	Agua, agente dispersante
Agitación	No es necesaria	No es necesaria	Necesaria	Necesaria
Control de temperatura	Difícil	Posible	Fácil	Fácil
Aislamiento de PVC/recuperación de VCM	Recuperación de VCM no reaccionado	Eliminación del disolvente	Eliminación del agente emulsificante	Eliminación del agente dispersante
Tamaño de partícula de PVC	60 - 300 μm	< 0.1 μm	0.1 μm	20 - 300 μm

I.5.2. Tipos y aplicaciones de policloruro de vinilo.

A nivel industrial, el policloruro de vinilo (PVC) se emplea en diferentes formatos. Los más habituales son el PVC rígido (U-PVC) y el PVC plastificado (P-PVC). Además de estos, también se puede encontrar PVC clorado (C-PVC), de alto impacto y diversos copolímeros.

a) PVC rígido (U-PVC).

El PVC rígido engloba un amplio rango de formulaciones industriales que incluyen diversos aditivos, según la función deseada, pero, en ningún caso, se contempla la incorporación de agentes plastificantes. Las aplicaciones del U-PVC son muy diversas e incluyen usos en la industria química (tuberías a presión, ventiladores, bombas, envases para productos químicos). Uno de los sectores que mayor consumo de U-PVC tiene, es el de la construcción, siendo el material apropiado para la fabricación de tuberías y conductos hidrosanitarios, ventanas, puertas, etc. También se emplea en el sector eléctrico-electrónico en cajas de distribución, carcasas de equipamiento eléctrico, conductos para guía de cables, entre otras aplicaciones. También está muy extendido su uso en la fabricación de tarjetas de crédito, de identificación, etc.

b) PVC plastificado (P-PVC).

El P-PVC contempla un amplio abanico de materiales con base PVC que incorporan entre un 20 - 50 % de agentes plastificantes, además de otros aditivos para aportar estabilidad a la luz, color, brillo, etc. según requerimientos de la aplicación final. Una correcta selección del plastificante implica similitud entre los parámetros de solubilidad (δ), así como sus componentes dispersiva (δ_d), polar (δ_p), y de puentes de hidrógeno (δ_h), que para el PVC adquieren valores de 20.0 MPa^{1/2}; 16.8 MPa^{1/2}; 8.9 MPa^{1/2}; 6.1 MPa^{1/2} [181-183]. Se emplea en aplicaciones que requieran flexibilidad en el sector eléctrico como aislamiento de alambres o cables. También está generalizado su uso en el sector envase/embalaje en forma de films o películas delgadas. Es considerado el cuero “artificial” y también destaca su uso en la fabricación de juguetes y pavimentos sintéticos. En los últimos años, se ha trabajado intensamente en el desarrollo de nuevos plastificantes no tóxicos, como alternativa a los tradicionales ftalatos. Actualmente, se emplean los aceites vegetales epoxidados (plastificantes secundarios) [184,185], así como los plastificantes primarios de tipo poliméricos derivados de ácido adípico y alcoholes polihídricos (poliadipatos) [186,187]. Entre los plastificantes monoméricos, destacan los adipatos, trimellitatos, citratos, maleatos, sebacatos, azelatos, etc. [186,188,189].

c) PVC clorado (C-PVC).

El PVC clorado es considerado un plástico técnico o de ingeniería [190], con una relación prestaciones/coste muy favorable. Presenta una T_g superior al PVC rígido [191], así como una mayor temperatura de flexión bajo carga (HDT). Ello permite que la temperatura de uso en servicio pueda ser del orden de 100°C sin degradar. Es inerte desde un punto de vista químico y destaca por sus excepcionales propiedades mecánicas, dieléctricas y de resistencia al fuego. A nivel químico, consiste en un PVC homopolímero que se somete a una reacción de cloración por adición radicalaria [178], activada por temperatura o radiación UV. Mediante este proceso se consigue incrementar el número de átomos de cloro presentes en las macromoléculas de PVC, pasando de un 25 % de los puntos de enlace con carbonos, hasta un 40 %. Con ello, el contenido en cloro del PVC clorado se sitúa en torno a 63 - 69 % en peso, frente al 56.7 % típico del PVC homopolímero. Entre las aplicaciones más relevantes del C-PVC, destacan las tuberías y accesorios (agua caliente o fría), depósitos y tuberías para el transporte de productos químicos agresivos (ácidos, bases, oxidantes) en estado líquido, gases calientes o vapores. Una de las aplicaciones típicas es en el sistema de calefacción del automóvil, así como precursor de fibras de carbono para sector automoción [192].

d) PVC de alto impacto (PVC-HI).

El PVC rígido es bastante frágil y no soporta bien las bajas temperaturas. Al igual que con el poliestireno (PS), es posible mejorar la tenacidad mediante modificadores de impacto (en

cantidades superiores al 7 %). Dentro de la categoría de PVC-HI se consideran las mezclas físicas, los copolímeros y sus combinaciones. Es frecuente el empleo de “*blends*” con polietilenos clorados (C-PE), copolímeros flexibles derivados del butadieno, como el SEBS (copolímero de estireno-*b*-(etileno-*co*-butileno)-*b*-estireno) [193]. También se han empleado con éxito copolímeros de acrilato y metacrilato [194,195]. El PVC-HI posee unas propiedades mecánicas algo inferiores al U-PVC, pero ofrece una notable mejora de la resistencia al impacto (entre 2 - 5 veces superior al U-PVC). Otra ventaja es que mantiene la resistencia al impacto a bajas temperaturas, ampliando el rango de uso de polímeros derivados de PVC a bajas temperaturas [196]. Entre las aplicaciones del PVC-HI destacan tuberías exteriores y accesorios, perfiles de ventanas, revestimiento de fachadas y balcones, tuberías bajantes, baldosas, maletas, y otras aplicaciones en las que se requiere excelente resistencia a la intemperie y elevada resistencia al impacto.

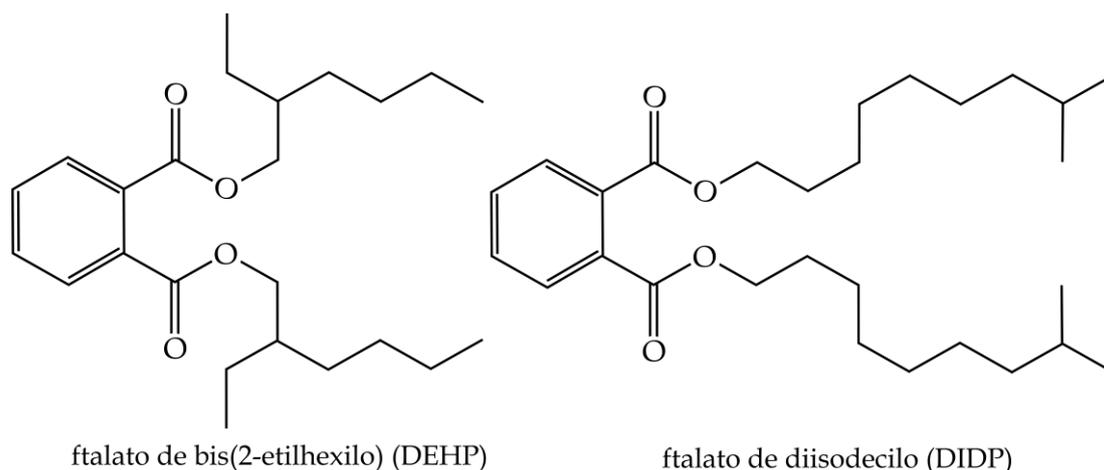
e) Copolímeros de PVC.

La tecnología de PVC ofrece un amplio abanico de copolímeros de cloruro de vinilo con diferentes monómeros. Si bien la naturaleza y estructura química de los comonómeros es muy diversa, se pueden encontrar dos grandes grupos, relacionados con las propiedades que se persiguen en el proceso de copolimerización. Por un lado, es posible buscar un efecto de plastificación interno en la que el plastificado esté unido químicamente a las macromoléculas de PCV (por ejemplo, los copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, ampliamente empleados en pinturas, adhesivos, recubrimientos, entre otras) [197]. Por otro lado, mediante copolimerización se puede mejorar la resistencia a la deformación por calor como es el caso de los copolímeros de cloruro de vinilo/N-ciclohexilmaleimida) [198].

I.5.3. Plastificación de policloruro de vinilo.

El sector de los plastificantes aporta soluciones con mayor flexibilidad en polímeros como el PVC, polivinil butiral (PVB), poliacetato de vinilo (PVA), polímeros acrílicos, celulosas, poliamidas, entre otros polímeros. No obstante, el PVC absorbe aproximadamente el 80 % del consumo total de plastificantes [74].

Durante muchos años, los ésteres del ácido tereftálico, como el ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP), ftalato de diisodecilo (DIDP), ftalato de diisotridecilo (DITDP) (**Figura I.5.2**), han sido los más comunes en la plastificación de PVC. De hecho, el DEHP se considera como el plastificante más empleado a lo largo de la historia.



ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP)

ftalato de diisodecilo (DIDP)

Figura I.5.2. Representación de la estructura química de plastificantes petroquímicos derivados de la esterificación del ácido tereftálico.

En los últimos años, numerosos estudios han demostrado el efecto negativo de los ftalatos en el sistema endocrino [199,200]. Este hecho ha actuado como fuerza impulsora para el desarrollo y utilización de plastificantes alternativos, no tóxicos. Entre ellos destacan los fosfatos de triarilo, de triarilo y de alquilo/arilo que, además de aportar flexibilidad, mejoran las propiedades de inflamabilidad [201]. Además de los fosfatos, otras familias de compuestos químicos han sido ampliamente desarrolladas y utilizadas en plastificación de PVC. Entre ellas, destacan los ésteres alifáticos de ácidos dicarboxílicos (adipatos, sebacatos, azelatos) que, además, proporcionan flexibilidad a bajas temperaturas. No obstante, la miscibilidad con el PVC es limitada, y se reduce con el aumento del peso molecular. También se han utilizado ampliamente aceites vegetales epoxidados/ácidos grasos epoxidados que, además de mejorar las propiedades dúctiles del PVC, aportan estabilización térmica ya que capturan el HCl resultado de la descomposición térmica del PVC [202]. A lo largo de los años, diversas familias de plastificantes se han consolidado en el mercado, tales como los trimellitatos, poliésteres, hidrocarburos clorados, ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos/aromáticos (benzoatos), elastómeros, etc. En la **Figura I.5.3** se muestran las estructuras de algunos de estos plastificantes, ampliamente utilizados en el sector del PVC.

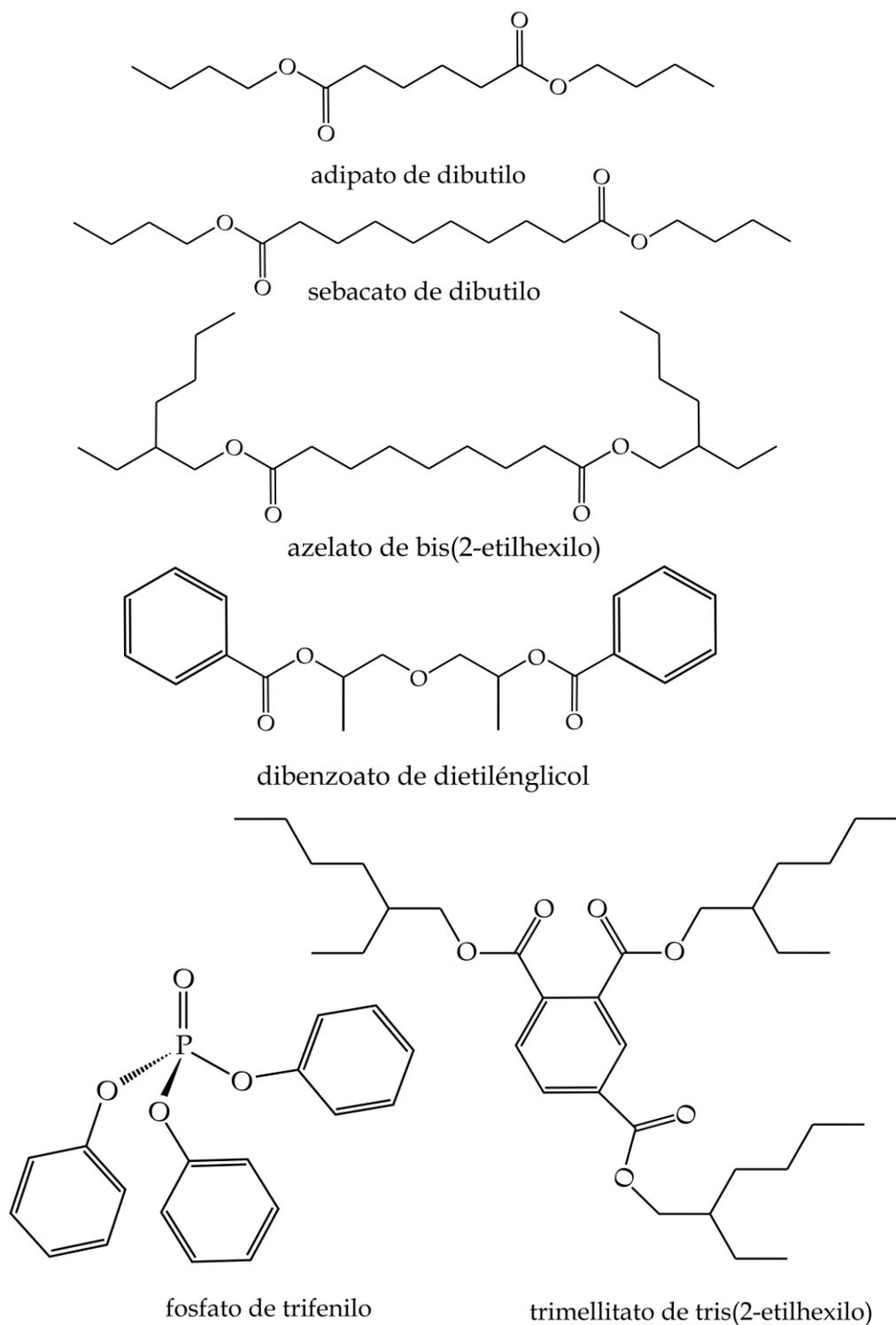


Figura I.5.3. Representación de la estructura química de diversos plastificantes utilizados en PVC plastificado (P-PVC).

La **Tabla I.5.2** muestra un resumen de propiedades y aplicaciones de algunas de las familias de plastificantes ampliamente consolidadas en el sector de la plastificación de PVC.

Tabla I.5.2. Plastificantes empleados en la industria del policloruro de vinilo (PVC) y aplicaciones. Adaptada de [74].

Tipo de plastificante	Propiedades más relevantes	Aplicaciones finales
<p>Ftalatos Ejemplos: DEHP, DIDP, DINP, DITDO, DBP</p>	<p>Excelente compatibilidad, gran capacidad de gelificación, baja volatilidad, resistencia al agua, bajo coste.</p>	<p>Plásticos médicos (bolsas y tubos intravenosos), suelos de cocinas, revestimientos de vinilo, soportes de alfombras, recubrimiento alambres y cables, juguetes, mangueras, cortinas de ducha, envases alimentarios, piezas de automóvil</p>
<p>Fosfatos Ejemplos: Fosfato de trifenilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de tricresilo</p>	<p>Buen comportamiento retardante de llama, alta resistencia al calor, facilidad de solvatación de resinas vinílicas, inferior temperatura de fusión que DEHP, aceleran la degradación térmica de PVC, no apropiados para bajas temperaturas y aplicaciones en contacto con alimentos.</p>	<p>Productos calandrados con comportamiento ignífugo, productos derivados de plastisoles con nylon, sulfonamidas, poliacrilatos, PVC y cauchos sintéticos</p>
<p>Adipatos Ejemplos: Adipato de dibutilo, adipato de bis(2-etilhexilo), adipato de diisodecilo</p>	<p>Baja viscosidad, temperatura de gelificación más elevada que DEHP, aportan menor fragilidad, relativamente volátiles y extractables, excelente flexibilidad a bajas temperaturas.</p>	<p>En combinación con ftalatos mejoran la flexibilidad a bajas temperaturas en componentes del automóvil y componentes interiores de aviones.</p>
<p>Azelatos Ejemplos: Azelato de bis(2-etilhexilo)</p>	<p>Mejoran la flexibilidad a bajas temperaturas, menor sensibilidad al agua que los adipatos.</p>	<p>Aplicaciones en contacto con alimentos</p>
<p>Sebacatos Ejemplos: Sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo</p>	<p>Excepcionales prestaciones a bajas temperaturas.</p>	<p>Se emplea para aplicaciones en contacto con alimentos, en el ámbito médico y en plásticos para productos farmacéuticos.</p>

Tabla I.5.2. Continuación.

Ácidos grasos epoxidados Ejemplos: epoxiestearato de butilo, epoxiestearato de ciclohexilo	Volatilidad muy baja, permiten dispersar los pigmentos, sinergia en estabilización térmica junto con estearatos de Ca y Zn.	Aplicaciones de PVC y copolímeros para bajas temperaturas.
Benzoatos Ejemplos: Benzoplast®, Benzoflex®	Facilidad de solvatación, baja sensibilidad a humedad, resistencia a la extracción orgánica, excelente resistencia UV, perfiles más seguros en utilización, alta viscosidad.	Suelos de vinilo, formación de plastisoles, adhesivos hot melt.
Poliésteres/poliméricos (Mw entre 850 - 3500) Ejemplos: Poli(butilén glicol adipato), poli(etilén glicol), Admex®, Paraplex®	Muy baja volatilidad, muy buena resistencia a la extracción y migración, durabilidad de los productos flexibles, elevada resistencia a exposición ambiental, elevada viscosidad.	Absoluta compatibilidad con PVC, se emplea en dispersiones de vinilo, films, láminas, suelos, aislamiento de cables.
Trimellitatos Ejemplos: Trimellitato de trioctilo, trimellitato de octil dibenzilo	Baja volatilidad, buena resistencia al agua, alta estabilidad a elevadas temperaturas, eficiencia plastificante similar a los ftalatos, menor migración, elevado coste.	Tubos de PVC, bolsas de almacenamiento de sangre, tubos de hemodiálisis, catéteres.
Ésteres del ácido sulfónico y sulfamidas Ejemplos: n-butil benzenosulfonamida	Menos volátiles que los ftalatos, tienden a perder intensidad de color, resistentes al ambiente, buena resistencia a la degradación hidrolítica.	Ésteres del ácido sulfónico se emplean en PVC.
Ésteres de ácidos monocarboxílicos Ejemplos: formato de n-butilo, lactato de etilo	Ésteres con bajos alcanoles son demasiado volátiles, sensibles al agua, malas propiedades de gelificación.	Importantes como plastificantes secundarios a bajas temperaturas, y lubricantes en el procesado de U-PVC y P-PVC.
Aceites vegetales epoxidados Ejemplos: Aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado	Estabilidad térmica y a la luz, resistentes a la extracción, suelen ofrecer baja tendencia a la migración.	Uso principal como estabilizadores térmicos.

Tabla I.5.2. Continuación.

Hidrocarburos clorados Ejemplos: Bifenilos policlorados, 1-dodeceno policlorado, 1-tetradeceno policlorado, 1-hexadeceno policlorado	Mejoran comportamiento retardante de llama, compatibilidad limitada, no son transparentes y pueden presentar olor.	Empleados como plastificantes secundarios: reducción de coste y mejora de comportamiento retardante a la llama.
Citratos Ejemplos: Citrato de acetil-n-hexilo, citrato de n-butiriltri-n-hexilo	Excelentes propiedades de solvatación, alta eficacia, no tóxicos, los citratos no acetilados son relativamente volátiles y sensibles al agua, aptos para usos médicos si no se exponen a lípidos.	Tubos y accesorios, plásticos médicos y plásticos en contacto con alimentos.
Oligómeros Ejemplos: Fyrolflex® RDP-B, poli(butadieno dimetacrilato)	Excelente resistencia a la extracción, baja volatilidad, olores reducidos, pueden exudar a alta temperatura y humedad.	Aplicaciones marinas y aeronáuticas.
Plastificantes polimerizables Ejemplos: Ftalato de alilo, ésteres acrílicos, monocloroestireno	Polimerizan a altas temperaturas durante la gelificación del PVC.	Juguetes, tacones y productos que requieran rigidez.
Elastómeros Ejemplos: Caucho de nitrilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, ABS	Se emplean solos o junto con plastificantes de bajo M_w para mejorar la resistencia a la migración en PVC, flexibilidad a bajas temperaturas, estabilidad mecánica y oxidativa a altas temperaturas.	Revestimientos de paneles instrumentales, fundas de cojines, suelas de zapatos, aislamientos para cables, tubos y artículos para interior de aeronaves.

I.6. Tecnología del ácido cinámico.

El ácido cinámico (CA), es un ácido carboxílico aromático que se presente de forma natural en diversidad de frutas, granos integrales, vegetales, miel, etc. El contenido de ácido cinámico es particularmente elevado en plantas como *Cinnamomum cassia* (canela china) y *Panax ginseng* (ginseng coreano) [203]. Debido a la presencia de un doble enlace, el ácido cinámico presenta dos isómeros geométricos, la forma-*E* y la forma-*Z* (**Figura I.6.1**). La mayor parte del ácido cinámico comercial corresponde a la forma *E* o *trans* [204].

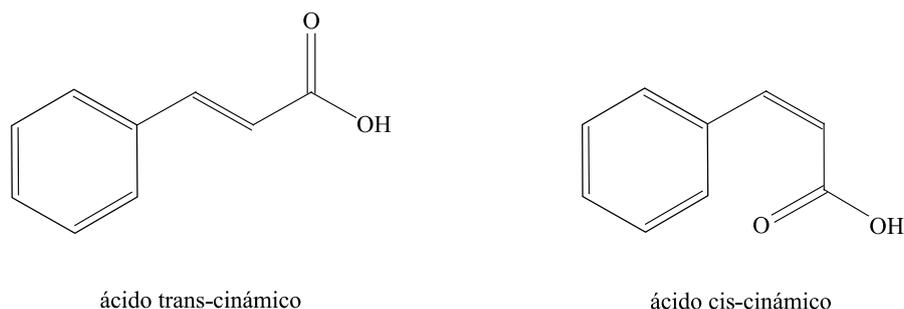


Figura I.6.1. Representación de la estructura química de los isómeros del ácido cinámico.

El ácido cinámico y sus derivados encuentran importantes aplicaciones en diversos sectores, entre los que destacan el sector médico, perfumes y fragancias, polímeros, cosméticos, agricultura, alimentación. [205].

El ácido cinámico representa el esqueleto básico de un grupo de compuestos orgánicos, los ácidos hidroxicinámicos (HCAs) (**Figura I.6.2**), con amplias aplicaciones en el sector médico, alimentación, farmacéutico, plásticos industriales, etc., ya que poseen excepcionales propiedades antioxidantes, antimicrobianas y actividad biológica. De hecho, muchos de estos ácidos hidroxicinámicos están presentes como metabolitos secundarios en frutas, vegetales y bebidas derivadas (café, té, vino, cerveza). Los ácidos hidroxicinámicos previenen la oxidación mediante mecanismos de captación de radicales libres [206].

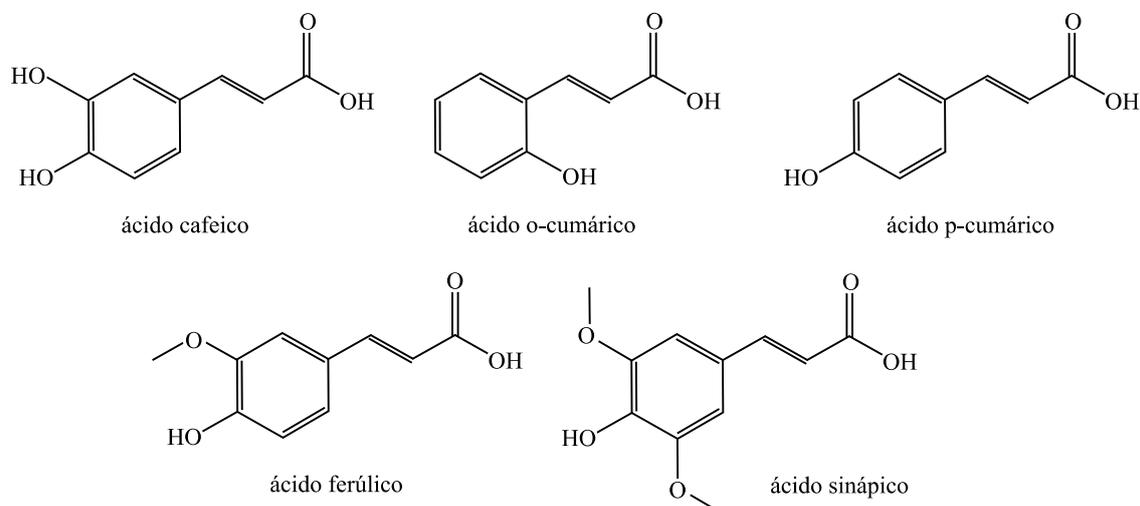


Figura I.6.2. Representación de la estructura química de los principales ácidos hidroxicinámicos (HCAs) derivados del ácido cinámico.

I.6.1. Síntesis de ácido cinámico.

Si bien se trata de un compuesto natural, que se sintetiza, industrialmente, el proceso de síntesis se lleva a cabo mediante la condensación de Knoevenagel de malonato de dietilo y benzaldehído (**Figura I.6.3**), mediante catálisis con mezclas de óxidos metálicos. Otra ruta muy

simple que permite trabajar sin disolventes es mediante calentamiento por microondas de una disolución de benzaldehído con ácido malónico, en presencia de diversos catalizadores [207]. También se han desarrollado nuevos procesos de síntesis enzimática de ácido cinámico a partir de aminoácidos aromáticos como la L-fenilalanina [208] (**Figura I.6.4**).

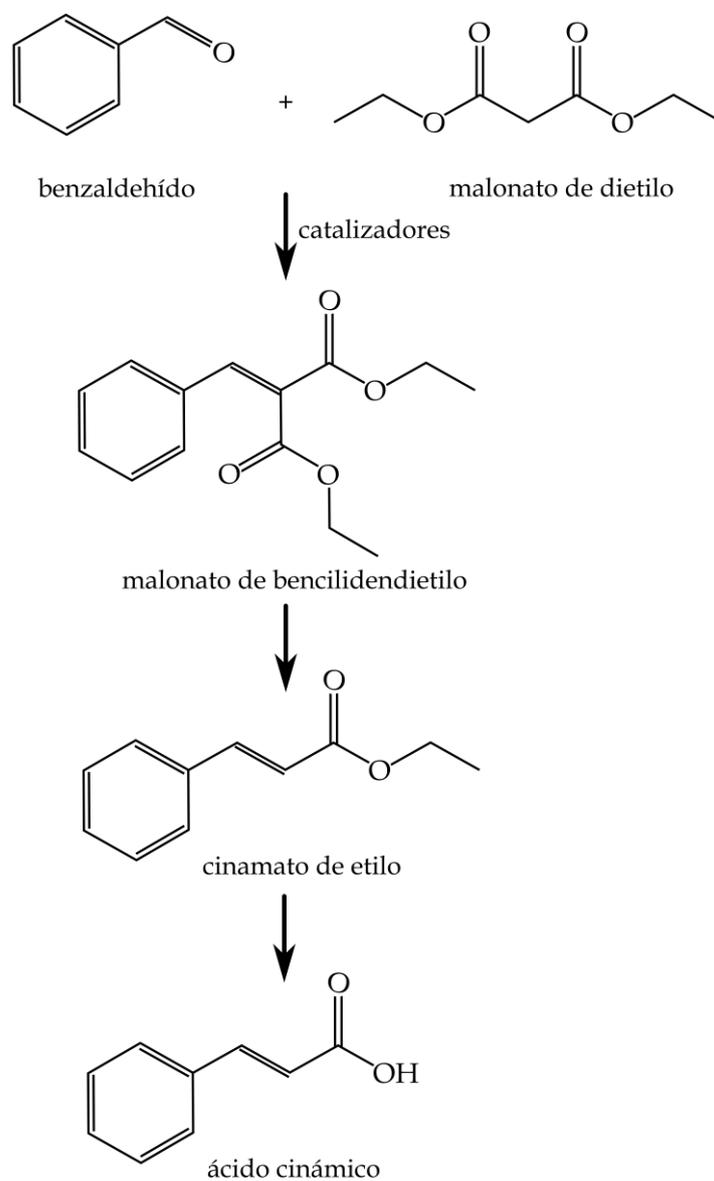


Figura I.6.3. Representación del proceso de síntesis de ácido cinámico a través de la condensación de Knoevenagel. Adaptado de [205].

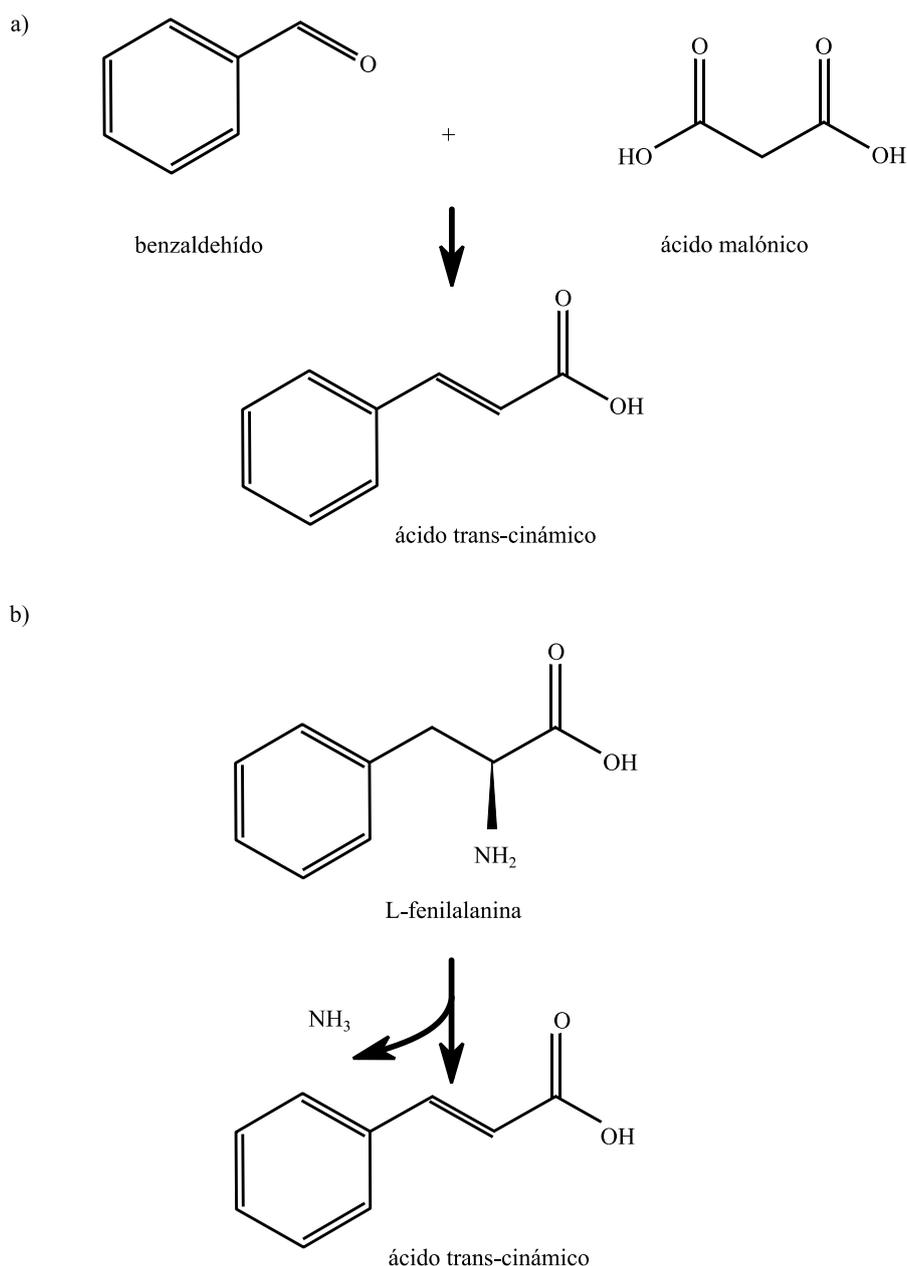


Figura I.6.4. Representación del proceso de síntesis de ácido cinámico por a) calentamiento asistido por microondas, y b) reacción enzimática de L-fenilalanina. Adaptado de [205].

I.6.2. Ésteres derivados del ácido cinámico.

Los ésteres del ácido cinámico (cinamatos), son bien conocidos por su fragancia agradable, y se obtienen industrialmente mediante condensación de alcoholes alifáticos o aromáticos (metanol, etanol, propanol, fenol, etc.) con el ácido *trans*-cinámico (**Figura I.6.5**). En la literatura se pueden encontrar diversos procedimientos, tanto para la extracción de estos compuestos naturales, como para la síntesis orgánica [209,210]. Los cinamatos están considerados como GRAS (“*Generally Recognized As Safe*”) por la FDA, de ahí que se empleen de forma muy extendida en el sector de las fragancias. Estas reacciones permiten “transmutación” de aromas. Si

bien el ácido cinámico (CA) presenta un aroma a miel, su correspondiente éster con el metanol permite obtener cinamato de metilo (trans) (MC), que ofrece un aroma a fresa [211]. Los diferentes ésteres del ácido cinámico se emplean en lociones corporales, cremas faciales, agua de colonia, antitranspirantes, champús, productos de baño, geles de ducha, jabones, lacas para cabello, detergentes, etc., aportando fragancias, aromas y sabores característicos.

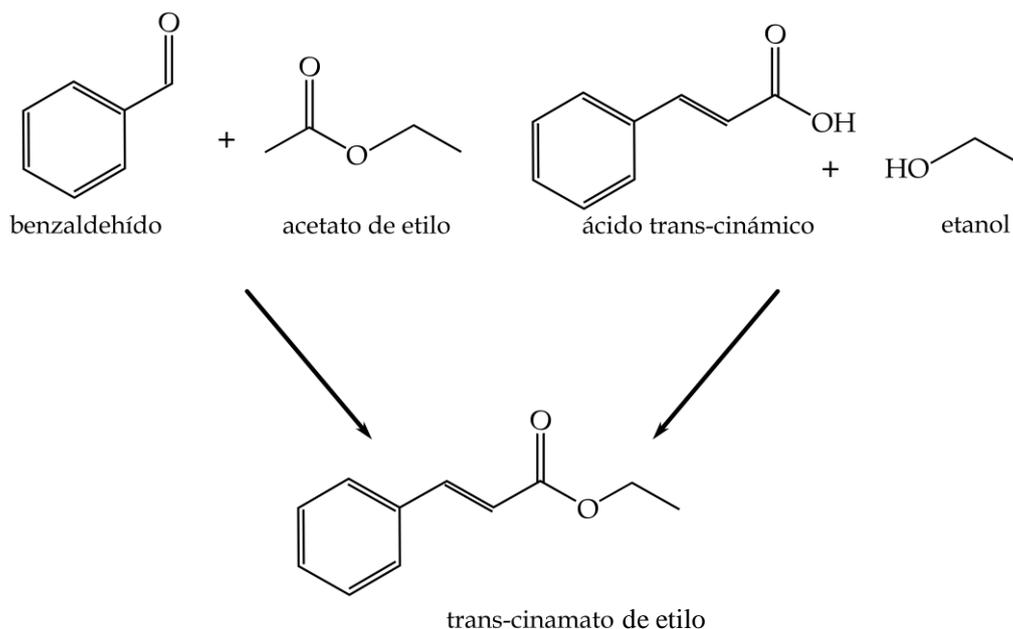


Figura I.6.5. Representación esquemática de la síntesis de cinamato de etilo (trans) (EC) por diversas rutas.

En función del alcohol empleado en la esterificación se pueden modificar las propiedades finales de los cinamatos y otros derivados del ácido cinámico. En la **Tabla I.6.1** se muestran las propiedades de algunos cinamatos (**Figura I.6.6**) empleados en el sector de alimentación (sabores), y fragancias.

Tabla I.6.1. Propiedades generales del ácido cinámico y de diversos ésteres del ácido cinámico empleados en el sector de la alimentación y de fragancias.

Compuesto	M_w (g mol ⁻¹)	Densidad (g cm ⁻³)	Apariencia	Punto de ebullición (°C) a 760 mmHg
Ácido cinámico [212]	148.16	1.248	Polvo cristalino blanco con olor floral y miel (Temperatura de fusión a 134°C).	298-300
Cinamato de 3-fenilpropilo [213]	266.34	1,074-1.078	Líquido incoloro ligeramente amarillento.	420.2

Tabla I.6.1. Continuación.

Cinamato de metilo [214]	162.19	1.070	Sólido blanco cristalino (temperatura de fusión a 33,5°C).	260-262
Cinamato de etilo [215]	176.22	1.045-1.048	Líquido incoloro presente en el aceite esencial de la canela.	271
Cinamato de bencilo [216]	238.29	1.109	Sólido cristalino blanco con una tonalidad pálida amarilla (temperatura de fusión a 37-39°C).	350
Cinamato de cinamilo [217]	264.33	1.157	Cristales incoloros o blancos (temperatura de fusión a 42-45°C).	370
Cinamato de butilo [218]	204.27	1.010	Líquido incoloro aceitoso.	271
Cinamato de linalilo [219]	284.40	0.993	Líquido prácticamente incoloro.	353
Cinamato de alilo [220]	188.23	1.100	Líquido prácticamente incoloro con tonos ligeramente pajizos, viscosidad baja y un olor a melocotón-albaricoque.	289-290
Cinamato de isoamilo [221]	218.3	0.992-0.997	Líquido incoloro con ligera tonalidad amarilla y con olor balsámico.	310
Cinamato de fenetilo [222]	252.32	1.083	Sólido cristalino de color blanco con un potente aroma balsámico a rosa (temperatura de fusión a 54°C).	300-301
Cinamato de isobutilo [223]	204.27	1.001-1.004	Líquido incoloro con olor dulce balsámico afrutado.	287
Cinamato de isopropilo [224]	190.24	0.995-1.040	Líquido incoloro.	269-270
Cinamato de <i>cis</i> -3-hexenilo [225]	230.07	1.001-1.011	Líquido incoloro.	345

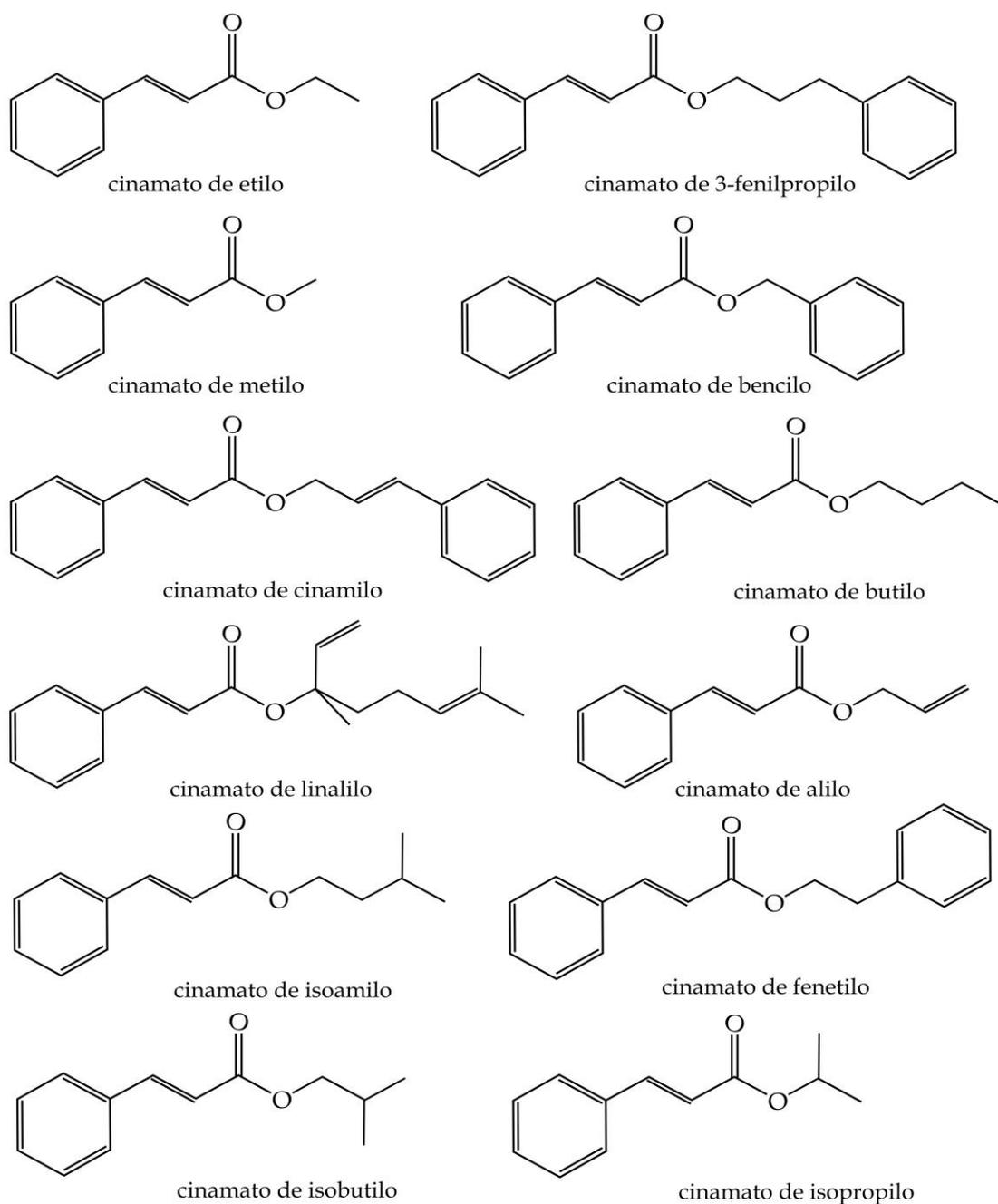


Figura I.6.6. Representación de diversos cinamatos empleados en el sector de alimentación, cosmética y fragancias.

I.6.3. Derivados del ácido cinámico en la industria del plástico.

El ácido cinámico, así como los HCAs y sus derivados, representan un grupo de compuestos orgánicos aromáticos que presentan funcionalidades muy interesantes como insaturaciones, grupos hidroxilo, grupos carboxilo. Estas funcionalidades ofrecen gran interés de estos compuestos como monómeros para la síntesis y/o modificación de polímeros.

Se han desarrollado polímeros capaces de ofrecer una respuesta a la luz, aprovechando las propiedades de dimerización del ácido *trans*-cinámico para formar estructuras con anillos de ciclobutano. Estos materiales ofrecen muchas posibilidades en aplicaciones biomédicas, fundamentalmente en polímeros para liberación controlada de fármacos, así como en el desarrollo de polímeros con memoria de forma [226,227]. Además, esta reacción es reversible y es activada por radiación UV (**Figura I.6.7**).

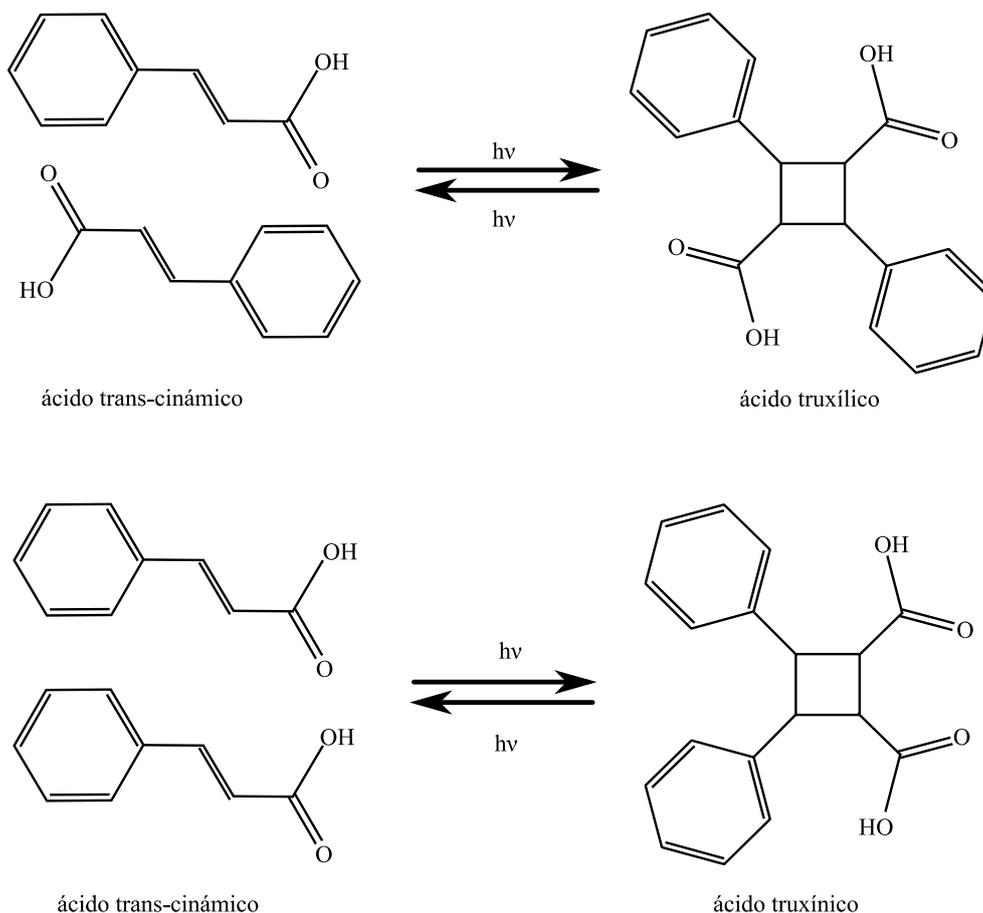


Figura I.6.7. Representación esquemática de la reacción de dimerización del ácido *trans*-cinámico.

Los HCAs ofrecen interesantes propiedades para la síntesis de poliésteres, ya que la funcionalidad ácido carboxílico e hidroxilo, permiten llevar a cabo reacciones de policondensación para dar un amplio rango de poliésteres. Entre los poliésteres lineales que se obtienen de los HCA, los poliésteres completamente aromáticos y los copoliésteres, combinan excelentes propiedades que permiten obtener polímeros de cristal líquido y con respuesta a la luz [228,229], con amplias aplicaciones en el sector biomédico. En la **Figura I.6.8** es muestra el esquema de obtención del poli(ácido 4-hidroxicinámico) (P4HCA) mediante policondensación, en presencia de anhídrido acético y acetato sódico.

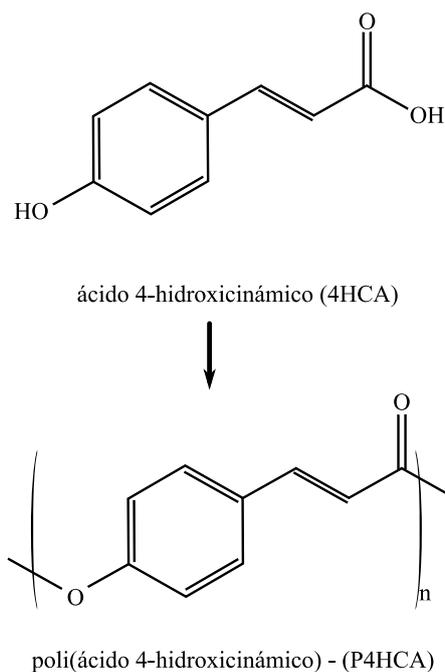


Figura I.6.8. Representación esquemática de la reacción de polimerización por condensación del ácido 4-hidroxicinámico (4HCA).

Con este mismo planteamiento, Nguyen *et al.* [230], han desarrollado poliésteres derivados de ácido ferúlico y cumárico con etilén glicol (EG) y propilén glicol (PG) dando lugar a una familia de polímeros de origen renovable, con propiedades similares a las del poliestireno (PS), cuyas estructuras se muestran en la **Figura I.6.9**.

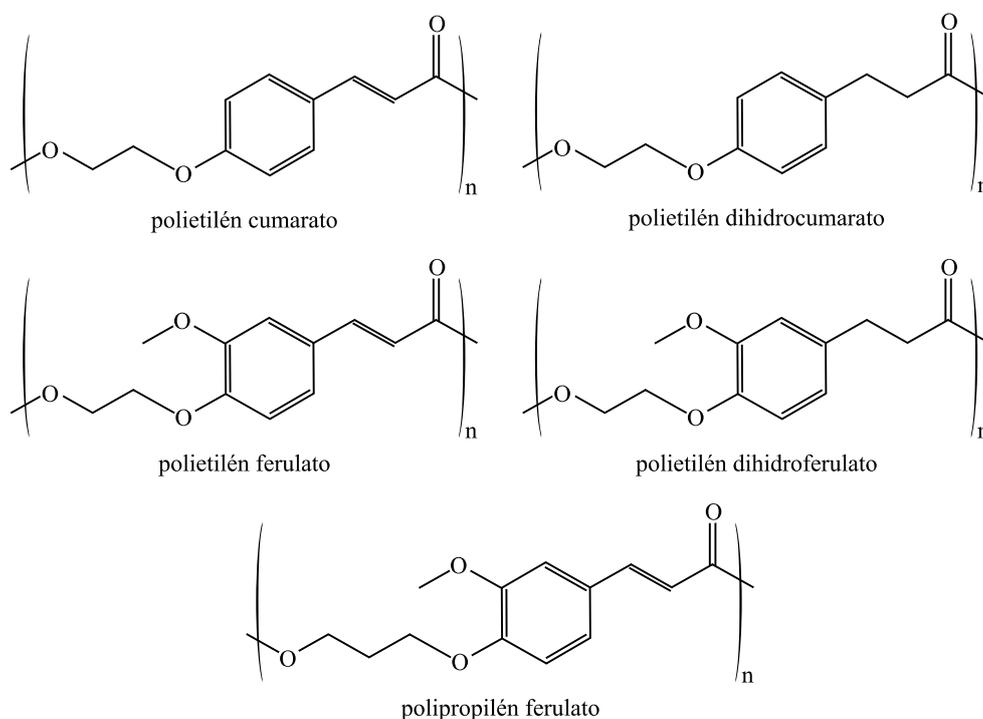


Figura I.6.9. Representación esquemática de diferentes polímeros derivados de ácidos hidroxicinámicos.

La polilactida (PLA) y la poli(ϵ -caprolactona (PCL) son, con diferencia, dos de los poliésteres alifáticos con mayor aplicación a nivel industrial. No obstante, sus estructuras alifáticas carecen de otros grupos funcionales (grupos aromáticos, insaturaciones), que les confieren propiedades mecánicas y térmicas moderadas. La polimerización de ácido láctico (LA) con ácido 4-hidroxicinámico (4HCA) (**Figura I.6.10**), permite modular las propiedades del PLA en función de la cantidad de monómero de 4HCA. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo por policondensación en presencia de anhídrido acético como agente para el condensado o sin este, tal y como han demostrado Matsusaki *et al.* [231].

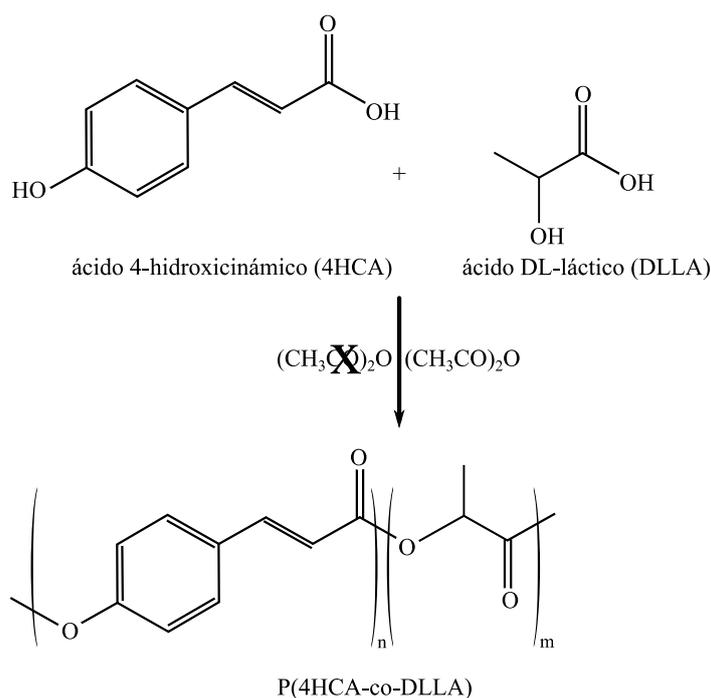


Figura I.6.10. Representación esquemática de la reacción de policondensación del ácido 4-hidroxicinámico con ácido láctico.

