

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

## TESIS DOCTORAL

**“Desarrollo de materiales de alto rendimiento  
medioambiental basados en poliésteres con aditivos de  
origen renovable”**

**Autor**

Sergi Montava Jordà

**Dirigida por**

Dr. Santiago Ferrándiz Bou

Dr. Néstor Montañés Muñoz

Octubre 2019



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

**TESIS DOCTORAL**

**“Desarrollo de materiales de alto rendimiento  
medioambiental basados en poliésteres con aditivos de  
origen renovable”**

**Sergi Montava Jordà**



# **A**GRADECIMIENTOS.

Me gustaría expresar mi agradecimiento a mis dos directores de Tesis, al Dr. Santiago Ferrándiz Bou y al Dr. Néstor Montañés Muñoz, por su esfuerzo tanto en la dirección y orientación, como por su ayuda cuando ha sido necesario, sin ellos no hubiera podido superar todos los obstáculos que han ido surgiendo en la elaboración de este trabajo.

Además, quisiera agradecer a todo el grupo de investigación, en especial a Luis Quiles, Sergio Torres, Teo Boronat, Lourdes Sánchez y Rafa Balart, por su ayuda desinteresada que han hecho prosperar mi carrera investigadora gracias a sus consejos, revisiones, experiencia y colaboraciones.

A mi profesor, amigo y compañero Antonio Martínez, por animarme a empezar esta aventura ya que siempre ha sido un referente para mi carrera profesional tanto a nivel profesional como docente. Así como a mi amigo Pablo Brotons por su ayuda y colaboración para conseguir materiales y por su buena amistad.

A mis padres y hermano, porque siempre están ahí en los momentos más importantes de mi vida ayudándome cuando y con lo que ha sido necesario.

Pero sobretodo a Elena, por su gran comprensión y apoyo incondicional en todos mis proyectos, como ha sido la elaboración de esta tesis, y en especial el proyecto más importante de mi vida que es el compartirla con ella.

Y en general a todas aquellas personas que han hecho posible terminar mi tesis doctoral de alguna u otra manera.



# **R**ESUMEN.

## **“Desarrollo de materiales de alto rendimiento medioambiental basados en poliésteres con aditivos de origen renovable”**

En las últimas décadas la sustitución de los materiales poliméricos convencionales o de origen fósil por los materiales de origen biológico y/o biodegradable está siendo de gran interés para diferentes investigaciones debido al agotamiento de los recursos fósiles y también del encarecimiento de su extracción. La sociedad está siendo testigo de la gran cantidad de residuos plásticos que se generan a nivel mundial y del daño que se genera si no se tratan correctamente. Estos hechos hacen que cada vez se esté más concienciada, de que la solución no es erradicar los materiales poliméricos sino encontrar soluciones sostenibles con el medio ambiente tanto con la generación como con la eliminación de los residuos plásticos.

Por este motivo, los biopolímeros están despertando el interés tanto de investigadores como de organizaciones gubernamentales como una posible solución a los problemas ambientales. Una de las familias más importantes dentro de los biopolímeros es la de los poliésteres biodegradables entre las que destaca el ácido poliláctico o polilactida, PLA, el cual puede proceder de origen fósil o biológico, principalmente del almidón. También existen poliésteres no biodegradables de origen parcialmente biológico o incluso ya se está empezando a comercializar completamente biológico como puede ser el polietilén tereftalato o poli (tereftalato de etileno), PET. En concreto, el PET es el poliéster más utilizado a nivel mundial tanto en fibras en la industria textil como en la industria del embalaje para fabricación de botellas. A pesar de todas las ventajas, que parecen que presenten los biopoliésteres, en ocasiones no pueden presentar las mismas propiedades que los polímeros de origen fósiles o convencionales siendo más débiles.

El objetivo de este trabajo consiste estudiar diferentes tipos de rellenos o aditivos de origen renovable para mejorar ciertas propiedades, como la rigidez, cristalinidad o estabilidad térmica, de los biopoliésteres más utilizados, PLA o bio-PET, para ampliar el campo de aplicación u obtener soluciones más sostenibles con el medio ambiente.





## **R**ESUM.

### **“Desenvolupament de materials d'alt rendiment mediambiental basats en polièsters amb additius d'origen renovable”**

En les últimes dècades la substitució dels materials polimèrics convencionals o d'origen fòssil pels materials d'origen biològic i / o biodegradable està sent de gran interès per a diferents investigacions causa de l'esgotament dels recursos fòssils i també de l'encariment de la seva extracció. La societat està sent testimoni de la gran quantitat de residus plàstics que es generen a nivell mundial i del mal que es genera si no es tracten correctament. Aquests fets fan que cada vegada s'estiga més conscienciada que la solució no és eradicar els materials polimèrics sinó trobar solucions sostenibles amb el medi ambient tant amb la generació com amb l'eliminació dels residus plàstics.

Per aquest motiu, els biopolímers estan despertant l'interès tant d'investigadors com d'organitzacions governamentals com una possible solució als problemes ambientals. Una de les famílies més importants dins dels biopolímers és la dels polièsters biodegradables entre les que destaca l'àcid polilàctic o polilactida, PLA, el qual pot procedir d'origen fòssil o biològic, principalment del midó. També hi ha polièsters no