Oulame *et al.* [232], han desarrollado una amplia gama de poliéster uretanos derivados del ácido ferúlico. Como se ha descrito anteriormente, el ácido hidroxicinámico proporciona excepcionales propiedades biológicas (antioxidante, antimicrobiano, antiinflamatorio, anticáncer, etc.); no obstante, el HCA es muy inestable y extremadamente sensible a la exposición al calor, aire o luz. Ouimet *et al.* [233], han conseguido mejorar la estabilidad del HCA mediante su incorporación directa en estructuras de poliésteres anhídridos.

En relación a los cinamatos o ésteres del ácido cinámico, recientemente Bocqué *et al.* [75], han definido las características que, idealmente, debe poseer un plastificante para ofrecer la máxima eficacia. Por un lado, se requiere un espaciador (normalmente cadenas alifáticas), que aportan flexibilidad a las moléculas de plastificante. Por otro lado, se requiere un grupo cohesivo (como grupos éster) y un bloque compatibilizante (por ejemplo, anillos aromáticos), para aportar

estabilidad y compatibilidad, respectivamente.

Respecto a la cadena alifática, siempre se debe encontrar un compromiso, ya que cadenas alifáticas muy cortas son más volátiles, mientras que cadenas muy largas, dificultan la compatibilidad/miscibilidad con el polímero. En relación con la ramificación, esta debe ser limitada. La mayoría de los plastificantes industriales, cumplen con alguna de estas características. En el caso de los ácidos grasos, adipatos, sebacatos, aceites epoxidados, etc., solamente está presente la cadena alifática. En el caso de los benzoatos, cardanol, ftalatos y mellitatos, solo poseen el grupo aromático. En el caso del di(isononil)ciclohexano-1,2-dicarboxilato, (DINCH), destaca su doble funcionalidad con grupos cicloalifáticos. Finalmente, en la última categoría se incluyen plastificantes con grupos heterofuncionales de tipo fosfonato, tiol, sulfonamida, etc.

En la mayoría de los plastificantes, aparece un denominador común que es la presencia de, al menos, un grupo éster. Teniendo en cuenta estas consideraciones, proponen una serie de estructuras derivadas de recursos renovables que pueden ofrecer propiedades interesantes de plastificación. Entre estas estructuras, destacan los cinamatos y los cumaratos (presentes de forma natural en la canela), los ésteres del ácido cumarín carboxílico que se puede aislar del haba tonka, y los ésteres del ácido 2,5-furandicarboxílico que son derivados de azúcares (**Figura I.6.11**). Junto a estas propuestas, con este mismo planteamiento, se han desarrollado plastificantes derivados de ésteres de la isosorbida, que ofrecen excelentes posibilidades de plastificación, e incluyen grupos voluminosos, funcionalidad éster y cadenas alifáticas [234].

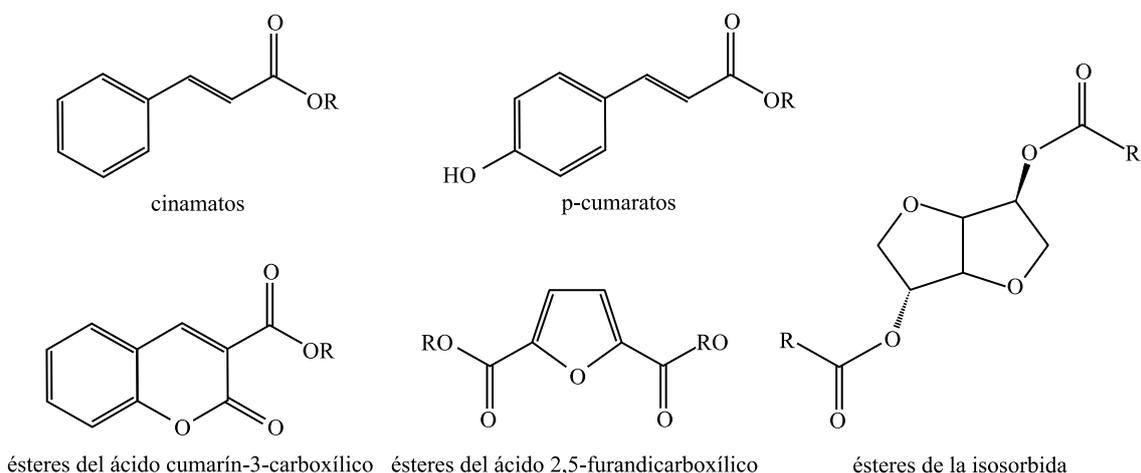


Figura I.6.11. Representación esquemática de la estructura de diversos compuestos naturales propuestos como candidatos a plastificantes de alto rendimiento.

II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

II.1. Hipótesis.

Hoy en día existe una gran relevancia en el ámbito de la plastificación de formulaciones a nivel industrial. La principal función de los agentes plastificantes es, sin duda, mejorar la flexibilidad y propiedades de los materiales poliméricos disminuyendo la temperatura de transición vítrea. Además, la incorporación de los agentes plastificantes mejora notablemente las propiedades mecánicas dúctiles. En este sentido, cabe destacar que uno de los polímeros más empleados a nivel industrial es el policloruro de vinilo (PVC), el cual presenta una gran cantidad de problemas y es perjudicial tanto a nivel medioambiental como para la salud humana ya que genera una gran cantidad de productos tóxicos mediante su procesado y obtención. Por ello, hoy en día se invierte gran parte de la investigación en buscar alternativas sostenibles con el medio ambiente y que sean ecológicas como alternativa al empleo de ftalatos que tantos efectos tóxicos provocan. Además del PVC, en los últimos años, el ácido poliláctico, o polilactida (PLA), se ha consolidado como uno de los biopolímeros con mayor uso a nivel industrial, con aplicaciones en el sector médico, envase/embalaje, automoción, construcción, ingeniería de tejidos, entre otros. No obstante, se trata de un polímero frágil, con escasa capacidad de absorción de impactos. Si bien la copolimerización ofrece soluciones a esta limitación, desde un punto de vista industrial, la plastificación con moléculas u oligómeros de menor peso molecular resulta más viable, tanto a nivel técnico como económico.

Se ha trabajado mucho en el desarrollo y utilización de plastificantes de baja toxicidad y de origen renovable para estos polímeros; no obstante, los plastificantes derivados del petróleo, continúan siendo la opción más empleada a nivel industrial. Como alternativa a este problema, existe una familia de compuestos que son los derivados del ácido cinámico, o ésteres de cinamato, los cuales son de gran relevancia en el ámbito de la plastificación. Estos compuestos son muy empleados en diversos sectores tales como el sector alimentario, cosmético, médico medioambiental y droguería, entre otros. Son compuestos de volatilidad media que se emplean mucho en las fragancias y aportan sabor en el sector alimentario. Además, presentan puntos de ebullición bastante elevados. Desde el punto de vista químico, se trata de compuestos orgánicos aromáticos muy interesantes, ya que la presencia de grupos carboxílicos e insaturaciones permite llevar a cabo reacciones de policondensación, ofreciendo un especial interés en la síntesis y/o modificación de materiales poliméricos. Por lo tanto, con el fin de mejorar el rendimiento medioambiental, se plantea la hipótesis del empleo de ésteres y compuestos derivados del ácido cinámico como plastificantes para el PLA y PVC.

II.2. Objetivos.

II.2.1. Objetivo general.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es la investigación, desarrollo y caracterización de materiales y compuestos que mejoren las propiedades del ácido poliláctico (PLA) y policloruro de vinilo (PVC), mediante la incorporación de polímeros plastificantes derivados del ácido cinámico con propiedades mejoradas para, posteriormente, poder aplicarlo en el sector industrial.

Con este objetivo general, se intenta mejorar las propiedades del material base mediante la utilización de aditivos, cargas y refuerzos previamente analizados y seleccionados según las mejoras que, en un principio, deberían aportar en las mezclas preparadas. Por otro lado, se llevará a cabo el estudio y optimización del procesado de dichas mezclas para obtener los mejores resultados. En definitiva, este estudio se centra principalmente en la mejora de las propiedades térmicas, mecánicas, morfológicas y ópticas, entre otras, así como la modificación de la fragilidad y rigidez inherentes a los materiales poliméricos nombrados anteriormente mediante el empleo de aditivos como agentes plastificantes derivados del ácido cinámico.

II.2.2. Objetivos particulares.

Con el fin de cumplir el objetivo general de esta tesis, éste se subdivide en una serie de objetivos particulares que posibiliten abordar de manera eficiente y sistemática la investigación. Estos objetivos se centran en la optimización de las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y morfológicas de PLA y PVC con plastificantes derivados del ácido cinámico, en busca de aplicaciones eficaces y que sean capaces de ser escaladas para que lleguen a nivel industrial. Para ello, se proponen tres objetivos parciales que se indican y explican a continuación:

- **OBJETIVO PARTICULAR 1**

Desarrollar y caracterizar de formulaciones industriales de PLA de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.

Este objetivo persigue identificar una serie de compuestos de origen renovable, derivados de ésteres del ácido cinámico, o cinamatos, para su utilización en la plastificación de PLA y mejora de las propiedades de tenacidad o flexibilidad. En el marco de este objetivo parcial, se llevará a cabo un estudio teórico de la miscibilidad entre diferentes ésteres y compuestos derivados del ácido cinámico mediante el análisis de los parámetros de solubilidad (δ), así como sus contribuciones dispersivas (δ_d), polar (δ_p), y de puentes de hidrógeno (δ_H). Además de este análisis teórico, se desarrollarán mezclas binarias de diferentes compuestos derivados del ácido cinámico y PLA, procesados mediante técnicas de extrusión e inyección, para determinar la viabilidad de estos compuestos en procesos industriales. Para completar este objetivo, se llevará

a cabo una caracterización mecánica, térmica, termomecánica, morfológica de las diferentes formulaciones de PLA plastificadas con compuestos derivados del ácido cinámico, manteniendo el contenido de plastificante (% en peso), en un 20%, para así poder validar el efecto de la estructura de los plastificantes derivados del ácido cinámico en las propiedades de plastificación sobre el PLA. A partir del estudio teórico, y con los resultados experimentales, se validará la idoneidad de los derivados del ácido cinámico como plastificantes de origen renovable en formulaciones de PLA, prestando especial atención a la mejora de la tenacidad y/o resistencia al impacto. Para alcanzar este objetivo parcial, se consideran los siguientes sub-objetivos.

- OP1.1. Llevar a cabo un estudio teórico de la miscibilidad entre PLA y compuestos derivados del ácido cinámico mediante la determinación de los parámetros de solubilidad y sus contribuciones, empleando modelos de contribución de grupos.
- OP1.2. Identificar los compuestos del ácido cinámico que, potencialmente, ofrecen más posibilidades de plastificación en el PLA.
- OP1.3. Definir las formulaciones con base PLA y derivados del ácido cinámico en base a los parámetros de solubilidad y propiedades físicas de los compuestos.
- OP1.4. Definir la concentración de plastificante más apropiada para conseguir la plastificación de PLA en condiciones de laboratorio transferibles a escala industrial.
- OP1.5. Procesar las formulaciones definidas mediante técnicas de extrusión e inyección, optimizando las condiciones de procesado.
- OP1.6. Caracterizar las propiedades mecánicas mediante la realización de ensayos de tracción y dureza, así como cuantificar la mejora en la tenacidad mediante ensayos de impacto Charpy, y la caracterización de la morfología de fractura.
- OP1.7. Evaluar la influencia del tipo de plastificante derivado de cinamato en las propiedades térmicas del PLA plastificado: temperatura de transición vítrea, proceso de cristalización en frío, proceso de fusión, temperaturas de degradación.
- OP1.8. Evaluar la influencia de la temperatura en las propiedades mecánico-dinámicas y de estabilidad dimensional (termomecánicas) del PLA plastificado con diferentes cinamatos.

- **OBJETIVO PARTICULAR 2**

Desarrollar y caracterizar y optimizar la interacción en green composites con matriz de PLA y refuerzos de residuos de *Posidonia oceanica*, con propiedades a impacto mejoradas con la incorporación de derivados del ácido cinámico.

Considerando el interés creciente de los compuestos que imitan a la madera o “*wood plastic composites*”, WPC, este objetivo se centra en el desarrollo de nuevos materiales que imitan la madera mediante el empleo de matrices de ácido poliláctico (PLA) y refuerzos de residuos fibrosos de *Posidonia oceanica*. La *Posidonia oceanica* es una planta acuática presente en el mar Mediterráneo cuyos residuos se acumulan en el litoral formando las características “bolas” de aspecto fibroso, ampliamente presentes en las playas. Con este objetivo se pretende desarrollar materiales de alto rendimiento medioambiental mediante fabricación de compuestos que imitan a la madera con PLA y residuos fibrosos de *Posidonia oceanica*. El principal inconveniente que ofrecen este tipo de compuestos ecológicos o “*green composites*” es la elevada fragilidad ya que, a la fragilidad intrínseca del PLA se añade una mayor fragilidad debido a la baja interacción polímero-fibra en los compuestos. Este objetivo pretende soslayar esta problemática con el empleo del derivado del ácido cinámico que mejores prestaciones haya aportado en el objetivo anterior. Además del procesado en condiciones transferibles a escala industrial (extrusión/compounding + inyección), se pretende llevar a cabo un completo estudio del efecto del contenido del derivado del ácido cinámico en las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas, morfológicas, entre otras, que permitan clarificar el rango de contenido de las formulaciones con potencial aplicación industrial, con propiedades frente a impacto mejoradas. Por otro lado, este objetivo también se adentra en el empleo de las técnicas de extrusión reactiva (REX) para la mejora de la interacción polímero-fibra-plastificante, mediante el empleo de peróxidos en el proceso de extrusión. Al igual que en el apartado anterior, para alcanzar este objetivo, se han planteado los siguientes sub-objetivos parciales:

- OP2.1. Definir las composiciones de compuestos con matriz de PLA y refuerzo con fibra de *Posidonia oceanica*, con tenacidad mejorada mediante incorporación de cinamatos.
- OP2.2. Preparar los materiales para un correcto procesado mediante extrusión convencional y extrusión reactiva (REX) empleando peróxidos seleccionados para descomponer en el rango de temperatura de procesado. Optimizar condiciones de procesado en extrusión convencional y reactiva (REX).
- OP2.3. Determinar los mecanismos de interacción entre los componentes de los compuestos: matriz, refuerzo, modificador de impacto.
- OP2.4. Cuantificar el comportamiento mecánico de los compuestos de PLA con fibras de *Posidonia oceanica* con tenacidad mejorada mediante cinamatos. Obtener las propiedades mecánicas a tracción, impacto y dureza.
- OP2.5. Establecer la relación entre la morfología de las superficies de fractura de los compuestos y el conjunto de propiedades mecánicas.

- OP2.6. Obtener las propiedades térmicas más relevantes de los compuestos desarrollados mediante técnicas de análisis térmico.
- OP2.7. Evaluar la influencia de la temperatura en el conjunto de propiedades mecánico-dinámicas de los compuestos desarrollados con el fin de definir el potencial de transferencia a escala industrial.
- OP2.8. Cuantificar el efecto de la adición de *Posidonia oceanica* y modificadores de impacto derivados de cinamatos a través de la medición del ángulo de contacto con técnicas goniométricas.

- **OBJETIVO PARTICULAR 3**

Desarrollar y caracterizar formulaciones industriales de PVC de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.

Este objetivo pretende definir las bases para el empleo de plastificantes derivados del ácido cinámico, en formulaciones de policloruro de vinilo (PVC) con propiedades flexibles mejoradas. El sector del PVC es uno de los sectores plásticos que mayor cantidad de plastificantes utiliza, a nivel mundial. Durante muchos años, los ftalatos se han empleado de forma masiva en la plastificación de PVC. Sin embargo, en las últimas décadas, el empleo de estos compuestos químicos se ha restringido de forma contundente, debido a los problemas medioambientales y de salud que acarrea su uso. A nivel industrial se han ofrecido diversas soluciones técnicas y se ha avanzado mucho en el desarrollo de formulaciones de PVC de bajo impacto medioambiental. No obstante, incluso en la actualidad, la plastificación de PVC se lleva a cabo con plastificantes de origen petroquímico. Este objetivo pretende avanzar en el desarrollo de una nueva familia de plastificantes de origen renovable, derivados de compuestos del ácido cinámico (fundamentalmente cinamatos), como plastificantes de PVC alternativos a los disponibles comercialmente. Para alcanzar este objetivo, en primer lugar, se llevará a cabo un estudio teórico de la miscibilidad entre el PVC y los derivados del ácido cinámico mediante el cálculo y comparación de los parámetros de solubilidad (δ), y sus correspondientes contribuciones: dispersiva (δ_d), polar (δ_p), y de puentes de hidrógeno (δ_H). Con este análisis se definirá el potencial de los diferentes derivados del ácido cinámico en la plastificación de PVC. Seguidamente se procederá a fabricar films o películas finas de PVC con los derivados del ácido cinámico mediante técnicas de “*solvent casting*”, como paso previo para la transferencia de las formulaciones desarrolladas a nivel industrial, procesadas como plastisoles vinílicos. Los films obtenidos se someterán a una completa caracterización mecánica, térmica, espectroscópica, termomecánica, propiedades barrera, con el fin de determinar el/los derivados del ácido cinámico que mejores prestaciones proporcionan al PVC. De manera más estructurada, esto se plasma en los siguientes objetivos parciales:

- OP3.1. Determinar los parámetros de solubilidad de diferentes cinamatos y establecer su potencial miscibilidad con el PVC.
- OP3.2. Identificar los cinamatos que, potencialmente, ofrecen más posibilidades de plastificación en el PVC.
- OP3.3. Definir las formulaciones con base PVC y cinamatos en base a los parámetros de solubilidad y propiedades físicas de los compuestos.
- OP3.4. Definir la concentración de plastificante más apropiada para conseguir la plastificación de PVC y determinar la viabilidad del procesado en *solvent cast film*.
- OP3.5. Obtener films o películas de espesor fino mediante técnicas de *solvent cast film*, optimizando las condiciones de procesado.
- OP3.6. Caracterizar las propiedades mecánicas mediante la realización de ensayos de tracción.
- OP3.7. Caracterizar la apariencia, rugosidad superficial y transparencia de los *films* de PVC plastificado con cinamatos, así como su comportamiento frente a radiación visible y ultravioleta, para establecer su potencial uso en aplicaciones del sector envase/embalaje,
- OP3.7. Cuantificar las propiedades de barrera de los films de PVC plastificados con cinamatos y deducir el efecto de la estructura del cinamato en estas propiedades.

II.3. Planificación.

A continuación, en la **Figura II.3.1**, se representa de manera esquemática todas y cada una de las diferentes fases y tareas elaboradas durante el proceso de elaboración de la presente tesis doctoral:

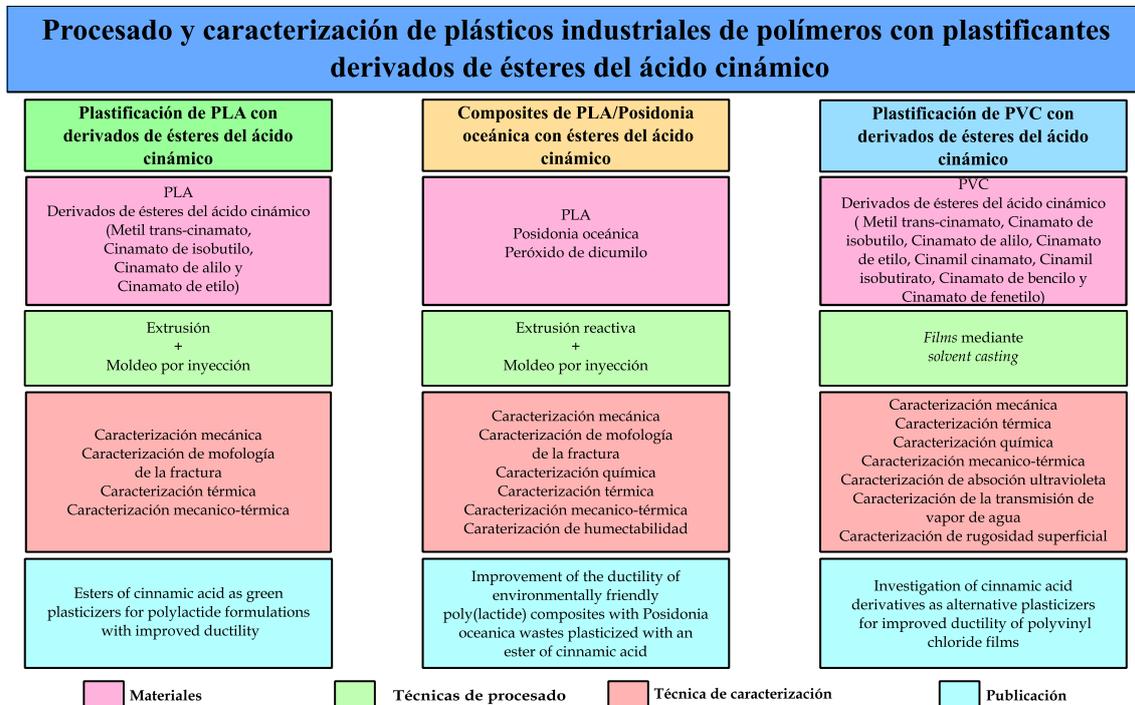


Figura II.3.1. Planificación de las tareas a realizar durante el desarrollo de la tesis doctoral.

III. EXPERIMENTAL

III.1. Materiales.

A continuación, se explican detalladamente todos los materiales, así como una representación esquemática de la estructura química de los diferentes materiales empleados.

En primer lugar, los polímeros base que se han utilizado a lo largo de esta tesis doctoral son el ácido poliláctico o polilactida (PLA) y policloruro de vinilo (PVC).

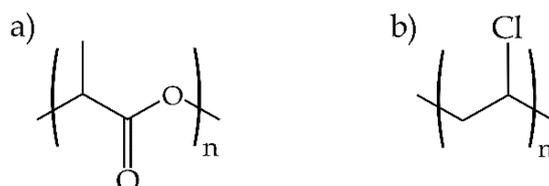


Figura III.1.1. Representación esquemática de la estructura de los polímeros empleados en esta investigación, a) ácido poliláctico o polilactida (PLA), y b) policloruro de vinilo (PVC).

El PLA utilizado fue suministrado por Total Energies Corbion (Gorinchem, Países Bajos). Este material es un grado semicristalino comercial, con referencia Luminy L130. Es un polímero de base biológica derivado de recursos naturales que ofrece una reducción bastante significativa de la huella de carbono en comparación con los plásticos basados a partir de petróleo. Luminy L130 es un homopolímero de PLA de fluidez medio y alta temperatura adecuado para moldeo por inyección e hilado de fibras. Comparado con el PLA estándar, estos homopolímeros de PLA tienen puntos de fusión más elevados y una mayor tasa de cristalización. Como resultado de todo esto, los compuestos que contienen homopolímeros de PLA se consideran adecuados para la producción de piezas semicristalinas, los cuales presentan una mayor resistencia a la temperatura. Según el proveedor, las propiedades más relevantes de este material son las que se presentan en la **Tabla III.1.1**.

Tabla III.1.1. Propiedades¹ de grado comercial de PLA Luminy L130 empleado en esta tesis.

Propiedades físicas	Método	Valor típico
Densidad	Valor de la literatura	1.24 g cm ⁻³
Índice de fluidez (MFI)	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	23 g/10 min
Índice de fluidez (MFI)	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	10 g/10 min
Pureza estereoquímica	Método PLA de Corbion total	≥ 99 % (isómero L)
Apariencia	Visual	Pellets blancos cristalinos
Monómero residual	Método PLA de Corbion total	≤ 0.3 %
Agua / humedad	Calorímetro Karl-Fischer	≤ 400 ppm
Temperatura de fusión	DSC	175°C
Temperatura de transición vítrea	DSC	60°C
Propiedades mecánicas	Método	Valor típico
Módulo de tracción	ISO 527-1	3500 MPa
Resistencia a la tracción	ISO 527-1	50 MPa
Elongación a la rotura	ISO 527-1	≤ 5%
Impacto con Charpy, 23°C	ISO 179-1eA	≤ 5 kJ m ⁻²
Temperatura de flexión bajo carga (HDT), amorfo ²	ISO 527-1	60°C
Temperatura de flexión bajo carga (HDT), cristalino ²	ISO 527-1	105°C

¹ Propiedades típicas, no deben interpretarse como especificaciones.

² HDT B, 0.45 MPa en plano. HDT depende de las condiciones de procesamiento. Para las resinas cristalinas, la formulación incluyó entre un 3 % y un 7 % de agente nucleante (Luminy® D070) y el moldeo se realizó en una herramienta a 90-100°C.

La resina de PVC que se ha utilizado fue suministrada por Kem One (Lyon, Francia), fabricada según un proceso de emulsión o microemulsión. La **Tabla III.1.2** muestra las propiedades más relevantes.

Tabla III.1.2. Propiedades de la resina de policloruro de vinilo (PVC) empleado en esta tesis.

Propiedades	Método	Valor típico
Valor de K	ISO 1628-2	70
Viscosidad	ISO 1628-2	125 mL g ⁻¹
Densidad aparente	ISO 60	0.4 g cm ⁻³
Humedad	ISO 1269	< 0.25 %
pH (medio acuoso)	ISO 1060-2	10
Finura (calibre norte)	EN ISO 1524	120 μm
Nebulización (100°C/16h)	EN ISO 75201	< 0.5 mg/10 g
Viscosidad a 5 s ⁻¹	EN ISO 3219	29.2 Pa s
Viscosidad a 250 s ⁻¹	EN ISO 3219	3.7 Pa s

En la **Figura III.1.2** se muestra la estructura química de los diferentes derivados del ácido cinámico empleadas como plastificantes, modificadores de la flexibilidad en PLA y PVC, que se han contemplado en esta investigación. La mayoría de las estructuras se corresponden con ésteres del ácido cinámico (cinamatos) con los correspondientes alcoholes (**Figura III.1.2.a-g**), salvo el isobutirato de cinamilo, que resulta de la esterificación del ácido isobutírico con el alcohol de cinamilo (**Figura III.1.2.h**).

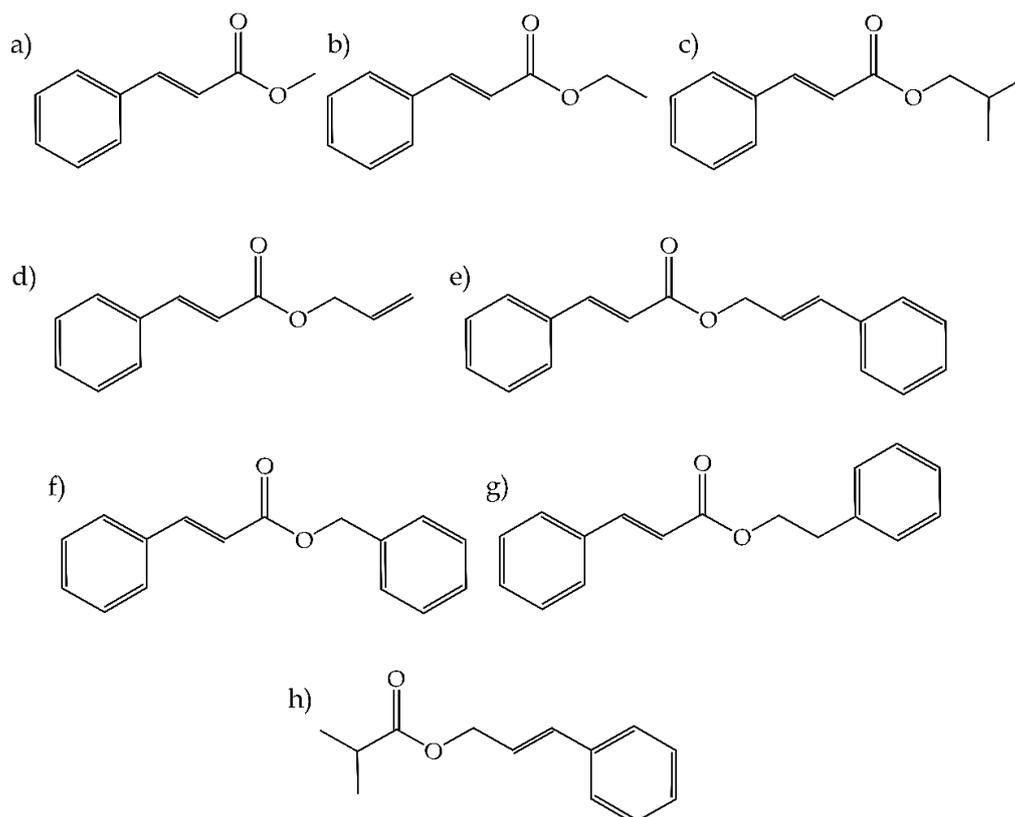


Figura III.1.2. Representación esquemática de la estructura de los derivados del ácido cinámico usados como plastificantes de PLA y PVC, a) cinamato de metilo, b) cinamato de etilo, c) cinamato de isobutilo, d) cinamato de alilo, e) cinamato de cinamilo, f) cinamato de bencilo, g) cinamato de fenetilo, y h) isobutirato de cinamilo.

Por último, otro material que ha sido de estudio en esta tesis doctoral es la *Posidonia oceanica*, una planta que se encuentra en abundancia en el mar Mediterráneo. La **Figura III.1.3** muestra una imagen de las bolas de *Posidonia oceanica* que se van acumulando a lo largo del tiempo sobre el litoral mediterráneo.



Figura III.1.3. Imagen de bolas de *Posidonia oceanica* acumuladas en el litoral mediterráneo, empleadas como refuerzo en compuestos de alto rendimiento medioambiental.

III.2. Estudio teórico de parámetros de solubilidad.

De forma general, la similitud en la estructura química de polímero y plastificante, favorece la formación de sistemas plastificados de gran rendimiento. Así pues, si los parámetros de solubilidad del polímero (δ_{pol}), y del plastificante (δ_{plast}), son similares, es esperable un buen efecto de plastificación. Así pues, es posible predecir la idoneidad de un compuesto orgánico como posible plastificante para un determinado polímero llevando a cabo un análisis de sus parámetros de solubilidad. Si bien la energía cohesiva de compuestos de bajo peso molecular se puede estimar de una forma simple a través de la entalpía de evaporación (**Ecuación III.2.1**), como los polímeros no se evaporan, se han propuesto diferentes métodos para estimar su parámetro de solubilidad.

$$E_{coh} = \Delta U_{vap} = \Delta H_{vap} - p\Delta V \approx \Delta H_{vap} - RT \quad \text{Ecuación III.2.1}$$

Destacan los métodos que permiten la estimación de las energías cohesivas a través de una metodología aditiva de contribución de grupos funcionales. Tradicionalmente se ha empleado la constante de atracción molar (F), definida por Small [82] (**Ecuación III.2.2**), que permite estimar el parámetro de solubilidad según la **Ecuación III.2.3**.

$$F = \left(\frac{E_{coh}}{V(298 K)} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación III.2.2}$$

$$\delta = \frac{F}{V} \quad \text{Ecuación III.2.3}$$

Posteriormente, Hoftyzer y Van Krevelen, ampliaron el método de la contribución de grupos, que permitía obtener diversas componentes del parámetro de solubilidad:

- la componente dispersiva (δ_d), ligada a las fuerzas dispersivas en estructuras apolares.
- la componente polar (δ_p), ligada al momento dipolar neto (μ), debido a la polaridad de la estructura.
- la componente ligada a la formación de puentes de hidrógeno (δ_h).

Estas tres componentes, se relacionan con el parámetro de solubilidad (δ), a través de la **Ecuación III.2.4**:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Ecuación III.2.4}$$

Los valores experimentales correspondientes a estas componentes del parámetro de solubilidad, solamente están disponibles para un número limitado de compuestos orgánicos. Por ello, los métodos que se basan en la adición de las contribuciones de los grupos, aportan una base importante para el estudio de los fenómenos de solubilidad/compatibilidad polímero-plastificante.

El método propuesto por Hoftyzer y Van Krevelen en 1976 [83], permite una estimación de las diferentes componentes del parámetro de solubilidad (δ), a partir de la estructura del polímero o plastificante. En las siguientes ecuaciones se muestran las expresiones que se emplean para el cálculo de las diferentes componentes del parámetro de solubilidad (δ).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \text{Ecuación III.2.5}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} \quad \text{Ecuación III.2.6}$$

$$\delta_a = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad \text{Ecuación III.2.7}$$

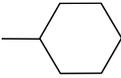
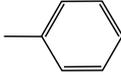
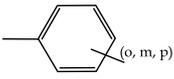
Estas expresiones sugieren que para el cálculo de la componente dispersiva del parámetro de solubilidad (δ_d) (**Ecuación III.2.5**), se puede emplear el método de Small, basado en la adición de las constantes de atracción molar. El mismo método se puede emplear para la estimación de la componente polar del parámetro de solubilidad (δ_p), en moléculas y estructuras orgánicas con un solo grupo polar. Para corregir la interacción de diversos grupos polares presentes en la misma estructura, la expresión más apropiada es la que se indica en la **Ecuación III.2.6**.

El método de las constantes de atracción molar, o método-F, no es aplicable al cálculo de la contribución por puentes de hidrógeno del parámetro de solubilidad (δ_h). Sin embargo, se ha comprobado que la energía cohesiva por puentes de hidrógeno (E_{hi}), es constante para los diferentes grupos estructurales, de ahí que se pueda emplear la energía cohesiva para estimar la componente del parámetro de solubilidad ligada a las interacciones por puentes de hidrógeno (**Ecuación III.2.7**). En la **Tabla III.2.1**, se muestran las contribuciones F_{di} , F_{pi} y E_{hi} para distintos grupos estructurales.

Tabla III.2.1. Componentes para el cálculo de los parámetros de solubilidad según el método de contribución de grupos de Hoftyzer-Van Krevelen [83].

Grupo estructural	F_{di} (MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹	F_{pi} (MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹	E_{hi} (J mol ⁻¹)
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0

Tabla III.2.1. Continuación.

=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10000
-COO-	390	490	7000
HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8400
-NH-	160	210	3100
>N-	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO ₄	740	1890	13000
Anillo	190	-	-
Un plano de simetría	-	0.50×	-
Dos planos de simetría	-	0.25×	-
Más planos de simetría	-	0×	0×

III.3. Procesado de materiales.

III.3.1. Procesado de materiales con base PLA mediante extrusión e inyección.

La extrusión de polímeros con plastificantes es un proceso esencial en la producción de materiales plásticos flexibles, donde los plastificantes se incorporan para mejorar la flexibilidad y resistencia al impacto del polímero. En este proceso, el polímero en forma de granza se mezcla con el plastificante y otros aditivos formando una mezcla homogénea que luego se alimenta a través de un husillo en una máquina extrusora. Durante la extrusión, la combinación de calor y cizalla mecánica funde la mezcla, permitiendo su paso a través de una boquilla para dar forma al producto final. Los parámetros clave en la extrusión son la temperatura en las diferentes zonas calefactadas de la extrusora, la velocidad de rotación del husillo, la tasa de alimentación del material y la proporción adecuada entre el agente plastificante y el polímero base. La temperatura es particularmente crucial, ya que afecta directamente a la viscosidad de la mezcla y, en consecuencia, su capacidad de fluir a través de la máquina de manera uniforme. La optimización de estos parámetros es esencial para lograr productos plásticos flexibles con propiedades mecánicas y térmicas adecuadas.

El proceso de inyección de polímeros es una técnica fundamental en la fabricación de productos plásticos, destacando por su eficiencia y versatilidad. Este método implica la fusión de un polímero en estado sólido y su inyección a alta presión en un molde con la forma deseada. Durante el proceso, varios parámetros son cruciales para garantizar la calidad y consistencia del producto final. La temperatura de fusión del polímero, la presión de inyección, el tiempo de enfriamiento y la velocidad de inyección son los factores clave en dicho proceso. La temperatura del molde también juega un papel crítico para asegurar la solidificación adecuada del polímero, con el fin de evitar la aparición de tensiones internas.

En el caso del procesado de PLA con cinamatos, antes del procesado, la granza de PLA se sometió a un proceso de secado a 65°C durante 48 h en un horno para evitar la hidrólisis de los grupos éster en el PLA, ya que ello conduce a una reducción del peso molecular durante el procesado, repercutiendo de forma negativa en el conjunto de propiedades. Posteriormente, todas las formulaciones fueron pesadas y homogeneizadas por métodos manuales. Todas las formulaciones plastificadas contenían el 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de plastificantes cinamato. Se usó la siguiente codificación PLA-XX, donde XX se refiere al cinamato correspondiente, siendo estos, cinamato de metilo -MC (predominantemente *trans*), cinamato de isobutilo -IBC, cinamato de alilo -AC y cinamato de etilo -EC. La **Tabla III.3.1** recoge las principales propiedades fisicoquímicas de los cuatro cinamatos.

Tabla III.3.1. Propiedades fisicoquímicas y térmicas de: cinamato de metilo (MC) (predominantemente *trans*); cinamato de isobutilo (IBC); cinamato de alilo (AC) y cinamato de etilo (EC).

Derivado de éster de ácido cinámico	*Punto de fusión (°C)	*Punto de ebullición (°C)	Densidad (g cm ⁻³)	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Volumen molar (cm ³ mol ⁻¹)
MC	36 - 38	254 - 255	1.092	162.188	148.524
IBC	-	287	1.003	204.269	203.658
AC	-	289 - 290	1.053	188.226	178.752
EC	6.0 - 7.5	271 - 272	1.047	176.215	168.305

*A 760 mmHg.

Las mezclas de PLA/cinamato se obtuvieron mediante *compounding* en una extrusora co-rotante de doble husillo suministrada por Dupra S.L. (Alicante, España). El perfil de temperatura se estableció teniendo en cuenta la temperatura de fusión (T_m) del PLA semicristalino empleado en esta investigación. Las etapas de calentamiento de cuatro barriles se programaron (desde la tolva de alimentación hasta la boquilla) a 170 - 175 - 180 - 185°C y se utilizó una velocidad de rotación del husillo de 25 rpm para todas las formulaciones. Los materiales obtenidos se enfriaron hasta temperatura ambiente y posteriormente se granularon usando una cuchilla de aire.

Las diferentes formulaciones así obtenidas, se procesaron mediante inyección para obtener probetas estandarizadas para la realización de los ensayos de caracterización. Básicamente se obtuvieron probetas en forma de halterio para los ensayos de tracción, y probetas rectangulares para el resto de ensayos. El proceso de inyección se llevó a cabo en una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España). El perfil de temperatura se fijó en 200°C en la tolva de alimentación, 195°C en la zona del husillo y 185°C en la boquilla de inyección. El tiempo de inyección se fijó en 1 s y la presión se mantuvo durante 30 s para asegurar la correcta calidad de las muestras.

En el caso del procesado de materiales basados en PLA con fibras de *Posidonia oceanica* y cinamatos, se utilizó el mismo grado de PLA semicristalino (Luminy L130). Se recogieron residuos de *Posidonia oceanica* (PO) de la costa mediterránea en forma de bolas fibrosas y, por último, se utilizó peróxido de dicumilo (DCP) con un peso molecular de 270.37 g mol⁻¹ y una pureza superior al 97.5 % para llevar a cabo la extrusión reactiva (REX). El agente plastificante utilizado fue un éster de ácido cinámico, concretamente cinamato de metilo (MTC) (predominantemente *trans*) con un peso molecular de 162.188 g mol⁻¹.

El primer paso fue la fabricación de los composites de PLA-*Posidonia oceanica*. Para ello, las bolas fibrosas de PO fueron trituradas y lavadas varias veces para eliminar arena e impurezas

(Figura III.3.1). Luego las fibras de PO obtenidas se secaron a 65°C durante 12 h en estufa; la longitud aproximada de las fibras obtenidas estaba comprendida entre 2 mm y 8 mm, y la relación de aspecto se situó en el rango de 7 a 10.

Antes de llevar a cabo el procesado, la granza de PLA se secó a una temperatura de 65°C durante 12 h en una estufa para evitar que se produjera la hidrólisis. Se premezclaron manualmente las cantidades de PLA, fibras de *Posidonia oceanica* y plastificante (MTC) en un recipiente durante 5 min hasta obtener una mezcla homogénea (identificando visualmente que el plastificante moja completamente las fibras de PO y PLA). Antes del proceso de extrusión, se añadió el peróxido de dicumilo (DCP) a la mezcla PLA-PO-MTC y se homogeneizó durante 5 min para asegurar una buena distribución de los componentes.



Figura III.3.1. Imágenes de a) bola fibrosa de *Posidonia oceanica* tal como se recibe y b) fibras de *Posidonia oceanica* (PO) después del proceso de limpieza. Imágenes con una escala de marcador de 1 mm.

Todas las muestras se formularon para mantener un porcentaje constante de 70 % en peso de fibras de PLA y 30 % en peso de PO. El plastificante (MTC) se incorporó en cantidades de 10 y 20 phr; el DCP se incorporó en una proporción de 1 phr durante el proceso de extrusión reactiva (REX). Los materiales se codificaron PLA-PO-ZZMTC-DCP, donde "ZZ" representa la cantidad (phr) de plastificante utilizado. El proceso de extrusión reactiva y posterior moldeo por inyección se realizó en una microextrusora Xplore MC 15HT y una unidad de microinyección Xplore IM12, respectivamente; ambos fueron suministrados por Xplore Instruments BV (Sittard, Países Bajos). El perfil de temperatura para el proceso de extrusión fue de 180-190-200°C. La mezcla PLA-PO-MTC-DCP se alimentó manualmente a la tolva del extrusor a una velocidad lenta y constante, asegurando que la velocidad de los husillos se mantuviera constante (100 rpm). La mezcla se mantuvo en la cámara de plastificación durante 2 min para asegurar la homogeneidad de la mezcla y permitir la reacción iniciada por la presencia de DCP. La presión de inyección se fijó en 5 bar y el tiempo de inyección y enfriamiento fue de 4 s. La temperatura del cilindro de inyección y del molde fue de 205°C y 30°C, respectivamente.

III.3.2. Procesado de films de PVC mediante “*solvent cast*”.

El proceso de “*solvent casting*” de PVC con plastificantes es una técnica fundamental en la producción de películas plásticas flexibles. En este método, se disuelve el PVC en un solvente junto con los agentes plastificantes y otros aditivos para formar una solución homogénea. Esta solución se vierte sobre un sustrato y se deja evaporar el solvente, lo que resulta en la formación de una película delgada de PVC flexible. Los plastificantes desempeñan un papel crucial al conferir al PVC la flexibilidad necesaria para adaptarse a diversas aplicaciones. Los parámetros clave en el “*solvent casting*” incluyen la selección adecuada de disolventes y plastificantes, la concentración de la solución, y la velocidad de evaporación del solvente, entre otros. La elección cuidadosa de estos parámetros es esencial para lograr películas con propiedades mecánicas y térmicas óptimas, así como una uniformidad en el espesor y calidad superficial. Este proceso destaca por su versatilidad y capacidad para producir películas delgadas con propiedades específicas, lo que lo convierte en una técnica valiosa en la fabricación de materiales plásticos flexibles.

En el caso del procesado de PVC con cinamatos, las películas se fabricaron siguiendo el método de “*solvent casting*”. En este caso, el procedimiento implicó preparar una solución para cada película, compuesta por 800 mg de polvo de PVC + 400 mg de cinamato (50 phr de plastificante) en 18 mL de tetrahidrofurano (THF). Posteriormente, las soluciones se agitaron a 600 rpm durante aproximadamente 30 min hasta lograr la completa homogeneización. Finalmente, la solución se vertió en una placa de vidrio Petri (9 cm de diámetro) hasta cubrir toda la superficie, y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 72 h. Se optó por evitar el secado a temperaturas más altas porque el bajo peso molecular de los plastificantes podría provocar alguna pérdida de plastificante a temperaturas de secado moderadas/altas. Cada formulación de PVC plastificado se preparó por quintuplicado. Una vez obtenidas las películas, se retiraron de las placas de Petri y se almacenaron entre láminas de aluminio para evitar cualquier forma de degradación, como la fotodegradación, debido a que el PVC es sensible a la luz debido a sus energías de disociación relativamente bajas para sus grupos moleculares, o la hidrólisis del éster.

III.4. Técnicas de caracterización y ensayos.

III.4.1. Propiedades mecánicas.

III.4.1.1. Ensayo de tracción.

El ensayo de tracción es uno de los ensayos de gran importancia en la caracterización de polímeros, ya que proporciona información relevante sobre las propiedades mecánicas de estos materiales. Este ensayo evalúa la respuesta de un polímero a la aplicación de fuerzas de tensión

axial, permitiendo la determinación de parámetros fundamentales como la resistencia a la tracción, la elongación a la rotura y el módulo elástico. La resistencia a la tracción refleja la capacidad del polímero para soportar fuerzas de estiramiento antes de romperse, mientras que la elongación a la rotura indica la deformación máxima experimentada antes de la fractura. El módulo elástico, por otro lado, proporciona información sobre la rigidez del material. Estos parámetros son esenciales para entender y predecir el comportamiento de los polímeros en aplicaciones prácticas, como la fabricación de productos plásticos, envases y dispositivos médicos, contribuyendo así al diseño y desarrollo de materiales con propiedades mecánicas óptimas para diversas aplicaciones industriales.

Los materiales de PLA con cinamatos y los compuestos de PLA con PO se ensayaron en una máquina de ensayo universal ELIB 30 suministrada por Ibertest (Madrid, España). Las condiciones particulares del ensayo y la geometría de las probetas (forma de halterio) se establecieron según indicaciones de la norma ISO 527. Se utilizó una célula de carga de 5 kN con un programa con control por fuerza a una velocidad de cruceta de 10 mm min⁻¹ para obtener los principales parámetros de tracción. Las pruebas se llevaron a cabo en cinco muestras diferentes de cada formulación para obtener resultados confiables y se promediaron los parámetros de tracción correspondientes.

En relación con los films de PVC con diferentes tipos de cinamatos, la máquina de ensayo universal empleada fue una ELIB 30 de S.A.E. Ibertest (Madrid, España), equipada con mordazas neumáticas diseñadas explícitamente para ensayos de films y películas delgadas. Las pruebas siguieron la norma ISO 527 sobre preparación de muestras y condiciones de ensayo. Se analizó un número suficiente de muestras de cada formulación para obtener al menos cinco resultados reproducibles para los principales parámetros de tracción, basados en el promedio de estas muestras. Los ensayos se realizaron utilizando una célula de carga de 100 N con una velocidad de cruceta de 5 mm min⁻¹.

III.4.1.2. Ensayo de impacto Charpy.

El ensayo de impacto Charpy desempeña un papel de gran importancia en la caracterización de polímeros, ya que permite evaluar su resistencia al impacto y tenacidad. Este ensayo somete a una probeta estandarizada a un impacto con un péndulo, midiendo la cantidad de energía absorbida antes de la fractura. La resistencia al impacto es fundamental para entender la capacidad de un polímero para soportar fuerzas súbitas, y aplicaciones en las que puedan estar expuestos a cargas dinámicas. El parámetro más relevante obtenido de este ensayo es la energía absorbida en el impacto, conocida como energía de impacto. La resiliencia, expresada en kilojulios por metro cuadrado (kJ m⁻²), refleja la capacidad del material para absorber energía antes de fracturarse y proporciona información valiosa sobre su comportamiento ante condiciones

de carga inesperadas. Estos datos son esenciales en la selección y diseño de polímeros para aplicaciones donde la resistencia al impacto es un factor crítico.

El ensayo de resistencia al impacto para los materiales de PLA con cinamatos y los compuestos de PLA con PO se realizó en un péndulo Charpy con una energía de 6 J de Metrotec (San Sebastián, España) según las indicaciones de la norma ISO 179. Se ensayaron al menos cinco probetas de cada formulación y se promediaron los valores de resistencia al impacto obtenidos. Teniendo en cuenta la flexibilidad de las muestras plastificadas, se sometieron a un proceso de entalla con forma de “V” con un ángulo de 45° y un radio de entalla de 0.25 mm, en un entallador Hoytom S.L. (Bizkaia, España).

III.4.1.3. Ensayo de dureza Shore.

El ensayo de dureza Shore es esencial en la caracterización de polímeros, proporcionando información valiosa sobre la resistencia superficial y propiedades elásticas de estos materiales. Este ensayo mide la resistencia de un polímero a la penetración de una punta cónica o esférica, expresando los resultados en una escala específica de dureza Shore. En función el tipo de punta se dispone de diferentes escalas Shore. Así, la escala Shore A (punta de cono de 35° truncada), se emplea para polímero blandos, mientras que la dureza Shore D (punta de cono de 30°), se emplea para polímeros y plásticos más duros. Uno de los parámetros más relevantes obtenidos a través de este ensayo es la dureza Shore, que indica la capacidad del polímero para resistir la deformación plástica bajo una carga aplicada. Esta medida es particularmente significativa en aplicaciones donde la resistencia a la abrasión y la deformación superficial son críticas, como en la industria del calzado y revestimientos. La dureza Shore se utiliza para evaluar la idoneidad de un polímero en entornos específicos y contribuye significativamente a la selección de materiales para aplicaciones donde la resistencia y durabilidad superficial son factores clave.

En cuanto a la dureza, se empleó la escala Shore D para los materiales de PLA con cinamatos y los compuestos de PLA con PO. La dureza Shore D se midió a temperatura ambiente en un durómetro modelo 673-D suministrado por J. Bot S.A. (Barcelona, España), siguiendo las directrices de la norma ISO 868 utilizando un penetrador con un ángulo de 30°. Las mediciones se realizaron con un tiempo de estabilización de 15 s, y este procedimiento se realizó en al menos cinco puntos diferentes para cada formulación para obtener resultados reproducibles.

III.4.2. Propiedades térmicas.

III.4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), es una técnica instrumental ampliamente utilizada en la caracterización de materiales poliméricos. Esta técnica mide las diferencias de calor absorbido o liberado por una muestra en función de un programa de

temperatura. En el caso de polímeros, la técnica DSC proporciona información valiosa sobre sus propiedades térmicas, como transiciones de fase, temperaturas de transición vítrea y cristalización. La principal utilidad de la técnica DSC radica en su capacidad para detectar cambios en la entalpía asociados con eventos térmicos, permitiendo la identificación de características importantes en la estructura y comportamiento térmico de los polímeros. Algunos parámetros relevantes que se pueden obtener a través de DSC incluyen la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m), la entalpía de fusión (ΔH_m), los procesos de cristalización y su entalpía asociada (T_{cc} , ΔH_{cc}), el porcentaje de cristalinidad ($\chi_c\%$) y la estabilidad térmica. Estos datos son esenciales para comprender y optimizar las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros, facilitando su aplicación en una amplia gama de industrias.

Los ensayos de caracterización térmica mediante DSC se realizaron sobre los materiales de PLA con cinamatos y los compuestos de PLA con PO y cinamatos. En el caso de las muestras de PLA con cinamatos, las pruebas se realizaron en muestras con una masa de ~ 7 mg bajo una atmósfera de nitrógeno (66 mL min^{-1}) en un DSC de flujo de calor modulado modelo Q2000 de TA Instruments (New Castle, Delaware, EE. UU.). Las muestras se sometieron a un programa dinámico con tres etapas. El primer ciclo de calentamiento se realizó para eliminar la historia térmica resultante del procesado previo (moldeo por inyección). Esta etapa de calentamiento se programó desde 30°C a 180°C . Posteriormente se programó una etapa de enfriamiento controlado hasta -50°C . Finalmente, las muestras se sometieron a un segundo programa de calentamiento desde -50°C hasta 220°C . La velocidad de calentamiento/enfriamiento para las tres etapas fue de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Los principales parámetros térmicos, como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura máxima de fusión (T_m), la entalpía de fusión (ΔH_m), la temperatura máxima de pico del proceso de cristalización en frío (T_{cc}) y la entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}), se obtuvieron a partir de los termogramas correspondientes al segundo ciclo de calentamiento. Además, el grado porcentual de cristalinidad ($\chi_c\%$ y $\chi_{c_max}\%$) se obtuvo utilizando la **Ecuación III.4.2.1.1** y la **Ecuación III.4.2.1.2**.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 * w} \quad \text{Ecuación III.4.2.1.1}$$

$$\chi_{c_max} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 * w} \quad \text{Ecuación III.4.2.1.2}$$

En el caso de las muestras de PLA con PO y cinamatos las pruebas se realizaron en un calorímetro DSC 821 de Mettler Toledo Inc (Schwerzenbach, Suiza). Las muestras, con masas que oscilaban entre $\sim 5 - 8$ mg, se introdujeron en crisoles de aluminio de alta pureza de $40 \mu\text{L}$ de capacidad, y se cerraron con las correspondientes tapas. Las pruebas se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno (66 mL min^{-1}). Las muestras se sometieron a un programa DSC dinámico que consta de tres ciclos. El primer ciclo se realizó para borrar la historia térmica derivada del proceso

de transformación anterior; este ciclo inicial se programó desde 25°C a 200°C. El ciclo de enfriamiento posterior va de 200°C a -25°C se implementa para enfriar el material en condiciones controladas, generalmente con un enfriamiento lento, que evita la acumulación de tensiones internas. El segundo ciclo de calentamiento se estableció entre -25°C a 300°C para identificar las principales transiciones térmicas y entalpías asociadas. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10°C min⁻¹ para las tres etapas del ciclo. Del segundo ciclo se extrajeron transiciones como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), la temperatura de fusión (T_m), la entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}) y la entalpía de fusión (ΔH_m). El grado de cristalinidad se calculó utilizando la **Ecuación III.4.2.1.3**.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 * w} \quad \text{Ecuación III.4.2.1.3}$$

III.4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) se emplea en la caracterización de materiales poliméricos, y se centra en estudiar la variación de masa de una muestra con respecto a la temperatura o el tiempo bajo condiciones controladas. Su principal aplicación radica en la investigación de la estabilidad térmica de los polímeros, proporcionando información vital sobre su comportamiento frente a la degradación térmica. Durante el proceso de análisis termogravimétrico, la muestra experimenta un calentamiento gradual, y se registra la pérdida de masa en función de la temperatura. Los parámetros más significativos obtenidos incluyen las temperaturas inicial y final de descomposición, la velocidad de pérdida de masa y la cantidad total de material volátil liberado. Estos datos resultan esenciales para comprender la estabilidad térmica de los polímeros, determinar sus puntos de descomposición, y evaluar la composición y presencia de aditivos en las formulaciones poliméricas.

Para cuantificar la estabilidad térmica a altas temperaturas y la degradación de formulaciones, se empleó la técnica de termogravimetría (TGA) en una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Schwerzenbach, Suiza). En el caso de PLA puro y PLA plastificado con cinamatos, la caracterización TGA se realizó sobre muestras con una masa en torno a ~ 15 mg. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento de 30°C a 700°C a una velocidad de calentamiento constante de 10°C min⁻¹ bajo atmósfera de nitrógeno (caudal de 66 mL min⁻¹).

En el caso de las muestras de PLA con PO y cinamatos, las muestras se pesaron (~ 15 mg) y se colocaron en crisoles de alúmina sellados de 70 μL. Las muestras se sometieron a un ciclo de calentamiento de 30°C a 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹; las pruebas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 mL min⁻¹. Estas pruebas extrajeron parámetros como la temperatura de inicio de degradación, T_{5%}, que representa la temperatura medida cuando la muestra pierde un 5 % de masa, y la temperatura de máxima velocidad de

degradación (T_{max}), que se obtiene como la temperatura de pico de la primera curva derivada (DTG).

Por último, para las formulaciones de films de PVC con cinamatos, la caracterización termogravimétrica se realizó en atmósfera de nitrógeno (66 mL min^{-1}) sobre muestras con una masa inicial en torno a 5 mg, con un ciclo de calentamiento programado en una sola etapa entre 30 y 700 °C a una velocidad de calentamiento constante de 20 °C min^{-1} .

III.4.3. Propiedades termo-mecánicas.

III.4.3.1. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA).

El análisis térmico mecánico dinámico (DMTA por sus siglas en inglés) es una técnica instrumental avanzada utilizada en la caracterización de polímeros que integra la aplicación de ciclos térmicos y esfuerzos mecánicos dinámicos, para analizar el comportamiento viscoelástico del material bajo condiciones dinámicas. En un experimento DMTA, se aplica una tensión oscilante (generalmente en forma de onda senoidal) a una muestra de polímero mientras se somete a un ciclo de calentamiento. Esto permite estudiar propiedades mecánicas, como la rigidez y la elasticidad, así como la capacidad de relajación viscoelástica del material en función de la temperatura y la frecuencia de la carga aplicada. Entre los parámetros obtenidos destaca el módulo de almacenamiento (E' , representativo de la rigidez elástica), el módulo de pérdidas (E'' , indicativo de la capacidad de disipación de energía), el ángulo de desfase (δ), y el factor de amortiguamiento dinámico ($\tan \delta = E''/E'$), y la temperatura y amplitud de las transiciones viscoelásticas.

Los ensayos de DMTA para los materiales de PLA con cinamatos se realizaron en un analizador dinámico-mecánico modelo DMA1 de Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza), trabajando en condiciones simples de voladizo/flexión con muestras rectangulares de dimensiones $20 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$. Estas muestras se sometieron a un ciclo de calentamiento desde 0°C a 110°C a una velocidad de calentamiento de 2 °C min^{-1} . La frecuencia y la deflexión máxima en la zona de voladizo fueron de 1 Hz y 0.1 %, respectivamente. En el caso de las formulaciones de PLA con PO y cinamatos, también se trabajó en condiciones de voladizo (empotramiento en uno de los extremos y voladizo en el extremo opuesto) en el mismo equipo DMTA. Las muestras, con dimensiones $20 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$ se sometieron a un barrido de temperaturas comprendido entre -50°C y 140°C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min^{-1} . El equipo fue calibrado para trabajar a una frecuencia de 1 oscilación por segundo (1 Hz) y una flecha máxima en la zona de voladizo máxima de 0.1 %. Este análisis permitió obtener la evolución del módulo de almacenamiento (E') y del factor de amortiguamiento dinámico ($\tan \delta$) con respecto a la temperatura.

Para la realización de los ensayos DMTA para las formulaciones de PVC con cinamatos,

las dimensiones de las probetas fueron diferentes, al tratarse de películas delgadas o films. Se emplearon probetas se sección rectangular de 10×5 mm². El ciclo de temperatura aplicado a las muestras se estableció entre -100 y 100°C a una velocidad de calentamiento constante de 2°C min⁻¹, con el fin de evaluar la evolución del módulo de almacenamiento (E'), y el factor de amortiguamiento dinámico (tan δ), en función de la temperatura creciente. La fuerza de tensión normal se estableció en 1 N, la deformación máxima se fijó en 150 % y la deformación de control en 6 μm.

III.4.4. Propiedades espectroscópicas.

III.4.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) es una técnica analítica avanzada utilizada en la caracterización de polímeros para obtener información detallada sobre su estructura molecular. En FTIR, se emplea un interferómetro para medir la respuesta espectral de una muestra ante radiación electromagnética en el rango del infrarrojo (normalmente entre números de onda comprendidos entre 4000 - 600 cm⁻¹). Los polímeros exhiben características bandas de absorción infrarroja específicas, relacionadas con vibraciones moleculares como estiramientos y flexiones de enlaces químicos y grupos funcionales. La utilidad de la técnica FTIR radica en su capacidad para identificar grupos funcionales, analizar la conformación molecular y detectar cambios en la composición química de los polímeros. Los parámetros clave obtenidos incluyen las posiciones e intensidades de las bandas de absorción, que proporcionan información sobre la presencia de grupos específicos, la configuración del polímero y su grado de cristalinidad. Para muestras opacas, se emplea la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), que es una modalidad FTIR diseñada para analizar muestras de polímeros opacos o sólidos. A diferencia de la FTIR convencional, donde la radiación atraviesa la muestra (transmitancia), en la técnica ATR, la radiación infrarroja incide sobre una superficie de alto índice de refracción, típicamente un cristal con propiedades ATR, que está en contacto directo con la muestra. Esto genera una onda evanescente que se propaga en la muestra, permitiendo la absorción de la radiación infrarroja. Las interacciones moleculares en la zona de contacto entre cristal y superficie del material generan señales de absorción características que se registran y analizan, y permiten identificar los picos y bandas de absorción característicos de los grupos funcionales.

Para las muestras de PLA con PO y cinamatos, las interacciones químicas de PLA y PO, MTC y DCP en los compuestos se investigaron utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). La caracterización se realizó en un espectrofotómetro FTIR Spectrum Two equipado con un accesorio ATR universal, ambos suministrados por Perkin Elmer Spectrum BX (Waltham, Massachusetts, EE. UU.). Cada

formulación se evaluó en un rango de 4000 - 450 cm^{-1} usando 36 barridos, una resolución de 4 cm^{-1} y un paso de 2 cm^{-1} . En el caso de las muestras de PVC con cinamatos, también se analizaron utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) en un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer BX de Perkin Elmer Spain, S.L. (Madrid, España). Antes de la obtención de los espectros FTIR-ATR correspondientes, se calibró el equipo con un *background* o fondo en la región del número de onda entre 4000 - 600 cm^{-1} para compensar los efectos ambientales de la humedad y el dióxido de carbono. Los espectros FTIR-ATR del PVC no plastificado y del PVC plastificado con derivados de cinamatos se obtuvieron como un espectro promedio de 64 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y un paso de 2 cm^{-1} , dada la naturaleza de los films obtenidos.

III.4.4.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica instrumental de gran interés en la caracterización de la estabilidad de polímeros frente a la radiación ultravioleta (UV). Esta técnica se centra en la absorción de radiación electromagnética en las regiones ultravioleta y visible del espectro, proporcionando información valiosa sobre los cambios estructurales y degradación que pueden experimentar los polímeros expuestos a radiación UV. La radiación UV puede inducir alteraciones en los enlaces y grupos cromóforos de los polímeros, lo que se refleja en los espectros UV-Vis mediante la observación de cambios en la intensidad y posición de las bandas de absorción a determinadas longitudes de onda (λ). Al analizar estos patrones, la técnica permite evaluar la estabilidad de los polímeros frente a la radiación UV, identificar posibles mecanismos de degradación y establecer estrategias para mejorar la resistencia de los materiales poliméricos a condiciones ambientales adversas, como la exposición solar prolongada.

Esta técnica se empleó únicamente para las formulaciones basadas en PVC con cinamatos, ya que están especialmente desarrolladas para su aplicación en el sector envase/embalaje, de ahí su utilidad de conocer su estabilidad frente a la acción de la radiación UV. Se utilizó espectrofotometría UV-Visible (UV-Vis) para evaluar las propiedades protectoras de las películas contra la luz ultravioleta (UV) (200 - 400 nm), la luz azul visible de alta energía (HEV, 400 - 450 nm) y la luz visible (Vis) (400 - 800 nm). Las muestras de películas de PVC puro y de PVC plastificado con los diferentes cinamatos se analizaron a temperatura ambiente dentro del espectro de absorción de 200 a 800 nm mediante un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 (Waltham, MA, Estados Unidos).

III.4.5. Propiedades microscópicas.

III.4.5.1. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM por sus siglas en

inglés) es una técnica avanzada utilizada en la caracterización de materiales poliméricos, centrándose especialmente en la morfología de las superficies de fractura. En este método, un haz de electrones de alta energía se enfoca sobre la muestra, generando electrones secundarios que proporcionan información detallada sobre la topografía de la superficie. Para materiales poliméricos, la técnica FESEM es particularmente útil para analizar fracturas y superficies irregulares, permitiendo la observación de detalles a una escala micro y nanométrica. La técnica facilita la identificación de características como grietas y zonas de deformación, proporcionando una comprensión detallada de la morfología de la fractura y la posible presencia de defectos.

Esta técnica se empleó tanto para las muestras de PLA plastificadas con cinamatos como para los compuestos de PLA con PO y cinamatos. En ambos casos, se utilizó un microscopio ZEISS ULTRA 55 FESEM de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) operado a 2 kV. Antes de la observación FESEM, las superficies de las muestras fueron recubiertas por una capa ultrafina de oro y paladio en un recubridor por pulverización (*sputtering*) catódica de alto vacío EM MED20 proporcionado por Leica Microsystem (Milton Keynes, Reino Unido).

III.4.5.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada empleada para la caracterización de la morfología de la superficie de films poliméricos a nivel nanométrico. Se basa en una punta o cantiléver (habitualmente de silicio o nitruro de silicio), que se mueve en la superficie del material, generando una imagen tridimensional de alta resolución. La técnica de AFM permite visualizar características detalladas, como rugosidades, porosidades y texturas en la superficie del film polimérico. Además, proporciona mediciones precisas de las propiedades mecánicas, como la dureza y la elasticidad (QNM- quantitative nanomechanical characterization).

En este caso, esta técnica se empleó para observar las superficies de las muestras basadas en PVC con cinamatos. Para ello, se empleó microscopía de fuerza atómica (AFM) para la caracterización de la muestra utilizando un microscopio Multimode 8 con controlador Nanoscope V (Bruker, MA, Estados Unidos) con una punta/voladizo de silicio integrado. Las imágenes de altura del AFM se obtuvieron después de operar en el modo de “*tapping*”. A partir de las imágenes topográficas se llevó a cabo la cuantificación de la rugosidad superficial.

III.4.6. Otras técnicas y ensayos.

III.4.6.1. Tasa de transmisión de vapor de agua.

El análisis de la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR por sus siglas en inglés) es una técnica fundamental en la caracterización de películas o films de materiales poliméricos, especialmente en el ámbito del sector envase/embalaje. Esta técnica mide la capacidad de un

material para permitir o resistir la difusión del vapor de agua a través de su estructura. En el análisis WVTR, se expone una muestra de película polimérica a condiciones controladas de humedad relativa, y se mide la cantidad de vapor de agua que atraviesa el material en un periodo de tiempo determinado. Esta información es crítica para evaluar las propiedades barrera de los polímeros, siendo esencial en aplicaciones donde la protección contra la humedad es crucial, como en envases para alimentos o productos farmacéuticos.

El análisis de la tasa de transmisión de vapor de agua se empleó en las muestras de films de PVC con cinamatos, ya que se trata de materiales desarrollados para uso en el sector envase/embalaje. Los análisis se realizaron de acuerdo con la norma E96/E96M-16, donde se evaluó la permeabilidad al vapor de agua de las formulaciones de PVC no plastificado y PVC plastificado con plastificantes derivados de ésteres del ácido cinámico. Los films de cada muestra se colocaron en vasos que contenían 2 g de gel de sílice, las cuales fueron previamente presecadas a 200°C durante 24 h. Una vez sellados los vasos con film, se colocaron en un desecador programado para mantener el 90 % de la humedad relativa (HR) a 23°C. Cada muestra se pesó cada hora durante 7 h, y cada formulación se analizó por triplicado. La tasa de transmisión de vapor de agua se calculó según la **Ecuación III.4.6.1.1**:

$$WVTR = \frac{\frac{G}{t} l}{A S (R_1 - R_2)} \quad \text{Equation III.4.6.1.1}$$

donde $\frac{G}{t}$ representa la pendiente de la recta (g/h); l es el espesor de la película (μm); A es el área expuesta (área de la boca de la copa, m^2); S es la presión de vapor de saturación a la temperatura de prueba (mm Hg); ΔR es la diferencia de humedad relativa entre la fuente y el sumidero de vapor expresada como fracción.

III.4.6.2. Ángulo de contacto.

La medición del ángulo de contacto (θ) con agua u otros líquidos de ensayo, es una técnica crucial en la caracterización de las propiedades de humectabilidad de films o superficies poliméricas. Este método evalúa la interacción entre una gota de agua y la superficie de un material polimérico, proporcionando información valiosa sobre la capacidad del material para repeler o absorber un líquido. El ángulo de contacto resultante está directamente relacionado con la tensión superficial de la superficie del polímero y su afinidad por el líquido. Habitualmente, se emplea agua como líquido de ensayo para realizar una estimación de la humectabilidad de la superficie de un polímero. Un ángulo de contacto elevado ($\theta > 60^\circ$) indica una baja humectabilidad, es decir, que la gota de agua tiende a formar una forma esférica y a deslizarse

sobre la superficie, mientras que un ángulo más bajo ($\theta < 60^\circ$) indica una mayor afinidad con el agua y una mayor capacidad de mojado. Esta técnica es esencial en aplicaciones donde la interacción con el agua es crítica, como en envases alimentarios, textiles o productos médicos.

En este caso, esta técnica se empleó para analizar las muestras de PLA con PO y cinamatos, ya que, si bien el PLA es un polímero bastante hidrofóbico, las fibras de PO son altamente hidrofílicas, de ahí el interés de analizar el efecto de la incorporación de PO en matrices de PLA. Así, la humectabilidad superficial de los compuestos PLA y PLA/PO se estudió mediante la determinación del ángulo de contacto con el agua (WCA), mediante técnicas goniométricas. La prueba se realizó a temperatura ambiente con agua destilada con un tamaño de gota de $\sim 1.5 \mu\text{L}$. Se depositaron gotitas en diferentes lugares de las muestras. Este procedimiento se repitió ocho veces para cada formulación para obtener un valor promedio reproducible. Las mediciones se realizaron con un goniómetro óptico EasyDrop-FM140 suministrado por Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. Desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PLA de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.

Este capítulo explora las posibilidades de plastificación que ofrecen los ésteres del ácido cinámico. Se estudia, tanto a nivel teórico como experimentalmente, la viabilidad de los cinamatos, en la plastificación de PLA, con la finalidad de reducir su fragilidad intrínseca, mejorar las propiedades dúctiles, sin comprometer la naturaleza renovable ni el resto de propiedades. A continuación, se muestran los resultados más relevantes de esta investigación.

IV.1.1. Análisis teórico de la miscibilidad de PLA con derivados del ácido cinámico mediante cálculo de parámetros de solubilidad.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis teórico de la miscibilidad entre el ácido poliláctico (PLA) y los diferentes ésteres del ácido cinámico, como potenciales plastificantes en formulaciones con tenacidad mejorada. Este análisis se ha llevado a cabo mediante la determinación de las contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p), y de puentes de hidrógeno (δ_h), del parámetro de solubilidad (δ). Seguidamente se muestra el procedimiento empleado para la determinación de estos parámetros, que servirán de base para la validación teórica de la compatibilidad/miscibilidad entre el PLA y los ésteres del ácido cinámico. Se ha empleado el método de contribución de grupos descrito por Van Krevelen y Hoftyzer [83]. A continuación, se muestran diversas tablas que contienen la información necesaria para determinar las contribuciones de los diferentes grupos a las constantes de atracción molar ligadas a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y fuerzas polares (F_{pi}), así como las energías de cohesión ligadas a las fuerzas por puentes de hidrógeno (E_{hi}).

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL PLA.

Tabla IV.1.1. Estructura simplificada y ampliada del monómero del ácido poliláctico (PLA) y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

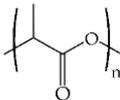
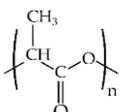
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.240
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	72.00
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	58.065

Tabla IV.1.2. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para la unidad monomérica de PLA.

Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		$[(MJ\ m^{-3})^{1/2}\ mol^{-1}]$	$[(MJ\ m^{-3})^{1/2}\ mol^{-1}]$	$[J\ mol^{-1}]$
- CH ₃	1	1×420	1×0	1×0
> CH -	1	1×80	1×0	1×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	Σ=	890	240.100	7.000

Tabla IV.1.3. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para la unidad monomérica de PLA.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{890}{58.06} = 15.33\ MPa^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{240.100}}{58.06} = 8.44\ MPa^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \qquad \delta_h = \frac{\sqrt{7.000}}{58.06} = 10.98\ MPa^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 22.66\ MPa^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE METILO.

Tabla IV.1.4. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de metilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

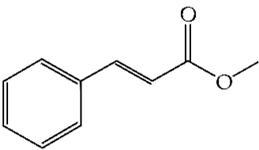
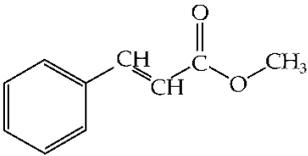
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.092
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	162.188
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	148.524

Tabla IV.1.5. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de metilo.

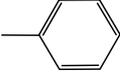
Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
- CH ₃	1	1×420	1×0	1×0
= CH -	2	2×200	2×0	2×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	1	1×1.430	1×110 ²	1×0
	Σ=	2.640	252.200	7.000

Tabla IV.1.6. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de metilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{2.640}{148.524} = 17.78 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{252.200}}{148.524} = 3.38 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \qquad \delta_h = \sqrt{\frac{7.000}{148.524}} = 6.87 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 19.36 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE ETILO.

Tabla IV.1.7. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de etilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

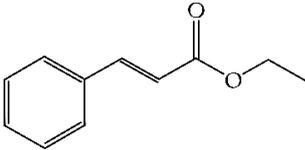
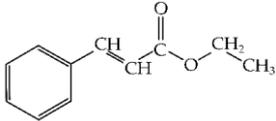
Estructura química simplificada		Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.047	
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	176.215	
Estructura química ampliada			
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	168.305	

Tabla IV.1.8. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de etilo.

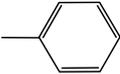
Grupo	Nº	F_{di} [(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	F_{pi}^2 [(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	E_{hi} [J mol ⁻¹]
- CH ₃	1	1×420	1×0	1×0
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
= CH -	2	2×200	2×0	2×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	1	1×1.430	1×110 ²	1×0
	$\Sigma=$	2.910	252.200	7.000

Tabla IV.1.9. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de etilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{2.910}{168.305} = 17.29 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{252.200}}{168.305} = 2.98 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \qquad \delta_h = \frac{\sqrt{7.000}}{168.305} = 6.45 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 18.69 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE ALILO.**Tabla IV.1.10.** Estructura simplificada y ampliada del cinamato de alilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

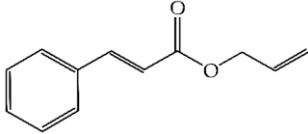
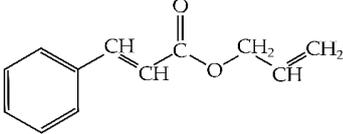
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.053
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	188.226
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	178.752

Tabla IV.1.11. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de alilo.

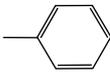
Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
= CH ₂	1	1×400	1×0	1×0
= CH -	3	3×200	3×0	3×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	1	1×1.430	1×110 ²	1×0
	Σ=	3.090	252.200	7.000

Tabla IV.1.12. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de alilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{3.090}{178.752} = 17.29 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{252.200}}{178.752} = 2.81 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \qquad \delta_h = \frac{\sqrt{7.000}}{178.752} = 6.26 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 18.60 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE ISOBUTILO.

Tabla IV.1.13. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de isobutilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

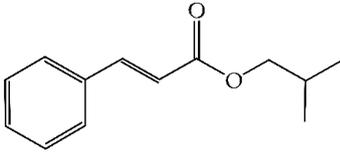
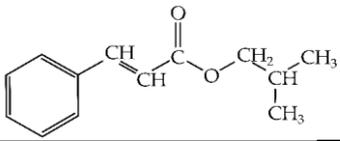
Estructura química simplificada		Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.003	
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	204.269	
Estructura química ampliada			
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	203.658	

Tabla IV.1.14. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de isobutilo.

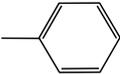
Grupo	N°	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
- CH ₃ -	2	2×420	2×0	2×0
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
> CH -	1	1×80	1×0	1×0
= CH -	2	2×200	2×0	2×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	1	1×1.430	1×110 ²	1×0
	$\Sigma=$	3.410	252.200	7.000

Tabla IV.1.15. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de isobutilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \delta_d = \frac{3.410}{203.658} = 16.74 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{252.200}}{203.658} = 2.46 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad \delta_h = \sqrt{\frac{7.000}{203.658}} = 5.86 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \delta = 17.90 \text{ MPa}^{1/2}$$

La **Tabla IV.1.16** recoge un resumen de los parámetros de solubilidad total (δ) y sus contribuciones (δ_d , δ_p y δ_h) para el PLA puro y todos los plastificantes potenciales de los ésteres del ácido cinámico. El PLA puro tiene un parámetro δ de $20.66 \text{ (MJ m}^{-3})^{1/2}$ que concuerda con los valores que se han descrito en la literatura [235,236]. Los parámetros de solubilidad de los cuatro cinamatos considerados como plastificantes potenciales para el PLA oscilan entre 17.90 y 19.36 $(\text{MJ m}^{-3})^{1/2}$, siendo el cinamato de metilo el más cercano al PLA. En general, estos parámetros de solubilidad son cercanos a los del PLA y, por lo tanto, se debe esperar una buena miscibilidad.

Tabla IV.1.16. Resumen de los parámetros teóricos de solubilidad, distancia y valores de diferencia de energía relativa (RED) según el método de contribución del grupo Hoftzyer-Van Krevelen de poli(lactida)-PLA y diferentes ésteres de ácido cinámico.

	δ_d $(\text{MJ m}^{-3})^{1/2}$	δ_p $(\text{MJ m}^{-3})^{1/2}$	δ_h $(\text{MJ m}^{-3})^{1/2}$	δ $(\text{MJ m}^{-3})^{1/2}$	δ_v $(\text{MJ m}^{-3})^{1/2}$	R_a	RED
PLA	15.33	8.44	10.98	20.66	17.50	-	-
Cinamato de metilo	17.78	3.38	6.87	19.36	18.10	8.16	0.76
Cinamato de isobutilo	16.73	2.46	5.86	17.90	16.91	8.36	0.78
Cinamato de alilo	17.11	2.81	6.26	18.43	17.34	8.16	0.76
Cinamato de etilo	17.29	2.98	6.45	18.69	17.54	8.11	0.76

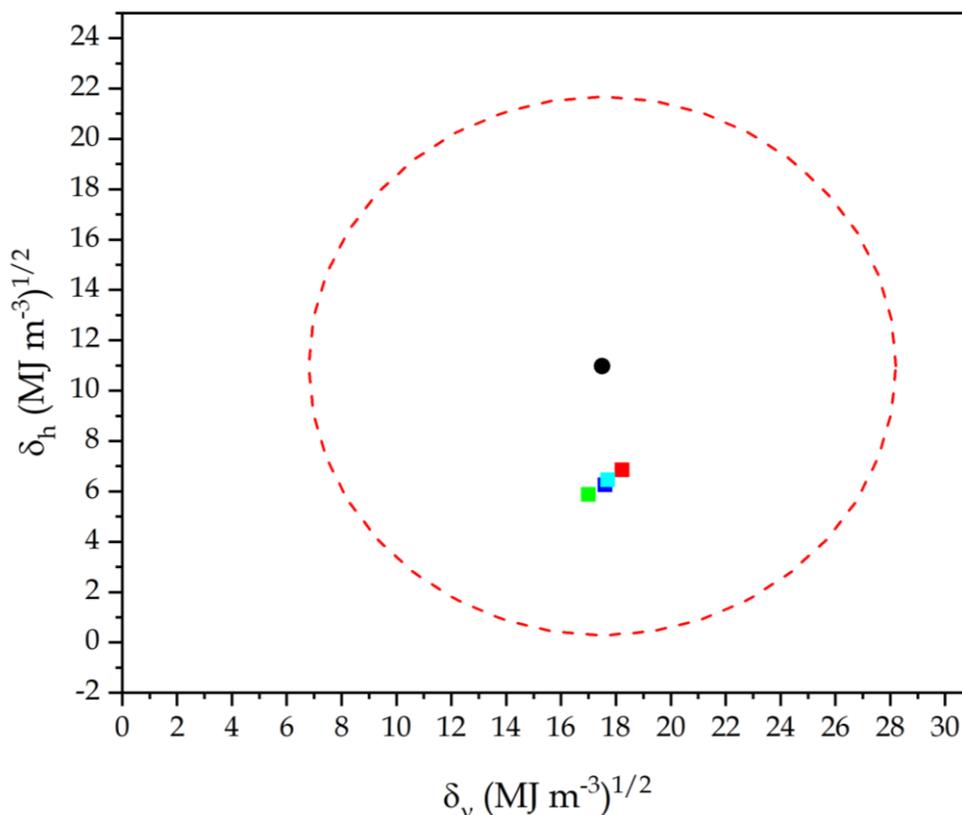


Figura IV.1.1. Diagrama de solubilidad de Bagley de PLA y diferentes cinamatos: cinamato de metilo (■MC), cinamato de isobutilo (■IBC), cinamato de alilo (■AC) y cinamato de etilo (■EC).

Esta miscibilidad se puede cuantificar mediante la diferencia de energía relativa (RED) que oscila entre 0.76 y 0.78. Dado que estos valores RED para los cuatro cinamatos considerados en este estudio están por debajo de 1, se espera una buena miscibilidad ya que todos estos cinamatos caen dentro de la esfera de solubilidad del PLA. Se ha descrito en literatura un valor RED de 0.76 entre el PLA y el plastificante citrato de tributilo acetilado (ATBC), lo que sugiere una buena afinidad entre ellos. Al representar el diagrama de Bagley, la buena afinidad entre los cuatro cinamatos y el PLA también es evidente (**Figura IV.1.1**), ya que sus coordenadas de parámetros de solubilidad (δ_v y δ_h) se encuentran dentro de la región de solubilidad del PLA [237].

IV.1.2. Propiedades mecánicas y morfología de fractura de PLA plastificado con derivados de ésteres del ácido cinámico.

A pesar de que todos los cinamatos utilizados tienen un alto punto de ebullición (por encima de 250°C), los plastificantes monoméricos son mucho más volátiles que los plastificantes poliméricos. Este fenómeno fue estudiado por Llanes *et al.* [238], quienes estudiaron dicho fenómeno en formulaciones plastificadas de PLA con maleato de dibutilo (DBM) y fumarato de dibutilo (DMF), con un punto de ebullición de 281°C y 280°C, respectivamente. Estos autores observaron cierta pérdida de plastificante durante el procesamiento a temperaturas que oscilaban

de 160 - 170°C. A pesar de esta pérdida de plastificante, obtuvieron una información relevante en cuanto a las propiedades excepcionales de plastificación de estos dos plastificantes de base biológica al alcanzar valores de alargamiento a la rotura del 220 % y 120 %, para formulaciones plastificadas con 12 % en peso de DBF y DMF, respectivamente. La termogravimetría es muy útil para medir el contenido real de plastificantes después del procesado de los materiales, ya que el plastificante monomérico de bajo peso molecular se elimina a temperaturas más bajas que el polímero, como se puede ver en la **Figura IV.1.2**. Midiendo la pérdida de peso en esta etapa, es posible cuantificar el contenido real de los diferentes cinamatos después del procesado. La **Tabla IV.1.17** recoge la pérdida de peso a 300°C (primera etapa de degradación) y el contenido real de plastificante, así como el porcentaje de pérdida de cada cinamato.

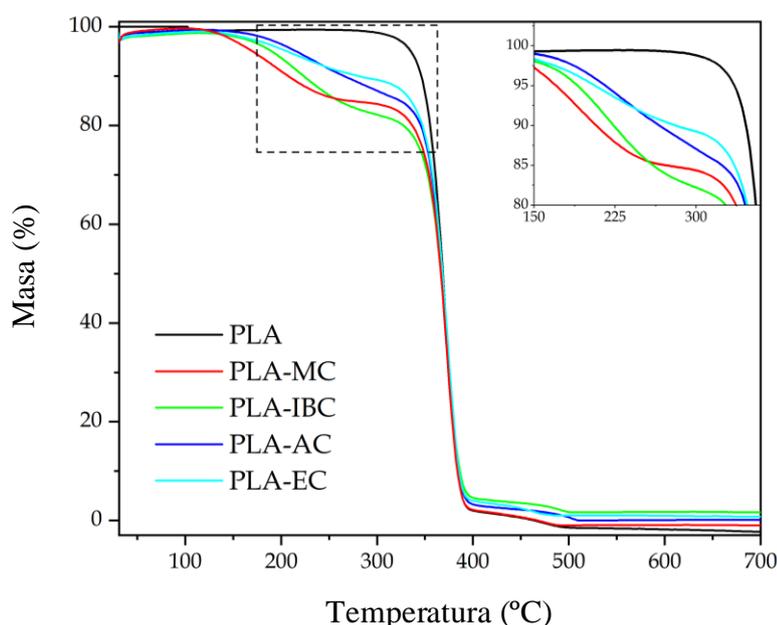


Figura IV.1.2. Gráficos comparativos de a) curvas termogravimétricas (TGA) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso nominal de ésteres de ácido cinámico.

Como se puede observar, el PLA se degrada en un solo paso con una temperatura de inicio de degradación de 335.7°C según su termograma TGA, y una temperatura de máxima de velocidad de degradación (pico DTG) de 372 - 373°C. Esta etapa comprende el rango de temperaturas entre 320 - 400°C y representa una pérdida de peso superior al 95 %, lo que se relaciona con la escisión de cadenas a través de grupos éster como lo reportan Agüero *et al.* [239]. Una segunda (y casi insignificante) etapa se puede observar a temperaturas comprendidas entre 420 - 500°C, lo que promueve la degradación total de la cadena principal residual y la formación de cenizas. Respecto a las formulaciones de PLA plastificado con cinamatos, la curva característica de degradación del TGA muestra diferencias notables. En particular, se observa una primera etapa, comprendida entre 200 - 300°C, la cual es atribuible a la pérdida de plastificante

ya que los plastificantes monoméricos son más volátiles que los poliméricos. Este fenómeno también ha sido observado por Arrieta *et al.* [240], en formulaciones de PLA plastificado que contienen 15 % en peso de limoneno (con un punto de ebullición de 176 - 177°C). Los resultados de TGA mostraron que se perdió cierta cantidad de plastificante durante el procesado a 180°C durante 5 min. A pesar de que utilizaron un % en peso nominal de limoneno de 15 y 20 %, el plastificante residual después del procesado fue de 6.5 % y 8.5 %, respectivamente, lo que representa una pérdida porcentual de 56.7 % y 57.5 % para la composición que contiene un contenido nominal de limoneno. del 15 % y el 20 %, respectivamente. No obstante, las propiedades dúctiles del PLA se vieron notablemente mejoradas, incluso con esta pérdida de plastificante. Tejada-Oliveros *et al.* [241] observaron esta pérdida de plastificante en PLA plastificado con un agente plastificante oligomérico derivado del ácido láctico (OLA); emplearon la técnica de procesado mediante extrusión reactiva para anclar químicamente el OLA, consiguiendo un excepcional rendimiento dúctil y una tenacidad mejorada.

La pérdida máxima de plastificante se obtiene para el cinamato de etilo con una pérdida de peso del 45.5 % mientras que la pérdida mínima de plastificante se detecta para el cinamato de isobutilo. Estos resultados son similares a los reportados previamente con otros plastificantes monoméricos y, como observaron Llanes *et al.* [238], esta pérdida no compromete la eficiencia de la plastificación, especialmente con un alto contenido nominal de plastificante. A pesar de que TGA ha revelado cierta pérdida de plastificante atribuible a las condiciones de procesado, la codificación empleada en esta investigación incluye el % en peso nominal (20 % en peso), mientras que el contenido de plastificante real obtenido de la **Tabla IV.1.17** se utilizará para calcular algunas propiedades térmicas, que están ligadas a la cantidad de PLA presente en las formulaciones plastificadas, como las entalpías normalizadas, base para la estimación del grado de cristalinidad.

Tabla IV.1.17. Resumen de los parámetros térmicos obtenidos mediante pruebas de termogravimetría (TGA) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.

Nombre	Contenido nominal de plastificante (wt.%)	Pérdida de masa a 300°C (%)	Pérdida de plastificante (%)	T _{deg} (°C)
PLA	-	-	-	370.7 ± 4.6
PLA-MC	20	17.7 ± 0.3	11.5 ± 1.5	373.0 ± 7.5
PLA-IBC	20	18.6 ± 0.4	7.0 ± 2.0	373.0 ± 6.3
PLA-AC	20	14.3 ± 0.9	28.5 ± 4.5	370.7 ± 4.2
PLA-EC	20	10.9 ± 0.7	45.5 ± 3.5	373.0 ± 7.0

Una vez obtenidos estos resultados, se procedió a estudiar las propiedades mecánicas del PLA plastificado con los distintos cinamatos. Las principales propiedades mecánicas obtenidas mediante los ensayos de tracción, Charpy y dureza Shore D se recogen en la **Tabla IV.1.19** mientras que en la **Figura IV.1.3** se muestra un gráfico comparativo de las curvas tensión-elongación (σ - ϵ). El PLA puro muestra su típico comportamiento frágil con un módulo de tracción y una resistencia de 2427.7 MPa y 52.7 MPa respectivamente. Cabe destacar su bajo alargamiento a la rotura del 3.9 %, lo que confirma su baja tenacidad y fragilidad. En general, los cinamatos aportan interesantes propiedades de plastificación al PLA, excepto la formulación plastificada con cinamato de etilo. Como se puede observar en la **Tabla IV.1.18**, las formulaciones de PLA plastificado que contienen 20 % en peso de cinamato de metilo (MC), cinamato de isobutilo (IBC) y cinamato de alilo (AC) son menos rígidas que el PLA, con módulos de tracción en el rango de 997 - 1323 MPa. En consecuencia, la resistencia a la tracción o tensión de rotura a tracción de las formulaciones de PLA plastificado es inferior, con valores que van desde 14.6 MPa (PLA-AC) hasta 21.5 MPa (PLA-MC). La reducción de la resistencia es un efecto típico de la incorporación de un plastificante, como proponen muchos otros investigadores [242,243]. La incorporación de plastificante incrementa el volumen libre entre cadenas poliméricas y, en consecuencia, ejerce un efecto de lubricación, que reduce las fuerzas necesarias para producir deformación en el material. Este efecto está asociado al aumento de la movilidad de la cadena que favorece que la rotura de la muestra tenga una menor resistencia a la tracción. Otro factor a considerar es que la resistencia a la tracción de la mayoría de los polímeros utilizados más comúnmente o “*commodities*” como el PE, PP, PS, entre otros, está en un rango de 20 a 35 MPa [244].

El efecto más sorprendente es el aumento del alargamiento a la rotura que varía desde el 3.9 % (PLA puro) hasta valores superiores al 250 % con MC, IBC y AC. Esto confirma la excepcional eficiencia de plastificación de estos tres ésteres de ácido cinámico, a saber, MC, IBC y AC. Dado que el PLA es un poliéster, la presencia de grupos éster en los cinamatos contribuye positivamente a establecer interacciones por puentes de hidrógeno, mejorando así su afinidad. Estos resultados son muy prometedores y comparables a los reportados por Arrieta *et al.* [245,246], en películas plastificadas de PLA que contienen 15 % en peso de citrato de tributilo acetilado - ATBC, con un alargamiento a la rotura en el rango de 180 - 225 %. Con respecto al cinamato de etilo-EC, las propiedades mecánicas sugieren una eficiencia de plastificación deficiente ya que el módulo de tracción es casi idéntico al del PLA puro, y el alargamiento a la rotura no mejora; de hecho, es más bajo que el correspondiente al PLA puro. A pesar de que el enfoque teórico de la solubilidad indicó que el EC era un buen candidato para la plastificación del PLA, como se indicó anteriormente, la cantidad real de EC restante en el PLA es la más baja de los cuatro cinamatos (10.9 % en peso), lo que parece ser insuficiente para desencadenar los mecanismos de

plastificación. Esto se refleja en malas propiedades mecánicas (tanto resistentes como dúctiles), como lo observaron Kasmi *et al.* [243], en PLA plastificado con derivados del ácido ferúlico. Este umbral para desencadenar las propiedades de plastificación ha sido descrito por Murariu *et al.* [247], en PLA plastificado con contenido creciente de triacetato de glicerilo (GTA) y citrato de tributilo acetilado (ATBC). En ellos, observaron que la deformación nominal en el momento de la rotura del PLA puro (11 %) no mejoró con la adición de 10 % en peso de GTA o ATBC con valores de deformación nominal del 11 % y 8 %, respectivamente. Sin embargo, la deformación nominal en la rotura fue sorprendentemente mayor al agregar 15 % en peso de GTA o 15 % en peso de ATBC, lo que sugirió que se necesita un umbral de plastificante para obtener evidencia clara de plastificación y, obviamente, depende del compuesto empleado en la plastificación.

Tabla IV.1.18. Resumen de las propiedades mecánicas (propiedades de tracción, dureza Shore D y resistencia al impacto) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.

Referencia	Propiedades de tracción			Dureza Shore D	Resistencia al impacto (kJ m ⁻²)
	Módulo elástico, E _t (MPa)	Resistencia a tracción, σ _t (MPa)	Elongación a la rotura, ε _b (%)		
PLA	2427.7 ± 63.6	52.7 ± 1.4	3.9 ± 0.3	61.6 ± 1.3	3.9 ± 0.2
PLA-MC	1322.9 ± 96.8	21.5 ± 1.3	285.0 ± 13.6	57.0 ± 0.9	4.1 ± 0.3
PLA-IBC	1103.8 ± 101.6	17.4 ± 0.9	250.0 ± 8.8	54.7 ± 0.8	4.8 ± 0.3
PLA-AC	996.9 ± 102.8	14.6 ± 0.7	339.4 ± 15.7	54.7 ± 0.5	5.6 ± 0.4
PLA-EC	2421.4 ± 77.3	34.6 ± 1.9	2.8 ± 0.1	61.6 ± 1.7	3.5 ± 0.2

En cuanto a la resistencia al impacto, ésta está directamente relacionada con la tenacidad. Tal y como se muestra en la **Tabla IV.1.18**, el PLA puro tiene una resistencia al impacto de 3.9 kJ m⁻². Una vez más, todas las formulaciones de PLA plastificado con cinamatos, excepto la que contiene cinamato de etilo, ofrecen una mayor resistencia al impacto, lo que da evidencia de una notable mejora en la tenacidad. La formulación plastificada con cinamato de alilo muestra una resistencia al impacto de 5.6 kJ m⁻², que es considerablemente superior a la del PLA puro. Como sugieren las propiedades de tracción, el cinamato de etilo no mejora la resistencia al impacto, pero se obtiene una ligera disminución. En este caso, el cinamato de etilo proporciona un efecto antiplastificante como se ha descrito en la literatura en polímeros plastificados con bajas cantidades de plastificantes, por debajo de un cierto umbral propuesto por Jacobsen *et al.* [248]. Otros autores han observado que se pueden implementar diferentes estrategias para mejorar la

tenacidad del PLA mediante la introducción de agentes nucleantes o mezclándolos con otros polímeros [249,250]. La dureza Shore D sigue la misma tendencia observada en las propiedades de tracción en cuanto a módulo. Una vez más, todos los cinamatos, excepto el cinamato de etilo, dan valores bajos de dureza Shore D, lo que indica una buena plastificación.

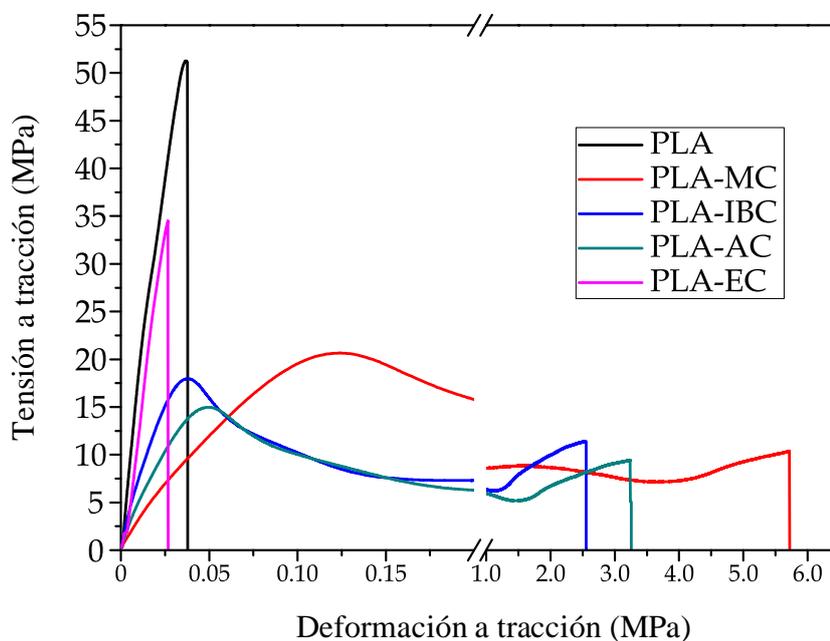


Figura IV.1.3. Diagramas tensión-deformación a tracción comparativos de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso nominal de ésteres de ácido cinámico.

Una vez descritas y analizadas las propiedades mecánicas del PLA con los diferentes plastificantes, se llevó a cabo el estudio de la morfología de la superficie de fractura de las diferentes formulaciones implementadas. La morfología de las muestras fracturadas tras el ensayo de impacto se estudió mediante FESEM (**Figura IV.1.4**). La **Figura IV.1.4a** muestra la típica fractura frágil del PLA puro con una superficie lisa y plana que es representativa de una baja (o casi ausencia) de deformación plástica. La plastificación con cinamato de metilo, cinamato de isobutilo y cinamato de alilo produce un cambio notable en la morfología de la superficie. La **Figura IV.1.4b** y **Figura IV.1.4c** muestran la morfología de la superficie fracturada de PLA-MC y PLA-IBC, respectivamente. Estas imágenes muestran algunos filamentos y una superficie rugosa y heterogénea que son representativos de los procesos de deformación plástica. Esta morfología está en concordancia con las propiedades mecánicas descritas previamente. Esta superficie rugosa es aún más pronunciada en la muestra de PLA-AC (**Figura IV.1.4d**) con una superficie rugosa ondulada relacionada con un mayor comportamiento dúctil. La incorporación de un plastificante eficaz también contribuye a reducir la formación y el crecimiento de microgrietas, ya que no se pueden apreciar estas en la **Figura IV.1.4b**, la **Figura IV.1.4c** y la **Figura IV.1.4d**. Este comportamiento también se ha observado por parte de Lascano *et al.* [251], en PLA plastificado con oligómeros de ácido láctico (OLA) con un particular aumento de la

resistencia al impacto relacionado con la deformación plástica.

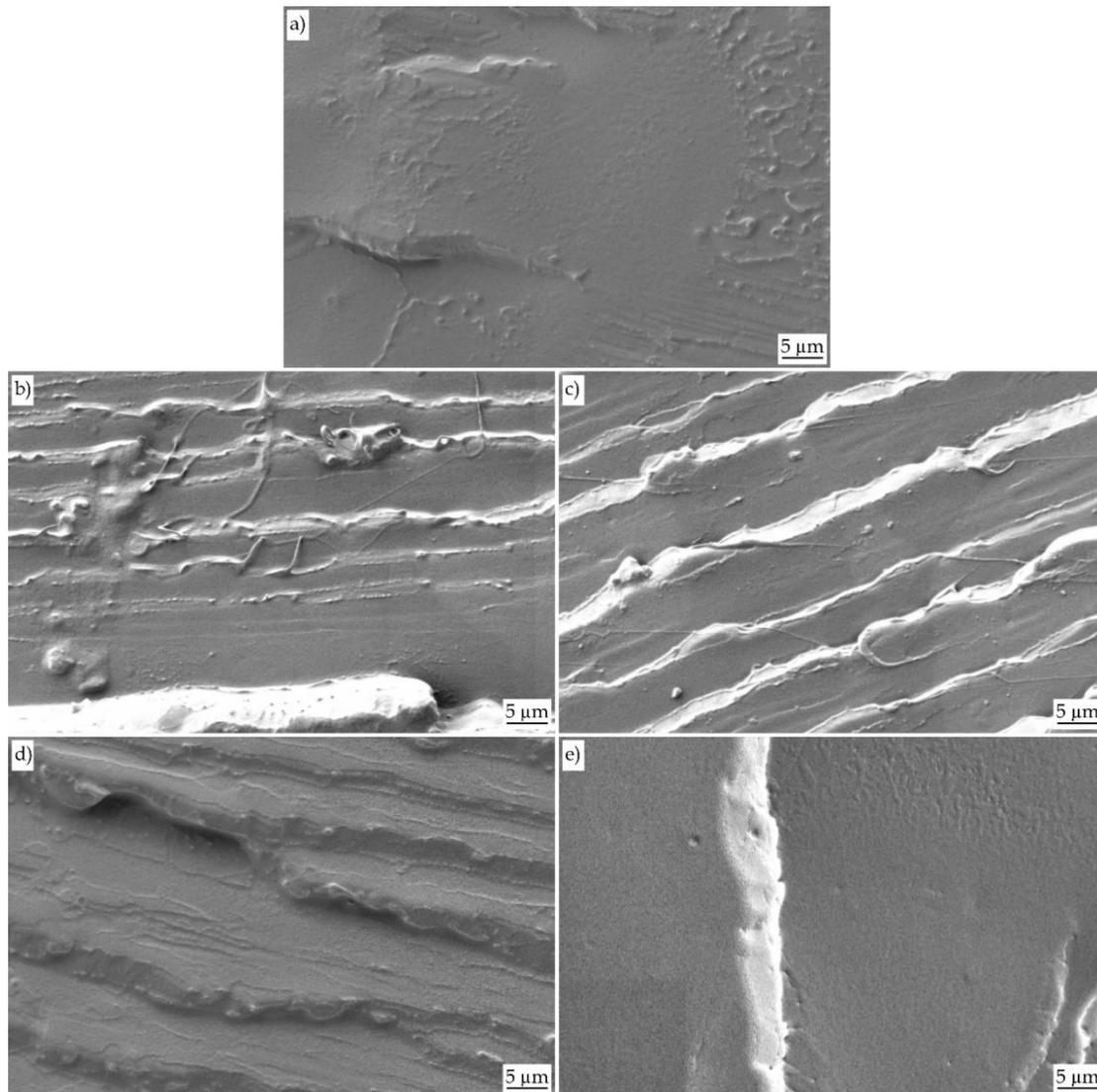


Figura IV.1.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de la superficie de fractura de las muestras después del ensayo de impacto de Charpy de a) PLA puro, b) PLA-MC, c) PLA-IBC, d) PLA-AC y e) PLA-EC. Las imágenes se tomaron a 1000 \times , con una escala de marcador de 5 μm .

En cuanto a la morfología superficial de la formulación de PLA plastificado con cinamato de etilo (**Figura IV.1.4e**), se puede distinguir claramente la típica superficie plana quebradiza, lo cual está en concordancia con las propiedades mecánicas observadas. Esta morfología concuerda con la caracterización TGA anterior que reveló el plastificante restante más bajo para el cinamato de etilo. Vale la pena señalar la ausencia de separación de fases en las cuatro formulaciones de PLA plastificado con cinamato. Si se produce una separación de fases debido a una miscibilidad restringida, aparece una segunda fase, generalmente con forma esférica. Este fenómeno no se puede observar en la **Figura IV.1.4**, sugiriendo así la buena afinidad del PLA con todos los cinamatos, independientemente de su eficiencia de plastificación, como indicó el estudio teórico

de los parámetros de solubilidad.

IV.1.3. Propiedades térmicas y termomecánicas de PLA plastificado con derivados de ésteres del ácido cinámico.

La **Tabla IV.1.19** recoge las principales propiedades térmicas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y la **Figura IV.1.5** la representación de los correspondientes termogramas. Como se indicó anteriormente, uno de los principales objetivos de la incorporación de plastificantes es proporcionar flexibilidad o ductilidad mejorada. La eficiencia del plastificante se puede evaluar por la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) que proporciona; de hecho, es uno de los parámetros decisivos para determinar la eficiencia de plastificación de un compuesto. A medida que disminuye la T_g , se favorece la movilidad de la cadena y, por tanto, se mejoran las propiedades mecánicas dúctiles. Los cuatro cinamatos empleados conducen a una disminución de la temperatura de transición vítrea del PLA puro, que se sitúa en 61.7°C. De acuerdo con las propiedades mecánicas descritas anteriormente, el cinamato de alilo proporcionó el máximo alargamiento de rotura en PLA plastificado (339.4 %). Estos resultados concuerdan con los valores de T_g observados ya que PLA-AC tiene la T_g más baja de todas las formulaciones de PLA plastificado, con un valor de 36.1°C. El cinamato de isobutilo y el cinamato de metilo también ofrecen una disminución notable de la T_g , con valores de 44.0°C y 47.4°C, respectivamente, demostrando así su buena eficiencia de plastificación. Respecto al cinamato de etilo, también proporciona una disminución de la T_g pero no tan elevada como las observadas con el resto de cinamatos lo que concuerda con el menor contenido de plastificante. Esta notable disminución de la T_g se debe a la inserción de moléculas de cinamato de bajo peso molecular entre las cadenas de PLA en las regiones amorfas, con un posterior aumento del volumen libre, y un debilitamiento de las interacciones intermoleculares cadena-cadena polimérica, que en su vez, proporciona un aumento de la movilidad de las cadenas [252-254]. Estos fenómenos se han descrito por Llanes *et al.* [238], indicando una disminución notable en la T_g del PLA puro desde 58°C hasta 35°C y 22°C con el empleo de maleato de dibutilo (12 % en peso de DBM) y fumarato de dibutilo (12 % en peso de DBF), respectivamente. Los valores obtenidos para el alargamiento a la rotura fueron 111.9 %, y 210.0 % para la formulación de PLA plastificado con DBM y DBF, respectivamente. Por otro lado, a pesar de que la T_g de las formulaciones de PLA plastificado que contienen un 7 % en peso de DBM y DBF fue significativamente menor (concretamente 37°C y 40°C, respectivamente), la eficiencia de la plastificación, en términos de propiedades dúctiles, fue muy pobre, con un alargamiento a la rotura muy bajo (< 3 %). Esto sugiere que existe un umbral para proporcionar una buena plastificación. De hecho, esta situación es similar a la obtenida en este estudio con cinamato de etilo que proporciona una disminución moderada de la T_g , mientras que las propiedades mecánicas dúctiles no mejoraron.

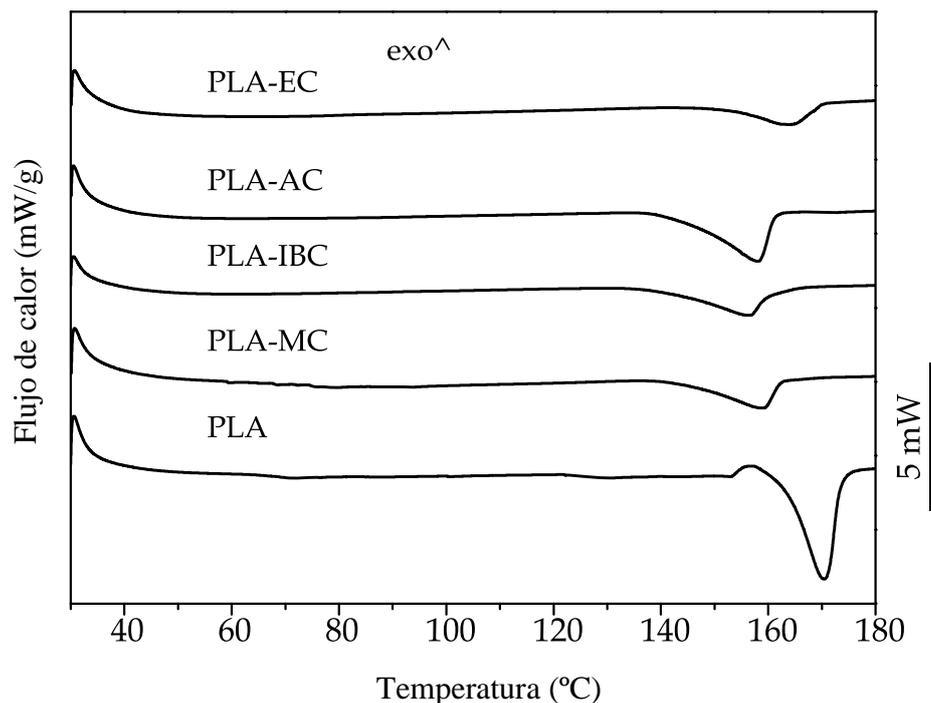


Figura IV.1.5. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del segundo ciclo de calentamiento para formulaciones de PLA y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.

La eficiencia de la plastificación también se evidencia por un cambio del pico de cristalización en frío (T_{cc}), que se desplaza hacia temperaturas más bajas. La T_{cc} para el PLA puro es de 113.4°C y, de acuerdo con los valores de T_g , las formulaciones de PLA plastificado con cinamato de alilo dan el valor de T_{cc} más bajo de 85.3°C. Tabi *et al.* [255], observaron que el PLA es un polímero polimórfico con cuatro tipos de cristales diferentes: α , β , γ , ϵ , y una forma cristalina desordenada, α' . Aunque los cristales α se desarrollan a partir de la masa fundida a temperaturas superiores a 120°C, los cristales α' se obtienen a temperaturas inferiores a 100°C. Se obtiene una mezcla de cristales α y α' en el rango de 100 - 120°C. Dado que la T_{cc} cambia de 113.4°C para el PLA puro a valores inferiores a 100°C para los cuatro cinamatos, se espera un cambio en la formación del tipo de cristal. Baiardo *et al.* [256], también observaron esta notable disminución en la temperatura de pico del proceso de cristalización en frío, T_{cc} en formulaciones de PLA plastificado que contienen citrato de tributilo acetilado (ATBC) y polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares.

Como indican Shi *et al.* [257], el grado de cristalinidad del PLA desarrollado mediante técnicas de procesamiento convencionales es relativamente bajo. Esta baja tasa de cristalización da como resultado un bajo grado de cristalinidad, $\chi_c\%$. En este trabajo, el PLA puro muestra un $\chi_c\%$ del 13.5 % después del proceso de moldeo por inyección (calculado restando la entalpía del pico de cristalización en frío, ΔH_{cc} a la entalpía de cristalización del pico en estado fundido, ΔH_m).

Además, no puede alcanzar mucha más cristalinidad después del calentamiento como indica el valor de χ_{c_max} de 18.8 % (calculado considerando únicamente la cristalización del pico de fusión que incluye el grado de cristalinidad desarrollado durante el procesado previo más la contribución de la cristalización en frío). Los plastificantes tienen un efecto relevante sobre la cristalinidad, como se observa en la **Tabla IV.1.19**. La presencia de cualquiera de los cuatro cinamatos considerados en este estudio, conlleva un notable aumento en el grado máximo de cristalinidad que se puede desarrollar tras el procesado más cristalización en frío, alcanzando valores en torno al 40 %.

Tabla IV.1.19. Resumen de los principales parámetros térmicos obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.

Referencia	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T _{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	χ_c (%)*	χ_{c_max} (%)**
PLA	61.7 ± 1.2	168.4 ± 3.4	17.5 ± 0.4	113.4 ± 2.3	4.9 ± 0.1	13.5 ± 0.3	18.8 ± 0.4
PLA-MC	47.4 ± 0.5	163.6 ± 2.5	29.8 ± 0.5	92.6 ± 1.9	22.7 ± 0.4	9.3 ± 0.2	38.9 ± 0.7
PLA-IBC	44.0 ± 0.9	164.0 ± 3.3	29.6 ± 0.4	89.3 ± 1.4	22.7 ± 0.5	9.1 ± 0.2	39.1 ± 0.5
PLA-AC	36.1 ± 0.5	159.9 ± 3.2	33.0 ± 0.3	85.3 ± 1.7	23.1 ± 0.4	12.4 ± 0.2	41.4 ± 0.4
PLA-EC	56.8 ± 1.1	167.3 ± 1.7	32.3 ± 0.7	97.3 ± 1.6	21.7 ± 0.4	12.8 ± 0.4	39.0 ± 0.9

* χ_c representa el grado de cristalinidad de las muestras moldeadas por inyección.

** χ_{c_max} representa el grado máximo de cristalinidad alcanzado por las muestras después de calentarlas en DSC.

Seguidamente se muestran las propiedades térmicas en condiciones dinámico-mecánicas del PLA plastificado con cinamatos. La **Figura IV.1.6** muestra el comportamiento del análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) del PLA puro y las cuatro formulaciones plastificadas que contienen 20 % en peso de diferentes cinamatos. Además, la **Tabla IV.1.20** recoge información útil obtenida mediante la técnica DMTA. La **Figura IV.1.6a** muestra la comparación gráfica del módulo de almacenamiento (E') en función del aumento de temperatura. Como puede verse claramente, la plastificación con los cuatro cinamatos conduce a un desplazamiento de la curva del módulo de almacenamiento a temperaturas más bajas debido a la mayor movilidad de las cadenas, ocasionada por el incremento de volumen libre que proporcionan las moléculas de plastificante que se sitúan entre las cadenas poliméricas de PLA. Otro efecto típico de la plastificación sobre el comportamiento del DMTA es una disminución de E' a lo largo del rango de temperatura considerado. Mientras que el PLA puro muestra un valor E' de 1714.3 MPa, la plastificación con cinamato de metilo y cinamato de alilo conduce a una reducción de este

parámetro hasta la mitad de los valores del PLA puro, alcanzando valores de 812.8 MPa y 965.8 MPa, respectivamente. Una vez más destaca el efecto del cinamato de etilo. Como se ha apreciado en las caracterizaciones anteriores, la cantidad real de este plastificante remanente en el PLA, después del ciclo de procesado térmico en extrusión/inyección, es menor que la de otros cinamatos y, por tanto, sus efectos plastificantes son menos intensos. Esta baja eficiencia de plastificación del cinamato de etilo se puede observar en la **Figura IV.1.6a**, ya que el desplazamiento de la curva del módulo de almacenamiento, E' vs temperatura hacia temperaturas más bajas es menos pronunciado que los obtenidos con los otros cinamatos. En consecuencia, la formulación con referencia PLA-EC es más rígida que otras formulaciones de PLA-cinamato. De hecho, su valor de E' a 20°C es ligeramente inferior (1559.6 MPa) que el del PLA puro (1714.3 MPa). Como se mencionó anteriormente, la plastificación con cinamatos proporciona una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, permitiendo así una mayor ductilidad y, posteriormente, obtener materiales menos rígidos. El plastificante proporciona un mayor volumen libre y un debilitamiento de las interacciones cadena - cadena de polímero, lo que da como resultado unos materiales más dúctiles, con una mayor capacidad de elongación, tal y como han descrito Harte *et al.* [258]. En este trabajo, los cuatro cinamatos promueven una disminución de la temperatura a la que tiene lugar el proceso de relajación α . Este fenómeno se asocia frecuentemente a una temperatura de transición vítrea (T_g), pero también puede denominarse T_α [259]. Como se puede ver en la **Figura IV.1.6a**, el PLA puro muestra un módulo de almacenamiento casi constante hasta 50°C. En el rango de 50 - 70°C, el módulo de almacenamiento disminuye en tres órdenes de magnitud. Esta acentuada disminución está relacionada con el proceso de reblandecimiento del material o α -relajación. A pesar de que existen varios criterios para evaluar el valor de T_g a partir de datos de DMTA, uno de los más utilizados es el pico máximo del factor de amortiguamiento dinámico ($\tan \delta$), como se observa en la **Figura IV.1.6b**. Considerando este criterio, el PLA puro tiene una T_g de 67.0°C mientras que todas las formulaciones plastificadas con cinamatos muestran una disminución notable al alcanzar valores de T_g inferiores a 50°C. Es relevante destacar el valor excepcionalmente bajo de T_g que el cinamato de alilo proporciona al PLA, lo que concuerda con las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente. A pesar de que los valores de T_α usando el criterio $\tan \delta$ pico son diferentes a los obtenidos por el cambio en la capacidad calorífica observado por DSC, siguen la misma tendencia. El valor más bajo de T_g medido con la técnica DSC fue para cinamato de alilo (36.1°C) y, la T_g por DMTA para esta formulación plastificada es la más baja (35.6°C). Asimismo, es notable resaltar que la T_g representa un cambio en el comportamiento mecánico de un estado rígido o vítreo a un estado gomoso. Teniendo en cuenta que la T_g del PLA puro (67.0°C) y la T_g de las cuatro formulaciones de PLA plastificado con cinamatos está por debajo de 50°C, este cambio de un estado rígido a uno similar al caucho se puede apreciar comparando los módulos de almacenamiento, E' a 50°C. Mientras que el PLA puro muestra un valor de E' de 1598.3 MPa (cerca del valor medido a temperatura ambiente), los

valores de E' para todas las formulaciones de PLA plastificado con cinamato son notablemente más bajos (< 5 MPa). El efecto de plastificación también se puede observar mediante la forma del pico del factor de amortiguamiento, $\tan \delta$, ya que las formulaciones plastificadas ofrecen un pico más ancho, que comprende un rango de temperaturas mayor.

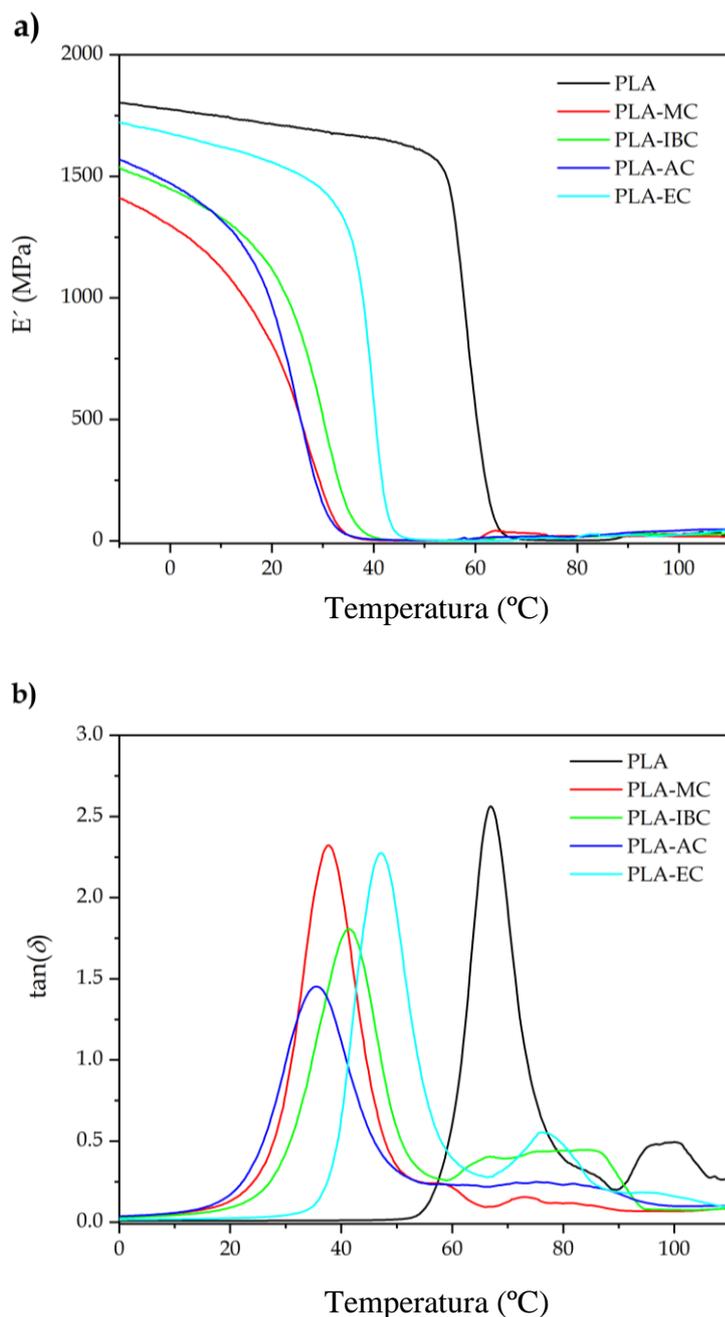


Figura IV.1.6. Gráficas comparativas de la evolución de a) módulo de almacenamiento, E' y b) factor de amortiguamiento dinámico, $\tan \delta$, en función de la temperatura, de las formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.

Este efecto se puede estimar midiendo el ancho total a la mitad de la altura máxima máximo (FWHM - *full width at half maximum*) como se ve en la **Tabla IV.1.20**. Una formulación

plastificada normalmente conduce a microheterogeneidades en la composición dentro de las regiones amorfas, en las que el plastificante entra preferentemente. Esto conduce a una interacción diferencial entre las cadenas de PLA y las moléculas de plastificante de PLA que, a su vez, proporciona un rango de temperatura más amplio para la transición vítrea, lo que resulta en valores de FWHM más altos [166]. Este efecto ampliador de los plastificantes sobre el pico atribuido al factor de amortiguamiento dinámico, $\tan \delta$ también fue observado por Ivorra-Martinez *et al.* [242] en PLA plastificado con itaconato de dibutilo (DBI). En este trabajo, observaron una disminución en la T_g desde 68.7°C (PLA puro) a 39.7°C para la formulación plastificada que contenía 20 % en peso de DBI. El correspondiente alargamiento a la rotura para este contenido de plastificante fue del 262 %, lo que demostró la alta eficiencia de los ésteres de ácido itacónico propuestos como plastificantes verdes para PLA.

Tabla IV.1.20. Propiedades térmicas dinámico-mecánicas (DMTA) de formulaciones de PLA puro y PLA plastificado que contienen 20 % en peso de ésteres de ácido cinámico.

Referencia	T_g^* (°C)	FWHM** (°C)	Pico máximo $\tan \delta$	E' a 20°C (MPa)	E' a 50°C (MPa)
PLA	67 ± 1.3	9.2 ± 0.5	2.57 ± 0.20	1714.3 ± 27.4	1598.3 ± 25.6
PLA-MC	37.8 ± 0.6	12.3 ± 1.0	2.34 ± 0.18	812.8 ± 13.0	2.2 ± 0.1
PLA-IBC	41.23 ± 0.6	14.4 ± 1.1	1.78 ± 0.24	1119.9 ± 15.7	2.4 ± 0.1
PLA-AC	35.63 ± 0.5	15.9 ± 1.4	1.42 ± 0.22	965.8 ± 14.5	3.1 ± 0.1
PLA-EC	47.26 ± 0.8	11.8 ± 1.2	2.29 ± 0.17	1559.6 ± 26.5	4.7 ± 0.1

* La T_g en DMTA se ha calculado utilizando el criterio máximo del pico $\tan \delta$.

** FWHM representa el ancho total a la mitad de la altura máxima del pico $\tan \delta$.

IV.1.4. Discusión general de los resultados.

Este estudio explora el desarrollo y potencial de algunos compuestos de ésteres de ácido cinámico como agentes plastificantes renovables de alto rendimiento medioambiental para el ácido poliláctico (PLA). El PLA es un poliéster alifático con menor estabilidad termoquímica que el polietilén tereftalato (PET) y de carácter biodegradable, el cual permite incorporar aditivos y cargas con el fin de mejorar sus propiedades tales como cristalinidad, temperatura de fusión y elasticidad, entre otras. El PLA es, con diferencia, uno de los biopolímeros de mayor consumo a nivel industrial. Presenta un buen equilibrio de propiedades (mecánicas, térmicas, ópticas, barrera, físicas), y una buena procesabilidad en maquinaria y equipamiento convencional, ampliamente utilizado en la transformación de plásticos de uso común. Además, más del 95 % del PLA

utilizado a nivel industrial, se obtiene de recursos renovables (materias ricas en almidón) y, al final de su ciclo de vida, es biodegradable o desintegrable en condiciones de compost. Esta biodegradabilidad está ligada a la presencia de grupos éster muy lábiles en la cadena alifática, que son fácilmente hidrolizables. No obstante, el PLA es un polímero frágil y, en consecuencia, de baja tenacidad. En general, su alargamiento o elongación a la rotura no suele superar el 10 %. Esta es una de las principales limitaciones del PLA en aplicaciones que requieran flexibilidad. Desde un punto de vista técnico, es posible mejorar las propiedades dúctiles del PLA mediante diversos sistemas, entre los que destacan la copolimerización, el mezclado físico o “*blending*”, y la plastificación.

IV.1.4.1. Tecnologías de modificación de PLA con propiedades a impacto mejoradas.

La copolimerización es una opción viable desde el punto de vista técnico, en tanto en cuanto permite la síntesis de copolímeros de lactida con otros monómeros más flexibles (como la caprolactona, o la glicolida); no obstante, se trata de compuestos de elevado coste y con un rango de propiedades muy limitado. Las mezclas físicas representan una alternativa atractiva desde el punto de vista industrial; sin embargo, ofrecen una problemática ligada a la falta de miscibilidad/compatibilidad, que repercute en propiedades mecánicas dúctiles. La incorporación de un polímero flexible como el polibutilén succinato (PBS), o la policaprolactona (PCL), ofrece un limitado efecto en la tenacidad de sus mezclas con PLA. Finalmente, la plastificación representa una opción de elevada viabilidad técnica y económica para mejorar las propiedades dúctiles del PLA. Si bien es cierto que se ha validado el empleo de plastificantes monoméricos (citrato de trietilo - TEC) y poliméricos (polietilén glicol - PEG) en formulaciones de PLA, la búsqueda de nuevos plastificantes de alto rendimiento medioambiental continúa siendo un reto para la investigación.

Los plastificantes monoméricos (de bajo peso molecular) suelen ofrecer mejor rendimiento de plastificación que los plastificantes poliméricos (de elevado peso molecular). Está bien reflejado por la comunidad científica que un plastificante ideal debe poseer: un grupo aromático que aporte estabilidad, un grupo éster que permita interacciones con el polímero, y una cadena de carbono que aporte flexibilidad. El ácido cinámico (y sus derivados ácidos hidroxicinámicos), presentan una estructura muy interesante desde el punto de vista de la plastificación. Por un lado, poseen un grupo aromático, un grupo ácido carboxílico esterificable y, además, una insaturación que abre puertas al anclaje del plastificante en la cadena del polímero. Los ésteres del ácido cinámico, o cinamatos, han sido descritos como potenciales plastificantes de origen renovable, pero no se ha llevado a cabo su validación a nivel experimental. Es por ello que esta investigación se centra en estudiar la idoneidad de diversos ésteres del ácido cinámico: cinamato de metilo, cinamato de isobutilo, cinamato de alilo y cinamato de etilo, como plastificantes de alto

rendimiento en formulaciones de PLA con tenacidad mejorada. Los ésteres del ácido cinámico se obtienen mediante reacción de esterificación de ácido cinámico con alcoholes. Esta investigación ha permitido profundizar en el efecto de la cadena del alcohol empleado en la esterificación, sobre las propiedades de plastificación como fase previa en la introducción de estos a nivel industrial. Estos cinamatos, poseen temperaturas de ebullición superiores a 254°C, y ello repercute positivamente en su empleo en procesos convencionales de extrusión e inyección con base PLA, ya que este se procesa adecuadamente a temperaturas en torno a 190°C.

El procesado de las formulaciones de PLA con los diversos cinamatos (con un contenido en peso del 20 %) se ha llevado a cabo mediante extrusión co-rotativa de doble husillo y, posteriormente, se han obtenido probetas para caracterización mediante moldeo por inyección, validando la idoneidad de estos cinamatos en procesos escalables a nivel industrial.

IV.1.4.2. Análisis del potencial plastificante de cinamatos mediante estimación del parámetro de solubilidad.

El rendimiento de plastificación de un plastificante está ligado a la similitud de su estructura química con la del polímero a plastificar. El parámetro de solubilidad representa una aproximación muy interesante para evaluar, a priori, el potencial que ofrecen estos cinamatos. La obtención del parámetro de solubilidad puede llevarse a cabo mediante técnicas experimentales con un amplio rango de disolventes. No obstante, los métodos teóricos basados en la contribución de grupos (Small, Hoftyzer & Van Krevelen, Hansen, entre otros), representan una herramienta de gran utilidad para estimar la idoneidad de un plastificante a través de la determinación de las contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y de puentes de hidrógeno (δ_h) al parámetro de solubilidad (δ) que está ligado a las fuerzas cohesivas de un material. El parámetro de solubilidad del PLA es de 20.66 MPa^{1/2} según el método de Hoftyzer & Van Krevelen. Los cinamatos empleados en este trabajo, ofrecen un parámetro de solubilidad comprendido entre 19.36 MPa^{1/2} (cinamato de metilo) y 17.90 MPa^{1/2} (cinamato de isobutilo), sugiriendo buena interacción entre los cinamatos y el PLA, puesto que sus parámetros de solubilidad son similares. No obstante, se han calculado las distancias (R_a) entre las coordenadas de los parámetros de solubilidad del PLA y los diferentes cinamatos, obteniéndose valores comprendidos entre 8.11 MPa^{1/2} (cinamato de etilo), y 8.36 MPa^{1/2} (cinamato de isobutilo). Considerando que el radio de solubilidad del PLA se corresponde con una esfera de radio $R_0 = 10.7$ MPa^{1/2}, todos los plastificantes de tipo cinamato empleados en este estudio se sitúan dentro de la región de solubilidad del PLA sugiriendo una elevada eficacia de plastificación.

IV.1.4.3. Propiedades mecánicas de formulaciones de PLA plastificadas con cinamatos.

A pesar de poseer un elevado punto de ebullición, el procesado de estos materiales a temperaturas de 190°C, conlleva cierta pérdida de plastificante debido a su volatilidad comparada con las macromoléculas de polímero. El cinamato de isobutilo es el que muestra menor pérdida de plastificante durante el procesado (cuantificado mediante análisis termogravimétrico - TGA), con un valor del orden del 7 %, inferior a muchos plastificantes empleados a nivel industrial como el citrato de trietilo (TEC), citrato de tributilo (TBC), terpenos y terpenoides, y otros plastificantes monoméricos. En el caso del cinamato de etilo, la pérdida de plastificante durante el procesado es significativa, alcanzando valores del 45 %. A pesar de esta pérdida de plastificante, el efecto plastificante de los cinamatos empleados es excepcional (exceptuando el cinamato de etilo que muestra una elevada pérdida de plastificante). En particular, la elongación a la rotura mejora de valores en torno al 3.9 % para el PLA puro hasta valores de 285.0 %, 250.0 % y 339.4 % para el cinamato de metilo, cinamato de isobutilo, y cinamato de alilo, respectivamente. Además, se logra un gran aumento en la resistencia al impacto (que es una medida directamente relacionada con la tenacidad), lo que supone una gran ventaja en el principal inconveniente relacionado con la fragilidad del PLA. La resistencia frente al impacto del PLA es relativamente baja, con valores en torno a 3.9 kJ m⁻²; sin embargo, con la incorporación de cinamato de alilo, incrementa hasta valores de 5.6 kJ m⁻², que representa un incremento porcentual de casi el 44 %. Las formulaciones de PLA plastificadas con cinamato de metilo y cinamato de isobutilo, también logran una mejora en la resistencia al impacto, pero de menor magnitud que la que aporta el cinamato de alilo. En el caso del cinamato de etilo, al perderse gran parte del plastificante durante el procesado, la resistencia al impacto, incluso empeora, al igual que el resto de las propiedades dúctiles. Como se esperaba, la incorporación de plastificante produce una disminución de las propiedades resistentes del PLA, tanto a nivel de tensión de rotura como de módulo de tracción. La incorporación de los cinamatos (excepto el cinamato de etilo), reducen el módulo elástico del PLA desde 2.4 GPa hasta valores en torno a 1.0 GPa, y la tensión de rotura del PLA, con valores de 52.7 MPa, se reduce notablemente hasta valores comprendidos entre 14.6 - 21.5 MPa para los diferentes cinamatos. Esta mejora en las propiedades dúctiles se pudo confirmar mediante el análisis de la superficie de fractura de las muestras de impacto, con el empleo de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM). Las muestras plastificadas mostraban claros signos de plastificación, con la presencia de estructuras en forma de onda y filamentosas.

IV.1.4.4. Propiedades térmicas de formulaciones de PLA plastificadas con cinamatos.

Además del claro efecto en las propiedades mecánicas, los plastificantes derivados de los ésteres del ácido cinámico, provocaron importantes cambios en las propiedades térmicas. El PLA

es un material frágil a temperatura ambiente puesto que su temperatura de transición vítrea (T_g) está localizada en torno a 61.7°C. Todos los ésteres del ácido cinámico empleados en este trabajo provocaron una reducción importante en el valor de la T_g de las formulaciones de PLA plastificadas. De hecho, la eficacia de plastificación de una determinada materia se cuantifica por la reducción en la T_g que provoca su incorporación en una matriz polimérica. La incorporación de cinamato de alilo permitió disminuir la T_g hasta valores de 36.1°C, mientras que el cinamato de metilo y cinamato de isobutilo, provocaron una reducción importante, pero menos pronunciada hasta 47.4°C y 44.0°C, respectivamente. Esta disminución de la T_g , está directamente relacionada con el comportamiento mecánico macroscópico, con una mejora relevante en las propiedades dúctiles. Además, el PLA es un polímero que, a temperaturas superiores a su T_g , experimenta un fenómeno de cristalización fría o “*cold crystallization*”. Al igual que la mayoría de los plastificantes monoméricos empleados en la plastificación de PLA, los cinamatos provocaron un doble fenómeno en el proceso de cristalización fría. En primer lugar, la temperatura del pico de cristalización fría (T_{cc}) se desplazó hasta valores más bajos; así, el PLA presenta una T_{cc} de 113.4°C, que se vio significativamente reducida hasta valores de 85.3°C (28.1°C inferior) para la formulación plastificada con cinamato de alilo. Este fenómeno se debe al incremento de movilidad de las cadenas poliméricas de PLA, que pueden empaquetarse de forma ordenada por encima de su T_g . Esta movilidad se ve favorecida por la presencia del plastificante que incrementa el volumen libre, y reduce la intensidad de las interacciones polímero-polímero. Todas las formulaciones de PLA con cinamatos mostraron este desplazamiento del pico de cristalización fría hacia temperaturas más bajas. Además, al incrementar la movilidad, se favoreció la cristalización, tal y como reveló el estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si bien el PLA puede alcanzar un 18.8 % de cristalinidad máxima, con la incorporación de los plastificantes de cinamato, el % de cristalinidad se incrementó hasta valores en torno a 40 % para los diferentes cinamatos.

Es importante destacar que, en relación con el cinamato de etilo, las propiedades térmicas obtenidas sugieren un claro efecto plastificante (disminución de la T_g , desplazamiento del pico de cristalización fría hacia temperaturas más bajas, incremento de la máxima cristalinidad); sin embargo, no se apreciaron signos de plastificación a nivel macroscópico resultantes en una mejora de las propiedades dúctiles. Al igual que han sugerido algunos autores, se requiere añadir una cantidad umbral de plastificante para que los efectos en las propiedades mecánicas sean evidentes, y en el caso del cinamato de etilo, el análisis termogravimétrico reveló la máxima pérdida porcentual de plastificante.

La eficacia de plastificación de los cinamatos también fue contrastada mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA), que confirmó la misma tendencia en la reducción de la T_g con la incorporación de los plastificantes de cinamato. El fenómeno de la transición vítrea (T_g) se

aprecia con mucho detalle en las gráficas que muestran el factor de amortiguamiento dinámico ($\tan \delta$) frente a la temperatura. El PLA ofrece un pico bastante estrecho que sugiere que la transición vítrea se produce en un rango de temperaturas estrecho. Este parámetro se puede cuantificar a través del valor de la anchura del pico a mitad altura máxima (FWHM) que, para el PLA adquiere un valor de 9.2°C. Con la incorporación de plastificantes se producen microheterogeneidades en la composición de las regiones amorfas donde se localiza, preferentemente, el plastificante, resultando en una diferencia en las interacciones polímero-plastificante, que se traducen en un proceso de transición vítrea más ancho, que alcanza valores de FWHW de hasta 15.9°C para la muestra de PLA plastificada con cinamato de alilo.

IV.1.5. Conclusiones parciales

Este primer capítulo ha abordado el potencial de varios ésteres de ácido cinámico como plastificantes verdes para PLA con propiedades dúctiles mejoradas. El cinamato de metilo (MC), el cinamato de isobutilo (IBC) y el cinamato de alilo (AC) han revelado una eficiencia de plastificación excepcional, con un aumento notable en el alargamiento de rotura del PLA puro (3.9 %), hasta 285.0 %, 250.0 %, y 339.4 %, respectivamente, cuando éstos se incorporan en una proporción constante de 20 % en peso. Paralelamente a esta mejora de la ductilidad, también se mejora la resistencia al impacto, mostrando así el potencial de estos plastificantes para mejorar la tenacidad. Esta plastificación excepcional está directamente relacionada con una disminución en la temperatura de transición vítrea (T_g), debido al aumento de las interacciones entre cadenas de polímero y al aumento de la movilidad de las cadenas. La T_g del PLA puro, situada a 61.7°C (obtenida por calorimetría diferencial de barrido), se redujo hasta valores de 36.1°C para la formulación de PLA plastificado que contenía cinamato de alilo (AC), y se observó un notable aumento en el grado máximo de cristalinidad de 18.8 % (PLA puro) hasta 44,4 % para PLA plastificado con cinamato de alilo. A pesar de que todos los cinamatos utilizados en este estudio muestran un punto de ebullición superior a 250°C y la temperatura típica de procesado del PLA está entre 180 a 190°C, se elimina parte del plastificante durante el procesamiento. La cantidad de plastificante perdido se puede evaluar mediante análisis termogravimétrico (TGA). Aunque el contenido nominal de los diferentes cinamatos fue del 20 % en peso, el contenido real de plastificante fue confirmado por TGA con valores de 17.7, 18.6 y 14.3 % en peso para cinamato de metilo, cinamato de isobutilo y cinamato de alilo, respectivamente, mientras que el plastificante restante en el PLA plastificado con cinamato de etilo fue de aproximadamente el 10.9 % en peso, lo que no es suficiente para activar los mecanismos de plastificación del PLA. La eficiencia de plastificación de algunos cinamatos es comparable, o incluso superior, a la obtenida con plastificantes convencionales para PLA como el citrato de trietilo (TEC), citrato de tributilo acetilado (ATBC), polietilén glicol (PEG), entre otros, mostrando así el potencial de los ésteres de ácido cinámico como plastificantes verdes para PLA con propiedades dúctiles mejoradas.

IV.2. Desarrollo y caracterización de green composites con matriz de PLA y refuerzos de residuos de *Posidonia oceanica*, con propiedades a impacto mejoradas con la incorporación de derivados del ácido cinámico.

En este capítulo se muestran los resultados más relevantes relacionados con los materiales compuestos formados por una matriz de PLA y un refuerzo de residuos fibrosos de *Posidonia oceanica*. Considerando la fragilidad que suelen aportar las cargas lignocelulósicas (hidrófilas), cuando se incorporan a matrices poliméricas (usualmente hidrófobas), este capítulo explora dos aproximaciones técnicas para mejorar la tenacidad de estos compuestos. Por un lado, se plantea el empleo de un agente plastificante derivado de los ésteres del ácido cinámico, concretamente el cinamato de metilo y, por otro lado, se explora el potencial de las técnicas de procesado mediante extrusión reactiva (REX) con el empleo de peróxidos para iniciar la formación de radicales libres y promover el anclaje entre las macromoléculas de PLA, la superficie de las partículas de *Posidonia oceanica*, y las moléculas de plastificante. Seguidamente se muestran los resultados más relevantes.

IV.2.1. Propiedades mecánicas y morfología de fractura de compuestos de PLA con *Posidonia oceanica* plastificados con cinamato de metilo.

Las principales propiedades mecánicas se resumen en la **Tabla IV.2/1** El PLA puro exhibe un alto módulo elástico (E_t) de 3242.3 MPa, una alta resistencia a la tracción (σ_t) de 64.2 MPa y un alargamiento a la rotura muy bajo con valores de aproximadamente 7.1 %. Estos valores están de acuerdo con el comportamiento típico de un polímero frágil. La extrusión reactiva (REX) de PLA en presencia de DCP no produce un cambio perceptible en las propiedades de tracción (σ_t y ϵ_b) de las muestras de PLA-DCP, manteniendo valores similares a los del PLA puro; sin embargo, se observa un ligero aumento de E_t , alcanzando valores de 3576.4 MPa. Como es bien sabido, el DCP se utiliza habitualmente para producir ramificaciones de cadena larga (LCB), ya que es un peróxido iniciador de radicales libres por descomposición. El uso de este peróxido induce un entrecruzamiento de cadenas de PLA mediante recombinación molecular de radicales para formar enlaces C-C, como sugieren Takamura *et al.* [260]. Como resultado, se obtiene un ligero aumento de la rigidez del material. La adición de fibras de PO provoca un aumento de la rigidez de los compuestos, notándose un aumento del 30 % en los valores de E_t (4231.5 MPa). En comparación con el PLA puro, también es posible apreciar el aumento en la fragilidad del material observándose una disminución del 17 % y 37 % en los valores de σ_t y ϵ_b , respectivamente. Este efecto está relacionado con la baja interacción de las fibras naturales con el PLA, principalmente debido a la diferente naturaleza de las fibras de PO y la matriz de PLA. Las fibras de PO se comportan típicamente como un material lignocelulósico con un alto carácter hidrófilo. El PLA, a su vez, tiene un alto comportamiento hidrofóbico, lo que resulta en una baja compatibilidad de

estos compuestos y una baja capacidad para transmitir tensiones [261]. Estos resultados son similares a los presentados por Haddar *et al.* [262] donde la incorporación de fibras de *Posidonia oceanica* en una matriz de HDPE dio como resultado unos materiales con alta rigidez y resistencia a la tracción, pero esto perjudicó el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto y es comparable a los presentados por Vijayasekaran *et al.* [263]. Estos autores centraron sus investigaciones en la fabricación de materiales compuestos a base de PE reforzados con fibras de *Posidonia oceanica* y observaron la baja compatibilidad de las fibras de PO con la matriz de PE. Además, concluyeron que la incorporación de fibras perjudicaba el alargamiento de rotura y la resistencia al impacto debido a una mala transmisión de carga, con un claro efecto de concentración de tensiones.

La extrusión reactiva con DCP en la formulación PLA-PO-DCP no tiene efecto significativo sobre la resistencia a la tracción (53.9 MPa) y el alargamiento a la rotura (4.1 %), siendo prácticamente similares a los del material sin DCP (PLA-PO). Rytlewski *et al.* [264] observaron un efecto similar, en compuestos de PLA reforzados con fibras de lino y cáñamo. Intentaron mejorar la interacción fibra/matriz mediante extrusión reactiva con DCP y concluyeron que el efecto es insignificante para pequeñas cantidades de DCP (<0.5 % en peso). A pesar de esto, se observó una disminución en el módulo elástico, alcanzando valores de 3119.1 MPa, similar al PLA puro.

Como se mencionó anteriormente, se incorporaron diferentes cantidades de cinamato de metilo en los compuestos de PLA-PO para aumentar el comportamiento dúctil de los compuestos desarrollados. Se observa que al agregar 10 phr de cinamato de metilo en los compuestos PLA-PO-10MTC y PLA-PO-10MTC-DCP, el valor del módulo, E_t es 3290 MPa y 3619.8 MPa, respectivamente, y los valores de σ_t y ϵ_b son aproximadamente 39 MPa y 4.6 %, respectivamente, para los dos compuestos. Se ha evidenciado que esta cantidad de cinamato de metilo (10 phr) no tiene una influencia significativa sobre las propiedades mecánicas. Sin embargo, se observó una disminución de aproximadamente el 26 % en la resistencia a la tracción en comparación con los compuestos procesados mediante extrusión convencional en lugar de extrusión reactiva (REX) (PLA-MTC, PLA-PO-10MTC). Esta disminución puede deberse a las diferentes capacidades de deformación de las fibras y del polímero, junto con la interrupción de la continuidad de la matriz producida por las fibras, lo que promueve la formación de microgrietas y su crecimiento en condiciones de tensión [265]. Cabe señalar que, teóricamente, el cinamato de metilo se considera un plastificante adecuado para el PLA como se describió anteriormente, ya que el parámetro de solubilidad del PLA es $22.66 \text{ MPa}^{1/2}$ y el del cinamato de metilo es $19.36 \text{ MPa}^{1/2}$ [266]. Este efecto es insignificante en los materiales desarrollados en este apartado, ya que no se observó ningún cambio significativo en las propiedades de tracción. Esto puede deberse a que la cantidad de plastificante utilizada no fue suficiente para provocar un efecto plastificante en la matriz.

Los resultados más destacables se obtuvieron al incorporar el cinamato de metilo en una proporción de 20 phr (PLA-PO-20MTC). Este compuesto muestra una disminución considerable de la rigidez respecto a los materiales sin plastificante (PLA-PO), donde se observaron valores de módulo elástico de 1092.7 MPa y resistencia a la tracción de 16.4 MPa. La reducción del módulo de tracción o elástico, E_t se puede atribuir al efecto de plastificación generado por el cinamato de metilo, ya que las moléculas del plastificante se ubican entre las cadenas de PLA, lo que resulta en la disminución de las fuerzas intermoleculares, debilitando su rigidez y, al mismo tiempo, aumentando su ductilidad, con el consiguiente incremento del volumen libre [267]. La reducción de la resistencia a la tracción puede deberse a los agregados de fibras que se forman debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals [268].

El efecto más notable es el notable aumento del alargamiento a la rotura con valores del 21.6 %, lo que corresponde a una mejora de más del 200 % en comparación con el PLA puro. Estos resultados son realmente sorprendentes y prometedores, ya que uno de los inconvenientes más habitual de los compuestos con matriz polimérica y refuerzo de fibra o partícula lignocelulósica, es su alta fragilidad, que es mucho más pronunciada en matrices poliméricas frágiles como el PLA. El aumento en la flexibilidad del material se debe a la plastificación provocada por el cinamato de metilo en la matriz del PLA, derivado de la presencia de grupos éster en el plastificante que ayuda a formar enlaces por puentes de hidrógeno con los grupos éster del PLA [269,270]. Como se ha descrito previamente, la incorporación de plastificantes de bajo peso molecular en matrices poliméricas, conduce a un incremento notable del volumen libre, ya que las moléculas de plastificante, pueden penetrar en las zonas amorfas del polímero, debilitando las interacciones polímero-polímero, con un efecto positivo en la mejora de las propiedades dúctiles, que se ven reflejadas con mayores valores de alargamiento a la rotura y resistencia al impacto.

Los resultados son comparables a los presentados por Domínguez-Candela *et al.* [271], en compuestos de PLA reforzados con partículas lignocelulósicas (semillas de chía) y plastificados con aceite de chía maleinizado (MCO), y aceite de chía epoxidado (ECO). Se observó un alargamiento a la rotura del 13 % y 16 % con MCO y ECO, respectivamente. Además, se observó un efecto de compatibilización con las cargas lignocelulósicas, en el que los grupos oxirano y anhídrido maleico presentes en los plastificantes derivados del aceite de chía, ECO y MCO, respectivamente, reaccionaron con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de las partículas lignocelulósicas y en las posiciones terminales de las cadenas poliméricas de PLA, dando como resultado unos materiales con propiedades mecánicas equilibradas.

Tabla IV.2.1. Resumen de las propiedades mecánicas de los compuestos de PLA y PLA/PO plastificados con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).

Referencia	Tensile			Dureza Shore D	Resistencia al impacto (kJ m ⁻²)
	Módulo elástico, E _t (MPa)	Resistencia a tracción, σ_t (MPa)	Elongación a la rotura, ϵ_b (%)		
PLA	3242.3 ± 89.9	64.2 ± 3.7	7.1 ± 0.3	82.6 ± 1.0	38.9 ± 6.1
PLA-DCP	3576.4 ± 71.3	62.8 ± 2.9	7.8 ± 0.9	82.1 ± 1.5	49.8 ± 4.6
PLA-PO	4231.5 ± 27.0	53.5 ± 1.4	4.5 ± 0.4	83.9 ± 1.6	26.5 ± 4.7
PLA-PO-DCP	3118.1 ± 90.4	53.9 ± 1.5	4.1 ± 0.2	84.4 ± 1.0	34.3 ± 2.6
PLA-PO-10MTC	3292.0 ± 78.2	39.6 ± 0.4	4.4 ± 0.2	82.5 ± 0.8	31.3 ± 2.6
PLA-PO-10MTC-DCP	3619.8 ± 80.1	39.9 ± 0.8	4.8 ± 0.5	81.5 ± 1.6	18.1 ± 1.6
PLA-PO-20MTC	1092.7 ± 29.6	16.4 ± 1.2	21.6 ± 2.3	79.0 ± 2.8	30.9 ± 8.7
PLA-PO-20MTC-DCP	2961.4 ± 78.5	5.1 ± 0.5	31.1 ± 12.1	80.3 ± 2.9	17.0 ± 2.1

La extrusión reactiva (REX) con DCP (PLA-PO-20MTC-DCP), proporciona un aumento del 171 % en el módulo elástico y una disminución del 68 % en la resistencia a la tracción respecto a los compuestos de la misma composición procesados por extrusión convencional (PLA-PO-20MTC). Estos resultados se pueden atribuir a que la incorporación de las fibras y el DCP produce un aumento en la cristalinidad del compuesto, donde se forman cristalitas en la entrecara entre las fibras y la matriz de PLA, lo que favorece la formación de microgrietas [264]. Sin embargo, se observa un aumento del 44 % en el alargamiento o elongación a la rotura en los compuestos procesados por REX en comparación con la extrusión convencional. Este efecto puede estar relacionado con el efecto de plastificación generado por el cinamato de metilo en el PLA.

En cuanto a la resistencia al impacto, los resultados del ensayo Charpy de los compuestos PLA y PLA/PO se resumen en la **Tabla IV.2.1**. El PLA presenta valores de resistencia al impacto de 38.9 kJ m⁻², y la extrusión reactiva (REX) con DCP provoca un aumento del 28 % respecto al PLA puro. Este efecto puede estar relacionado con el efecto de reticulación que proporciona el DCP [260]. La adición de fibras de *Posidonia oceanica* provoca una notable disminución de la resistencia al impacto, en comparación con el PLA puro, hasta valores de 26.5 kJ m⁻². Como se mencionó anteriormente, la baja interacción de las fibras naturales con las matrices poliméricas (PLA) provoca un fenómeno de concentración de tensiones, lo que resulta en una baja capacidad de transferencia de tensiones, provocando una disminución en la capacidad de absorción de energía de impacto [272]. La extrusión reactiva (REX) con DCP (PLA-PO-DCP) provoca un aumento de los valores de resistencia al impacto. Este efecto puede derivar del hecho de que el

DCP, por un lado, provoca los fenómenos de reticulación y/o ramificación en las cadenas de la matriz, como se mencionó anteriormente. Por otro lado, REX puede aumentar la interacción entre las fibras de *Posidonia oceanica* y la matriz, al injertar las cadenas poliméricas en la superficie de las fibras o partículas lignocelulósicas. Estos resultados siguen la misma tendencia que los descritos por Rojas-Lema *et al.* [273], que mostraron una mejora en los valores de resistencia al impacto mediante extrusión reactiva con DCP, lo que resultó en interacciones mejoradas entre una matriz de polietileno de alta densidad, reforzada con partículas de lignina.

Con la incorporación del plastificante en diferentes concentraciones en materiales PLA-PO-10MTC y PLA-PO-20MTC se obtienen valores de resistencia al impacto de aproximadamente 30 kJ m^{-2} . Estos resultados sugieren un ligero aumento de la tenacidad si se compara con los valores obtenidos para los compuestos no plastificados (PLA-PO) (26.5 kJ m^{-2}). La capacidad plastificante del MTC en la matriz de PLA puede ser responsable de este resultado. Estos resultados son similares a los observados por Arrieta *et al.* [274], donde observaron una mejora excepcional en la tenacidad al agregar más del 10 % en peso de oligómeros de ácido láctico (OLA) a una matriz de PLA.

La extrusión reactiva con DCP produce una disminución de la resistencia al impacto de los compuestos PLA-PO-10MTC-DCP y PLA-PO-20MTC-DCP, obteniendo valores cercanos a 17 kJ m^{-2} . Como se mencionó anteriormente, la extrusión reactiva con DCP de compuestos PLA-PO conduce a un aumento de la cristalinidad. Esto afecta directamente el comportamiento del material durante el proceso de fractura, promoviendo la formación y crecimiento de microgrietas [264].

La dureza Shore D del PLA puro es 82.6. Debido a la desviación estándar, no se puede identificar ningún efecto notable al incorporar *Posidonia oceanica* y cinamato de metilo, procesados mediante extrusión convencional o reactiva con DCP.

En relación con la caracterización de la morfología de las superficies fracturadas, la **Figura IV.2.1** muestra las imágenes FESEM de las superficies de fractura obtenidas en el ensayo Charpy de compuestos PLA y PLA/PO. La **Figura IV.2.1a** muestra la fractura del PLA puro, que se caracteriza por una superficie plana y lisa, sin evidencia alguna de deformación plástica. Esta fractura es típica de un polímero frágil [275]. La **Figura IV.2.1b** demuestra cómo la extrusión reactiva, REX con DCP es responsable de un notable cambio en la morfología de la superficie de fractura, pasando de una fractura frágil (típica del PLA) a una superficie con mayor rugosidad, lo que es una clara evidencia de una ligera deformación plástica durante la fractura. Estas imágenes corroboran los resultados obtenidos en las pruebas de impacto mecánico, donde se observó un aumento en la capacidad de absorción de energía, debido al aumento de la cristalinidad de los compuestos. Este tipo de superficie fue similar a las descritas por Rojas-Lema *et al.* [276] en compuestos de PLA plastificados con un oligómero de ácido láctico (OLA).

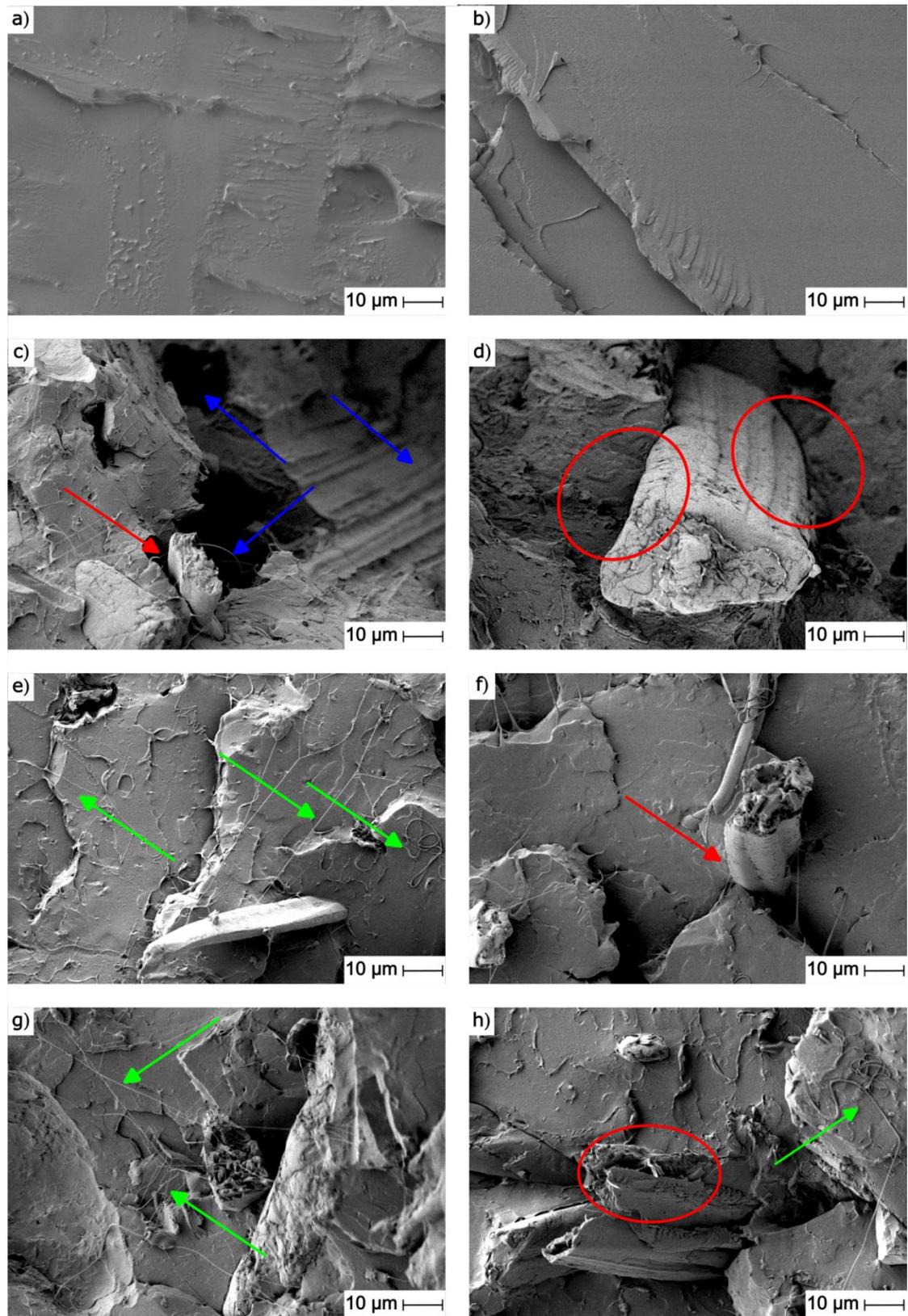


Figura IV.2.1. Imágenes FESEM de la superficie de fractura de a) PLA, b) PLA-DCP, c) PLA-PO, d) PLA-PO-DCP, e) PLA-PO-10MTC, f) PLA-PO-10MTC-DCP, g) PLA-PO-20MTC, h) PLA-PO-20MTC-DCP. Las imágenes se tomaron a 1000 \times , con una escala de marcador de 10 μm .

En la **Figura IV.2.1c** se puede observar cómo la incorporación de fibras de *Posidonia oceanica* provoca importantes alteraciones en la continuidad de la matriz de PLA. La presencia de pequeños espacios/holguras entre las fibras y la matriz circundante (flechas rojas) indica interacciones fibra/matriz deficientes. Esta baja interacción fibra/matriz se debe a la diferente naturaleza de las fibras (altamente hidrófilas) y la matriz (altamente hidrófoba) [277,278]. También se evidencia un fenómeno de desprendimiento prematuro o arrancamiento de las fibras de la matriz (flechas azules). Este efecto puede atribuirse a la distribución desordenada de las fibras en la matriz. Estos dos fenómenos limitan la transmisión adecuada de esfuerzos desde la matriz a las fibras de refuerzo, provocando un efecto de concentración de tensiones y repercutiendo en una caída de las propiedades mecánicas dúctiles. Estos resultados son similares a los presentados por Lascano *et al.* [279], donde se observó que la distribución aleatoria de fibras de yute no tejidas provocaba una pérdida de propiedades mecánicas en la fabricación de compuestos a base de PLA reforzados con fibras de yute debido al efecto de concentración de tensiones generado por las fibras.

La extrusión reactiva, REX con DCP provoca una clara mejora en la interacción fibra/matriz (**Figura IV.2.1d**). Esto es apreciable al disminuir la holgura entre la fibra y la matriz de PLA circundante (círculo rojo). Esta mejora en la interacción se traduce en un aumento del rendimiento global de los materiales, como se ha podido observar en las propiedades mecánicas resistentes.

El efecto de la incorporación de cinamato de metilo también es apreciable (**Figuras IV.2.1e-IV.2.1h**). Se pueden observar filamentos plastificantes además de superficies heterogéneas (rugosas), demostrando signos de deformación plástica. La aparición de estos filamentos sugiere un aumento de la ductilidad del material, que es más apreciable en las **Figuras IV.2.1e** y **IV.2.1g** (flechas verdes) correspondientes a las muestras con 10 phr y 20 phr de cinamato de metilo. En los compuestos sometidos a extrusión reactiva, REX con DCP se aprecia una disminución de la cantidad de filamentos, lo que sugiere una reducción de la deformación plástica y la flexibilidad (**Figura IV.2.1f** y **IV.2.1h**). De esta manera, se explica la caída de los valores de resistencia al impacto. Sin embargo, se aprecia una mejora en la interacción fibra/matriz (círculo rojo), lo que conduce a un efecto combinado de fallo de la muestra. Por un lado, se produce una deformación física de las cadenas entrelazadas de PLA. Por otro lado, la rotura de los cristales formados en la periferia de las fibras de *Posidonia oceanica* disminuye las propiedades de tenacidad, como sugieren Pawłowska *et al.* [280].

IV.2.2. Propiedades térmicas y termomecánicas de los compuestos de PLA con *Posidonia oceanica* plastificados con cinamato de metilo.

La **Figura IV.2.2** muestra las curvas calorimétricas (DSC) correspondientes al segundo ciclo de calentamiento de las muestras correspondientes a PLA puro y compuestos de PLA con fibras de *Posidonia oceanica*, PLA/PO. La **Tabla IV.2.2** resume las principales transiciones térmicas obtenidas con la caracterización calorimétrica, DSC. El PLA presenta transiciones térmicas propias de un material semicristalino como una temperatura de transición vítrea, T_g de 61.6°C, un proceso de cristalización en frío con una temperatura de pico máximo, T_{cc} situada en 103.1°C, y una temperatura de pico de fusión, T_m de 174.2°C. En cuanto a la temperatura de transición vítrea, se observa que la incorporación de fibras de *Posidonia oceanica* y el empleo de extrusión reactiva, REX con DCP en materiales PLA-DCP, PLA-PO y PLA-PO-DSC no provoca ningún efecto significativo sobre la T_g , manteniéndose un valor aproximado en torno a 60°C, que es muy similar a la del PLA puro. Como se mencionó anteriormente, uno de los inconvenientes de los compuestos a base de PLA es su baja ductilidad y su escasa capacidad para absorber la energía de los impactos. Para abordar esta desventaja, a menudo se incorporan plastificantes. La efectividad de estos plastificantes depende de varios factores, siendo los principales la miscibilidad, el peso molecular, la cantidad de plastificante, entre otros [247]. Como es sabido, el plastificante se coloca preferentemente en las regiones amorfas de los polímeros semicristalinos, por lo que la eficacia de un plastificante está determinada por su capacidad para disminuir la temperatura de transición vítrea [281]. El efecto del cinamato de metilo sobre las propiedades térmicas de los compuestos desarrollados es notable. En cuanto a la temperatura de transición vítrea, se observa una disminución significativa. En particular, con la incorporación de 10 phr y 20 phr, la T_g oscila entre 37°C y 41°C, indicando así un buen efecto de plastificación, y corroborando lo observado previamente en imágenes FESEM. Estos resultados son similares a los presentados por Xu *et al.* [267], en PLA plastificado con citrato de tributilo acetilado (ATBC). Observaron una disminución en la T_g del PLA puro hasta 40°C en compuestos de PLA reforzados con nanofibras de celulosa (NFC) plastificados con 10 % en peso de ATBC. De manera similar, Sharma *et al.* [228] obtuvieron materiales de PLA reforzados con nanotubos de halloysita (HNT) y plastificados con citrato de trietilo (TEC) con temperaturas de transición vítrea cercanas a los 47°C. Este efecto se debe a que las moléculas del plastificante se insertan entre las cadenas de PLA, provocando un aumento del volumen libre, lo que contribuye a mejorar la movilidad de la cadena [253].

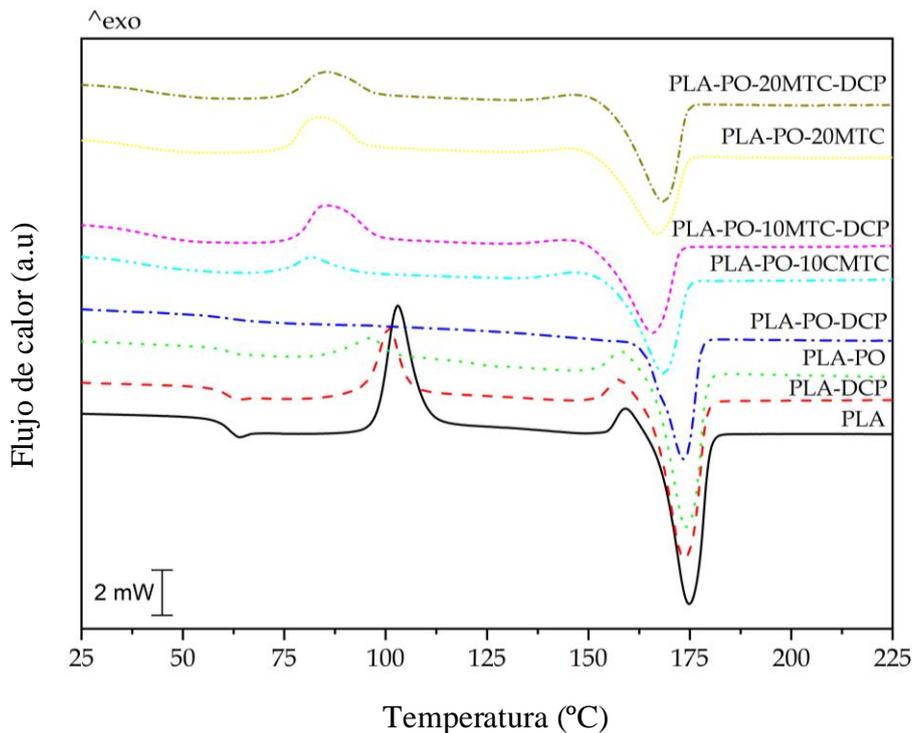


Figura IV.2.2. Curvas DSC correspondientes al segundo ciclo de calentamiento de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).

Respecto a la temperatura de cristalización en frío, las muestras no plastificadas muestran una ligera disminución en la temperatura de pico de este proceso (T_{cc}), desplazándose desde 103°C para el PLA puro a aproximadamente 96°C en los compuestos de PLA-PO. Este comportamiento es similar al presentado por Johari *et al.* [282]. A pesar de incorporar cargas, tienden a acelerar el proceso de cristalización en frío en la matriz, debido a un efecto nucleante, por lo que la baja carga de fibras no provoca una perturbación significativa en el movimiento de las cadenas de la matriz; así, el efecto global es insignificante. De manera similar, se observa una ligera disminución en el valor de T_{cc} en los compuestos procesados por extrusión reactiva, REX con DCP, como sugieren Simmons *et al.* [283]. Esta disminución se debe a que el PLA sufre degradación mediante un proceso de hidrólisis.

El impacto del plastificante también se observa en el desplazamiento de la temperatura correspondiente al pico de cristalización en frío, T_{cc} hacia valores más bajos. Se observa que el cinamato de metilo provoca una disminución de la T_{cc} de todos los compuestos, hasta valores comprendidos entre 81°C - 85°C. Esta disminución se correlaciona con la reducción de la temperatura de transición vítrea, T_g . El efecto de la disminución de T_{cc} es que, por un lado, el plastificante facilita el movimiento de las macromoléculas de PLA, permitiendo que la

reorganización y cristalización se produzca de manera más eficiente y con menos energía [160]. Por otro lado, la presencia de partículas y fibras de *Posidonia oceanica* pueden actuar como agentes nucleantes promoviendo la formación temprana de cristales [284]. El mismo fenómeno fue identificado por Agüero *et al.* [285], con la incorporación de tierra de diatomeas en una matriz de PLA. Estos autores vieron que la presencia de tierra de diatomeas disminuyó la T_{cc} desde 119°C (PLA puro) hasta 115°C, pero se logró una disminución más pronunciada al incorporar un plastificante derivado del aceite de linaza maleinizado (MLO), lo que produjo una disminución de la T_{cc} hasta valores notablemente más bajos de 108°C.

El grado de cristalinidad (χ_c) se calculó considerando los valores de entalpías correspondientes al segundo ciclo de calentamiento. Los valores se resumen en la **Tabla IV.2.2**. El PLA muestra un grado de cristalinidad del 22.9 %. El empleo de extrusión reactiva, REX con DCP y la adición de partículas de *Posidonia oceanica* provocan un aumento considerable de la cristalinidad del PLA. Los materiales PLA-DCP y PLA-PO presentan una cristalinidad, χ_c de 42.6 % y 64.6 %, respectivamente. Este aumento se debe a varios fenómenos que se superponen, como el aumento del peso molecular provocado por la extrusión reactiva, REX con DCP como sugieren Torres-Giner *et al.* [286], y al efecto nucleante provocado por la presencia de fibras lignocelulósicas de *Posidonia oceanica* [287].

Tabla IV.2.2. Principales transiciones térmicas y propiedades de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados por extrusión convencional o extrusión reactiva (REX), obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Referencia	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
PLA	61.6 ± 1.2	103.1 ± 1.2	27.9 ± 0.5	174.2 ± 4.5	49.3 ± 1.0	22.9 ± 0.3
PLA-DCP	60.9 ± 1.0	100.8 ± 1.8	14.8 ± 0.3	173.0 ± 2.4	54.4 ± 0.9	42.6 ± 0.9
PLA-PO	61.4 ± 1.1	96.3 ± 1.4	5.3 ± 0.1	173.5 ± 3.1	47.3 ± 0.7	64.6 ± 1.3
PLA-PO-DCP	61.4 ± 1.1	-	-	173.1 ± 3.5	31.9 ± 0.5	48.9 ± 0.8
PLA-PO-10MTC	39.6 ± 0.8	81.6 ± 1.6	5.2 ± 0.1	168.2 ± 3.2	34.8 ± 0.7	45.4 ± 0.8
PLA-PO-10MTC- DCP	39.3 ± 0.6	85.0 ± 1.4	14.5 ± 0.2	165.5 ± 3.1	34.9 ± 0.6	31.4 ± 0.6
PLA-PO-20MTC	37.3 ± 0.7	83.2 ± 1.4	12.9 ± 0.2	174.3 ± 3.0	31.4 ± 0.6	28.4 ± 0.5
PLA-PO-20MTC- DCP	41.6 ± 0.7	85.3 ± 1.5	10.4 ± 0.2	168.2 ± 3.2	36.6 ± 0.9	40.2 ± 0.8

Respecto a los compuestos plastificados con cinamato de metilo, se observa un aparente aumento en el grado de cristalinidad, χ_c , que alcanza valores entre 28 % - 45 %. Esto concuerda con lo sugerido por García-García *et al.* [160], donde la movilidad adicional que reciben las cadenas después de la plastificación ayuda a las cadenas de PLA a reorganizarse en una estructura empaquetada, lo que conduce a un aumento de la cristalinidad. Sin embargo, la distribución desordenada de las fibras de *Posidonia oceanica* provoca que la formación de estas estructuras sea desordenada [273,287], contribuyendo positivamente al incremento en los valores de cristalinidad. Estos resultados son similares a los presentados por Arrieta *et al.* [288], quienes demostraron que una mejor dispersión de las partículas de nanocristales de celulosa (CNC) provocó un aumento en el grado de cristalinidad en una mezcla de PLA-PHB.

El estudio de la estabilidad térmica a alta temperatura de PLA y de los compuestos PLA/PO se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TGA). La **Figura IV.2.3** muestra los termogramas obtenidos. Además, la **Tabla IV.2.3** resume los principales parámetros obtenidos del estudio, que son la temperatura representativa del inicio de la degradación ($T_{5\%}$), la temperatura máxima de tasa de degradación (T_{max}) y el porcentaje de masa residual (% masa) a 800°C. Como se muestra en las **Figuras IV.2.3a** y **IV.2.3b**, el PLA tiene un $T_{5\%}$ y un T_{max} de 374.3°C y 417°C, respectivamente. El proceso de degradación térmica ocurre en una sola etapa primaria y una etapa residual. El primero, entre 350°C - 440°C, está asociado a la ruptura de la cadena principal del PLA debido a la ruptura de los grupos éster. Esta etapa se caracteriza por una pérdida de masa de aproximadamente el 97 % [275]. La segunda etapa ocurre entre 440°C y 550°C, donde se produce la degradación de las cadenas residuales del proceso anterior, y contribuye a la formación de cenizas.

Es evidente que la extrusión reactiva, REX con DCP afecta negativamente a la estabilidad térmica del PLA, tanto en los valores de $T_{5\%}$ como en T_{max} , disminuyendo hasta 342.3°C y 374.3°C. Esta disminución se puede atribuir a que en el proceso de reticulación que sufre el PLA debido a REX con DCP, se generan carbonos terciarios que se introducen en la estructura del PLA, que es más propensa a la degradación térmica [289]. Estos resultados son similares a los encontrados por Yamoum *et al.* [290], donde la incorporación de dimetacrilatos de bisfenol A etoxilados (Bis-EMA) como coagentes de reticulación en un PLA químicamente reticulado (en presencia de DCP), provocó una ligera pérdida en la estabilidad térmica de los compuestos. Los compuestos PLA-PO y PLA-PO-DCP muestran un inicio acelerado de degradación, con una caída de aproximadamente 67°C en relación a la temperatura de inicio, $T_{5\%}$ (307.7°C), en comparación con el PLA puro. La *Posidonia oceanica* presenta una estructura similar a la de cualquier compuesto lignocelulósico [291]. La degradación de materiales lignocelulósicos por TGA se caracteriza por una primera pérdida de masa a aproximadamente 100°C correspondiente a la evaporación de la humedad residual, seguida de la descomposición de hemicelulosa y celulosa en

el rango de 220 a 450°C, y finalmente la degradación de la lignina, que se extiende hasta aproximadamente 550°C [292]. La pérdida de estabilidad térmica a bajas temperaturas de los compuestos (PLA-PO y PLA-PO-DCP) se puede atribuir, por un lado, a que los componentes orgánicos de la *Posidonia oceanica* como la hemicelulosa, presentan una baja estabilidad térmica y tienden a degradarse a bajas temperaturas, como sugieren Dominici *et al.* [293]. Estos resultados son análogos a los presentados por Seggiani *et al.* [294], donde en los compuestos de PHA reforzados con PO, la incorporación de PO provoca una aceleración en el inicio de la degradación. Por otro lado, alrededor de los 100°C, el DCP se descompone, acelerando el proceso de degradación de los materiales debido a la presencia de radicales libres y carbonos menos estables térmicamente formados durante el proceso de extrusión reactiva, REX [264].

Tabla IV.2.3. Principales parámetros de degradación térmica de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados por extrusión convencional o extrusión reactiva (REX), obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Referencia	T _{5%} (°C)	T _{deg} (°C)	% Masa residual
PLA	374.3 ± 7.5	417 ± 6.3	0.0 ± 0.1
PLA-DCP	342.3 ± 5.1	374.3 ± 5.6	0.0 ± 0.1
PLA-PO	307.7 ± 4.9	355.7 ± 5.7	5.1 ± 0.1
PLA-PO-DCP	307.7 ± 4.3	353 ± 5.1	5.1 ± 0.1
PLA-PO-10MTC	169.0 ± 2.3	355.7 ± 4.9	1.9 ± 0.1
PLA-PO-10MTC-DCP	147.7 ± 2.8	355.7 ± 7.1	0.0 ± 0.1
PLA-PO-20MTC	163.7 ± 2.6	358.3 ± 6.8	2.2 ± 0.1
PLA-PO-20MTC-DCP	166.3 ± 2.5	358.3 ± 5.7	2.3 ± 0.1

Respecto a los compuestos plastificados con cinamato de metilo, se observa una evidente pérdida de estabilidad térmica. De hecho, las curvas características de TGA cambian a un proceso de degradación en varias etapas claramente distinguibles. La primera etapa se produce en torno a 100°C con una pérdida de masa del 2 % - 2.5 % correspondiente a la humedad residual en la *Posidonia oceanica*. La siguiente etapa transcurre en el rango de temperaturas comprendido entre 170°C y 200°C y puede atribuirse a la volatilización del plastificante, debido a su bajo peso molecular, como ocurre con muchos otros plastificantes monoméricos [295]. A pesar de esto, la eficacia del plastificante no se vio comprometida.

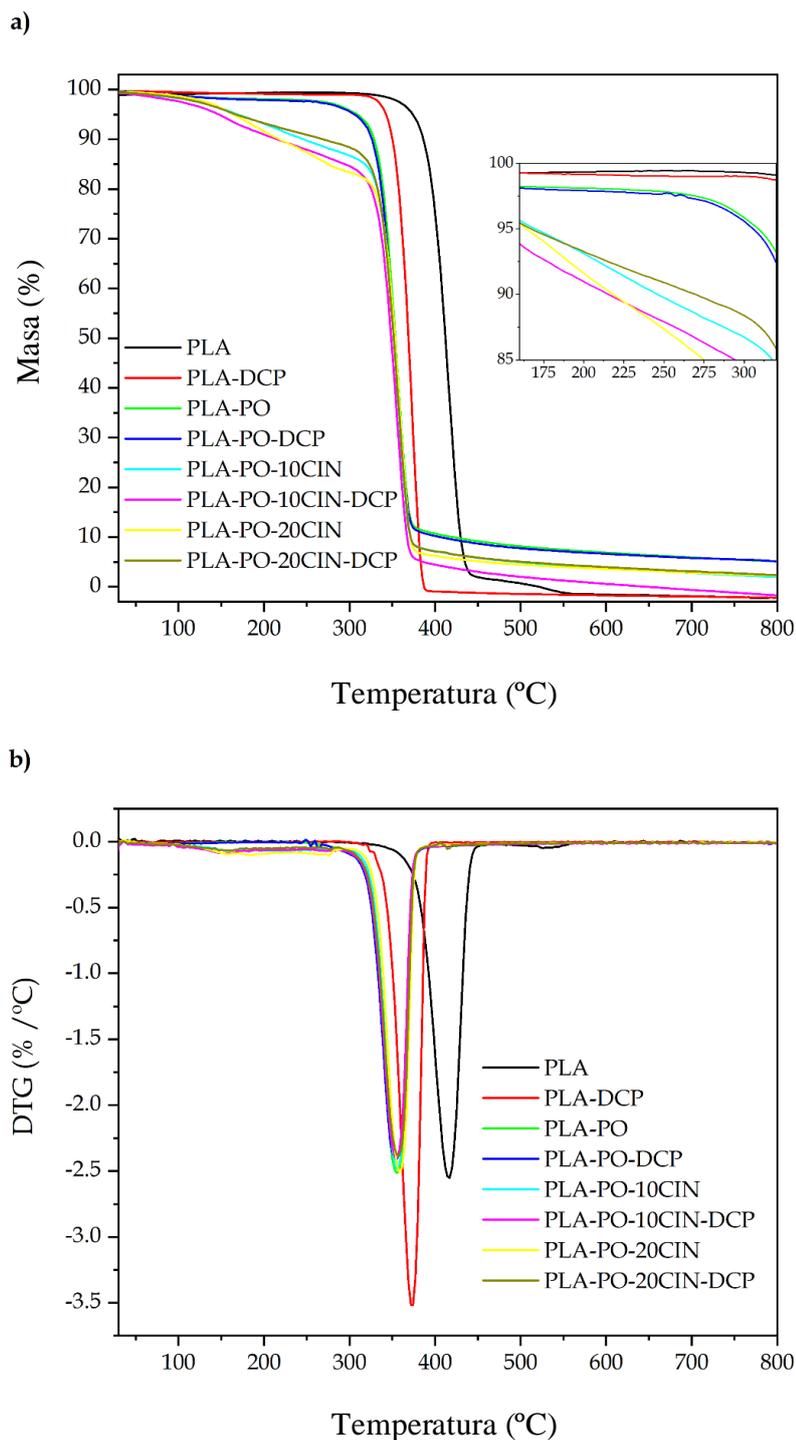


Figura IV.2.3. Gráficos comparativos de a) curvas TGA y b) curvas DGT de primera derivada de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).

Este efecto fue más notable para las formulaciones de compuestos con 20 phr de plastificante, que mostraron una plastificación clara como lo demuestran las buenas propiedades

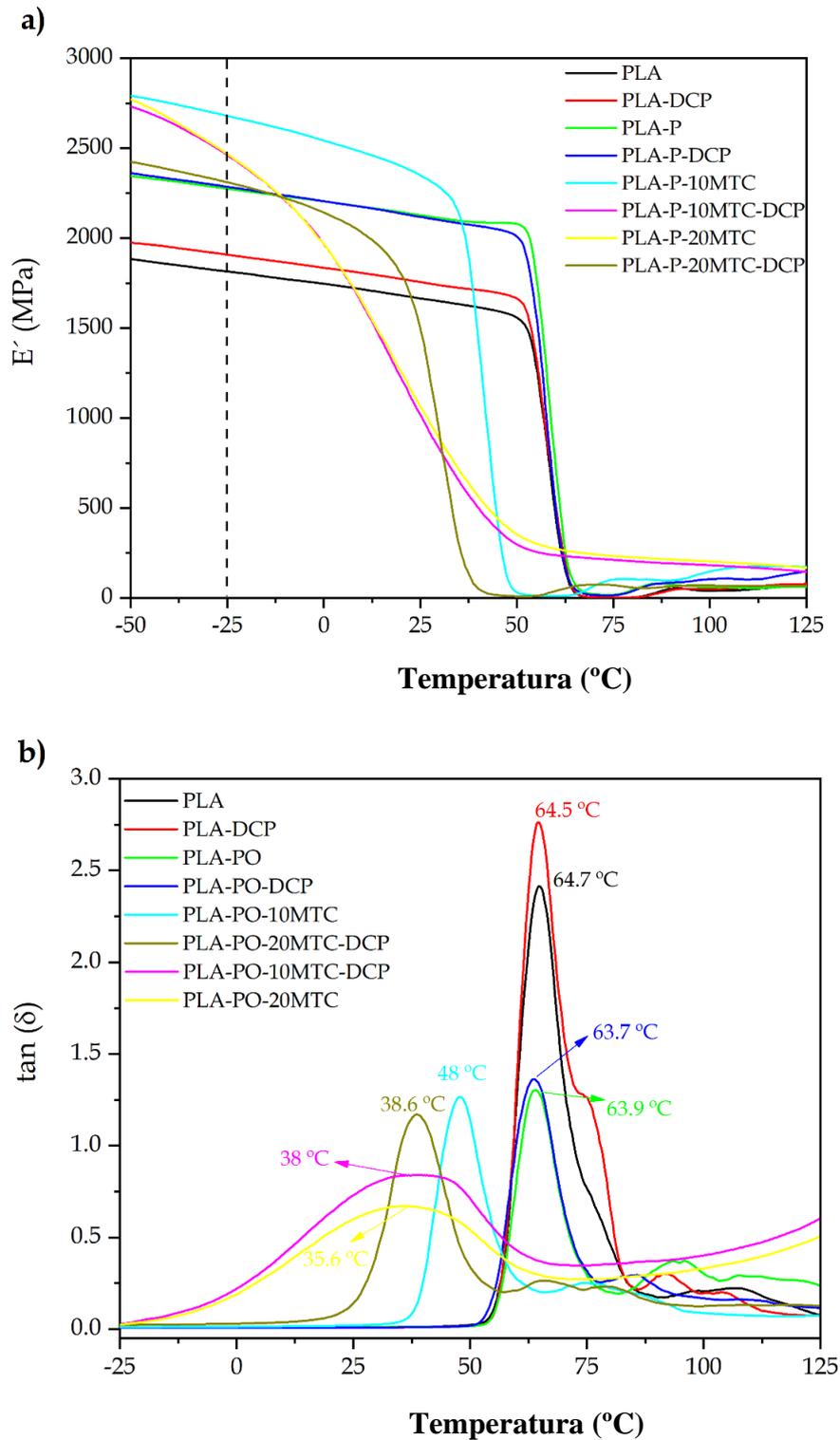
mecánicas y la reducción en la temperatura de transición vítrea, T_g y en la temperatura de pico del proceso de cristalización en frío, T_{cc} , tal y como se ha descrito previamente. Estos resultados son análogos a los presentados por Ivorra-Martinez *et al.* [296], en materiales PLA plastificados con DBI, quienes informaron una pérdida de plastificante de hasta un 11 % en peso durante el procesamiento, debido a la alta volatilidad del DBI. A pesar de ello, se observó una excelente plastificación, como se refleja en las propiedades mecánicas. Otros autores, como Gómez-Caturla *et al.* [297], lograron plastificar PLA de manera efectiva utilizando L-tartrato de dietilo (DET). Sin embargo, observaron que debido al bajo peso molecular del DET, éste se volatilizaba a temperaturas inferiores a 200°C, provocando una disminución en la temperatura de inicio de degradación de los materiales. Este efecto fue más acentuado con la creciente cantidad de DET. Finalmente, la última etapa de degradación está relacionada con la descomposición de las cadenas de PLA y comprende el rango de temperaturas entre 320°C - 380°C.

Tal y como se ve en la **Figura IV.2.3b**, se observa una disminución de la temperatura máxima de degradación (T_{max}), de los compuestos PLA/PO respecto al PLA. Esta reducción es más notoria para los compuestos con *Posidonia oceanica*, situándose esta temperatura en torno a los 350°C. Esto puede deberse a la descomposición prematura de las fibras de PO y a la ligera volatilización del cinamato de metilo. Por último, se observó una masa residual de aproximadamente el 5 % en los materiales cargados de PO debido a la formación de cenizas.

Después de obtener toda la información con respecto a las propiedades térmicas, se procedió al estudio de las propiedades termomecánicas de todas las formulaciones. La **Figura IV.2.4** muestra las curvas correspondientes al análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) de PLA y compuestos de PLA/PO. En la **Figura IV.2.4a** se compara la evolución del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para todas las formulaciones desarrolladas, tanto con extrusión convencional, como con extrusión reactiva, REX. El comportamiento DMTA del PLA puro sirve como base de comparación. A bajas temperaturas, el PLA muestra una alta rigidez marcada por altos valores de E' . En estas condiciones, el PLA ofrece valores de $E' \sim 1814$ MPa (-25°C). A medida que la temperatura aumenta en el rango de temperaturas comprendido entre 50°C y 75°C, se aprecia una caída de aproximadamente dos-tres órdenes de magnitud en el módulo de almacenamiento, E' . Esta caída pronunciada en el módulo de almacenamiento está relacionada con una relajación-(α), atribuible a la temperatura de transición vítrea, T_g [298].

Tras analizar los compuestos PLA/PO a bajas temperaturas, se observó que el módulo de almacenamiento aparente en los compuestos con fibras de *Posidonia oceanica* aumenta, superando los valores de referencia, del PLA puro (1814 MPa). Este aumento en el módulo de almacenamiento se puede atribuir a que las fibras de *Posidonia oceanica* tienen un efecto sobre la matriz de PLA, dando como resultado unos materiales con mayor rigidez. Estos resultados son similares a los descritos en la literatura para biomateriales reforzados con partículas

lignocelulósicas [298,299]. Es importante señalar que la extrusión reactiva, REX con DCP no produce un cambio significativo en el módulo de almacenamiento, E' .



Además, la incorporación de diferentes cantidades de cinamato de metilo provoca un desplazamiento de las curvas correspondientes al módulo de almacenamiento, E' hacia temperaturas más bajas. Como se mencionó anteriormente, el efecto plastificante producido por este cinamato contribuye a incrementar la movilidad de las cadenas poliméricas lo que, a su vez, disminuye la rigidez de los materiales ya que se mejora el comportamiento dúctil [258]. Se puede observar que la adición de 10 phr de cinamato de metilo no produce un efecto plastificante significativo en los compuestos y corrobora los resultados observados en las propiedades mecánicas en las que se apreció la evidente plastificación en los compuestos con 20 phr de cinamato de metilo. Sin embargo, un aumento de la cantidad de cinamato (20 phr) conduce a un mayor efecto plastificante. El notable desplazamiento de las curvas hacia temperaturas más bajas lo corrobora. Estos resultados concuerdan con los descritos por Erdem *et al.* [300], en compuestos de PLA con hidromagnesita y plastificados con citrato de tributilo acetilado (ATBC). En su investigación demostraron una disminución en los valores del módulo de almacenamiento, siendo más intensa cuanto mayor era la cantidad de plastificante, que incrementa el movimiento de los segmentos de las cadenas provocado por la plastificación.

La estimación de la T_g de los compuestos se realizó considerando el criterio del pico máximo del factor de amortiguamiento dinámico, $\tan \delta$ vs T (**Figura IV.2.4b**). En la **Figura IV.2.4b** se muestra que el PLA puro presenta una T_g de $\sim 64.7^\circ\text{C}$, corroborando los resultados obtenidos en el estudio calorimétrico. La presencia de fibra de *Posidonia oceanica* en los compuestos no plastificados no provoca ningún cambio en las correspondientes T_g , manteniéndolas prácticamente constantes (63.7°C - 64.5°C). Sin embargo, la incorporación de cinamato de metilo provoca una notable disminución de los valores de T_g de los materiales plastificados, alcanzándose valores de T_g por debajo de 40°C . Como se mencionó anteriormente, la efectividad de un plastificante está determinada por su capacidad para disminuir la temperatura de transición vítrea [301]. Se observó que la disminución de la T_g del material obtenido por el material con 10 phr de cinamato (PLA-PO-10MTC) fue menos pronunciada, lo que concuerda con los resultados mecánicos y térmicos obtenidos. No obstante, se obtienen valores de T_g inferiores a 50°C , comparables a los obtenidos con otros plastificantes [160,302]. Los resultados obtenidos en este estudio son relevantes ya que, generalmente, los biopolímeros reforzados suelen tener baja flexibilidad, y los composites aquí desarrollados con *Posidonia oceanica* ofrecen interesantes propiedades dúctiles. Estos resultados concuerdan con los presentados por Barandiaran *et al.* [266], quienes obtuvieron una disminución en la temperatura de transición vítrea del PLA desde 67°C a 37.8°C al agregar un 20 % en peso de plastificante cinamato de metilo. De manera similar, Ivorra-Martínez *et al.* [296], demostraron que la incorporación de itaconato de dibutilo (DBI) en un 20 % en peso en una matriz de PLA daba como resultado valores de T_g inferiores a 40°C . Además, esto se reflejó en una mayor ductilidad de los materiales.

IV.2.3. Caracterización de las interacciones químicas y humectabilidad superficial en compuestos de PLA con *Posidonia oceanica* plastificados con metil cinamato.

La **Figura IV.2.5** muestra el espectro infrarrojo obtenido para cada una de las muestras estudiadas, donde se observan los picos característicos de los diferentes grupos funcionales. El pico que aparece a 3000 cm^{-1} corresponde a los enlaces O-H y C-H. El pico a 1750 cm^{-1} corresponde al enlace C=O del grupo carbonilo. El pico localizado a 1450 cm^{-1} se asigna al enlace C-H de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) [303]. La región entre aproximadamente 1200 y 600 cm^{-1} se atribuye a los enlaces C-C y C-O, respectivamente. Esta región se conoce como región de la huella dactilar porque, aunque las bandas que aparecen aquí son producto de varios tipos de vibraciones de enlaces, que dan lugar a una interacción robusta entre enlaces vecinos, cada muestra tiene un espectro particular. Estos picos están presentes en todas las muestras ya que el PLA es el componente principal de todas las mezclas [304].

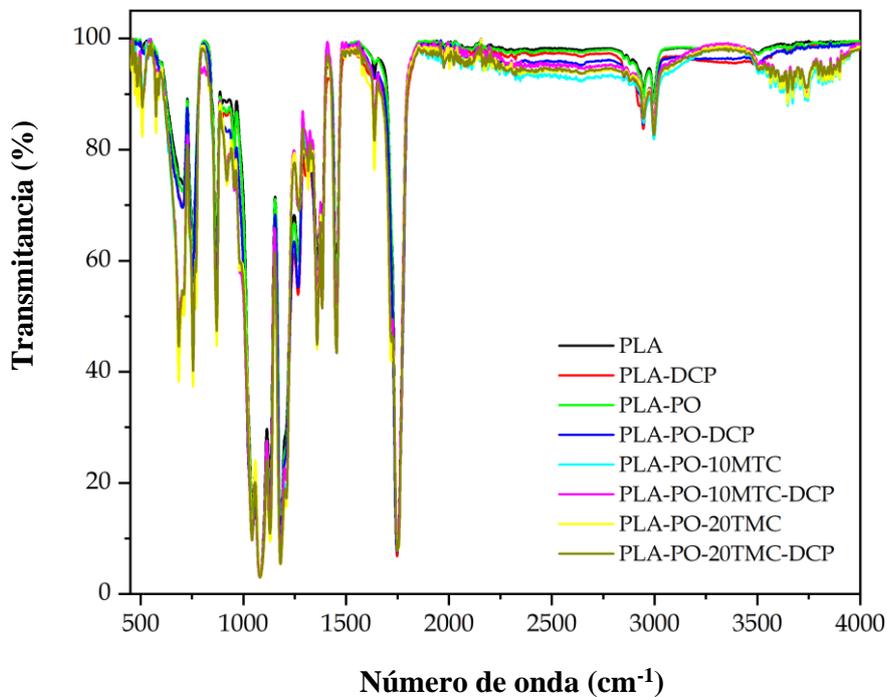


Figura IV.2.5. Espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por reflectancia total atenuada (ATR) de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).

La **Figura IV.2.5** muestra que el proceso de extrusión reactiva, REX, con DCP, con ésteres de cinamato y *Posidonia oceanica* modifica ligeramente los picos y bandas identificados previamente. Se puede apreciar la aparición de nuevos picos alrededor de 500 y 600 cm^{-1} correspondientes a los nuevos enlaces formados con el PLA. Dos picos notables, alrededor de

700 y 750 cm^{-1} , corresponden a enlaces C-H. El pico por encima de los 900 cm^{-1} también se atribuye a este tipo de enlace. Por otro lado, el pico alrededor de 1650 cm^{-1} propio de la *Posidonia oceanica* por sí solo no aparece. Aun así, sí aparece en presencia del resto de componentes, siendo muy notorio cuando se incorpora el éster correspondiente [305]. Considerando que este pico se atribuye al grupo éster, podría estar relacionado con alguna interacción química entre PLA, las partículas de *Posidonia oceanica* y todas las especies que se forman en el proceso de extrusión reactiva, REX, con DCP, reduciendo la disponibilidad de grupos éster en las mezclas obtenidas debido a la excelente miscibilidad entre todos los componentes. Finalmente, aparecen varios picos en la región de 3500 y 4000 cm^{-1} , atribuidos a enlaces por puentes de hidrógeno entre PLA y los grupos éster, ya que estos no aparecen en el espectro individual del PLA, PLA-DCP, PLA-PO, PLA-PO, PLA-PO, PLA-PO-DCP. Este efecto indica interacciones entre el cinamato de metilo y la matriz polimérica. Todo ello justifica que el agente plastificante, en conjunción con el proceso de extrusión reactiva, REX, con DCP y las fibras/partículas de *Posidonia oceanica* interactúen con el PLA de manera eficiente debido a los cambios observados en FTIR.

Además de las propiedades químicas, también se estudiaron las propiedades de humectabilidad de las muestras. La **Figura IV.2.6** muestra la variación del ángulo de contacto con el agua (WCA por sus siglas en inglés) medido en la superficie de PLA y compuestos de PLA/PO. Generalmente los materiales suelen clasificarse como hidrófobos o hidrófilos según su carácter humectante en relación al agua. Vogler [306], propuso un umbral para categorizar esta afinidad: un material con un $\text{WCA} > 65^\circ$ presenta un carácter hidrofóbico y, en consecuencia, un material con un $\text{WCA} < 65^\circ$ presenta una naturaleza hidrofílica.

El PLA puro presenta un ángulo de contacto con el agua, WCA de 74.6° , presentando un alto carácter hidrofóbico, lo que concuerda con la literatura [307]. Como era de esperar, el proceso de extrusión reactiva, REX con DCP aumenta ligeramente el WCA, mostrando valores de 76.3° para muestras PLA-DCP, sometidas a extrusión reactiva, REX. Este efecto se puede atribuir al entrecruzamiento generado por el DCP en las cadenas de PLA durante el proceso de extrusión reactiva [260], provocando que el comportamiento hidrofóbico aumente ligeramente debido a la disminución del espacio entre cadenas, limitando la interacción con el agua. La incorporación de fibras de *Posidonia oceanica* en la matriz de PLA provoca una disminución del 7.8 % en el WCA respecto del PLA puro, generando un aumento en el carácter hidrofílico de los materiales, lo cual era esperado debido a la naturaleza hidrofílica intrínseca de los materiales lignocelulósicos. Este efecto se debe a dos factores. Por un lado, las fibras de *Posidonia oceanica* presentan una gran cantidad de grupos hidroxilo que generan una buena afinidad con el agua mediante enlaces por puentes de hidrógeno [287,308]. Por otro lado, debido a la baja interacción fibra/matriz, se generan huecos entre estos elementos, facilitando la entrada de agua en la matriz [309]. La mayor interacción fibra/matriz generada por la extrusión reactiva, REX con DCP provoca un ligero

aumento en el carácter hidrofóbico de los composites, como se puede observar en los valores de WCA (70°) de PLA-PO-DCP.

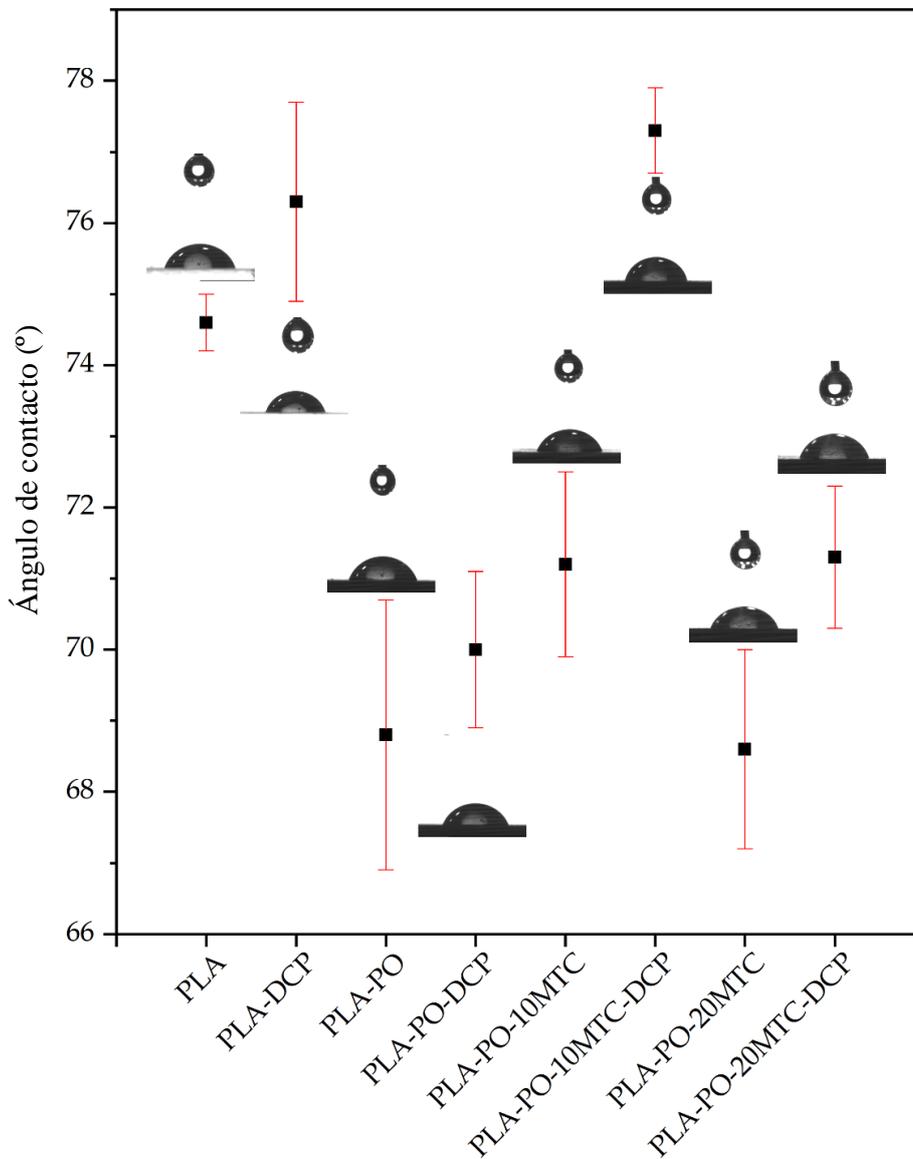


Figura IV.2.6. Ángulo de contacto con el agua, WCA de PLA y compuestos de PLA/PO con cinamato de metilo procesados mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX).

En los compuestos plastificados con cinamato de metilo (PLA-PO-10MTC y PLA-PO-20MTC), se observó un WCA de 71.2° y 68.6° , respectivamente, donde la presencia de cinamato de metilo no provoca cambios significativos en el comportamiento hidrofóbico de los materiales en comparación con los compuestos no plastificados.

Finalmente, como se comentó anteriormente, el proceso de extrusión reactiva, REX con DCP ayuda a mejorar tanto la interacción fibra/matriz como la reticulación/ramificación del PLA.

Este efecto se refleja en los altos valores de WCA de los compuestos y, como consecuencia, aumenta el carácter hidrofóbico de los materiales desarrollados mediante extrusión reactiva (PLA-PO-10MTC-DCP y PLA-PO-20MTC-DCP).

IV.2.4. Discusión general de resultados.

La mayor conciencia social en temas medioambientales actúa como fuerza impulsora para el desarrollo de nuevos materiales. El auge de los biopolímeros en los últimos años ha fomentado el desarrollo de materiales compuestos con matrices biopoliméricas y refuerzos o cargas de tipo lignocelulósico. Con ello, se dispone de materiales que imitan a la madera, se reduce la huella de carbono con el empleo de cargas naturales, y no se compromete la biodegradabilidad de los compuestos obtenidos. Son muchos los compuestos lignocelulósicos que se han empleado como refuerzo o carga en formulaciones de biopolímeros. Entre otras destacan las fibras de lino, yute, cáñamo, sisal, etc. así como residuos lignocelulósicos resultado de la actividad agroindustrial (cáscaras de almendra, paja de arroz, cáscara de avellana, grano de café gastado, etc.). El principal inconveniente que presentan estos compuestos termoplásticos de matriz biopolimérica es su fragilidad ya que, en general, la matriz biopolimérica suele ser hidrofóbica y el refuerzo o carga, es altamente hidrofílico, resultando en una baja interacción. Esta situación se agrava todavía más cuando la matriz empleada es un biopolímero frágil, como el PLA.

La *Posidonia oceanica*, es una planta acuática que crece de manera abundante en el mar Mediterráneo y que presenta una gran cantidad de beneficios, destacando su capacidad para capturar el carbono que se disuelve en el mar. De hecho, se sabe que esta planta es capaz de almacenar más del doble del carbono que algunos bosques. Esto, sumado a la capacidad que posee para producir oxígeno, la hace una gran candidata para poder solventar grandes problemas medioambientales. Sin embargo, uno de los mayores problemas que presenta, es que genera una gran cantidad de residuos, que ni se utilizan ni se les da un valor útil, ya que, en muchas ocasiones, se retiran de las playas para evitar la producción de olores y mejorar el estado visual del litoral de las playas del Mediterráneo, con el fin de obtener sellos de calidad como la Bandera Azul.

Con el fin de darle una salida a este producto sin uso una vez que llega a las playas y otras superficies, esta investigación se ha centrado en explorar el potencial de los residuos de *Posidonia oceanica* como refuerzos en matrices de PLA. Con el fin de mejorar la interacción polímero-fibra, se plantea una estrategia doblemente interesante desde un punto de vista técnico, basada en el empleo de un éster del ácido cinámico (cinamato de metilo) como plastificante reactivo. El cinamato de metilo, como la mayoría de los ésteres del ácido cinámico, poseen una insaturación en su estructura (responsable de dos isómeros diferentes, el *cis*- y el *trans*-, siendo el *trans*-, el más abundante en la naturaleza). La hipótesis que se plantea en este trabajo es emplear cinamato de metilo para plastificar la matriz de PLA, tal y como ha revelado el estudio anterior, con un

excepcional poder plastificante y, mejorar los fenómenos de interacción en la entrecara polímero-fibra, mediante extrusión reactiva aprovechando el doble enlace presente en la estructura del cinamato.

IV.2.4.1. Extrusión reactiva de compuestos de PLA y *Posidonia oceanica* con cinamato de metilo.

La extrusión reactiva (REX), permite aprovechar el equipamiento industrial de procesamiento de plásticos para llevar a cabo determinadas reacciones químicas. En esta investigación se ha empleado esta tecnología, para crear radicales libres aprovechando la insaturación presente en el cinamato de metilo, que induzcan el anclaje de las moléculas de cinamato de metilo tanto en las cadenas de PLA como en las partículas de *Posidonia oceanica*, contribuyendo, de esta manera a la mejora de las propiedades mecánicas de los compuestos. Para activar el proceso de formación de radicales libres durante la extrusión y promover estas reacciones, se ha empleado peróxido de dicumilo (DCP), que empieza a descomponerse por encima de 70°C. Las temperaturas de procesamiento de los compuestos de PLA están en torno a 180 - 205°C, asegurando las condiciones para la formación de radicales libres e inducir las reacciones deseadas. Una vez que son extruidos los materiales, éstos fueron sometidos a moldeo por inyección. En este caso, se estudió el efecto de distintas cantidades de cinamato de metilo de 10 y 20 phr (partes en peso de cinamato de metilo por cien partes en peso del compuesto PLA/*Posidonia oceanica*). La relación en peso de PLA frente a la de *Posidonia oceanica* se mantuvo constante en 70:30. El procesamiento de las diferentes formulaciones mediante las técnicas de extrusión reactiva (REX) seguida de moldeo por inyección, representa un punto de partida importante para la potencial transferencia de los resultados a escala industrial.

IV.2.4.2. Propiedades mecánicas de compuestos de PLA y *Posidonia oceanica* con cinamato de metilo procesados mediante extrusión reactiva (REX).

El PLA es un polímero frágil, con una tensión de rotura de 64.2 MPa y una elongación porcentual a la rotura de 7.1 %. Presenta un módulo elástico elevado en torno a 3.2 GPa. Para contrastar el efecto de la extrusión reactiva, se llevó a cabo una mezcla de PLA con DCP que ofreció propiedades mecánicas muy similares. Sin embargo, a nivel de propiedades a impacto, mejoró notablemente la resistencia a impacto desde 38.9 kJ m⁻², hasta 49.8 kJ m⁻² indicando claramente el efecto positivo de la extrusión reactiva, REX sobre el comportamiento del PLA. Con la incorporación de un 30 % en peso de fibras de *Posidonia oceanica*, la tensión de rotura se mantuvo en niveles elevados (62.8 MPa), pero la elongación porcentual a la rotura, se vio notablemente mermada, reduciéndose hasta valores de 4.5 %. En consecuencia, el módulo del compuesto con 30 % en peso de *Posidonia oceanica*, incrementó hasta 3.6 GPa. Este es el comportamiento habitual que provoca la incorporación de una carga en una matriz polimérica,

que se traduce en una reducción de las propiedades a impacto. De hecho, la resistencia al impacto de estos compuestos se reduce hasta 26.5 kJ m^{-2} (una reducción de prácticamente el 32 %), lo cual limita, en muchas ocasiones el uso de estos materiales, ya que a la fragilidad intrínseca del PLA se le añade una carga hidrofílica, que se dispersa en la matriz de PLA hidrofóbica. En estas condiciones, no se produce una buena interacción entre ambos componentes y ello se traduce en una discontinuidad de la matriz de PLA, y el refuerzo o carga, actúa como un concentrador de tensiones. Las propiedades cohesivas se ven fuertemente empeoradas en estas condiciones y, en consecuencia, las propiedades de deformación (dúctiles), se ven reducidas por la falta de cohesión en el compuesto. La extrusión reactiva, REX de los compuestos de PLA con 30 % de *Posidonia oceanica*, ofrece unas propiedades mecánicas a tracción similares a las obtenidas mediante extrusión convencional; sin embargo, el impacto se ve mejorado, pasando de 26.5 kJ m^{-2} (extrusión convencional), hasta valores de 34.3 kJ m^{-2} (con extrusión reactiva). Estos resultados sugieren que la extrusión reactiva, REX mejora la interacción polímero-fibra, y ello se traduce en una mejor transmisión de esfuerzos fibra-matriz, que ofrece mayor cohesión y, por ello, las propiedades a impacto mejoran.

Con la incorporación de 10 phr de cinamato de metilo, los resultados son interesantes. En los compuestos procesados por extrusión convencional, se aprecia una reducción en la tensión de rotura hasta 39.6 MPa, que es superior a la de muchos plásticos de uso común. El alargamiento no se ve mejorado pero la resistencia al impacto se mantiene en valores razonables para un compuesto con elevado contenido en carga/refuerzo (30 % en peso). Con la extrusión reactiva (REX) no mejora la resistencia al impacto y no se distinguen claros efectos de plastificación en las propiedades mecánicas a tracción. Como se ha descrito en bibliografía, muchos plastificantes monoméricos deben superar un umbral de contenido para que el efecto plastificante sea evidente a nivel macroscópico. En este caso, 10 phr del cinamato de metilo, no supera el umbral de plastificación. En los compuestos con 20 phr, el efecto plastificante ya se distingue de forma clara, sobre todo en los compuestos procesados mediante extrusión convencional, en los que la tensión de rotura baja hasta 16.4 MPa, el módulo elástico disminuye hasta 1,1 GPa, y la elongación porcentual a la rotura se ve notablemente incrementada hasta 21.6 %, junto con valores de energía de impacto algo inferiores al PLA, pero razonablemente altos (30.9 kJ m^{-2}). En la muestra de compuesto sometida a extrusión reactiva, REX se aprecia un incremento del módulo elástico hasta 3.0 GPa y un incremento de la elongación porcentual a la rotura de hasta el 31.1 %. Sin embargo, al bajar la tensión de rotura, la energía de impacto, también se ve reducida.

IV.2.4.3. Morfología de compuestos de PLA y *Posidonia oceanica* con cinamato de metilo.

El análisis de las superficies de fractura de las diferentes composiciones desarrolladas en

este capítulo mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM), demuestran los hallazgos observados en las propiedades mecánicas. El PLA, procesado mediante extrusión convencional o extrusión reactiva (REX) es un polímero frágil, y su fractura, indica claramente este comportamiento, con una superficie de planos lisos, sin evidencias de deformación plástica.

La fractura de los compuestos con un 30 % en peso de *Posidonia oceanica* es distinta según el tipo de extrusión empleada en el procesado. Las formulaciones procesadas mediante extrusión convencional muestran escasa interacción entre las partículas (fibras) de *Posidonia oceanica*, y la matriz. De hecho, se distingue claramente el fenómeno de arranque o “pull-off” de las fibras durante el proceso de fractura, debido a la baja afinidad entre el PLA (hidrofóbico) y la fibra (hidrofílica). Ello provoca una clara discontinuidad en la estructura interna del material, que se traduce en elevada fragilidad. Por el contrario, en las formulaciones con la misma composición, pero procesadas mediante extrusión reactiva, REX, el fenómeno de arranque de fibras ya no se aprecia. Más bien, se observan fibras dispersas en la matriz de PLA con una pequeña holgura o hueco entre ambas fases. Si bien la interacción no es óptima, el proceso de extrusión REX, mejora notablemente la interacción en la entrecara, evitando los fenómenos de arranque de partícula o fibra, y reduciendo el hueco alrededor de las fibras dispersas en la matriz de PLA.

En las muestras de compuestos de PLA con *Posidonia oceanica*, con 10 phr de cinamato de metilo, se aprecian claros signos de plastificación, con formaciones filamentosas resultado de la deformación plástica. Además, también se aprecia una clarísima mejora de la interacción en la entrecara fibra-matriz, observable tanto en los compuestos procesados mediante extrusión convencional como los obtenidos mediante extrusión reactiva, REX. Se aprecia que las partículas están completamente embebidas en la matriz de PLA y la holgura o hueco entre la fibra y la matriz, es prácticamente inexistente, y ello provoca una mayor resistencia al impacto, aunque el resto de propiedades dúctiles no se ve claramente evidenciado.

Finalmente, los compuestos de PLA con *Posidonia oceanica*, con 20 phr de cinamato de metilo muestran una superficie de fractura similar a la observada en los compuestos con 10 phr de cinamato de metilo. Se distinguen claramente las formaciones filamentosas que sugieren capacidad de deformación plástica, así como superficies muy rugosas, con partículas de *Posidonia oceanica* perfectamente embebidas en la matriz de PLA.

IV.2.4.4. Propiedades térmicas de compuestos de PLA y *Posidonia oceanica* con cinamato de metilo.

El PLA procesado mediante extrusión convencional, presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) de 61.6°C. Además, por encima de la T_g y antes de la temperatura de fusión (T_m), experimenta un proceso de cristalización en frío con un pico de máxima velocidad de

cristalización localizado a 103.1°C, y un pico de fusión en 174.2°C. La extrusión reactiva (REX) del PLA en presencia de peróxido de dicumilo (DCP) prácticamente no afecta a las propiedades térmicas; sin embargo, el porcentaje de cristalinidad se ve incrementado desde un 22.9 % (extrusión PLA convencional), hasta un 42.6 % (PLA procesado mediante REX).

En cuanto a la estabilidad térmica, evaluada mediante análisis termogravimétrico (TGA), el inicio de la degradación del PLA (temperatura a la que se pierde un 5 % en peso de la masa inicial, $T_{5\%}$), está en torno a 374°C en las muestras procesadas por extrusión convencional. La extrusión reactiva, REX, mejora las propiedades a impacto, pero limita la estabilidad térmica, ya que los radicales libres formados durante la descomposición del peróxido de dicumilo, catalizan la degradación térmica, reduciendo el valor del inicio de la degradación hasta 342.3°C.

En los compuestos de PLA con un 30 % en peso de *Posidonia oceanica*, la T_g permanece prácticamente invariable (con ambos tipos de extrusión), en valores en torno a 61.4°C. El pico de cristalización en frío en los compuestos procesados mediante extrusión convencional, se desplaza hacia temperaturas más bajas de 96.3°C. Este fenómeno está ligado al efecto nucleante de las partículas lignocelulósicas sobre la ordenación de las cadenas de PLA. En consecuencia, el porcentaje de cristalinidad también se ve incrementado hasta un 64.6 %. Curiosamente, en los compuestos procesados mediante extrusión reactiva, REX, el pico de cristalización en frío desaparece completamente y, además, el porcentaje de cristalinidad también se reduce, probablemente por los anclajes que provoca el proceso de extrusión reactiva, que dificultan el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. La incorporación de *Posidonia oceanica*, también reduce la estabilidad térmica de los compuestos ya que los compuestos lignocelulósicos inician su degradación antes que el PLA. Por ello, tanto en los compuestos procesados mediante extrusión convencional, como en los compuestos procesados mediante extrusión reactiva, la temperatura de inicio de la degradación se reduce hasta 307.7°C.

El efecto plastificante del cinamato de metilo se aprecia claramente en los compuestos con 10 phr de cinamato de metilo ya que, según se demuestra mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), la T_g se reduce hasta valores en torno a 39°C, así como el desplazamiento del pico de cristalización en frío hasta 81 - 85°C. Como han observado y descrito diversos autores, este fenómeno es bastante frecuente con el empleo de plastificantes monoméricos, que deben superar un umbral de contenido para, además de apreciarse los efectos de plastificación en las propiedades térmicas, también apreciarse en las propiedades mecánicas macroscópicas. Con la extrusión reactiva el porcentaje de cristalinidad también se reduce, en relación con el procesado convencional.

En cuanto a los compuestos con 20 phr de cinamato de metilo, el efecto plastificante se aprecia claramente con la disminución del T_g hasta valores comprendidos de 37.3°C (extrusión

convencional), y 41.6°C (extrusión reactiva, REX). Este incremento en la T_g es coherente con las reacciones de anclaje del cinamato de metilo en las cadenas de PLA y en las superficies de las partículas de *Posidonia oceanica*.

En general, la estabilidad térmica de los compuestos con cinamato de metilo, se ve notablemente reducida, debido a la mayor volatilidad del cinamato de metilo en comparación con las fibras lignocelulósicas y el propio PLA.

La evolución de la T_g , también ha sido contrastada mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Si bien el PLA presenta un pico estrecho con máximo a 64.7°C, la extrusión reactiva provoca un cambio en la forma del pico atribuible a la T_g (doble pico a 64.5°C y 75°C). En los compuestos de PLA con 30 % en peso de cinamato de metilo, se aprecia el efecto de dilución, pero muy pocos cambios en la T_g y la forma del pico, con valores de T_g localizados cerca de 64°C. Con la incorporación de 10 phr de cinamato de metilo, la T_g se reduce notablemente hasta valores comprendidos entre 38 - 48°C en función del tipo de extrusión empleado en el procesado, y con la incorporación de 20 phr de cinamato de metilo, la disminución de la T_g es similar a la obtenida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), con valores de T_g entre 35 - 38°C. A medida que aumenta el contenido de plastificante de cinamato de metilo, la anchura del pico en los gráficos de factor de amortiguamiento dinámico ($\tan \delta$), frente a temperatura, es más elevada, al igual que se ha observado en sistemas de PLA con plastificantes monoméricos.

IV.2.5. Conclusiones parciales.

Este capítulo demuestra la viabilidad de la fabricación de nuevos biocompuestos con matriz de PLA y fibras de *Posidonia oceanica*. Los compuestos se fabricaron mediante extrusión convencional y extrusión reactiva (REX) en presencia de peróxido de dicumilo (DCP) y posteriormente se sometieron a un proceso de inyección, demostrando su transferibilidad a escala industrial. Se estudió el efecto de diferentes cantidades de cinamato de metilo como plastificante sobre el comportamiento de los materiales. La presencia de fibras de *Posidonia oceanica* provocó un aumento de la rigidez de los materiales, así como un aumento de la fragilidad, disminución de la ductilidad y de la resistencia al impacto. La pérdida de propiedades se debió a la baja interacción de las partículas de *Posidonia oceanica* con el PLA, como se observa en las imágenes de FESEM, lo que provocaba un efecto concentrador de tensiones. La extrusión reactiva, REX con DCP mejora la interacción fibra/matriz y produce un efecto de reticulación/ramificación en las cadenas de PLA, provocando un aumento en la resistencia al impacto. Además, el proceso de extrusión reactiva, REX con DCP también proporcionó cierto injerto de cadenas de polímero en la superficie de las partículas de *Posidonia oceanica*, lo que se reflejó en holguras más pequeñas entre las fibras y la matriz en la que se encuentran embebidas. Al incorporar 20 phr de cinamato de metilo como plastificante respetuoso con el medio ambiente, se observó un excelente efecto

plastificante. El cinamato de metilo provocó un aumento considerable del alargamiento a la rotura hasta superar valores del 30 %, y también se observó un aumento del comportamiento dúctil de los materiales, como lo demuestra la formación de filamentos y superficies más rugosas, tal y como se ha demostrado en el estudio FESEM debido a la deformación plástica. Simultáneamente, la temperatura de transición vítrea del PLA puro a 65°C se redujo notablemente a 40°C, mostrando así la alta eficiencia de plastificación del cinamato de metilo. El proceso de extrusión reactiva, REX de compuestos de PLA/*Posidonia oceanica* y cinamato de metilo en presencia de DCP provocó un aumento de la cristalinidad de los materiales y una pérdida de estabilidad térmica a altas temperaturas. Esto se evidenció en la disminución de la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) obtenida por análisis termogravimétrico (TGA). La reducción de la temperatura de inicio de la degradación, $T_{5\%}$ fue más pronunciada en los materiales plastificados debido a la pérdida parcial del plastificante durante el procesado, tal y como señalan los resultados de TGA. El análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) también reveló la mejora de las propiedades dúctiles proporcionadas por el cinamato de metilo en combinación con la extrusión reactiva con DCP.

IV.3. Desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PVC de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.

Finalmente, este capítulo explora las posibilidades de plastificación de los ésteres del ácido cinámico en la mejora de las propiedades dúctiles de uno de los plásticos de mayor uso a nivel industrial, el policloruro de vinilo (PVC). En particular, se aborda la investigación contemplando las posibilidades de las formulaciones de PVC plastificado con cinamatos, para la fabricación de films o películas delgadas con aplicaciones en el sector envase/embalaje. Seguidamente, se muestran los resultados más relevantes ligados a este objetivo.

IV.3.1. Análisis teórico de la miscibilidad de PVC con derivados del ácido cinámico mediante cálculo de parámetros de solubilidad.

Al igual que se ha realizado en el **apartado IV.1.1**, se ha llevado a cabo un análisis teórico de la miscibilidad entre el policloruro de vinilo (PVC) y los diferentes derivados del ácido cinámico, como potenciales plastificantes en formulaciones de PVC flexible fabricadas mediante “*solvent casting*”. Se ha empleado el método de contribución de grupos descrito por Van Krevelen y Hoftyzer [83]. Además de los cinamatos descritos en el **apartado IV.1.1**, también se han incluido otros derivados del ácido cinámico de mayor peso molecular, y con puntos de fusión algo más elevados; no obstante, al realizarse el proceso de fabricación en disolución con tetrahidrofurano, THF, la incorporación de plastificantes sólidos a temperatura ambiente no plantea problemas adicionales. A continuación, se muestran diversas tablas que contienen la información necesaria para determinar las contribuciones de los diferentes grupos funcionales a las constantes de atracción molar relacionadas con las fuerzas dispersivas (F_{di}) y fuerzas polares (F_{pi}), así como las energías de cohesión relacionadas con las fuerzas por puentes de hidrógeno (E_{hi}). También se incluye el cálculo del parámetro de solubilidad y sus componentes.

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL PVC.**Tabla IV.3.1.** Estructura simplificada y ampliada del monómero del PVC y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

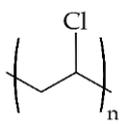
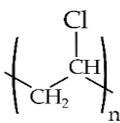
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.380
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	62.500
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	45.290

Tabla IV.3.2. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para la unidad monomérica de PVC.

Grupo	N°	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m⁻³)^{1/2} mol⁻¹]	[(MJ m⁻³)^{1/2} mol⁻¹]	[J mol⁻¹]
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
> CH -	1	1×80	1×0	1×0
- Cl	1	1×450	1×550 ²	1×400
	$\Sigma =$	800	302.500	400

Tabla IV.3.3. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para la unidad monomérica de PVC.

$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$	$\delta_d = \frac{800}{45.290} = 17.66 \text{ MPa}^{1/2}$
$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}$	$\delta_p = \frac{\sqrt{302.500}}{45.290} = 12.14 \text{ MPa}^{1/2}$
$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V}$	$\delta_h = \sqrt{\frac{400}{45,290}} = 2.97 \text{ MPa}^{1/2}$
$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$	$\delta = 21.64 \text{ MPa}^{1/2}$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE CINAMILO.

Tabla IV.3.4. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de cinamilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

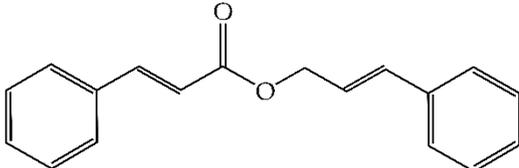
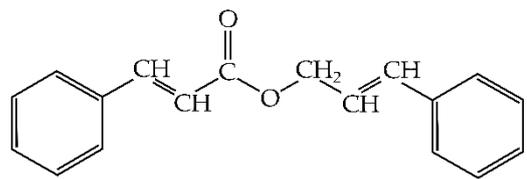
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.121
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	264.324
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	235.793

Tabla IV.3.5. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de cinamilo.

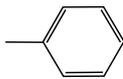
Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
= CH -	4	4×200	4×0	4×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	2	2×1.430	2×110 ²	2×0
	Σ=	4.320	264.300	7.000

Tabla IV.3.6. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de cinamilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{4.320}{235,793} = 18.32 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{264.300}}{235,793} = 2.18 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \qquad \delta_h = \sqrt{\frac{7.000}{235,793}} = 5.45 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 19.24 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL ISOBUTIRATO DE CINAMILO.

Tabla IV.3.7. Estructura simplificada y ampliada del isobutirato de cinamilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

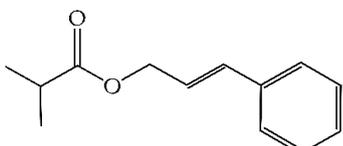
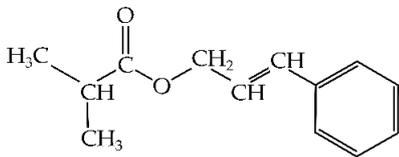
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.008
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	204.269
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	202.648

Tabla IV.3.8. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el isobutirato de cinamilo.

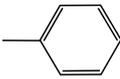
Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
- CH ₃	2	2×420	2×0	2×0
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
> CH -	1	1×80	1×0	1×0
= CH -	2	2×200	2×0	2×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	1	1×1.430	1×110 ²	1×0
	$\Sigma =$	3.410	252.200	7.000

Tabla IV.3.9. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el isobutirato de cinamilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{3.410}{202.648} = 16.83 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{252.200}}{202.648} = 2.48 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \qquad \delta_h = \frac{\sqrt{7.000}}{202.648} = 5.88 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 18.00 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE BENCILO.**Tabla IV.3.10.** Estructura simplificada y ampliada del cinamato de bencilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

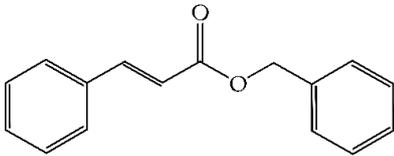
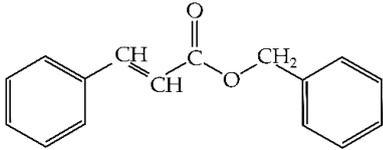
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.110
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	238.286
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	214.672

Tabla IV.3.11. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de bencilo.

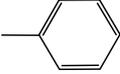
Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
- CH ₂ -	1	1×270	1×0	1×0
= CH -	2	2×200	2×0	2×0
- COO -	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	2	2×1.430	2×110 ²	2×0
	Σ =	3.920	264.300	7.000

Tabla IV.3.12. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de bencilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{3.920}{214.672} = 18.26 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{264.300}}{214.672} = 2.39 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \qquad \delta_h = \sqrt{\frac{7.000}{214.672}} = 5.71 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 19.28 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL CINAMATO DE FENETILO.

Tabla IV.3.13. Estructura simplificada y ampliada del cinamato de fenetilo y propiedades fisicoquímicas para la estimación del parámetro de solubilidad.

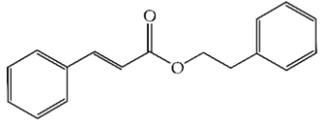
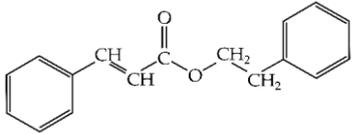
Estructura química simplificada	Propiedades fisicoquímicas	
	Densidad, ρ (g cm ⁻³)	1.108
	Peso molecular, M_w (g mol ⁻¹)	252.313
Estructura química ampliada		
	Volumen molar, V (cm ³ mol ⁻¹)	227.719

Tabla IV.3.14. Determinación de las constantes de atracción molar correspondientes a las fuerzas dispersivas (F_{di}) y polares (F_{pi}), y energías cohesivas correspondientes a las fuerzas debidas a enlaces por puentes de hidrógeno (E_{hi}) para el cinamato de fenilo.

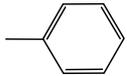
Grupo	Nº	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
		[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[(MJ m ⁻³) ^{1/2} mol ⁻¹]	[J mol ⁻¹]
– CH ₂ –	2	2×270	2×0	2×0
= CH –	2	2×200	2×0	2×0
– COO –	1	1×390	1×490 ²	1×7.000
	2	2×1.430	2×110 ²	2×0
	Σ =	4.190	264.300	7.000

Tabla IV.3.15. Determinación del parámetro de solubilidad (δ) y de sus contribuciones dispersiva (δ_d), polar (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h) para el cinamato de fenilo.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \qquad \delta_d = \frac{4.190}{227,719} = 18.40 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \qquad \delta_p = \frac{\sqrt{264.300}}{227,719} = 2.26 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \qquad \delta_h = \frac{\sqrt{7.000}}{227,719} = 5.54 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \delta = 19.35 \text{ MPa}^{1/2}$$

La **Tabla IV.3.16** presenta los tres valores de las componentes del parámetro de solubilidad descritos por Hansen, los cuales fueron obtenidos mediante el método de contribución de grupos propuesto por Hoftyzer y Van Krevelen, así como el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ). La diferencia entre los parámetros de solubilidad del PVC puro y los plastificantes potenciales propuestos ($\Delta\delta$) aparece en la **Tabla IV.3.16**. Los aportes del parámetro de solubilidad propuesto por Hansen se obtuvieron de literatura [310,311], y el promedio de estos valores se calculó para determinar el parámetro de solubilidad de Hildebrand del PVC puro, el cual fue 21.6 MPa^{1/2}.

Según los resultados, se puede realizar una estimación teórica general de la miscibilidad entre el PVC y los plastificantes propuestos. Los valores de la columna de diferencia entre el parámetro de solubilidad de Hildebrand y el del PVC puro variaron entre 0.70 y 3.64 MPa^{1/2}. Se

esperaba que el cinamato de alilo mostrara la compatibilidad más alta, mientras que el cinamato de bencilo mostraría la más baja. Es importante resaltar que los valores de los parámetros de solubilidad de casi todos los plastificantes propuestos derivados del ácido cinámico fueron suficientemente cercanos, lo que indica que todos los plastificantes propuestos generalmente pueden exhibir una buena miscibilidad.

Tabla IV.3.16. Valores de las componentes del parámetro de solubilidad descritos por Hansen, los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand y la diferencia entre el PVC puro y los plastificantes potenciales propuestos.

Referencia	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ (MPa ^{1/2})	$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})
PVC [310,311]	17.66	12.14	2.97	21.64	-
PVC-MC	15.83	4.66	11.81	20.29	1.35
PVC-EC	16.06	6.63	10.50	20.94	0.70
PVC-AC	15.06	6.72	10.09	20.65	0.99
PVC-IC	16.47	5.92	8.43	19.58	2.06
PVC-CC	18.32	2.18	5.45	19.24	2.40
PVC-BC	18.26	2.39	5.71	19.28	2.36
PVC-CI	16.83	2.48	5.88	18.00	3.64
PVC-PC	16.91	6.59	10.63	21.95	0.31

IV.3.2. Propiedades mecánicas de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.

El análisis de las propiedades mecánicas de los films de PVC es una forma de evaluar la eficacia de los plastificantes. Los resultados de los ensayos de tracción se presentan en la **Tabla IV.3.17**. Como se esperaba, todas las formulaciones que contienen 50 phr de los diferentes cinamatos exhiben una ductilidad significativamente mejorada en comparación con el PVC no plastificado. Esto es consistente con los hallazgos del estudio de parámetros de solubilidad teórica de plastificantes con los distintos derivados del ácido cinámico y PVC. Como se esperaba, las formulaciones de PVC plastificado se caracterizaron por una menor resistencia a la tracción que el PVC no plastificado, que osciló entre 9.6 y 22.2 MPa, y fue mucho menor en términos de módulo elástico, con valores que oscilaron entre 6 y 120 MPa. El comportamiento inusual del cinamato de cinamilo (CC) en términos de su módulo elástico en comparación con otros plastificantes derivados del ácido cinámico merece especial mención porque los superó significativamente sin sacrificar las propiedades elásticas y de resistencia. El cinamato de cinamilo ofreció la mayor resistencia a la tracción con un valor de 22,2 MPa, valor muy cercano

al del PVC no plastificado, y también ofreció un alargamiento comparable al de otros plastificantes derivados del ácido cinámico. Para el alargamiento a la rotura se obtuvieron valores muy elevados respecto al PVC no plastificado, que superó valores del 260 % y alcanzó cerca del 400 % para el CI con un alargamiento del 372 %. Esto corroboró la excepcional eficiencia de plastificación que estos plastificantes a base de ácido cinámico confieren al PVC. Estos valores son comparables a los obtenidos por Feng *et al.* [312], que utilizaron DOP y otros plastificantes transesterificados y epoxidados a base de residuos de aceite de cocina en una concentración de 40 phr. Sus valores de alargamiento oscilaron entre 376 % y 422 %.

Tabla IV.3.17. Resultados de los ensayos de tracción de las formulaciones de PVC no plastificado y PVC plastificado que contienen 50 phr de los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico.

Referencia	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
PVC	37.7 ± 2.0	1023.6 ± 56.0	8.8 ± 2.0
PVC-MC	11.6 ± 0.9	7.9 ± 1.5	343.0 ± 27.3
PVC-EC	9.6 ± 0.6	5.8 ± 1.0	312.1 ± 23.4
PVC-AC	11.6 ± 1.0	7.5 ± 0.3	308.3 ± 18.0
PVC-IC	10.4 ± 0.6	8.1 ± 1.3	308.8 ± 13.5
PVC-CC	22.2 ± 1.0	119.9 ± 16.5	279.3 ± 10.2
PVC-BC	16.3 ± 1.3	17.0 ± 1.8	261.4 ± 15.9
PVC-CI	13.5 ± 0.8	6.2 ± 0.5	371.6 ± 12.8
PVC-PC	16.8 ± 0.7	47.8 ± 4.5	298.2 ± 14.4

El objetivo de la plastificación, además de modificar las propiedades mecánicas hacia materiales más dúctiles, es conseguir un compuesto con una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a la del propio polímero. Por debajo de su T_g característica, un polímero exhibe un comportamiento rígido y quebradizo en un estado vítreo, donde el movimiento de las cadenas moleculares está muy restringido. Las cadenas tienen una mayor movilidad por encima de T_g y, por lo tanto, conducen a una mayor ductilidad [242]. El efecto de la plastificación es aumentar el volumen libre del polímero base al alargar la distancia entre las cadenas moleculares para mejorar la movilidad general.

El grado de PVC empleado en esta investigación presenta una T_g de 83.8°C. Las formulaciones con plastificantes exhibieron valores de T_g y módulo de almacenamiento notablemente bajos, tal y como demuestra el análisis térmico mecánico-dinámico de los materiales desarrollados. Dependiendo de su estructura molecular estos valores podrían variar en

mayor o menor medida.

La **Figura IV.3.1** muestra las curvas correspondientes al análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). En particular, se muestran las curvas de evolución del módulo de almacenamiento, E' (**Figura IV.3.1a**), y del factor de amortiguamiento dinámico, $\tan \delta$ (**Figura IV.3.1b**), en función de la temperatura, para los ocho plastificantes derivados del ácido cinámico utilizados en esta investigación.

Si bien hay varios criterios para estimar la T_g , es bastante frecuente considerar el criterio de pico máximo del factor de amortiguamiento. Según este criterio, las muestras de las diferentes formulaciones de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico ofrecen un rango de valores de T_g comprendidos entre 5.0°C y 33.4°C, lo que es un factor clave para evaluar la eficiencia de plastificación de los plastificantes seleccionados. De manera consistente con los resultados mostrados en la **Tabla IV.3.18** para las pruebas mecánicas, los plastificantes que proporcionaron el mayor alargamiento, a saber, PVC-CI (372 %), PVC-MC (343 %), PVC-EC (312 %) y PVC-IC (308 %), también muestran la reducción más significativa de la T_g , con valores de 5.0°C, 14.7°C, 12.9°C y 11.7°C, respectivamente, como se indica en la **Tabla IV.3.18**. Aquellos plastificantes con alargamiento de rotura inferior al 300 % en los ensayos mecánicos como el BC (261.4 %), CC (279.3 %) y PC (298.1 %), exhibieron las temperaturas de transición vítrea más altas con valores de 17.5°C, 33.4°C y 21.2°C, respectivamente, que, aun así, son valores notablemente inferiores a la T_g del PVC puro, validando la alta eficiencia de plastificación de los diferentes derivados del ácido cinámico. En cualquier caso, los resultados obtenidos con los plastificantes derivados del ácido cinámico son muy interesantes y revelan un efecto plastificante excepcional que dio como resultado un aumento del volumen libre y la reducción de las interacciones moleculares, favoreciendo una mayor movilidad de las cadenas a temperaturas más bajas [313].

El PVC puro exhibe un estado vítreo hasta ~ 70°C. Más allá de esa temperatura y por encima de la T_g (83.8°C), el módulo de almacenamiento disminuye sustancialmente (en tres órdenes de magnitud). Se observaron módulos de almacenamiento significativamente más bajos para las formulaciones plastificadas. En la **Tabla IV.3.18** se presentan los valores del módulo de almacenamiento a 30°C y 70°C, que oscilaron entre 7.8 - 84.6 MPa y 2.3 - 3.9 MPa, respectivamente, típicos del estado gomoso por encima de la temperatura de transición vítrea.

Tabla IV.3.18. Valores del módulo de almacenamiento a 30°C y 70°C obtenidos mediante análisis termomecánico dinámico (DMTA) para las formulaciones de PVC no plastificado y PVC plastificado con los diferentes plastificantes a base de ácido cinámico.

Referencia	Módulo de almacenamiento E' (MPa)		T _g (°C)
	a 30°C	a 70°C	
PVC	200.8 ± 39.0	1077.1 ± 26.8	83.8 ± 2.4
PVC-MC	14.1 ± 1.4	3.6 ± 0.2	14.7 ± 0.5
PVC-EC	10.5 ± 0.7	3.2 ± 0.2	12.9 ± 0.4
PVC-AC	16.4 ± 1.1	3.9 ± 0.3	17.2 ± 0.3
PVC-IC	7.8 ± 0.7	2.4 ± 0.3	11.7 ± 0.4
PVC-CC	75.9 ± 2.2	2.6 ± 0.2	33.4 ± 0.8
PVC-BC	10.3 ± 0.4	2.4 ± 0.1	17.5 ± 0.4
PVC-CI	10.0 ± 0.6	2.9 ± 0.2	5.0 ± 0.3
PVC-PC	84.6 ± 2.0	2.3 ± 0.2	21.2 ± 0.7

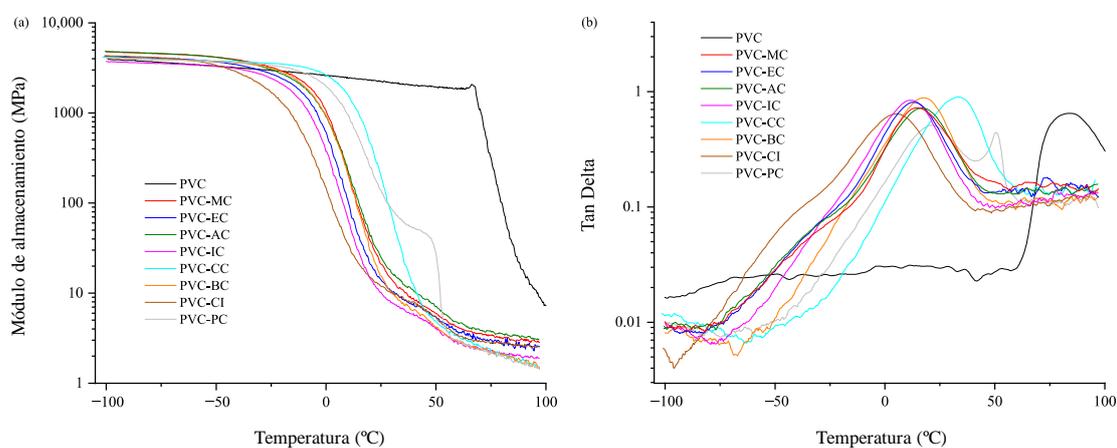


Figura IV.3.1. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Evolución de (a) el módulo de almacenamiento (E') frente a la temperatura y (b) el factor de amortiguamiento dinámico (tan δ) frente a la temperatura para el PVC no plastificado y el PVC plastificado con los plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del intervalo de -100 a 100°C.

IV.3.3. Propiedades térmicas de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.

Los procesos de fabricación, la temperatura, la humedad y otros agentes externos pueden degradar los materiales y hacer que pierdan sus propiedades iniciales. Pueden ocurrir fenómenos similares con los plastificantes porque su capacidad para migrar de la matriz polimérica depende de su naturaleza; por ejemplo, si son plastificantes monoméricos, poliméricos u oligoméricos, así como el grado de ramificación en las cadenas monoméricas. Para minimizar la degradación del material, se recomienda el empleo de agentes plastificantes poliméricos u oligoméricos altamente ramificados [314]. El PVC tiene una buena afinidad por los ésteres y el aumento del peso molecular de los plastificantes mejora las interacciones entre el grupo carbonilo de los ésteres y los grupos CHCl del PVC, lo que da como resultado una mejor resistencia a la tracción del material. Por el contrario, el uso de aditivos de bajo peso molecular conduce a materiales con una procesabilidad más sencilla y una mayor elongación [315]. Sin embargo, el peso molecular afecta a la pérdida de volátiles y la migración hacia líquidos y absorbentes sólidos. Con los aditivos de bajo peso molecular, este fenómeno se acentúa debido al mayor volumen libre que proporcionan, facilitando la difusión desde el material a la superficie y la posterior evaporación al medio ambiente [316].

El análisis termogravimétrico (TGA) aporta información relevante ligada tanto a la estabilidad térmica de los polímeros como cuantificación de la pérdida de plastificante, ya que, en general, es más volátil que las cadenas poliméricas. Según la **Figura IV.3.2**, correspondiente al análisis termogravimétrico TGA, el PVC puro presenta una pérdida bastante característica [317]. La pérdida de masa observada alrededor de los 109°C se atribuyó al disolvente residual (THF) retenido por las moléculas de PVC y no debe considerarse para calcular los principales parámetros de degradación térmica. Podemos observar claramente dos comportamientos respecto a la estabilidad térmica. Los plastificantes derivados del ácido cinámico de bajo peso molecular mostraron una menor estabilidad térmica en comparación con los plastificantes derivados del ácido cinámico de alto peso molecular. Así, los plastificantes con mayor volatilidad son MC, IC, EC y AC con valores de T_5 que oscilan entre 165.54°C (MC) y 197.52°C (AC). En contraste, los plastificantes derivados del ácido cinámico muestran menor tendencia a la volatilización como sugieren sus valores de T_5 , oscilaron entre 238.93°C (CI) y 217.17°C (CC).

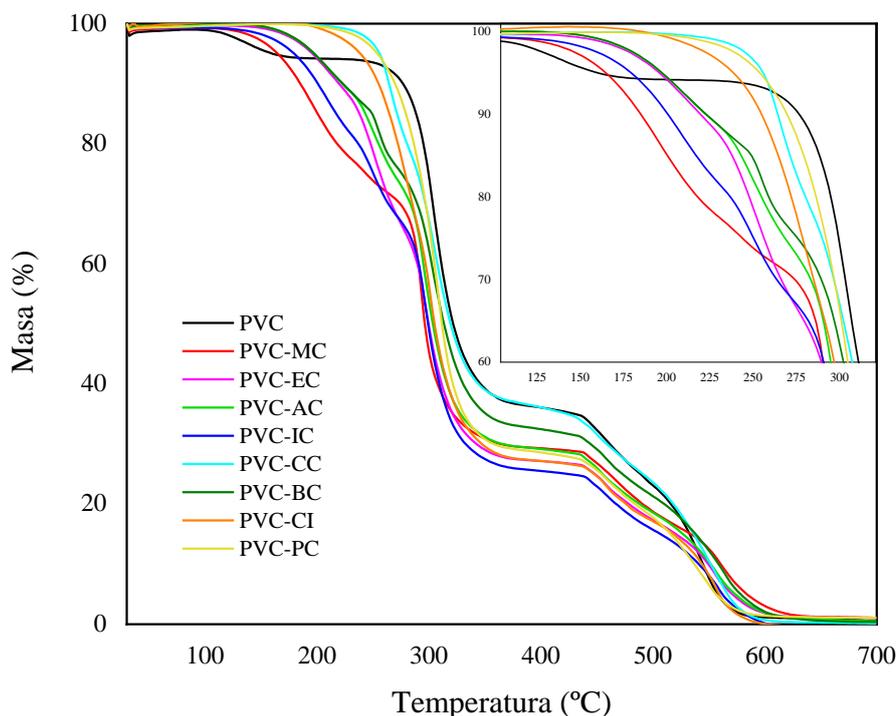


Figura IV.3.2. Gráfico de termogravimetría (TGA) de % de masa frente a temperatura del PVC puro, y PVC plastificado con 5 phr de cinamato de metilo (MC), cinamato de isobutilo (IC), cinamato de alilo (AC), cinamato de etilo (EC), cinamato de cinamilo (CC), isobutirato de cinamilo (CI), cinamato de bencilo (BC) y cinamato de fenilo (PC) dentro del rango de 30 a 700°C.

Estos resultados son particularmente interesantes porque una de las preocupaciones importantes sobre el PVC y los ftalatos es su migración al medio ambiente en determinadas condiciones, lo que plantea riesgos potenciales para la salud [318]. Los resultados teóricos de miscibilidad apoyan la existencia de una buena compatibilidad entre el PVC utilizado y los plastificantes derivados del ácido cinámico. Para analizar más a fondo la estabilidad térmica de los compuestos, en la **Tabla IV.3.19** se presentan los valores de las temperaturas T_5 , T_{15} y T_{50} correspondientes a las pérdidas de masa del 5 %, 15 % y 50 % respectivamente, que son representativos de la degradación térmica del PVC y sus formulaciones plastificadas con plastificantes derivados del ácido cinámico. Teniendo en cuenta que el PVC plastificado industrialmente se procesa dentro del rango de temperaturas entre 160°C y 200°C, se espera una menor pérdida de plastificante en todas las formulaciones de PVC plastificado que contienen plastificantes derivados del ácido cinámico. En general, cuanto mayor sea el peso molecular del plastificante monomérico, mejor será la estabilidad térmica. Según Shi *et al.* [310], esto se puede atribuir a la mayor presencia de enlaces éster, grupos hidroxilo y benceno, que tienen buena estabilidad térmica. La baja estabilidad del PVC, donde la primera descomposición ocurre a

150°C, se atribuye a la presencia de segmentos defectuosos en las cadenas poliméricas [319].

Tabla IV.3.19. Temperaturas T_5 , T_{15} y T_{50} de las pérdidas de masa del 5 %, 15 % y 50 % obtenidas mediante análisis termogravimétrico (TGA), sobre PVC no plastificado y el PVC plastificado con los plastificantes derivados del ácido cinámico.

Referencia	T_5 (°C)	T_{15} (°C)	T_{50} (°C)
PVC	283.4 ± 2.7	287.4 ± 3.2	321.7 ± 3.6
PVC-MC	165.5 ± 2.1	200.3 ± 2.7	296.9 ± 2.7
PVC-EC	195.7 ± 1.9	238.2 ± 2.4	299.5 ± 2.0
PVC-AC	197.5 ± 1.7	242.7 ± 1.9	303.7 ± 2.4
PVC-IC	180.1 ± 1.9	217.3 ± 2.0	299.5 ± 2.2
PVC-CC	256.2 ± 3.7	271.4 ± 2.9	319.3 ± 1.7
PVC-BC	197.5 ± 2.4	249.2 ± 1.7	314.5 ± 1.9
PVC-CI	238.9 ± 3.3	264.2 ± 2.2	304.8 ± 2.5
PVC-PC	254.0 ± 0.7	279.3 ± 3.3	311.6 ± 1.8

IV.3.4. Transparencia y caracterización espectroscópica de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.

Los espectros infrarrojos de las formulaciones de PVC no plastificado y de PVC plastificado que contienen plastificantes derivados del ácido cinámico se muestran en la **Figura IV.3.3**. Según la literatura [320], los picos de absorción en el infrarrojo asociados con el PVC incluyen el estiramiento del enlace CH dentro del rango de 2950 - 2850 cm^{-1} , la deformación del enlace CH_2 localizada en 1349 cm^{-1} , el balanceo del CH fuera del plano dentro del rango de 1220 - 1190 cm^{-1} , vibración trans-CH fuera del plano a aproximadamente 950 cm^{-1} y un grupo C-Cl con una banda de pico ubicada en 834 - 805 cm^{-1} . Además de los picos conocidos del PVC puro, se puede observar un pico característico de los compuestos derivados del ácido cinámico dentro del rango de número de onda de 3100 - 3010 cm^{-1} , que se atribuye al carbono insaturado, =CH [321]. Los picos de absorción de los grupos carbonilo y aromáticos, que oscilan entre 1700 - 1741 cm^{-1} y 1647 - 1572 cm^{-1} [322], son característicos de los plastificantes derivados del ácido cinámico. No están presentes en el PVC puro, pero aparecen en las formulaciones de PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico. Esto evidencia claramente una plastificación exitosa.

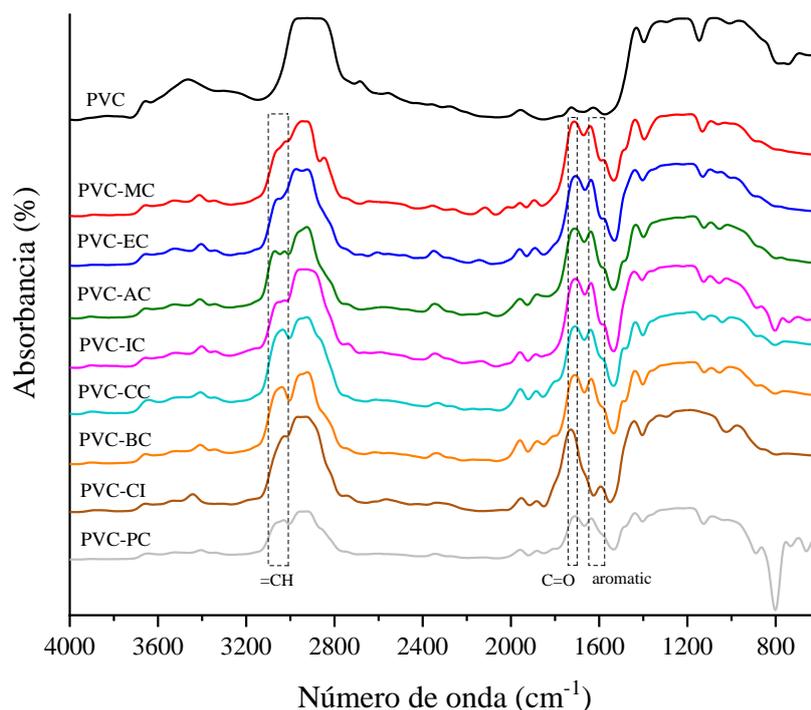


Figura IV.3.3. Espectros FTIR de films de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del rango de 4000 a 800 cm⁻¹.

En cuanto a la transparencia, en la **Figura IV.3.4** se muestran imágenes de los films obtenidos con el PVC no plastificado y formulaciones plastificadas con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico. Una vez obtenidas los films con los aditivos correspondientes por el método de “*solvent cast film*”, se colocaron materiales sobre un fondo con contraste para identificar, de manera cualitativa, la transparencia. Ninguna de los films experimentó ningún cambio de color detectable, y sólo los films plastificados con cinamato de fenetilo (PC) y cinamato de cinamilo (CC) mostraron una transparencia disminuida, siendo el PC el que presentó la reducción más significativa. Como se muestra, los films generalmente exhibieron niveles de absorción de radiación UV relativamente bajos, excepto los films de PVC plastificado que contienen cinamato de fenetilo. En cuanto a la azul de alta energía (HEB), que comprende ondas de luz particularmente intensas emitidas por muchos dispositivos electrónicos modernos e incluso bombillas fluorescentes compactas, y la luz visible, todas las películas demostraron altos niveles de transmitancia del 99 %, como se observa en las **Figuras IV.3.5** y **IV.3.6**. Para garantizar una buena protección contra la radiación UV y HEB potencialmente dañina para la salud óptica humana, sería necesario incorporar aditivos adicionales que absorban los rayos UV como benzotriazol o benzofenona, junto con pigmentos para HEB [323]. Sería valioso realizar más investigaciones sobre la compatibilidad entre los plastificantes a base de

ácido cinámico y estos compuestos. Sin embargo, en las evaluaciones iniciales, se destacó que los plastificantes derivados del ácido cinámico proporcionaban excelentes propiedades de plastificación al PVC preservando al mismo tiempo su transparencia. Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos para las propiedades ópticas y de tracción e indican que las muestras que contienen plastificantes derivados del ácido cinámico tuvieron un efecto significativo sobre las propiedades de flexibilidad y exhibieron la mejor tenacidad en comparación con el tereftalato de dioctilo (DOTP) y el ftalato de diisononilo (DINP) comerciales [317].

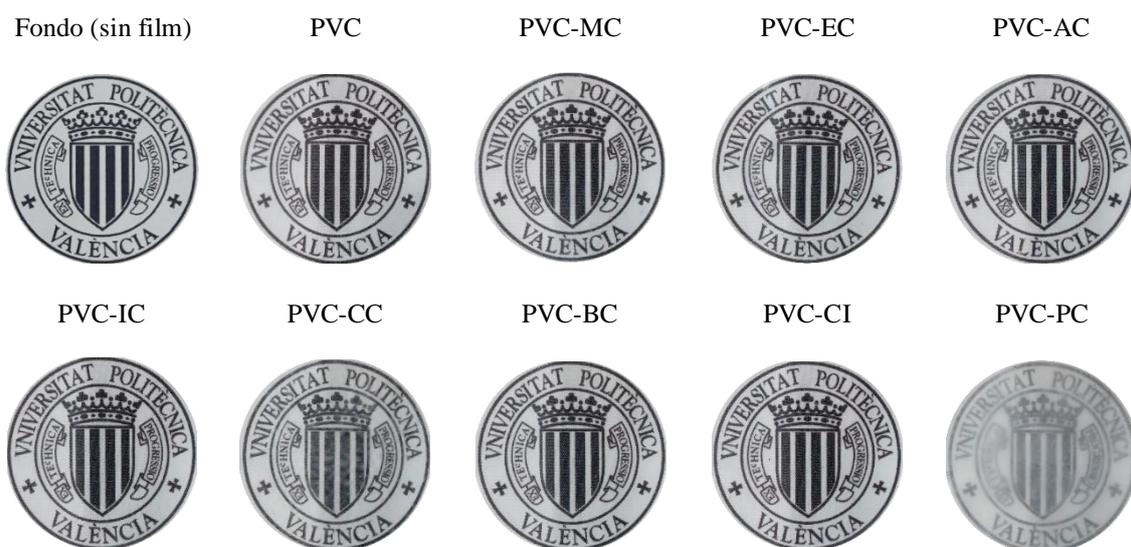


Figura IV.3.4. Imágenes ópticas que muestran la transparencia de films de PVC puro y films de PVC plastificado con los diferentes ésteres derivados del ácido cinámico.

Según la bibliografía [316], en la que se recogen las propiedades mecánicas, temperaturas de transición vítrea y los resultados de los diferentes ensayos de migración, se pueden realizar una comparación de los resultados obtenidos con los plastificantes comerciales más utilizados en films de PVC. Como se puede ver, todos los datos recopilados se compararon con la “mezcla estándar” y con las mezclas con un plastificante comercial común, que suele ser ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP) o DOP.

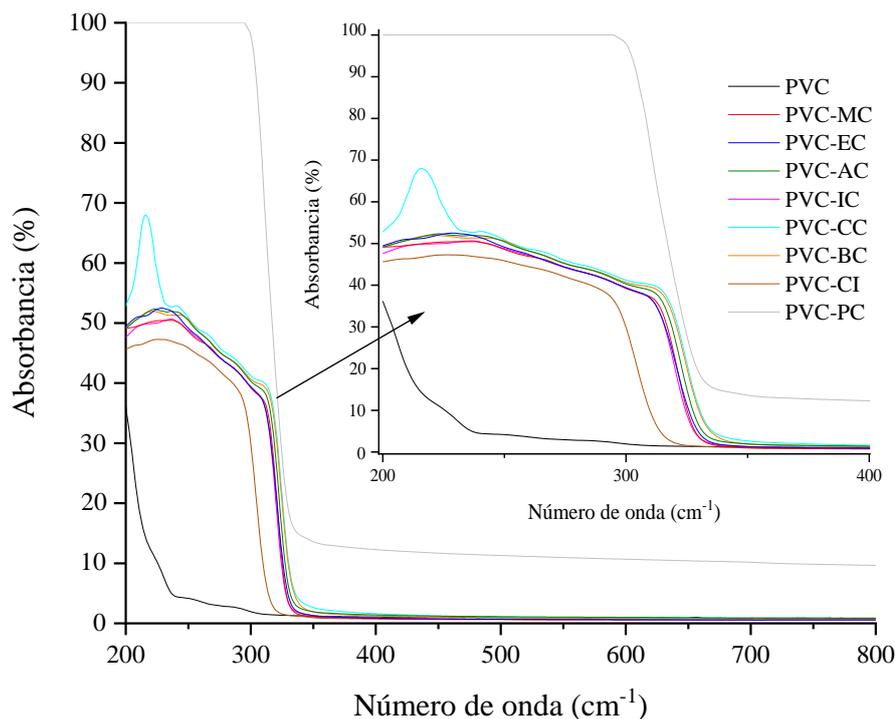


Figura IV.3.5. Espectros UV-Vis de las formulaciones de films de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del rango de 200 a 800 nm.

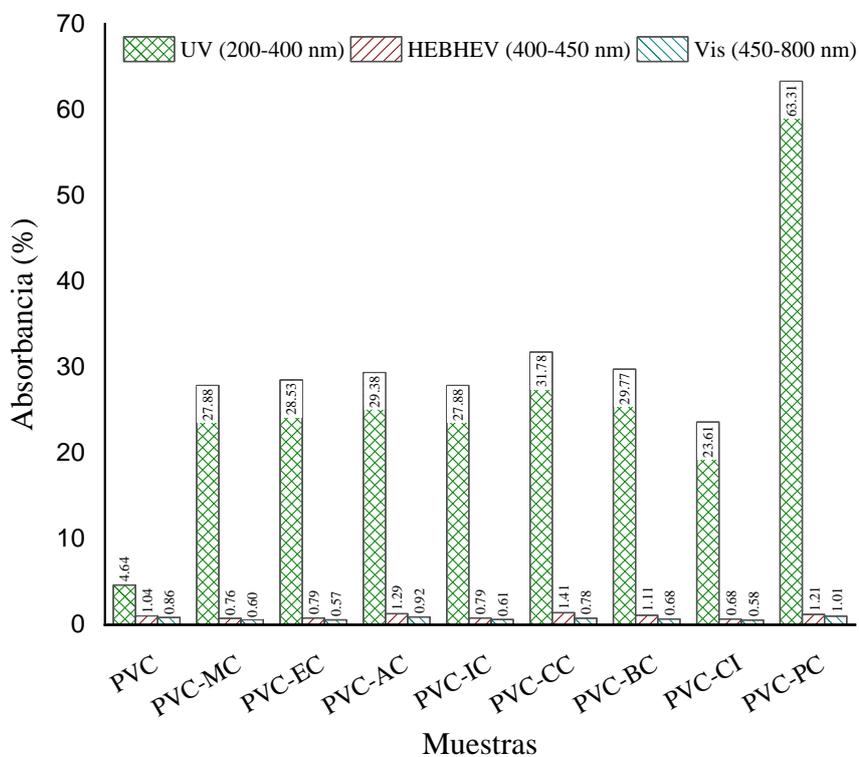


Figura IV.3.6. Porcentaje de absorción de ultravioleta (UV), luz visible de alta energía (HEV) y luz visible (Vis) de films de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico dentro del rango de 200 - 800 nm.

IV.3.5. Propiedades barrera y morfología superficial de films de PVC plastificado con derivados del ácido cinámico.

Según los valores presentados en la **Tabla IV.3.20**, el PVC no plastificado presentó la mayor resistencia a la transmisión de vapor de agua. Esto se atribuyó a la naturaleza rígida y resistente de la estructura polimérica del material. Al agregar plastificantes, estos valores aumentaron dentro del rango de $1.11 \times 10^{-12} \text{ g } \mu\text{m m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a $4.18 \times 10^{-12} \text{ g } \mu\text{m m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, mostrando el PVC-CI la mayor permeabilidad y el PVC-PC el valor más bajo. El aumento en la transmisión de vapor de agua se atribuyó al aumento en el volumen libre en las formulaciones de PVC plastificado con plastificantes derivados del ácido cinámico, lo que permitió que las moléculas de agua penetraran a través del material más fácilmente. Los plastificantes con mayores volúmenes moleculares mostraron una menor permeabilidad. Se ha demostrado que esto se debe al aumento de la interacción de los enlaces por puentes de hidrógeno, lo que resulta en la inmovilización de las moléculas de agua y, en consecuencia, reduce la permeabilidad de los films [324]. La **Tabla IV.3.20** también incluye la diferencia significativa entre las muestras según el estándar mencionado en la sección experimental.

Tabla IV.3.20. Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de los films de las formulaciones de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico medida a 23°C y humedad relativa del 90 %.

Referencia	WVTR ($\times 10^{-12} \text{ g } \mu\text{m m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
PVC	1.04 ± 0.05^a
PVC-MC	1.58 ± 0.09^b
PVC-EC	2.00 ± 0.12^b
PVC-AC	2.92 ± 0.10^b
PVC-IC	2.26 ± 0.09^b
PVC-CC	1.31 ± 0.06^b
PVC-BC	1.35 ± 0.05^b
PVC-CI	4.18 ± 0.15^b
PVC-PC	1.11 ± 0.03^a

^{a,b} Letras diferentes en la misma columna indican una diferencia significativa entre muestras ($p < 0.05$).

Se empleó microscopía de fuerza atómica (AFM) para examinar la topografía de la superficie de los films de PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico. Las imágenes topográficas del AFM (ver **Figura IV.3.7**) generalmente mostraron homogeneidad en la rugosidad de la superficie del fragmento de film observado y una estructura

compacta suavizada. Sin embargo, con el PVC-PC (plastificado con cinamato de fenetilo) se obtuvo una superficie mucho más irregular, posiblemente debido a la fotodegradación del material al presentar mayor capacidad de absorción de UV [325], como lo demuestra el estudio de espectroscopía UV-Vis. Además, se observaron cavidades en el film de PVC puro, probablemente causadas por la volatilización del solvente y que resultaron en formaciones similares a burbujas en la superficie. Con los films de PVC plastificado, estas formaciones apenas eran perceptibles porque el plastificante compactaba la estructura y evitaba este fenómeno al impedir la liberación de disolvente. Cualquier disolvente liberado genera oclusiones mucho más pequeñas y da la impresión de una superficie alisada. Se deduce que el factor de rugosidad (R_q) disminuye en presencia de agentes que plastifican el material cuando se irradia [326,327].

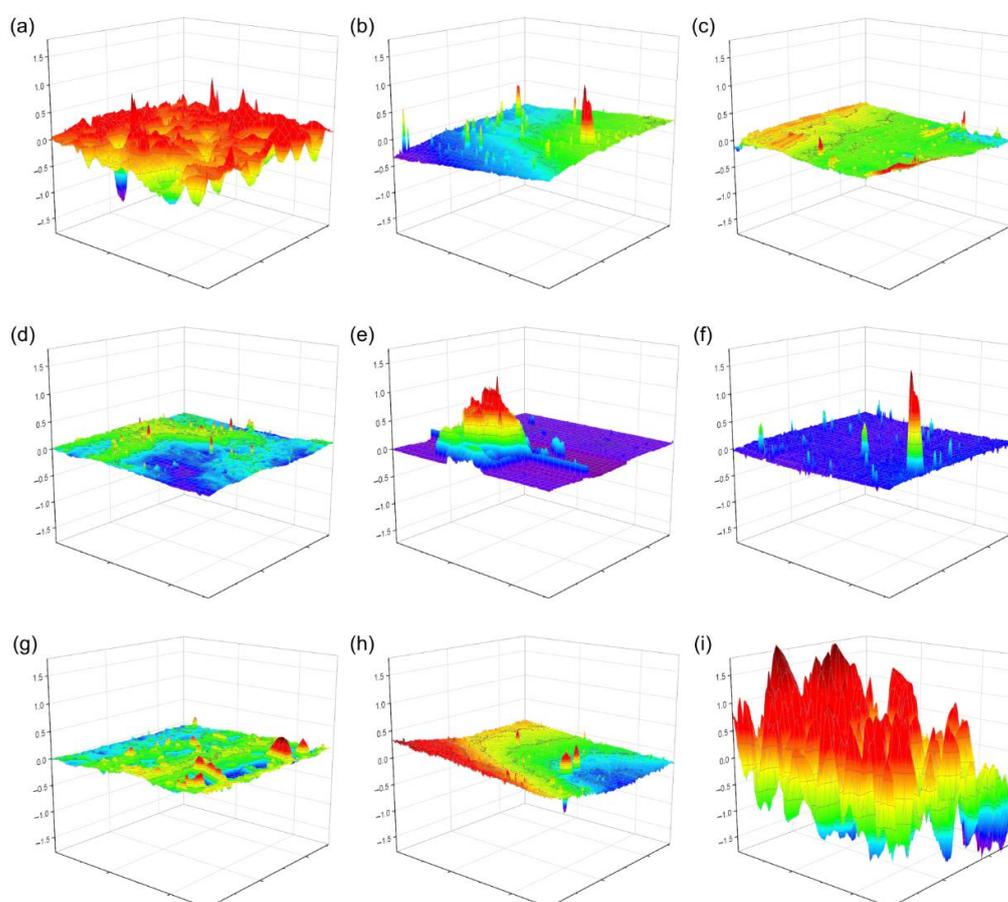


Figura IV.3.7. Imágenes topográficas AFM de los films de las formulaciones de PVC puro y PVC plastificado con los diferentes plastificantes derivados del ácido cinámico: (a) PVC puro, y PVC con 50 phr de (b) cinamato de metilo (MC), (c) cinamato de isobutilo (IC), (d) cinamato de alilo (AC), (e) cinamato de etilo (EC), (f) cinamato de cinamilo (CC), (g) isobutirato de cinamilo (CI), (h) cinamato de bencilo (BC) y (i) cinamato de fenetilo. El color rojo corresponde al valor máximo y el morado al valor mínimo.

Finalmente, la **Tabla IV.3.21** resume las ventajas, el tipo de plastificante utilizado en el método y el procesamiento de varios estudios basados en la plastificación de PVC con diferentes tipos de plastificantes.

Tabla IV.3.21. Comparación entre varios métodos para la plastificación de PVC con diferentes tipos de plastificantes.

Plastificación de films de PVC con diferentes plastificantes y métodos			
Plastificante(s)	Procesado	Comentarios	Ref.
Ácido 2,5-furandicarboxílico y éteres de butiloligoglicol	Síntesis de esterificación	Reducción del punto de fusión. Aumento de la eficiencia de plastificación y caída de T_g	[328]
Cardanol y fosfotungstato de amonio cuaternario	Método de “ <i>solvent casting</i> ”	Estabilidad térmica mejorada y caída de T_g .	[315]
Ésteres/éteres derivados del ácido tartárico	Método de “ <i>solvent casting</i> ”	Buen efecto plastificante, muestra un bajo potencial de migración y no afecta negativamente la estabilidad térmica de los polímeros.	[329]
Poli (ϵ -caprolactona hiper-ramificada	Copolimerización	Alta eficiencia de plastificación y mínima migración de plastificantes, incluso en condiciones muy duras.	[314]
Éter metílico de polietilén glicol y ácido dímero	Hidrólisis de ácidos grasos del aceite de soja a 70°C y posterior reacción de Diels-Alder a 250°C	Las propiedades de tracción, la transparencia y la estabilidad térmica del PVC plastificado aumentaron significativamente con más unidades de oxietilo.	[330]
Plastificante de éster hiper ramificado (SOHE)	Síntesis con un gran número de pasos.	Mayor estabilidad térmica y flexibilidad. La estabilidad de la migración de las muestras de PVC mejora al aumentar la cantidad de SOHE.	[331]
Éster metílico de aceite de ricino, cardanol y citrato de trietilo con plastificantes a base de colofonia	Síntesis con un gran número de pasos según la teoría del volumen libre y la teoría de la lubricidad.	Buena eficiencia plastificante y miscibilidad.	[332]
Cardanol, acetato de cardanol y acetato de cardanol epoxidado	Síntesis con un gran número de pasos.	Flexibilidad, compatibilidad, estabilidad térmica y procesabilidad superiores en general a los plastificantes de ftalato comerciales.	[317]

IV.3.6. Discusión general de resultados.

En línea con la temática central de la tesis doctoral, este capítulo se ha centrado en el desarrollo de formulaciones de PVC plastificado mediante el empleo de compuestos derivados del ácido cinámico, fundamentalmente ésteres del ácido cinámico o del alcohol de cinamilo. Los trabajos previos han puesto de manifiesto el potencial que ofrecen estos compuestos en la plastificación de PLA con una notable mejora en las propiedades dúctiles y capacidad de absorción de energía en los impactos. El PVC es uno de los plásticos de uso común de mayor consumo, por detrás de las poliolefinas (polietileno y polipropileno). El PVC es un polímero rígido con una T_g elevada debido a la presencia de los grupos sustituyentes de cloro en las macromoléculas. En su forma rígida, encuentra aplicaciones en el sector eléctrico, fabricación de tarjetas, industria de la construcción, tuberías, etc. No obstante, gran parte del PVC se emplea, industrialmente, en su forma plastificada (P-PVC), ya que permite mejorar la flexibilidad y ductilidad, encontrando aplicaciones en sectores como el juguete, calzado, aislamiento de cables, entre otros. El sector del PVC plastificado ha utilizado, tradicionalmente, plastificantes de tipo ftalato, por su elevada eficacia de plastificación y bajo coste; no obstante, la posible toxicidad asociada a la migración de estos compuestos ha limitado el empleo de los ftalatos, que están siendo progresivamente substituidos por otros plastificantes con menor o nula toxicidad como los adipatos, sebacatos, citratos, aceites vegetales epoxidados, ésteres de la isosorbida, poliadipatos, etc. Los ésteres derivados del ácido cinámico han demostrado su excepcional poder plastificante en matrices de PLA y, teniendo en cuenta su estructura (grupo aromático, insaturación, grupo éster), son interesantes candidatos para la obtención de formulaciones de PVC plastificado con mayor rendimiento medioambiental.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, esta investigación se centra en el estudio del potencial de diversos derivados del ácido cinámico: cinamato de metilo, cinamato de isobutilo, cinamato de alilo, cinamato de etilo, cinamato de cinamilo, cinamato de bencilo y cinamato de fenetilo. Además, también se ha incluido en el estudio un éster del ácido butírico con alcohol de cinamilo, el cinamil isobutirato. Todos estos compuestos derivados del ácido cinámico presentan puntos de ebullición altos destacando algunos con puntos de ebullición muy elevados como el cinamato de cinamilo (370°C) y otros con puntos de ebullición algo inferiores (en torno a 200°C), como es el caso del cinamato de bencilo. La mayoría de estos compuestos se caracterizan por ser líquidos a temperatura ambiente, o presentar puntos de fusión relativamente bajo (entre 30 - 40°C), si bien el cinamato de fenetilo presenta un mayor punto de fusión en 54 - 56°C. En esta investigación, se han obtenido films o películas delgadas mediante el proceso de *solvent cast film*, como etapa previa para la validación de la eficacia de plastificación y su efecto en las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y de barrera.

IV.3.6.1. Validación teórica del potencial de plastificación de derivados del ácido cinámico mediante la estimación del parámetro de solubilidad.

Como se ha descrito previamente, el empleo de metodologías para la estimación del parámetro de solubilidad, representa una herramienta de gran interés y utilidad en el diseño de formulaciones de polímeros con aditivos. Cuando mayor sea la similitud entre los parámetros de solubilidad (δ) de polímero y plastificante, así como sus componentes dispersiva (δ_d), polar (δ_p), y de puentes de hidrógeno (δ_h), mayor será la afinidad entre ellos, asegurando una buena eficacia de plastificación. Con la aplicación del método propuesto por Hoftyzer & Van Krevelen, se ha estimado el parámetro de solubilidad y sus componentes mediante la contribución de grupos.

El PVC es un polímero polar debido a la presencia de los grupos sustituyentes de cloro en la cadena principal. Esta polaridad se refleja en su parámetro de solubilidad, que para el PVC es de $20.68 \text{ MPa}^{1/2}$. Los parámetros de solubilidad de todos los compuestos derivados del ácido cinámico empleados en esta investigación varían en el rango $19.13 - 22.68 \text{ MPa}^{1/2}$, sugiriendo una buena compatibilidad con la matriz de PVC ya que las diferencias son, en su mayoría, inferiores a $1.8 \text{ MPa}^{1/2}$ que representa un umbral de miscibilidad en el PVC. El compuesto derivado de ácido cinámico con mayor diferencia de parámetro de solubilidad con el PVC es el cinamato de bencilo, con una diferencia de $2.0 \text{ MPa}^{1/2}$. Destacan algunos cinamatos con parámetros de solubilidad muy cercanos al del PVC, como el cinamato de alilo, cuyo parámetro de solubilidad se sitúa en $20.65 \text{ MPa}^{1/2}$.

IV.3.6.2. Fabricación y estudio de la estabilidad térmica de films de PVC plastificados con compuestos derivados del ácido cinámico.

Los films de PVC plastificados se fabricaron mediante el método “*solvent cast film*”, con el empleo de tetrahidrofurano (THF) como disolvente. Tanto el PVC como los plastificantes son completamente solubles en THF, facilitando el procesado de films. Todas las formulaciones se desarrollaron con un contenido de plastificante de 50 phr (50 partes en peso de plastificante por cada 100 partes en peso de PVC). Considerando la volatilidad de algunos derivados del ácido cinámico, se seleccionó este procedimiento de fabricación que implica la disolución del PVC y el plastificante en THF, seguida de la evaporación del disolvente para dejar una fina película sobre una placa de tipo Petri. El proceso de evaporación del disolvente se llevó a cabo a temperatura ambiente durante un tiempo de 72 h, con la finalidad de evitar la pérdida de plastificante debido a su volatilidad.

La estabilidad térmica de los films de PVC plastificado se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA). Considerando el inicio de la degradación en la temperatura a la que se pierde un 5 % en peso, el PVC es un material bastante sensible a la termodegradación ya que la formación de HCl durante la degradación cataliza dicho proceso, reduciendo su estabilidad

térmica. Su temperatura de inicio de degradación está en torno a 283°C. Todos los derivados del ácido cinámico empleados en este estudio, son más volátiles que las macromoléculas de PVC; por ello, el punto de inicio de la degradación se reduce. Es importante destacar la importancia del peso molecular de los plastificantes en su volatilidad. Así pues, los films con ésteres como el cinamato de metilo, cinamato de isobutilo, cinamato de etilo y cinamato de alilo, con bajos pesos moleculares, presentan temperatura de inicio de la degradación (más concretamente, inicio de pérdida de plastificante por evaporación) más baja, comprendida entre 165 - 197°C, mientras que los compuestos con mayor peso molecular, como el cinamato de cinamilo o el isobutirato de cinamilo, presentan un inicio de degradación a temperaturas más elevadas de 217.12°C y 238.9°C, respectivamente. En general, los plastisoles vinílicos en forma de film o película, se procesan, industrialmente a temperaturas comprendidas entre 160°C y 200°C durante tiempos relativamente cortos. Por ello, los hallazgos obtenidos en esta investigación demuestran el potencial de procesado de estos derivados del ácido cinámico en la plastificación industrial de PVC. Con una correcta selección del compuesto plastificante y de las condiciones de curado de los plastisoles vinílicos, se puede minimizar la pérdida de plastificante en el procesado.

IV.3.6.3. Propiedades mecánicas y termomecánicas de films de PVC plastificados con compuestos derivados del ácido cinámico.

El PVC es un polímero frágil a temperatura ambiente. Presenta una tensión de rotura de 37.7 MPa y una elongación a la rotura significativamente baja, del orden de 8.8 %. Estas características le confieren baja ductilidad, característica de gran relevancia para el empleo de PVC en sectores como el envase/embalaje. La eficacia de plastificación de todos los derivados del ácido cinámico utilizados en este estudio es notable y queda confirmada por un excepcional incremento de la elongación a la rotura, que aumenta hasta valores sorprendentes de >300 % para la mayoría de los plastificantes derivados del ácido cinámico empleados. Destaca, por encima de todos, el excepcional rendimiento de plastificación que ofrece el isobutirato de cinamilo, con una elongación a la rotura del 371.6 %. Los compuestos con grupos aromáticos, como el cinamato de cinamilo, cinamato de fenetilo y cinamato de bencilo, son los que aportan unos valores de elongación a la rotura más moderados, entre 260 - 298 %. Sin embargo, los valores de tensión de rotura que aportan estos derivados son superiores a los demás cinamatos. Así, el cinamato de cinamilo, cinamato de fenetilo y cinamato de bencilo aportan tensiones de rotura comprendidas entre 17 y 22 MPa, mientras que el resto de cinamatos (sin grupos aromáticos adicionales al que aporta el derivado del ácido cinámico), presentan tensiones de rotura algo inferiores, comprendidas entre 9 - 13 MPa.

La eficacia de plastificación está directamente relacionada con la capacidad de un plastificante de reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero. El PVC, polímero

rígido a temperatura, ambiente, presenta una T_g de 83.8°C. De nuevo en relación con la reducción de la T_g , encontramos dos grandes bloques de plastificantes. En primer lugar, los plastificantes derivados del ácido cinámico que no presentan un grupo aromático adicional (y en general, presentan peso molecular inferior), muestran una reducción de la T_g del PVC excepcional, con valores tan bajos como la que aporta el isobutirato de cinamilo en torno a 5.0°C o el cinamato de alilo, con una T_g situada en 17.2°C. En el otro grupo, encontramos los derivados de ácido cinámico que incorporan un grupo aromático adicional (y, generalmente, presentan mayor peso molecular), en los que la reducción de la T_g es muy notable, pero algo inferior, con valores de 33.4°C para los films con cinamato de cinamilo, o de 21.2°C para el cinamato de fenetilo. Aun así, la eficacia de plastificación de todos los derivados del ácido cinámico empleados en este estudio, es excepcional y, en la mayoría de los casos, se consiguen polímeros plastificados con T_g inferior a la temperatura ambiente, dando lugar a materiales con una flexibilidad notoria.

IV.3.6.4. Propiedades ópticas y de barrera de films de PVC plastificados con compuestos derivados del ácido cinámico.

Un aspecto crítico para el empleo de PVC plastificado en el sector del envase/embalaje es la transparencia y el PVC ofrece una excepcional transparencia en forma de film. Se ha podido comprobar mediante técnicas ópticas, que el grado de transparencia obtenido en todos los films es excelente, comparable al del PVC. Solamente en el caso del cinamato de fenetilo, se obtienen films translúcidos. Todos los derivados del ácido cinámico aportan una mayor capacidad de absorción de la radiación ultravioleta (UV) en el rango de longitudes de onda de 200 - 400 nm, destacando, por encima de todos, el excepcional rendimiento que ofrece el cinamato de fenetilo en cuanto a absorción de radiación UV. En cualquier caso, el rendimiento frente a la luz UV de los plastificantes derivados del ácido cinámico es muy superior al que ofrece el PVC con mucha inestabilidad y tendencia a la fotodegradación. La absorción de radiación en las longitudes de onda del espectro visible es mínima tanto en los films de PVC como en los films plastificados con los derivados de ácido cinámico, corroborando la excepcional transparencia de los films obtenidos.

En cuanto a las propiedades barrera, el PVC presenta una tasa de transmisión de vapor de agua, WVTR de $1,04 \times 10^{-12} \text{ g } \mu\text{m m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, siendo el valor más bajo en comparación con las formulaciones plastificadas que presentan un WPTR en el rango de $1.11 \times 10^{-12} \text{ g } \mu\text{m m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a $4.18 \times 10^{-12} \text{ g } \mu\text{m m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, que no condiciona el empleo de estos materiales en aplicaciones para envasado o embalaje. Este comportamiento es típico en films de PVC plastificados, ya que la incorporación de plastificantes monoméricos incrementa el volumen libre y debilita las interacciones polímero-polímero, facilitando la entrada de moléculas pequeñas como el vapor de agua.

IV.3.7. Conclusiones parciales.

En este capítulo se ha demostrado la compatibilidad y propiedades de formulaciones de PVC plastificado con varios compuestos a base de ácido cinámico como plastificantes potenciales. Los plastificantes mostraron buena compatibilidad con el PVC según sus parámetros de solubilidad de Hildebrand, con una diferencia que oscila entre 0.03 y 2.00 MPa^{1/2}. Si bien los films de PVC con plastificantes derivados del ácido cinámico mostraron una menor estabilidad térmica en comparación con el PVC puro, la mayoría de los plastificantes tuvieron una volatilización mínima como lo muestra el TGA. Esta volatilización estaba directamente relacionada con el peso molecular del compuesto a base de ácido cinámico. Sin embargo, la estabilidad térmica de estos plastificantes respetuosos con el medio ambiente aplicados al PVC no compromete ni las condiciones de procesamiento ni las temperaturas típicas de trabajo, ya que la estabilidad térmica reducida se observó sólo a altas temperaturas, como reveló el TGA.

La adición de plastificantes derivados del ácido cinámico mejoró notablemente la ductilidad de los films de PVC. Los valores de resistencia a la tracción oscilaron entre 9.6 y 22.2 MPa, y los valores del módulo elástico oscilaron entre 6 y 120 MPa. El cinamato de cinamilo (CC) exhibió un comportamiento excepcional con una resistencia a la tracción de 22.22 MPa, similar al PVC puro, manteniendo un gran alargamiento a la rotura. El alargamiento de rotura de las formulaciones de PVC plastificado superó el 260 % para todos los compuestos seleccionados a base de ácido cinámico, lo que resalta su potencial como plastificantes eficaces para mejorar las propiedades de los films de PVC. El análisis térmico mecánico-dinámico reveló que las formulaciones de PVC plastificado con compuestos derivados del ácido cinámico exhibieron T_g más bajas en comparación con el PVC puro. La T_g del PVC puro a 83.8°C se redujo notablemente con estos plastificantes y osciló entre 5°C y 33.4°C, lo que confirma su excepcional eficiencia de plastificación.

Los films de PVC plastificado con compuestos derivados del ácido cinámico demostraron una excelente transparencia y niveles relativamente bajos de absorción de radiación UV, a excepción del plastificante cinamato de fenetilo (PC), que mostró una transparencia reducida. El análisis de la tasa de transmisión de vapor de agua, WVTR indicó una mayor permeabilidad al vapor de agua con la adición de estos plastificantes, lo que estuvo en línea con las expectativas.

En resumen, los derivados del ácido cinámico ofrecen una alternativa prometedora a los plastificantes convencionales en formulaciones de PVC al proporcionar propiedades dúctiles mejoradas y una plastificación eficiente.

V. CONCLUSIONES

V.1. Conclusiones específicas.

Una vez analizados los resultados obtenidos en los diferentes trabajos y teniendo en cuenta los objetivos específicos propuestos al inicio de la tesis, se procede a definir las conclusiones específicas de cada uno de los trabajos desarrollados.

V.1.1. Respecto al desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PLA de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.

Esta parte del trabajo realizado bajo esta tesis doctoral destaca el empleo de los ésteres derivados del ácido cinámico como propuesta de agentes plastificantes ecológicos para el PLA. Los compuestos que se emplearon fueron el cinamato de metilo (MC), cinamato de isobutilo (IC), cinamato de alilo (AC) y cinamato de etilo (EC) cuya estructura molecular presenta un anillo bencénico y grupos éster, que facilitan la interacción con el PLA. En todos los casos se añadió un porcentaje constante en peso del 20 %. Para llevar a cabo el procesado de los materiales, se empleó un sistema de extrusión co-rotante de doble husillo. Después de la etapa de extrusión/*compounding*, las diferentes formulaciones se procesaron mediante moldeo por inyección. Los ésteres (cinamatos) empleados presentaron buena miscibilidad con el PLA en base al estudio teórico mediante el empleo del método de contribución de grupos propuesto por Hoftzyer y Van Krevelen. Como resultado, se logró obtener los siguientes resultados a destacar:

- Buena miscibilidad entre los derivados del ácido cinámico (cinamatos) con la matriz polimérica de PLA, estudiada mediante el método de contribución de grupos propuesto por Hoftzyer y Van Krevelen.
- Excepcional eficiencia de plastificación de los compuestos empleados.
- Incremento del alargamiento de rotura desde valores de 3.9 % para el PLA puro, hasta valores de 285.0 %, 250.0 % y 339.4 % para el cinamato de metilo, cinamato de isobutilo y cinamato de alilo, respectivamente.
- Gran aumento en la resistencia al impacto, lo que supone una gran ventaja en el principal inconveniente relacionado con la fragilidad del PLA.
- Disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) desde 61.7°C correspondiente al PLA puro, hasta 36.1°C en la formulación que contiene el cinamato de alilo.
- Notable aumento del grado de cristalinidad de 18.8 % correspondiente al PLA puro, hasta un valor de 44.4 % para el PLA plastificado con el cinamato de alilo.
- La morfología de las muestras fracturadas tras el ensayo de impacto fue estudiada por FESEM. En las imágenes se observa cómo el PLA muestra una fractura frágil con una

superficie lisa y plana, equivalente a una deformación plástica baja (o prácticamente inexistente). Por otro lado, la plastificación con cinamato de metilo y cinamato de alilo produjeron cambios notables en cuanto a la morfología de la superficie donde se observan unos filamentos y una superficie rugosa heterogénea. Esto sugiere que hay una deformación plástica y confirma así las propiedades mecánicas obtenidas.

- Los resultados globales demuestran que estos compuestos derivados de ésteres del ácido cinámico pueden servir como posible alternativa a los plastificantes actualmente empleados en la plastificación de PLA, siendo éstos una propuesta de mayor rendimiento medioambiental, ya que, por un lado, se trata de compuestos de origen renovable y, por otro lado, no comprometen la biodegradabilidad del PLA.

V.1.2. Respecto al desarrollo y caracterización de *green composites* con matriz de PLA y refuerzos de residuos de *Posidonia oceanica*, con propiedades a impacto mejoradas con la incorporación de derivados del ácido cinámico.

Esta investigación se centró en el desarrollo y fabricación de nuevos materiales compuestos o “*green composites*” con matriz de PLA y fibras de *Posidonia oceanica*. Esta es una planta acuática que crece de manera abundante en el mar Mediterráneo con una gran cantidad de beneficios. Para mejorar la fragilidad intrínseca de estos compuestos, se plantearon dos estrategias: por un lado, el empleo de plastificantes de alto rendimiento medioambiental, derivados del ácido cinámico (cinamatos) y, por otro lado, el empleo de extrusión reactiva (REX) para mejorar el anclaje e interacción entre los diferentes componentes de los compuestos. La extrusión reactiva (REX), con iniciadores de tipo peróxido orgánico como el peróxido de dicumilo (DCP), permiten la formación de radicales libres en los diferentes componentes, que contribuyen positivamente a mejorar la interacción entre ellos. Posteriormente a los procesos de extrusión, las diferentes formulaciones se sometieron a moldeo por inyección con el fin de estudiar, entre otras, el efecto de plastificación de distintas cantidades de cinamato de metilo (10 y 20 phr), en las propiedades dúctiles e impacto de los compuestos desarrollados. Las conclusiones de los resultados obtenidos son las que se describen a continuación:

- La incorporación fibras de *Posidonia oceanica* provocó un aumento en la rigidez de los materiales, así como un aumento de la fragilidad, disminución de la ductilidad y de la resistencia al impacto. El cinamato de metilo provocó un aumento considerable del alargamiento a la rotura hasta superar valores del 30 %.
- La pérdida de propiedades se debió al fenómeno de concentración de tensiones provocado por la baja interacción de las fibras de *Posidonia oceanica* con la matriz polimérica de PLA.
- La extrusión reactiva incorporando el peróxido de dicumilo (DCP) mejoró la interacción

fibra/matriz y produjo un efecto de reticulación/ramificación en las cadenas de PLA, provocando un aumento en la resistencia al impacto. Además, también proporcionó algunos injertos de cadenas de polímeros en la superficie de *Posidonia oceanica*, lo que se reflejó en huecos más pequeños entre las fibras y la matriz de PLA en la que se encuentran embebidas.

- Al incorporar 20 phr de cinamato como plastificante respetuoso con el medio ambiente, se observó un excelente efecto plastificante, y una considerable mejora en las propiedades dúctiles y frente al impacto.
- La temperatura de transición vítrea, T_g del PLA puro a 65°C se redujo notablemente hasta un valor de 41.6°C , mostrando así la alta eficiencia de plastificación del cinamato de metilo. La extrusión reactiva, REX de compuestos de PLA/*Posidonia oceanica* y cinamato de metilo en presencia de peróxido de dicumilo provocó un aumento de la cristalinidad de los materiales y una pérdida de estabilidad térmica a altas temperaturas. Esto fue evidenciado en la disminución de la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) obtenida por análisis termogravimétrico (TGA).
- La fabricación de estos compuestos que imitan la madera, que incorporan componentes respetuosos con el medio ambiente, supone una alternativa sostenible. Por ello, el estudio de este tipo de materiales puede ser una gran opción de cara al futuro, ya que las tecnologías empleadas en la fabricación de estos compuestos son transferibles a escala industrial.

V.1.3. Respecto al desarrollo y caracterización de formulaciones industriales de PVC de alto rendimiento medioambiental mediante plastificación con derivados del ácido cinámico.

Este estudio llevó a cabo el empleo de diversos derivados del ácido cinámico, como agentes plastificantes en films de PVC con el fin de poder obtener una alternativa a la rigidez y fragilidad que presenta el PVC no plastificado. En concreto, se emplearon ocho derivados del ácido cinámico como el cinamato de metilo, cinamato de isobutilo, cinamato de alilo, cinamato de etilo, cinamato de cinamilo, isobutirato de cinamilo, cinamato de bencilo y cinamato de fenetilo. En este caso, la cantidad de agente plastificante fue constante, con el fin de observar el efecto de cada uno de ellos, y se mantuvo fija en 50 phr. Para estudiar el potencial de plastificación de estos derivados del ácido cinámico, se desarrollaron films de PVC con los diferentes plastificantes, mediante un proceso de “*solvent cast film*” empleando tetrahidrofurano (THF). En este estudio, la miscibilidad del PVC y los diferentes derivados del ácido cinámico resultó elevada, tal y como se demuestra en el estudio teórico de los parámetros de solubilidad por el método de contribución e grupos de Hoftzyer y Van Krevelen que, posteriormente, fueron validados con el desarrollo

experimenta. Con todo ello, se lograron obtener los siguientes resultados:

- La incorporación de plastificantes derivados del ácido cinámico, mejoró notablemente las propiedades de tracción de las películas de PVC, particularmente en términos de ductilidad y alargamiento de rotura, superando al PVC puro.
- El empleo de los derivados del ácido cinámico en films de PVC causó una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) así como en el módulo de almacenamiento, lo que condujo a una mejora de la flexibilidad y reduciendo notablemente la fragilidad del material.
- La tasa de transmisión de vapor de agua, WVTR es una medida de la permeabilidad del vapor de agua a través de los films desarrollados. En este estudio, se obtuvieron films plastificadas con una mayor permeabilidad, debido al incremento del volumen libre que aportan los plastificantes, que facilitan la entrada de vapor de agua a través de la estructura del polímero.
- Los films de PVC con plastificantes derivados del ácido cinámico presentan buena transparencia con una mínima absorción de luz visible y UV, haciéndolos adecuados para ciertas aplicaciones que requieren claridad.
- La caracterización superficial de los films de PVC plastificados con derivados del ácido cinámico mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), mostraron homogeneidad en la rugosidad de la superficie de todos los films con escasa rugosidad superficial. Sin embargo, el PVC plastificado con cinamato de fenetilo mostró una superficie mucho más irregular debida a la fotodegradación del material.
- La incorporación de derivados del ácido cinámico en los films de PVC supone una alternativa sostenible que contribuye favorablemente al medio ambiente, ya que se trata de plastificantes de origen renovable.

V.2. Conclusiones generales.

Esta memoria recoge información sobre la mejora de las características de distintos polímeros, concretamente PLA y PVC, mediante la incorporación de diferentes tipos de aditivos con el fin de incrementar su aplicabilidad en el sector industrial. Por ello, la conclusión final de la presente tesis doctoral es que los derivados del ácido cinámico, fundamentalmente sus ésteres con diferentes alcoholes, representa una opción de gran interés técnico para solucionar los problemas de fragilidad que presentan ambos polímeros, PLA y PVC. La plastificación con los compuestos derivados del ácido cinámico abre las puertas a una nueva generación de plastificantes de origen renovable, que ofrecen elevada miscibilidad tanto con el PLA como con el PVC, permitiendo obtener materiales de tenacidad y flexibilidad mejoradas. Además, las

tecnologías de procesado empleadas, basadas en procesos de extrusión e inyección, facilitan la transferencia de los resultados de esta investigación a escala industrial, ya que la industria del sector de los plásticos trabaja ampliamente con estas técnicas de procesado. Globalmente se obtienen materiales con propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas, ópticas, etc. equilibradas que los hacen perfectamente competitivos con otros plastificantes ampliamente utilizados a escala industrial.

Los materiales obtenidos pueden ser empleados en distintas aplicaciones y usos, pudiendo ofrecer un buen rendimiento y resistencia en aplicaciones como el sector envase/embalaje, así como en automoción, muebles de exterior, etc. Esto supone una alternativa a los plásticos convencionales de origen petroquímico, los cuales pueden ser una solución de cara al futuro ya que son sostenibles con el medioambiente.

VI. REFERENCIAS

Referencias

1. Yang, X.; Liu, S.; Yu, E.; Wei, Z. Toughening of Poly (L-Lactide) with branched polycaprolactone: Effect of chain length. *ACS omega* **2020**, *5*, 29284-29291.
2. Wang, M.; Guo, L.; Sun, H. Manufacture of biomaterials. In *Encyclopedia of biomedical engineering*, Narayan, R., Ed.; 2019; pp. 116-134.
3. Ouellette, R.J.; Rawn, J.D. Synthetic polymers. In *Organic chemistry study guide*; 2015; pp. 587-601.
4. Edmondson, S.; Gilbert, M. The chemical nature of plastics polymerization. In *Brydson's plastics materials*; 2017; pp. 19-37.
5. Bisht, H.S.; Chatterjee, A.K. Living free-radical polymerization: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2001**, *41*, 139-173, doi:10.1081/MC-100107774.
6. Herzberger, J.; Niederer, K.; Pohlit, H.; Seiwert, J.; Worm, M.; Wurm, F.R.; Frey, H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 2170-2243, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00441.
7. Nifant'ev, I.; Ivchenko, P. Coordination ring-opening polymerization of cyclic esters: a critical overview of DFT modeling and visualization of the reaction mechanisms. *Molecules* **2019**, *24*, 50-59, doi:10.3390/molecules24224117.
8. Harrier, D.D.; Kenis, P.J.A.; Guironnet, D. Ring-opening polymerization of cyclic esters in an aqueous dispersion. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7767-7773, doi:10.1021/acs.macromol.0c01300.
9. Varghese, M.; Grinstaff, M.W. Beyond nylon 6: polyamides via ring opening polymerization of designer lactam monomers for biomedical applications. *Chemical Society Reviews* **2022**, *51*, 8258, doi:10.1039/d1cs00930c.
10. Osváth, Z.; Szoke, A.; Pásztor, S.; Szarka, G.; Závoczki, L.B.; Iván, B. Post-polymerization heat effect in the production of polyamide 6 by bulk quasiliving anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam with industrial components: a green processing technique. *Processes* **2020**, *8*, 1322-1342, doi:10.3390/pr8070856.
11. Deb, P.K.; Kokaz, S.F.; Abed, S.N.; Paradkar, A.; Tekade, R.K. Pharmaceutical and biomedical applications of polymers. In *Basic Fundamentals of Drug Delivery*; 2019; pp. 203-267.
12. Zhang, M.; June, S.M.; Long, T.E. Principles of step-growth polymerization (polycondensation and polyaddition). In *Polymer science: a comprehensive reference*; 2012; pp. 7-47.
13. Wallis, C.; Bonhomme, M.; Fabre, J.F.; Mouloungui, Z. Effect of aliphatic chain length on the chemical structures of low molecular weight hyperbranched polyesters. *E-Polymers* **2018**, *18*, 229-235, doi:10.1515/epoly-2016-0309.
14. Sattler, R.; Danke, V.; Beiner, M. Long chain polyamides: influence of methylene sequence length and external forces on structural features. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, *224*, 2200433, doi:10.1002/macp.202200433.
15. Feng, W.T.; Zou, G.J.; Ding, Y.H.; Ai, T.H.; Wang, P.L.; Ren, Z.L.; Ji, J.H. Effect of aliphatic diacid chain length on properties of semiaromatic copolyamides based on PA10T and their theoretical study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 7217-7226, doi:10.1021/acs.iecr.9b01041.
16. Ismail, T.; Ibrahim, N.A.; Palam, K.D.P.; Sendijarevic, A.; Sendijarevic, I.; Schiffman, C.M.; Hoong, S.S.; Noor, M.A.M.; Yeong, S.K.; Idris, Z.; et al. Effect of chain length for

- dicarboxylic monomeric units of polyester polyols on the morphology, thermal and mechanical properties of thermoplastic urethanes. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2020**, *97*, 737-749, doi:10.1002/aocs.12359.
17. Sokolsky-Papkov, M.; Langer, R.; Domb, A.J. Synthesis of aliphatic polyesters by polycondensation using inorganic acid as catalyst. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, *22*, 502-511, doi:10.1002/pat.1541.
 18. Jehanno, C.; Alty, J.W.; Roosen, M.; De Meester, S.; Dove, A.P.; Chen, E.Y.X.; Leibfarth, F.A.; Sardon, H. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature* **2022**, *603*, 803-814, doi:10.1038/s41586-021-04350-0.
 19. Haider, T.P.; Völker, C.; Kramm, J.; Landfester, K.; Wurm, F.R. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angewandte Chemie-International Edition* **2019**, *58*, 50-62, doi:10.1002/anie.201805766.
 20. Kausar, A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications. *Journal of Plastic Film & Sheeting* **2018**, *34*, 60-97, doi:10.1177/8756087917691088.
 21. Winnacker, M.; Rieger, B. Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, *37*, 1391-1413, doi:10.1002/marc.201600181.
 22. Pervaiz, M.; Faruq, M.; Jawaid, M.; Sain, M. Polyamides: developments and applications towards next-generation engineered plastics. *Current Organic Synthesis* **2017**, *14*, 146-155, doi:10.2174/1570179413666160831112159.
 23. Tripathy, A.R.; Elmoumni, A.; Winter, H.H.; MacKnight, W.J. Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers for composite applications. *Macromolecules* **2005**, *38*, 709-715, doi:10.1021/ma0483874.
 24. De Vos, L.; Van de Voorde, B.; Van Daele, L.; Dubruel, P.; Van Vlierberghe, S. Poly(alkylene terephthalate)s: from current developments in synthetic strategies towards applications. *European Polymer Journal* **2021**, *161*, 110840, doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110840.
 25. Gao, X.P.; Huang, Z.G.; Zhou, H.M.; Li, D.Q.; Li, Y.; Wang, Y.M. Higher mechanical performances of CF/PEEK composite laminates via reducing interlayer porosity based on the affinity of functional s-PEEK. *Polymer Composites* **2019**, *40*, 3749-3757, doi:10.1002/pc.25236.
 26. Senra, M.R.; Marques, M.D.V.; Monteiro, S.N. Poly (ether-ether-ketone) for biomedical applications: from enhancing bioactivity to reinforced-bioactive composites: an overview. *Polymers* **2023**, *15*, 247-261, doi:10.3390/polym15020373.
 27. Nai, T.A.P.; Aydin, B.; Brand, H.S.; Jonkman, R.E.G. Present and theoretical applications of poly-ether-ether-ketone (PEEK) in orthodontics: a scoping review. *Materials* **2022**, *15*, 110-121, doi:10.3390/ma15217414.
 28. Akampumuza, O.; Wambua, P.M.; Ahmed, A.; Li, W.; Qin, X.H. Review of the applications of biocomposites in the automotive industry. *Polymer Composites* **2017**, *38*, 2553-2569, doi:10.1002/pc.23847.
 29. Lützwow, K.; Weigel, T.; Lendlein, A. Poly(ether imide) scaffolds as multifunctional materials for potential applications in regenerative medicine. *Artificial Organs* **2006**, *30*, 764-769, doi:10.1111/j.1525-1594.2006.00298.x.
 30. Hebbar, R.S.; Isloor, A.M.; Prabhu, B.; Inamuddin; Asiri, A.M.; Ismail, A.F. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 4665, doi:10.1038/s41598-018-22837-1.

31. Roy, P.K.; Hakkarainen, M.; Varma, I.K.; Albertsson, A.C. Degradable polyethylene: fantasy or reality. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 4217-4227, doi:10.1021/es104042f.
32. Gomes, L.B.; Klein, J.M.; Brandalise, R.N.; Zeni, M.; Zoppas, B.C.; Grisa, A.M.C. Study of oxo-biodegradable polyethylene degradation in simulated soil. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* **2014**, *17*, 121-126, doi:10.1590/1516-1439.224713.
33. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.; Ngouajio, M.; Fernandez, R.T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 2641-2647, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018.
34. Satti, S.M.; Shah, A.A. Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development. *Letters in Applied Microbiology* **2020**, *70*, 413-430, doi:10.1111/lam.13287.
35. Machado, P.G.; Walter, A.; Cunha, M. Bio-based propylene production in a sugarcane biorefinery: A techno-economic evaluation for Brazilian conditions. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* **2016**, *10*, 623-633, doi:10.1002/bbb.1674.
36. Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-polyethylene (bio-PE), bio-polypropylene (bio-PP) and bio-poly(ethylene terephthalate) (bio-PET): recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers* **2020**, *12*, 1641, doi:10.3390/polym12081641.
37. Sousa, A.F.; Patrício, R.; Terzopoulou, Z.; Bikiaris, D.N.; Stern, T.; Wenger, J.; Loos, K.; Lotti, N.; Siracusa, V.; Szymczyk, A.; et al. Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 8795, doi:10.1039/d1gc02082j.
38. Tsiropoulos, I.; Faaij, A.P.C.; Lundquist, L.; Schenker, U.; Briois, J.F.; Patel, M.K. Life cycle impact assessment of bio-based plastics from sugarcane ethanol. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *90*, 114-127, doi:10.1016/j.jclepro.2014.11.071.
39. RameshKumar, S.; Shaiju, P.; O'Connor, K.E.; Babu, P.R. Bio-based and biodegradable polymers: state-of-the-art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *21*, 75-81, doi:10.1016/j.cogsc.2019.12.005.
40. Lambert, S.; Wagner, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 6855-6871, doi:10.1039/c7cs00149e.
41. Malerba, M.; Cerana, R. Recent applications of chitin- and chitosan-based polymers in plants. *Polymers* **2019**, *11*, 105-114, doi:10.3390/polym11050839.
42. Zhang, Y.C.; Rempel, C.; Liu, Q. Thermoplastic starch processing and characteristics: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2014**, *54*, 1353-1370, doi:10.1080/10408398.2011.636156.
43. 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. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *234*, 418-445, doi:10.1016/j.ijbiomac.2023.123703.
44. Shahid, S.; Razzaq, S.; Farooq, R.; Nazli, Z.I.H. Polyhydroxyalkanoates: next generation natural biomolecules and a solution for the world's future economy. *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *166*, 297-321, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.10.187.
45. Jagadeesh, D.; Kanny, K.; Prashantha, K. A review on research and development of green composites from plant protein-based polymers. *Polymer Composites* **2017**, *38*, 1504-1518, doi:10.1002/pc.23718.

46. Kuhlman, B.; Bradley, P. Advances in protein structure prediction and design. *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2019**, *20*, 681-697, doi:10.1038/s41580-019-0163-x.
47. Chen, H.B.; Wang, J.J.; Cheng, Y.H.; Wang, C.S.; Liu, H.C.; Bian, H.G.; Pan, Y.R.; Sun, J.Y.; Han, W.W. Application of protein-based films and coatings for food packaging: a review. *Polymers* **2019**, *11*, 478-502, doi:10.3390/polym11122039.
48. Calva-Estrada, S.J.; Jiménez-Fernández, M.; Lugo-Cervantes, E. Protein-based films: advances in the development of biomaterials applicable to food packaging. *Food Engineering Reviews* **2019**, *11*, 78-92, doi:10.1007/s12393-019-09189-w.
49. Koshy, R.R.; Mary, S.K.; Thomas, S.; Pothan, L.A. Environment friendly green composites based on soy protein isolate: a review. *Food Hydrocolloids* **2015**, *50*, 174-192, doi:10.1016/j.foodhyd.2015.04.023.
50. Hu, X.; Cebe, P.; Weiss, A.S.; Omenetto, F.; Kaplan, D.L. Protein-based composite materials. *Materials Today* **2012**, *15*, 208-215, doi:10.1016/s1369-7021(12)70091-3.
51. Díez, S. Referencias históricas y evolución de los plásticos. **2009**, *10*, 765-778.
52. Salgado-Chavarría, D.; Palacios-Alquisira, J. Cien años de química macromolecular. *Educación Química* **2021**, *32*, 207-215, doi:10.22201/fq.18708404e.2021.1.76662.
53. Staudinger, H. Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1920**, *53*, 1073-1085, doi:10.1002/cber.19200530627.
54. Ayarza, J. 100 años de la ciencia macromolecular: orígenes y perspectivas de futuro. *Revista De Química* **2021**, *35*, 36-43.
55. Produccion mundial de plástico. Available online: (accessed on
56. Jung, H.; Shin, G.; Kwak, H.; Hao, L.T.; Jegal, J.; Kim, H.J.; Jeon, H.; Park, J.; Oh, D.X. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste. *Chemosphere* **2023**, 138089.
57. Plásticos – Situación en 2022 <https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/plasticos-situacion-en-2022/>. Available online: (accessed on
58. Khare, R.; Khare, S. Polymer and its effect on environment. *Journal of the Indian Chemical Society* **2022**, 100821.
59. Manfra, L.; Marengo, V.; Libralato, G.; Costantini, M.; De Falco, F.; Cocca, M. Biodegradable polymers: a real opportunity to solve marine plastic pollution. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *416*, 125763, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125763.
60. Brahney, J.; Hallerud, M.; Heim, E.; Hahnenberger, M.; Sukumaran, S. Plastic rain in protected areas of the United States. *Science* **2020**, *368*, 1257-1260, doi:10.1126/science.aaz5819.
61. Zhang, Z.; Jiang, P.; Liu, D.; Feng, S.; Zhang, P.; Wang, Y.; Fu, J.; Agus, H. Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly (vinyl chloride). *Journal of Materials Science* **2021**, *56*, 10155-10182.
62. Tekman, M.B.; Walther, B.; Peter, C.; Gutow, L.; Bergmann, M. *Impacts of plastic pollution in the oceans on marine species, biodiversity and ecosystems*; 2022; p. 248.
63. Sridharan, S.; Kumar, M.; Singh, L.; Bolan, N.S.; Saha, M. Microplastics as an emerging source of particulate air pollution: a critical review. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *418*, 126245, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126245>.
64. Monkul, M.M.; Özhan, H.O. Microplastic contamination in soils: a review from geotechnical engineering view. *Polymers* **2021**, *13*, 4129.
65. Sa'adu, I.; Farsang, A. Plastic contamination in agricultural soils: a review. *Environmental Sciences Europe* **2023**, *35*, 357-368.

66. Kakar, F.L.; Okoye, F.; Onyedibe, V.; Hamza, R.; Dhar, B.R.; Elbeshbishy, E. Climate change interaction with microplastics and nanoplastics pollution. In *Current developments in biotechnology and bioengineering*; 2023; pp. 387-403.
67. Munyaneza, J.; Jia, Q.; Qaraah, F.A.; Hossain, M.F.; Wu, C.; Zhen, H.; Xiu, G. A review of atmospheric microplastics pollution: In-depth sighting of sources, analytical methods, physiognomies, transport and risks. *Science of the Total Environment* **2022**, *822*, 153339.
68. Batool, I.; Qadir, A.; Levermore, J.M.; Kelly, F. Dynamics of airborne microplastics, appraisal and distributional behaviour in atmosphere; a review. *Science of the Total Environment* **2022**, *806*, 150745.
69. Cox, K.; Covernton, G.; Davies, H.; Dower, J.; Juanes, F.; Dudas, S. Human consumption of microplastics. *Environ Sci Technol.* **2019**, *53*, 7068-7074.
70. Annex, A. *Global plastics outlook*; 2022; p. 201.
71. Vieira, M.G.A.; da Silva, M.A.; dos Santos, L.O.; Beppu, M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 254-263, doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.
72. Klähn, M.; Krishnan, R.; Phang, J.M.; Lim, F.C.H.; van Herk, A.M.; Jana, S. Effect of external and internal plasticization on the glass transition temperature of (meth)acrylate polymers studied with molecular dynamics simulations and calorimetry. *Polymer* **2019**, *179*, 121635, doi:10.1016/j.polymer.2019.121635.
73. Najafi, V.; Abdollahi, H. Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. *European Polymer Journal* **2020**, *128*, 109620, doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109620.
74. Rahman, M.; Brazel, C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1223-1248, doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
75. Bocque, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.J. Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 11-33, doi:10.1002/pola.27917.
76. Eslami, Z.; Elkoun, S.; Robert, M.; Adjallé, K. A review of the effect of plasticizers on the physical and mechanical properties of alginate-based films. *Molecules* **2023**, *28*, 654-668, doi:10.3390/molecules28186637.
77. Özeren, H.D.; Olsson, R.T.; Nilsson, F.; Hedenqvist, M.S. Prediction of plasticization in a real biopolymer system (starch) using molecular dynamics simulations. *Materials & Design* **2020**, *187*, 108387, doi:10.1016/j.matdes.2019.108387.
78. Zhao, S.; Shao, X.M.; Liu, X.L.; Jiang, L.C.; Zhao, Z.; Xie, S.C.; Li, L.; Xin, Z.X. Lubrication and plasticization behavior of large-size micro-spherical structured SiO₂ for natural rubber. *RSC Advances* **2018**, *8*, 31783-31792, doi:10.1039/c8ra05875j.
79. Araujo, S.; Delpouve, N.; Domenek, S.; Guinault, A.; Golovchak, R.; Szatanik, R.; Ingram, A.; Fauchard, C.; Delbreilh, L.; Dargent, E. Cooperativity scaling and free volume in plasticized polylactide. *Macromolecules* **2019**, *52*, 6107-6115, doi:10.1021/acs.macromol.9b00464.
80. Doolittle, A.K. Application of a mechanistic theory of solvent action to plasticizers and plasticization. *Journal of Polymer Science* **1947**, *2*, 121-141, doi:10.1002/pol.1947.120020203.
81. Godwin, D.A. Plasticizers. In *Applied plastics engineering handbook*, Kutz, M., Ed.; 2017; pp. 533-553.

82. Small, P.A. Some factors affecting the solubility of polymers. *Journal of Applied Chemistry* **1953**, *3*, 71-80, doi:<https://doi.org/10.1002/jctb.5010030205>.
83. Van Krevelen, D.W.; Te Nijenhuis, K. Cohesive properties and solubility. In *Properties of polymers*, 4th ed.; 2009; pp. 189-227.
84. Nampoothiri, K.M.; Nair, N.R.; John, R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 8493-8501, doi:10.1016/j.biortech.2010.05.092.
85. Fukushima, K.; Sogo, K.; Miura, S.; Kimura, Y. Production of D-lactic acid by bacterial fermentation of rice starch. *Macromolecular Bioscience* **2004**, *4*, 1021-1027, doi:10.1002/mabi.200400080.
86. Vert, M.; Li, S.; Garreau, H.; Mauduit, J.; Boustta, M.; Schwach, G.; Engel, R.; Coudane, J. Complexity of the hydrolytic degradation of aliphatic polyesters. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, *247*, 239-253, doi:10.1002/apmc.1997.052470116.
87. Djukic-Vukovic, A.; Mladenovic, D.; Ivanovic, J.; Pejin, J.; Mojovic, L. Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2019**, *108*, 238-252, doi:10.1016/j.rser.2019.03.050.
88. Cunha, B.L.C.; Bahú, J.O.; Xavier, L.F.; Crivellin, S.; de Souza, S.D.A.; Lodi, L.; Jardini, A.L.; Maciel, R.; Schiavon, M.; Concha, V.O.C.; et al. Lactide: production routes, properties, and applications. *Bioengineering-Basel* **2022**, *9*, 217-244, doi:10.3390/bioengineering9040164.
89. Yumoto, I.; Ikeda, K. Direct fermentation of starch to L-(+)-lactic acid using lactobacillus-amylophilus. *Biotechnology Letters* **1995**, *17*, 543-546, doi:10.1007/bf00132025.
90. Causey, T.B.; Shanmugam, K.T.; Yomano, L.P.; Ingram, L.O. Engineering Escherichia coli for efficient conversion of glucose to pyruvate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 2235-2240, doi:10.1073/pnas.0308171100.
91. Gao, C.; Ma, C.; PXu, P. Biotechnological routes based on lactic acid production from biomass. *Biotechnology Advances* **2011**, *29*, 930-939, doi:<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.07.022>.
92. Rabinowitz, J.D.; Enerbäck, S. Lactate: the ugly duckling of energy metabolism. *Nature Metabolism* **2020**, *2*, 566-571, doi:10.1038/s42255-020-0243-4.
93. Litauszki, K.; Pettrény, R.; Haramania, Z.; Mészáros, L. Combined effects of plasticizers and d-lactide content on the mechanical and morphological behavior of polylactic acid. *Heliyon* **2023**, *9*, 14674, doi:10.1016/j.heliyon.2023.e14674.
94. Hu, Y.Z.; Daoud, W.A.; Cheuk, K.K.L.; Lin, C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials* **2016**, *9*, 784-799, doi:10.3390/ma9030133.
95. Achmad, F.; Yamane, K.; Quan, S.; Kokugan, T. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *151*, 342-350, doi:10.1016/j.cej.2009.04.014.
96. 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, doi:10.3390/polym13111822.
97. Viamonte-Aristizábal, S.; García-Sancho, A.; Campos, F.M.A.; Martínez-Lao, J.A.; Fernández, I. Synthesis of high molecular weight L-polylactic acid (PLA) by reactive

- extrusion at a pilot plant scale: influence of 1,12-dodecanediol and di (trimethylol propane) as initiators. *European Polymer Journal* **2021**, *161*, 110818, doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110818.
98. Mehrpouya, M.; Vahabi, H.; Janbaz, S.; Darafsheh, A.; Mazur, T.R.; Ramakrishna, S. 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA). *Polymer* **2021**, *230*, 124080, doi:10.1016/j.polymer.2021.124080.
99. Horváth, T.; Marossy, K.; Szabó, T.J. Ring-opening polymerization and plasticization of poly(l-lactic)acid by adding of glycerol-dioleate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2022**, *147*, 2221-2227, doi:10.1007/s10973-020-10540-1.
100. Ranakoti, L.; Gangil, B.; Mishra, S.K.; Singh, T.; Sharma, S.; Ilyas, R.A.; El-Khatib, S. Critical review on polylactic acid: properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites. *Materials* **2022**, *15*, 297-312, doi:10.3390/ma15124312.
101. Jiang, L.; Shen, T.F.; Xu, P.W.; Zhao, X.Y.; Li, X.J.; Dong, W.F.; Ma, P.M.; Chen, M.Q. Crystallization modification of poly(lactide) by using nucleating agents and stereocomplexation. *E-Polymers* **2016**, *16*, 1-13, doi:10.1515/epoly-2015-0179.
102. Ma, B.M.; Wang, X.L.; He, Y.; Dong, Z.; Zhang, X.; Chen, X.; Liu, T.X. Effect of poly(lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances. *Polymer* **2021**, *212*, 123280, doi:10.1016/j.polymer.2020.123280.
103. Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.O.; MasPOCH, M.L. Processing of poly(lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 116-125, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
104. Velghe, I.; Buffel, B.; Vandeginste, V.; Thielemans, W.; Desplentere, F. Review on the degradation of poly(lactic acid) during melt processing. *Polymers* **2023**, *15*, 2047, doi:10.3390/polym15092047.
105. Khankruea, R.; Pivsa-Art, S.; Hiroyuki, H.; Suttiruengwong, S. Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: potential application in PLA/polyamide 6 blend. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *108*, 232-240, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.019.
106. Zhao, X.Y.; Pelfrey, A.; Pellicciotti, A.; Koelling, K.; Vodovotz, Y. Synergistic effects of chain extenders and natural rubber on PLA thermal, rheological, mechanical and barrier properties. *Polymer* **2023**, *269*, 89-96, doi:10.1016/j.polymer.2023.125712.
107. Jonoobi, M.; Harun, J.; Mathew, A.P.; Oksman, K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 1742-1747, doi:10.1016/j.compscitech.2010.07.005.
108. Körber, S.; Moser, K.; Diemert, J. Development of high temperature resistant stereocomplex pla for injection moulding. *Polymers* **2022**, *14*, 384-399, doi:10.3390/polym14030384.
109. Schmack, G.; Tändler, B.; Optiz, G.; Vogel, R.; Kornber, H.; Häussler, L.; Voigt, D.; Weinmann, S.; Heinemann, M.; Fritz, H.G. High-speed melt spinning of various grades of polylactides. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91*, 800-806, doi:10.1002/app.13170.
110. Standau, T.; Zhao, C.J.; Castellón, S.M.; Bonten, C.; Altstädt, V. Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA). *Polymers* **2019**, *11*, 397-418, doi:10.3390/polym11020306.
111. Nofar, M.; Park, C.B. Poly (lactic acid) foaming. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 1721-1741, doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001.

112. Speranza, V.; De Meo, A.; Pantani, R. Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *100*, 37-41, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.031.
113. Dana, H.R.; Ebrahimi, F. Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers. *Polymer Engineering and Science* **2023**, *63*, 22-43, doi:10.1002/pen.26193.
114. Zafar, R.; Lee, W.; Kwak, S.Y. A facile strategy for enhancing tensile toughness of poly(lactic acid) (PLA) by blending of a cellulose bio-toughener bearing a highly branched polycaprolactone. *European Polymer Journal* **2022**, *175*, 114-127, doi:10.1016/j.eurpolymj.2022.111376.
115. Srithep, Y.; Veang-in, O.; Pholharn, D.; Turng, L.S.; Morris, J. Improving polylactide toughness by plasticizing with low molecular weight polylactide-poly(butylene succinate) copolymer. *Journal of Renewable Materials* **2021**, *9*, 1267-1281, doi:10.32604/jrm.2021.015604.
116. Jiang, D.B.; Chen, J.C.; Ma, M.N.; Song, X.S.; Huaying, A.; Lu, J.M.; Zi, C.L.; Zhao, W.; Lan, Y.Z.; Yuan, M.W. Poly(1,3-propylene glycol citrate) as a plasticizer for toughness enhancement of poly-L-lactic acid. *Polymers* **2023**, *15*, 2334, doi:10.3390/polym15102334.
117. 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. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *234*, 905-914, doi:10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.
118. Tyler, B.; Gullotti, D.; Mangraviti, A.; Utsuki, T.; Brem, H. Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2016**, *107*, 163-175, doi:10.1016/j.addr.2016.06.018.
119. Lassalle, V.; Ferreira, M.L. PLA nano- and microparticles for drug delivery: an overview of the methods of preparation. *Macromolecular Bioscience* **2007**, *7*, 767-783, doi:10.1002/mabi.200700022.
120. Grémare, A.; Guduric, V.; Bareille, R.; Heroguez, V.; Latour, S.; L'Heureux, N.; Fricain, J.C.; Catros, S.; Le Nihouannen, D. Characterization of printed PLA scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2018**, *106*, 887-894, doi:10.1002/jbm.a.36289.
121. Ilyas, R.A.; Sapuan, S.M.; Harussani, M.M.; Hakimi, M.; Haziq, M.Z.M.; Atikah, M.S.N.; Asyraf, M.R.M.; Ishak, M.R.; Razman, M.R.; Nurazzi, N.M.; et al. Polylactic acid (PLA) biocomposite: processing, additive manufacturing and advanced applications. *Polymers* **2021**, *13*, 3478-3499, doi:10.3390/polym13081326.
122. Bouzouita, A.; 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)*; 2018; Volume 282, pp. 177-219.
123. Yang, Y.D.; Zhang, M.L.H.; Ju, Z.X.; Tam, P.Y.; Hua, T.; Younas, M.W.; Kamrul, H.; Hu, H. Poly(lactic acid) fibers, yarns and fabrics: manufacturing, properties and applications. *Textile Research Journal* **2021**, *91*, 1641-1669, doi:10.1177/0040517520984101.
124. Jandas, P.J.; Prabakaran, K.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. Evaluation of biodegradability of disposable product prepared from poly (lactic acid) under accelerated conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *164*, 46-54, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.004.
125. Bajpai, P.K.; Singh, I.; Madaan, J. Development and characterization of PLA-based green composites: a review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2014**, *27*, 52-81, doi:10.1177/0892705712439571.

126. Marano, S.; Laudadio, E.; Minelli, C.; Stipa, P. Tailoring the barrier properties of PLA: a state-of-the-art review for food packaging applications. *Polymers* **2022**, *14*, 44-55, doi:10.3390/polym14081626.
127. Vacaras, S.; Baciut, M.; Lucaciu, O.; Dinu, C.; Baciut, G.; Crisan, L.; Hedesi, M.; Crisan, B.; Onisor, F.; Armencea, G.; et al. Understanding the basis of medical use of poly-lactide-based resorbable polymers and composites - a review of the clinical and metabolic impact. *Drug Metabolism Reviews* **2019**, *51*, 570-588, doi:10.1080/03602532.2019.1642911.
128. Rimondini, L.; Nicoli-Aldini, N.; Fini, M.; Guzzardella, G.; Tschon, M.; Giardino, R. In vivo experimental study on bone regeneration in critical bone defects using an injectable biodegradable PLA/PGA copolymer. *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology Oral Radiology and Endodontics* **2005**, *99*, 148-154, doi:10.1016/j.tripleo.2004.05.010.
129. Pina, S.; Ferreira, J.M.F. Bioresorbable plates and screws for clinical applications: a review. *Journal of Healthcare Engineering* **2012**, *3*, 243-260, doi:10.1260/2040-2295.3.2.243.
130. Laubach, M.; Kobbe, P.; Hutmacher, D.W. Biodegradable interbody cages for lumbar spine fusion: current concepts and future directions. *Biomaterials* **2022**, *288*, 121699, doi:10.1016/j.biomaterials.2022.121699.
131. Moritz, N.; Liesmäki, O.; Plyusnin, A.; Keränen, P.; Kulkova, J. Load-bearing composite fracture-fixation devices with tailored fibre placement for toy-breed dogs. *Research in Veterinary Science* **2023**, *156*, 66-80, doi:10.1016/j.rvsc.2023.02.001.
132. Sivasankaran, S.; Jonnalagadda, S. Advances in controlled release hormonal technologies for contraception: a review of existing devices, underlying mechanisms, and future directions. *Journal of Controlled Release* **2021**, *330*, 797-811, doi:10.1016/j.jconrel.2020.12.044.
133. Wang, B.; Wang, S.; Zhang, Q.; Deng, Y.X.; Li, X.; Peng, L.Y.; Zuo, X.H.; Piao, M.H.; Kuang, X.; Sheng, S.H.; et al. Recent advances in polymer-based drug delivery systems for local anesthetics. *Acta Biomaterialia* **2019**, *96*, 55-67, doi:10.1016/j.actbio.2019.05.044.
134. Xiao, L.; Xiong, X.Q.; Sun, X.H.; Zhu, Y.H.; Yang, H.; Chen, H.B.; Gan, L.; Xu, H.B.; Yang, X.L. Role of cellular uptake in the reversal of multidrug resistance by PEG-b-PLA polymeric micelles. *Biomaterials* **2011**, *32*, 5148-5157, doi:10.1016/j.biomaterials.2011.03.071.
135. Jeong, H.; Rho, J.; Shin, J.Y.; Lee, D.Y.; Hwang, T.; Kim, K.J. Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films. *Biomedical Engineering Letters* **2018**, *8*, 267-272, doi:10.1007/s13534-018-0065-4.
136. Immohr, M.B.; Adrego, F.D.; Teichert, H.L.; Schmidt, V.; Sugimura, Y.; Bauer, S.; Barth, M.; Lichtenberg, A.; Akhyari, P. 3D-bioprinting of aortic valve interstitial cells: impact of hydrogel and printing parameters on cell viability. *Biomedical Materials* **2023**, *18*, 965-977, doi:10.1088/1748-605X/ac9f91.
137. Mangaraj, S.; Goswami, T.K.; Mahajan, P.V. Applications of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables: a review. *Food Engineering Reviews* **2009**, *1*, 133-158, doi:10.1007/s12393-009-9007-3.
138. Evans, D.M.; Parsons, R.; Jackson, P.; Greenwood, S.; Ryan, A. Understanding plastic packaging: the co-evolution of materials and society. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* **2020**, *65*, 102166, doi:10.1016/j.gloenvcha.2020.102166.
139. Conn, R.E.; Kolstad, J.J.; Borzelleca, J.F.; Dixler, D.S.; Filer, L.J.; Ladu, B.N.; Pariza, M.W. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food and Chemical Toxicology* **1995**, *33*, 273-283, doi:10.1016/0278-6915(94)00145-e.

140. Mutsuga, M.; Kawamura, Y.; Tanamoto, K. Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment* **2008**, *25*, 1283-1290, doi:10.1080/02652030802017529.
141. Fang, Q.; Hanna, M.A. Functional properties of polylactic acid starch-based loose-fill packaging foams. *Cereal Chemistry* **2000**, *77*, 779-783, doi:10.1094/cchem.2000.77.6.779.
142. Ingraio, C.; Tricase, C.; Cholewa-Wójcik, A.; Kawecka, A.; Rana, R.; Siracusa, V. Polylactic acid trays for fresh-food packaging: a carbon footprint assessment. *Science of the Total Environment* **2015**, *537*, 385-398, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.023.
143. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* **2004**, *4*, 835-864, doi:10.1002/mabi.200400043.
144. Liu, H.Z.; Zhang, J.W. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2011**, *49*, 1051-1083, doi:10.1002/polb.22283.
145. Oyama, H.I. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. *Polymer* **2009**, *50*, 747-751, doi:10.1016/j.polymer.2008.12.025.
146. Yamaoka, T.; Takahashi, Y.; Ohta, T.; Miyamoto, M.; Murakami, A.; Kimura, Y. Synthesis and properties of multiblock copolymers consisting of poly(L-lactic acid) and poly(oxypropylene-co-oxyethylene) prepared by direct polycondensation. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1513-1521, doi:10.1002/(sici)1099-0518(19990515)37:10<1513::aid-pola13>3.0.co;2-9.
147. Stefaniak, K.; Masek, A. Green copolymers based on poly(lactic acid): short review. *Materials* **2021**, *14*, 29-45, doi:10.3390/ma14185254.
148. Ruckenstein, E.; Yuan, Y.M. Molten ring-open copolymerization of L-lactide and cyclic trimethylene carbonate. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69*, 1429-1434, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19980815)69:7<1429::aid-app18>3.0.co;2-o.
149. Mulchandani, N.; Masutani, K.; Kumar, S.; Yamane, H.; Sakurai, S.; Kimura, Y.; Katiyar, V. Toughened PLA-*b*-PCL-*b*-PLA triblock copolymer based biomaterials: effect of self-assembled nanostructure and stereocomplexation on the mechanical properties. *Polymer Chemistry* **2021**, *12*, 3806-3824, doi:10.1039/d1py00429h.
150. Sangroniz, A.; Sangroniz, L.; Hamzehlou, S.; Aranburu, N.; Sardon, H.; Sarasua, J.R.; Iriarte, M.; Leiza, J.R.; Etxeberria, A. Lactide-valerolactone copolymers for packaging applications. *Polymers* **2022**, *14*, 52-74, doi:10.3390/polym14010052.
151. Fortelny, I.; Ujcic, A.; Fambri, L.; Slouf, M. Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: a review. *Frontiers in Materials* **2019**, *6*, 13-22, doi:10.3389/fmats.2019.00206.
152. Gu, Z.H.; Zhang, J.G.; Cao, W.; Liu, X.; Wang, J.S.; Zhang, X.M.; Chen, W.X.; Bao, J.N. Extraordinary toughness and heat resistance enhancement of biodegradable PLA/PBS blends through the formation of a small amount of interface-localized stereocomplex crystallites during melt blending. *Polymer* **2022**, *262*, 125454, doi:10.1016/j.polymer.2022.125454.
153. 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*, 622-635, doi:10.3390/ma12040622.
154. Chen, X.A.; Zeng, Z.; Ju, Y.L.; Zhou, M.; Bai, H.W.; Fu, Q. Design of biodegradable PLA/PBAT blends with balanced toughness and strength via interfacial compatibilization

- and dynamic vulcanization. *Polymer* **2023**, *266*, 125620, doi:10.1016/j.polymer.2022.125620.
155. Tachaphiboonsap, S.; Jarukumjorn, K. Toughness and compatibility improvement of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. In Proceedings of the 4th International Conference on Multi-Functional Materials and Structures, 2013; pp. 67-71.
156. Jaratrotkamjorn, R.; Khaokong, C.; Tanrattanakul, V. Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 5027-5036, doi:10.1002/app.35617.
157. Burzic, I.; Pretschuh, C.; Kaineder, D.; Eder, G.; Smilek, J.; Másilko, J.; Kateryna, W. Impact modification of PLA using biobased biodegradable PHA biopolymers. *European Polymer Journal* **2019**, *114*, 32-38, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.060.
158. Supthanyakul, R.; Kaabbuathong, N.; Chirachanchai, S. Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA/PBS blends. *Polymer* **2016**, *105*, 1-9, doi:10.1016/j.polymer.2016.10.006.
159. Ren, Z.J.; Dong, L.S.; Yang, Y.M. Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 1583-1590, doi:10.1002/app.23549.
160. Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Arrieta, M.P.; López-Martínez, J.; Samper, M.D. Improvement of PLA film ductility by plasticization with epoxidized karanja oil. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *179*, 109259-109271.
161. Murariu, M.; Ferreira, A.D.; Alexandre, M.; Dubois, P. Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 636-646, doi:10.1002/pat.1131.
162. Ruellan, A.; Guinault, A.; Sollogoub, C.; Ducruet, V.; Domenek, S. Solubility factors as screening tools of biodegradable toughening agents of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, 42476, doi:10.1002/app.42476.
163. Höglund, A.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.C. Migration and hydrolysis of hydrophobic polylactide plasticizer. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 277-283, doi:10.1021/bm901157h.
164. Aliotta, L.; Vannozzi, A.; Panariello, L.; Gigante, V.; Coltelli, M.B.; Lazzeri, A. Sustainable micro and nano additives for controlling the migration of a biobased plasticizer from PLA-based flexible films. *Polymers* **2020**, *12*, 1336, doi:10.3390/polym12061366.
165. Labrecque, L.V.; Kumar, R.A.; Dave, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66*, 1507-1513, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19971121)66:8<1507::aid-app11>3.0.co;2-0.
166. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Massardier-Nageotte, V. Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Engineering* **2016**, *36*, 371-380, doi:10.1515/polyeng-2015-0140.
167. Tsou, C.H.; Gao, C.; De Guzman, M.; Wu, D.Y.; Hung, W.S.; Yuan, L.; Suen, M.C.; Yeh, J.T. Preparation and characterization of poly(lactic acid) with adipate ester added as a plasticizer. *Polymers & Polymer Composites* **2018**, *26*, 446-453, doi:10.1177/0967391118809210.
168. Tee, Y.B.; Talib, R.A.; Abdan, K.; Chin, N.L.; Basha, R.K.; Yunos, K.F.M. Comparative study of chemical, mechanical, thermal, and barrier properties of poly(lactic acid) plasticized with epoxidized soybean oil and epoxidized palm oil. *Bioresources* **2016**, *11*, 1518-1540.

169. 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. *Polymer International* **2017**, *66*, 882-891, doi:10.1002/pi.5329.
170. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 651-658, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009.
171. 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. *European Polymer Journal* **2015**, *66*, 533-542, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.02.040.
172. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Rimelen, M.; Lips, D.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(l-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *90*, 1731-1738, doi:10.1002/app.12549.
173. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R. Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer* **2006**, *47*, 7178-7188, doi:10.1016/j.polymer.2006.03.115.
174. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Yunus, W.; Hussein, M.Z. Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): mechanical, thermal, and morphology properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130*, 4576-4580, doi:10.1002/app.39742.
175. Martino, V.P.; Jiménez, A.; Ruseckaite, R.A. Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 2010-2018, doi:10.1002/app.29784.
176. Bao, Y.; Weng, Z.; Huang, Z.; Pan, Z. The crystallinity of PVC and its effect on physical properties. *International Polymer Processing* **1996**, *11*, 369-372, doi:10.3139/217.960369.
177. Pinto, J.M.; Giudici, R. Optimization of a cocktail of initiators for suspension polymerization of vinyl chloride in batch reactors. *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 1021-1028, doi:10.1016/s0009-2509(00)00317-1.
178. Endo, K. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 2021-2054, doi:10.1016/s0079-6700(02)00066-7.
179. Saeki, Y.; Emura, T. Technical progresses for PVC production. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 2055-2131, doi:10.1016/s0079-6700(02)00039-4.
180. Wheeler, R.N. Poly(vinyl-chloride) processes and products. *Environmental Health Perspectives* **1981**, *41*, 123-128, doi:10.2307/3429305.
181. Daniels, P.H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **2009**, *15*, 219-223, doi:10.1002/vnl.20211.
182. Greco, A.; Brunetti, D.; Renna, G.; Mele, G.; Maffezzoli, A. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 2169-2174, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.001.
183. Krauskopf, L.G. Prediction of plasticizer solvency using hansen solubility parameters. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **1999**, *5*, 101-106, doi:10.1002/vnl.10316.
184. Bueno-Ferrer, C.; Garrigós, M.C.; Jiménez, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 2207-2212, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.027.

185. Lee, S.; Park, M.S.; Shin, J.; Kim, Y.W. Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizers and epoxidized soybean oil on the properties of PVC. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, *147*, 1-11, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.002.
186. Mazitova, A.K.; Vikhareva, I.N.; Aminova, G.K.; Savicheva, J.N. Application of zinc oxide to obtain and modify properties of adipate plasticizer of polyvinyl chloride. *Polymers* **2020**, *12*, 1728-1739, doi:10.3390/polym12081728.
187. Persico, P.; Ambrogi, V.; Acierno, D.; Carfagna, C. Processability and mechanical properties of commercial PVC plastisols containing low-environmental-impact plasticizers. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **2009**, *15*, 139-146, doi:10.1002/vnl.20187.
188. Erythropel, H.C.; Shipley, S.; Börmann, A.; Nicell, J.A.; Maric, M.; Leask, R.L. Designing green plasticizers: influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends. *Polymer* **2016**, *89*, 18-27, doi:10.1016/j.polymer.2016.02.031.
189. Han, J.Z.; Zhang, M.C.; Zhang, H.Q.; Liu, H.M.; Xu, S. Effects of modified tributyl citrate as a novel environmentally friendly plasticizer on the mechanical property and migration stability of soft polyvinyl chloride. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **2022**, *28*, 751-761, doi:10.1002/vnl.21914.
190. Neill, J.T.; Karasz, F.E. Miscibility of some polycarbonates with polyvinyl chloride and chlorinated polyvinyl chloride. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *59*, 33-58, doi:10.1023/a:1010115408506.
191. Lehr, M.H.; Parker, R.G.; Komoroski, R.A. Thermal-property structure relationships of solution-chlorinated poly(vinyl chlorides). *Macromolecules* **1985**, *18*, 1265-1272, doi:10.1021/ma00148a038.
192. Kim, J.; Lee, J.; Jo, C.; Kang, C. Development of low cost carbon fibers based on chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) for automotive applications. *Materials & Design* **2021**, *204*, 109682, doi:10.1016/j.matdes.2021.109682.
193. Chen, X.H.; Sheng, J.; Peng, S.X.; Li, C.Q. Compatibilisation of blends of poly(vinyl chloride) and poly(styrene-block-(ethylene-cobutadiene)-block-styrene) with maleic anhydride grafting. *Plastics Rubber and Composites* **2006**, *35*, 124-128, doi:10.1179/174328906x103097.
194. Chen, X.D.; Wang, J.S.; Shen, J.R. Effect of the shell thickness of methacrylate-butadiene-styrene core-shell impact modifier on toughening polyvinyl chloride. *Journal of Polymer Research* **2006**, *13*, 335-341, doi:10.1007/s10965-006-9048-8.
195. Arayaprane, W.; Prasassarakich, P.; Rempel, G.L. Blends of poly(vinyl chloride) (PVC)/natural rubber-g-(styrene-co-methyl methacrylate) for improved impact resistance of PVC. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 1666-1672, doi:10.1002/app.20591.
196. Hassan, A.; Haworth, B. Impact properties of acrylate rubber-modified PVC: Influence of temperature. *Journal of Materials Processing Technology* **2006**, *172*, 341-345, doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.07.015.
197. Skelly, P.W.; Li, L.B.; Braslau, R. Internal plasticization of PVC. *Polymer Reviews* **2022**, *62*, 485-528, doi:10.1080/15583724.2021.1986066.
198. Abdel-Naby, A.S. Gamma-radiation-induced graft copolymerization of N-[4-(N'-substituted amino carbonyl)phenyl] maleimide onto poly(vinyl chloride) films. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2004**, *7*, 244-249, doi:10.1002/vnl.10296.

199. Chen, X.P.; Xu, S.S.; Tan, T.F.; Lee, S.T.; Cheng, S.H.; Lee, F.W.F.; Xu, S.J.L.; Ho, K.C. Toxicity and estrogenic endocrine disrupting activity of phthalates and their mixtures. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2014**, *11*, 3156-3168, doi:10.3390/ijerph110303156.
200. Latini, G.; Verrotti, A.; De Felice, C. Di-2-ethylhexyl phthalate and endocrine disruption: a review. *Current Drug Targets - Immune, Endocrine & Metabolic Disorders* **2004**, *4*, 37-40, doi:10.2174/1568008043340017.
201. Green, J. Recent developments in plasticized flame-retardant polyvinyl-chloride (PVC). In Proceedings of the 48th Annual Technical Conf of the Soc of Plastics Engineers - Plastics in the Environment : Yesterday, Today & Tomorrow, 1990; pp. 611-614.
202. Karmalm, P.; Hjertberg, T.; Jansson, A.; Dahl, R. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 2275-2281, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.019.
203. Ruwizhi, N.; Aderibigbe, B.A. Cinnamic acid derivatives and their biological efficacy. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 5712, doi:10.3390/ijms21165712.
204. Salum, M.L.; Itovich, L.M.; Erra-Balsells, R. Z-sinapinic acid: the change of the stereochemistry of cinnamic acids as rational synthesis of a new matrix for carbohydrate MALDI-MS analysis. *Journal of Mass Spectrometry* **2013**, *48*, 1160-1169, doi:10.1002/jms.3281.
205. El-Seedi, H.R.; Taher, E.A.; Sheikh, B.Y.; Anjum, S.; Saeed, A.; AlAjmi, M.F.; Moustafa, M.S.; Al-Mousawi, S.M.; Farag, M.A.; Hegazy, M.E.F.; et al. Hydroxycinnamic acids: natural sources, biosynthesis, possible biological activities, and roles in islamic medicine. In *Studies in natural products chemistry*; 2018; pp. 269-292.
206. Teixeira, J.; Gaspar, A.; Garrido, E.M.; Garrido, J.; Borges, F. Hydroxycinnamic acid antioxidants: an electrochemical overview. *Biomed Research International* **2013**, *2013*, 1-11, doi:10.1155/2013/251754.
207. Dávila-Guzmán, N.E.; Medina-Almaguer, Y.B.; Reyes-González, M.A.; Loredo-Cancino, M.; Pioquinto-García, S.; De Haro-Del Rio, D.A.; Garza-Navarro, M.A.; Hernández-Fernández, E. Microwave-assisted synthesis of trans-cinnamic acid for highly efficient removal of copper from aqueous solution. *ACS Omega* **2020**, *5*, 317-326, doi:10.1021/acsomega.9b02720.
208. Cui, P.W.; Zhong, W.H.; Qin, Y.; Tao, F.P.; Wang, W.; Zhan, J.X. Characterization of two new aromatic amino acid lyases from actinomycetes for highly efficient production of coumaric acid. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2020**, *43*, 1287-1298, doi:10.1007/s00449-020-02325-5.
209. Wang, Y.; Zhang, D.H.; Zhang, J.Y.; Chen, N.; Zhi, G.Y. High-yield synthesis of bioactive ethyl cinnamate by enzymatic esterification of cinnamic acid. *Food Chemistry* **2016**, *190*, 629-633, doi:10.1016/j.foodchem.2015.06.017.
210. Speed, T.J.; McIntyre, J.P.; Thamattoor, D.M. Wittig reaction using a stabilized phosphorus ylid: An efficient and stereoselective synthesis of ethyl-trans-cinnamate. *Journal of Chemical Education* **2004**, *81*, 1355, doi:10.1021/ed081p1355.
211. Steele, J.H.; Bozor, M.X.; Boyce, G.R. Transmutation of scent: An evaluation of the synthesis of methyl cinnamate, a commercial fragrance, via a Fischer esterification for the second-year organic laboratory. *Journal of Chemical Education* **2020**, *97*, 4127-4132, doi:10.1021/acs.jchemed.0c00861.
212. Letizia, C.S.; Cocchiara, J.; Lapuyanski, A.; Lalko, J.; Api, A.M. Fragrance material review on cinnamic acid. *Food and Chemical Toxicology* **2005**, *43*, 925-943, doi:10.1016/j.fct.2004.09.015.

213. Bhatia, S.P.; Cocchiara, J.; Wellington, G.A.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on 3-phenylpropyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2011**, *49*, 252-255, doi:10.1016/j.fct.2011.07.051.
214. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on methyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 113-119, doi:10.1016/j.fct.2007.09.077.
215. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on ethyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 90-94, doi:10.1016/j.fct.2007.09.021.
216. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on benzyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 40-48, doi:10.1016/j.fct.2007.09.027.
217. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on cinnamyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 66-69, doi:10.1016/j.fct.2007.09.030.
218. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on butyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 49-52, doi:10.1016/j.fct.2007.09.013.
219. Letizia, C.S.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Api, A.M. Fragrance material review on linalyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2003**, *41*, 989-993, doi:10.1016/s0278-6915(03)00020-6.
220. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on allyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 24-28, doi:10.1016/j.fct.2007.09.023.
221. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on isoamyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 98-101, doi:10.1016/j.fct.2007.09.074.
222. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on phenethyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 125-129, doi:10.1016/j.fct.2007.09.081.
223. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on isobutyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 102-105, doi:10.1016/j.fct.2007.09.078.
224. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on isopropyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 106-109, doi:10.1016/j.fct.2007.09.075.
225. Bhatia, S.P.; Wellington, G.A.; Cocchiara, J.; Lalko, J.; Letizia, C.S.; Api, A.M. Fragrance material review on cis-3-hexenyl cinnamate. *Food and Chemical Toxicology* **2007**, *45*, 95-97, doi:10.1016/j.fct.2007.09.018.
226. Fonseca, A.C.; Lima, M.S.; Sousa, A.F.; Silvestre, A.J.; Coelho, J.F.J.; Serra, A.C. Cinnamic acid derivatives as promising building blocks for advanced polymers: synthesis, properties and applications. *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 1696-1723, doi:10.1039/c9py00121b.
227. Ali, A.H.; Srinivasan, K.S.V. Photoresponsive functionalized vinyl cinnamate polymers: synthesis and characterization. *Polymer International* **1997**, *43*, 310-316.
228. Sharma, S.; Singh, A.A.; Majumdar, A.; Butola, B.S. Harnessing the ductility of polylactic acid/halloysite nanocomposites by synergistic effects of impact modifier and plasticiser. *Composites Part B: Engineering* **2020**, *188*, 107845-107855.

229. Vilela, C.; Sousa, A.F.; Fonseca, A.C.; Serra, A.C.; Coelho, J.F.J.; Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D. The quest for sustainable polyesters: insights into the future. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 3119, doi:10.1039/c3py01213a.
230. Nguyen, H.T.H.; Reis, M.H.; Qi, P.X.; Miller, S.A. Polyethylene ferulate (PEF) and congeners: polystyrene mimics derived from biorenewable aromatics. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 4512-4517, doi:10.1039/c5gc01104c.
231. Matsusaki, M.; Kishida, A.; Stainton, N.; Ansell, C.W.G.; Akashi, M. Synthesis and characterization of novel biodegradable polymers composed of hydroxycinnamic acid and D,L-lactic acid. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 2357-2364.
232. Oulame, M.Z.; Pion, F.; Allauddin, S.; Raju, K.; Ducrot, P.H.; Allais, F. Renewable alternating aliphatic-aromatic poly(ester-urethane)s prepared from ferulic acid and bio-based diols. *European Polymer Journal* **2015**, *63*, 186-193, doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.11.031.
233. Ouimet, M.A.; Stebbins, N.D.; Uhrich, K.E. Biodegradable coumaric acid-based poly(anhydride-ester) synthesis and subsequent controlled release. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 1231-1236, doi:10.1002/marc.201300323.
234. Yin, B.; Hakkarainen, M. Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 2400-2407, doi:10.1002/app.32913.
235. Adamska, K.; Voelkel, A.; Berlińska, A. The solubility parameter for biomedical polymers—Application of inverse gas chromatography. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* **2016**, *127*, 202-206.
236. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Method for the Determination of Solvent Sorption of Polylactic Acid and the Effect of Essential Oils on the Sorption Properties. *Crystals* **2022**, *12*, 1525.
237. Bagley, E.; Nelson, T.; Scigliano, J. Three-dimensional solubility parameters and their relationship to internal pressure measurements in polar and hydrogen bonding solvents. *Journal of paint technology* **1971**, *43*, 35-42.
238. Llanes, L.C.; Clasen, S.H.; Pires, A.T.; Gross, I.P. Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) plasticized with dibutyl maleate and fumarate isomers: Promising alternatives as biodegradable plasticizers. *European Polymer Journal* **2021**, *142*, 110112.
239. Agüero, Á.; Lascano, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Valorization of linen processing by-products for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance. *Sustainability* **2020**, *12*, 652.
240. Arrieta, M.P.; López, J.; Ferrándiz, S.; Peltzer, M.A. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 760-768.
241. 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.
242. Ivorra-Martinez, J.; Peydro, M.A.; Gomez-Caturla, J.; Boronat, T.; Balart, R. The Potential of an Itaconic Acid Diester as Environmentally Friendly Plasticizer for Injection-Molded Polylactide Parts. *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, 2200360.
243. Kasmi, S.; Gallos, A.; Beaugrand, J.; Paës, G.; Allais, F. Ferulic acid derivatives used as biobased powders for a convenient plasticization of polylactic acid in continuous hot-melt process. *European Polymer Journal* **2019**, *110*, 293-300.

244. Unterweger, C.; Brüggemann, O.; Fürst, C. Synthetic fibers and thermoplastic short-fiber-reinforced polymers: Properties and characterization. *Polymer Composites* **2014**, *35*, 227-236, doi:<https://doi.org/10.1002/pc.22654>.
245. Arrieta, M.; Peponi, L.; López, D.; Fernández-García, M. Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films. *Industrial Crops and Products* **2018**, *111*, 317-328.
246. Arrieta, M.P.; Samper, M.D.; López, J.; Jiménez, A. Combined effect of poly (hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging. *Journal of Polymers and the Environment* **2014**, *22*, 460-470.
247. Murariu, M.; Da Silva Ferreira, A.; Alexandre, M.; Dubois, P. Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 636-646.
248. Jacobsen, S.; Fritz, H.-G. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* **1999**, *39*, 1303-1310.
249. Kuang, T.; Ju, J.; Liu, T.; Hejna, A.; Saeb, M.R.; Zhang, S.; Peng, X. A facile structural manipulation strategy to prepare ultra-strong, super-tough, and thermally stable polylactide/nucleating agent composites. *Adv. Compos. Hybrid. Mater.* **2022**, *5*, 948-959, doi:10.1007/s42114-021-00390-2.
250. Wang, Z.; Liu, T.; Yang, J.; Chen, F.; Fei, Y.; Zhong, M.; Kuang, T. Biomimetically Structured Poly(lactic acid)/Poly(butylene-adipate- co-terephthalate) Blends with Ultrahigh Strength and Toughness for Structural Application. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, *4*, 9351-9359, doi:10.1021/acsapm.2c01606.
251. 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.
252. Burgos, N.; Tolaguera, D.; Fiori, S.; Jiménez, A. Synthesis and characterization of lactic acid oligomers: Evaluation of performance as poly (lactic acid) plasticizers. *Journal of Polymers and the Environment* **2014**, *22*, 227-235.
253. Chaos, A.; Sangroniz, A.; Gonzalez, A.; Iriarte, M.; Sarasua, J.R.; del Río, J.; Etxeberria, A. Tributyl citrate as an effective plasticizer for biodegradable polymers: effect of plasticizer on free volume and transport and mechanical properties. *Polymer International* **2019**, *68*, 125-133.
254. Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Arrieta, M.; López-Martínez, J.; Samper, M. Improvement of PLA film ductility by plasticization with epoxidized karanja oil. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *179*, 109259.
255. Tábi, T.; Ageyeva, T.; Kovács, J.G. The influence of nucleating agents, plasticizers, and molding conditions on the properties of injection molded PLA products. *Materials Today Communications* **2022**, *32*, 103936.
256. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Rimelen, M.; Lips, D.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *90*, 1731-1738.
257. Shi, K.; Liu, G.; Sun, H.; Yang, B.; Weng, Y. Effect of Biomass as Nucleating Agents on Crystallization Behavior of Polylactic Acid. *Polymers* **2022**, *14*, 4305.
258. Harte, I.; Birkinshaw, C.; Jones, E.; Kennedy, J.; DeBarra, E. The effect of citrate ester plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (dl-lactide). *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*, 1997-2003.

259. Agüero, A.; Morcillo, M.d.C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding. *Polymers* **2019**, *11*, 1908.
260. Takamura, M.; Nakamura, T.; Kawaguchi, S.; Takahashi, T.; Koyama, K. Molecular characterization and crystallization behavior of peroxide-induced slightly crosslinked poly (L-lactide) during extrusion. *Polymer journal* **2010**, *42*, 600-608.
261. Mazzanti, V.; Pariante, R.; Bonanno, A.; de Ballesteros, O.R.; Mollica, F.; Filippone, G. Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system. *Composites science and technology* **2019**, *180*, 51-59.
262. Haddar, M.; Elloumi, A.; Koubaa, A.; Bradai, C.; Migneault, S.; Elhalouani, F. Comparative study of the effects of posidonia ocranica fibres and deinking paper sludge on the thermal and mechanical properties of high density polyethylene composites. In Proceedings of the 2nd EuroMaghrébine Conference of BioComposites; pp. 1-9.
263. Vijayasekaran, G.; Kamal, M.; Gopi, M.; Nanthakumar, S.; Girmurugan, R. Enhancement of natural fiber-reinforced plastics by polyester and seaweed waste fibers. *Materials Today: Proceedings* **2023**, 1-6.
264. Rytlewski, P.; Moraczewski, K.; Malinowski, R.; Żenkiewicz, M. Assessment of dicumyl peroxide ability to improve adhesion between polylactide and flax or hemp fibres. *Composite Interfaces* **2014**, *21*, 671-683.
265. Pickering, K.L.; Sawpan, M.A.; Jayaraman, J.; Fernyhough, A. Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 1148-1156.
266. Barandiaran, 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. *Macromolecular Materials and Engineering* **2023**, *308*, 2300022-2300034.
267. Xu, L.; Zhao, J.; Qian, S.; Zhu, X.; Takahashi, J. Green-plasticized poly (lactic acid)/nanofibrillated cellulose biocomposites with high strength, good toughness and excellent heat resistance. *Composites Science and Technology* **2021**, *203*, 108613-108624.
268. Yew, G.H.; Yusof, A.M.M.; Ishak, Z.A.M.; Ishiaku, U.S. Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and stability* **2005**, *90*, 488-500.
269. Bocqué, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.J. Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 11-33.
270. Ordoñez, R.; Atarés, L.; Chiralt, A. Properties of PLA films with cinnamic acid: Effect of the processing method. *Food and Bioproducts Processing* **2022**, *133*, 25-33.
271. Dominguez-Candela, I.; Gomez-Caturla, J.; Cardona, S.C.; 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. *European Polymer Journal* **2022**, *173*, 111289-111303.
272. 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*, 878-888.

273. Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Lascano, D.; Garcia-Garcia, D.; Balart, R. Improved performance of environmentally friendly blends of biobased polyethylene and kraft lignin compatibilized by reactive extrusion with dicumyl peroxide. *Macromolecular Materials and Engineering* **2021**, *306*, 2100196-2100208.
274. Arrieta, M.P.; Perdiguero, M.; Fiori, S.; Kenny, J.M.; Peponi, L. Biodegradable electrospun PLA-PHB fibers plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *179*, 109226-109233.
275. Agüero, A.; Morcillo, M.C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding. *Polymers* **2019**, *11*, 1908-1929.
276. 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*, 1976-1999.
277. Qian, S.; Sheng, K. PLA toughened by bamboo cellulose nanowhiskers: Role of silane compatibilization on the PLA bionanocomposite properties. *Composites Science and Technology* **2017**, *148*, 59-69.
278. Ramos, M.; Dominici, F.; Luzi, F.; Jiménez, A.; Garrigós, M.C.; Torre, L.; Puglia, D. Effect of almond shell waste on physicochemical properties of polyester-based biocomposites. *Polymers* **2020**, *12*, 835-852.
279. Lascano, D.; Aljaro, C.; Fages, E.; Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Montanes, N. Study of the mechanical properties of polylactide composites with jute reinforcements. *Green Materials* **2022**, *11*, 69-78.
280. Pawłowska, A.; Stepczyńska, M.; Walczak, M. Flax fibres modified with a natural plant agent used as a reinforcement for the polylactide-based biocomposites. *Industrial Crops and Products* **2022**, *184*, 115061-115072.
281. Pluta, M. Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer* **2004**, *45*, 8239-8251.
282. Johari, A.P.; Kurmvanshi, S.K.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid). *International journal of biological macromolecules* **2016**, *84*, 329-339.
283. Simmons, H.; Kontopoulou, M. Hydrolytic degradation of branched PLA produced by reactive extrusion. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, *158*, 228-237.
284. Dolça, C.; Fages, E.; Gongga, E.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. The effect of varying the amount of short hemp fibers on mechanical and thermal properties of wood-plastic composites from biobased polyethylene processed by injection molding. *Polymers* **2022**, *14*, 138-161.
285. Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Jorda-Vilaplana, A.; Fenollar, O.; Montanes, N. Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly (lactic acid) and diatomaceous earth. *Polymer International* **2019**, *68*, 893-903.
286. Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R. Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer. *European Polymer Journal* **2016**, *84*, 693-707.
287. Rojas-Lema, S.; Lascano, D.; Ivorra-Martinez, J.; Gomez-Caturla, J.; Balart, R.; Garcia-Garcia, D. Manufacturing and characterization of high-density polyethylene composites with active fillers from persimmon peel flour with improved antioxidant activity and

- hydrophobicity. *Macromolecular Materials and Engineering* **2021**, *306*, 2100430-2100446.
288. Arrieta, M.P.; Fortunati, E.; Dominici, F.; Rayón, E.; López, J.; Kenny, J.M. Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate polymers* **2014**, *107*, 16-24.
289. Khonakdar, H.A.; Morshedian, J.; Wagenknecht, U.; Jafari, S.H. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer* **2003**, *44*, 4301-4309.
290. Yamoum, C.; Maia, J.; Magaraphan, R. Rheological and thermal behavior of PLA modified by chemical crosslinking in the presence of ethoxylated bisphenol A dimethacrylates. *Polymers For Advanced Technologies* **2017**, *28*, 102-112.
291. Garcia-Garcia, D.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R. Manufacturing and characterization of composite fibreboards with *Posidonia oceanica* wastes with an environmentally-friendly binder from epoxy resin. *Materials* **2017**, *11*, 35-50.
292. Essabir, H.; Nekhlaoui, S.; Malha, M.; Bensalah, M.O.; Arrakhiz, F.Z.; Qaiss, A.; Bouhfid, R. Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties. *Materials & Design* **2013**, *51*, 225-230.
293. Dominici, F.; García García, D.; Fombuena, V.; Luzi, F.; Puglia, D.; Torre, L.; Balart, R. Bio-polyethylene-based composites reinforced with alkali and palmitoyl chloride-treated coffee silverskin. *Molecules* **2019**, *24*, 3113-3127.
294. Seggiani, M.; Cinelli, P.; Mallegni, N.; Balestri, E.; Puccini, M.; Vitolo, S.; Lardicci, C.; Lazzeri, A. New bio-composites based on polyhydroxyalkanoates and *posidonia oceanica* fibres for applications in a marine environment. *Materials* **2017**, *10*, 326-339.
295. Kodal, M.; Sirin, H.; Ozkoc, G. Long-and short-term stability of plasticized poly (lactic acid): effects of plasticizers type on thermal, mechanical and morphological properties. *Polymer Bulletin* **2019**, *76*, 423-445.
296. Ivorra-Martinez, J.; Peydro, M.A.; Gomez-Caturla, J.; Boronat, T.; Balart, R. The potential of an itaconic acid diester as environmentally friendly plasticizer for injection-molded polylactide parts. *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, *307*, 2200360-2200372.
297. 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. *Macromolecular Materials and Engineering* **2023**, *308*, 2200694-2200712.
298. Agüero, Á.; Garcia-Sanoguera, D.; Lascano, D.; Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with short flaxseed fibers. *Polymers* **2020**, *12*, 821-843.
299. Gomez-Caturla, J.; Lascano, D.; Montanes, N.; Balart, R.; Dominici, F.; Puglia, D.; Torre, L. Manufacturing and characterization of highly environmentally-friendly composites with polylactide matrix and mango kernel seed flour. *Express Polymer Letters* **2023**, *17*, 334-351.
300. Erdem, A.; Doğan, M. Development of ductile green flame retardant poly (lactic acid) composites using hydromagnesite& huntite and bio-based plasticizer. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2023**, *26*, 978-990.
301. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Quintard, G.; Massardier-Nageotte, V. Biobased additive plasticizing Poly(lactic acid) (PLA). *Polimeros* **2015**, *25*, 581-590.

302. Georgiopoulos, P.; Christopoulos, A.; Koutsoumpis, S.; Kontou, E. The effect of surface treatment on the performance of flax/biodegradable composites. *Composites Part B: Engineering* **2016**, *106*, 88-98.
303. Fonseca-García, A.; Osorio, B.H.; Aguirre-Loredo, R.Y.; Calambas, H.L.; Caicedo, C. Miscibility study of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends: thermal and superficial properties. *Carbohydrate Polymers* **2022**, *293*, 119744-119758.
304. Kia, M.V.; Ehsani, M.; Hosseini, S.E.; Asadi, G.H. Fabrication and characterization of transparent nanocomposite films based on poly (lactic acid)/poly(ethylene glycol) reinforced with nano glass flake. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *254*, 127473-127486.
305. Arany, P.; Róka, E.; Mollet, L.; Coleman, A.W.; Perret, F.; Kim, B.; Kovács, R.; Kazsoki, A.; Zelkó, R.; Gesztelyi, R. Fused deposition modeling 3D printing: test platforms for evaluating Post-fabrication chemical modifications and in-vitro biological properties. *Pharmaceutics* **2019**, *11*, 277-300.
306. Vogler, E.A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in colloid and interface science* **1998**, *74*, 69-117.
307. Jordá-Vilaplana, A.; Fombuena, V.; García-García, D.; Samper, M.D.; Sánchez-Nácher, L. Surface modification of poly(lactic acid) (PLA) by air atmospheric plasma treatment. *European polymer journal* **2014**, *58*, 23-33.
308. Silva, C.G.; Campini, P.A.L.; Rocha, D.B.; Rosa, D.S. The influence of treated eucalyptus microfibers on the properties of PLA biocomposites. *Composites science and technology* **2019**, *179*, 54-62.
309. Lascano, D.; Garcia-Garcia, D.; Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T. Manufacturing and characterization of green composites with partially biobased epoxy resin and flaxseed flour wastes. *Applied Sciences* **2020**, *10*, 3688-3711.
310. Shi, Y.; Yao, Y.; Lu, S.; Chen, L.; Chen, S.; He, H.; Ma, M.; Wang, X. Synergistic Effect of Two Plasticizers on Thermal Stability, Transparency, and Migration Resistance of Zinc Arginine Stabilized PVC. *Polymers* **2022**, *14*, 4560.
311. Wu, Q.; Xie, W.; Wu, H.; Wang, L.; Liang, S.; Chang, H.; Liu, B. Effect of volatile solvent and evaporation time on formation and performance of PVC/PVC-g-PEGMA blended membranes. *RSC Advances* **2019**, *9*, 34486-34495.
312. Feng, G.; Ma, Y.; Zhang, M.; Jia, P.; Liu, C.; Zhou, Y. Synthesis of bio-base plasticizer using waste cooking oil and its performance testing in soft poly (vinyl chloride) films. *Journal of Bioresources and Bioproducts* **2019**, *4*, 99-110.
313. Barandiaran, A.; Gomez-Caturla, J.; Ivorra-Martinez, J.; Lascano, D.; Selles, M.A.; Moreno, V.; Fenollar, O. Esters of Cinnamic Acid as Green Plasticizers for Poly(lactide) Formulations with Improved Ductility. *Macromolecular Materials and Engineering* **2023**, 2300022.
314. Huang, Y.; Yu, E.; Li, Y.; Wei, Z. Novel branched poly(ϵ -caprolactone) as a nonmigrating plasticizer in flexible PVC: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **2018**, *135*, doi:10.1002/app.46542.
315. Jia, P.; Zheng, M.; Ma, Y.; Feng, G.; Xia, H.; Hu, L.; Zhang, M.; Zhou, Y. Clean synthesis of epoxy plasticizer with quaternary ammonium phosphotungstate as catalyst from a byproduct of cashew nut processing. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *206*, 838-849, doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.238.
316. Czogala, J.; Pankalla, E.; Turczyn, R. Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration. *Materials (Basel)* **2021**, *14*, doi:10.3390/ma14040844.

317. Chen, J.; Liu, Z.; Nie, X.; Zhou, Y.; Jiang, J.; Murray, R.E. Plasticizers derived from cardanol: synthesis and plasticization properties for polyvinyl chloride(PVC). *Journal of Polymer Research* **2018**, *25*, doi:10.1007/s10965-018-1524-4.
318. Ma, Y.; Liao, S.; Li, Q.; Guan, Q.; Jia, P.; Zhou, Y. Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration - Still on the run. *Reactive and Functional Polymers* **2020**, *147*, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458.
319. Cruz, P.P.R.; da Silva, L.C.; Fiuza-Jr, R.A.; Polli, H. Thermal dehydrochlorination of pure PVC polymer: Part I—thermal degradation kinetics by thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138*, doi:10.1002/app.50598.
320. Hwang, T.; Frank, Z.; Neubauer, J.; Kim, K.J. High-performance polyvinyl chloride gel artificial muscle actuator with graphene oxide and plasticizer. *Sci Rep* **2019**, *9*, 9658, doi:10.1038/s41598-019-46147-2.
321. Najafi, V.; Abdollahi, H. Internally Plasticized PVC by Four Different Green Plasticizer Compounds. *European Polymer Journal* **2020**, *128*, 109620, doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109620.
322. Zhu, H.; Yang, J.; Wu, M.; Wu, Q.; Liu, J.; Zhang, J. Biobased Plasticizers from Tartaric Acid: Synthesis and Effect of Alkyl Chain Length on the Properties of Poly(vinyl chloride). *ACS Omega* **2021**, *6*, 13161-13169, doi:10.1021/acsomega.1c01006.
323. Su, K.; Tao, Y.; Zhang, J. Highly transparent plasticized PVC composite film with ideal ultraviolet/high-energy short-wavelength blue light shielding. *Journal of Materials Science* **2021**, *56*, 17353-17367.
324. Eslami, Z.; Elkoun, S.; Robert, M.; Adjalle, K. A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films. *Molecules* **2023**, *28*, doi:10.3390/molecules28186637.
325. Hasan, A.A.; Al-Mashhadani, M.H.; Al-Dahhan, W.H.; Hashim, H.; Yousif, E. Synthesized and Designed New Modified Poly(vinyl chloride) Structures to Enhance Their Photo-Resistance Characteristics. *Chemistry* **2022**, *4*, 1101-1122.
326. Ghani, H.; Yousif, E.; Ahmed, D.S.; Kariuki, B.M.; El-Hiti, G.A. Tin Complexes of 4-(Benzylideneamino)benzenesulfonamide: Synthesis, Structure Elucidation and Their Efficiency as PVC Photostabilizers. *Polymers* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13152434.
327. Janik, R.; Kohutiar, M.; Dubec, A.; Eckert, M.; Moricova, K.; Pajtasova, M.; Ondrusova, D.; Krbata, M. DMA Analysis of Plasma Modified PVC Films and the Nature of Initiated Surface Changes. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15134658.
328. He, Z.; Lu, Y.; Lin, C.; Jia, H.; Wu, H.; Cao, F.; Ouyang, P. Designing anti-migration furan-based plasticizers and their plasticization properties in poly (vinyl chloride) blends. *Polymer Testing* **2020**, *91*, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106793.
329. Howell, B.A.; Sun, W. Biobased Plasticizers from Tartaric Acid, an Abundantly Available, Renewable Material. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, doi:10.1021/acs.iecr.8b03486.
330. Tan, J.; Liu, B.; Fu, Q.; Wang, L.; Xin, J.; Zhu, X. Role of the Oxethyl Unit in the Structure of Vegetable Oil-Based Plasticizer for PVC: An Efficient Strategy to Enhance Compatibility and Plasticization. *Polymers* **2019**, *11*, doi:10.3390/polym11050779.
331. Chen, J.; Nie, X.; Jiang, J. Synthesis of a Novel Bio-Oil-Based Hyperbranched Ester Plasticizer and Its Effects on Poly(vinyl chloride) Soft Films. *ACS Omega* **2020**, *5*, 5480-5486, doi:10.1021/acsomega.0c00119.
332. Jia, P.; Ma, Y.; Zhang, M.; Hu, L.; Zhou, Y. Designing Rosin-Based Plasticizers: Effect of Differently Branched Chains on Plasticization Performance and Solvent Resistance of

Flexible Poly(vinyl chloride) Films. *ACS Omega* **2019**, *4*, 3178-3187, doi:10.1021/acsomega.8b03612.

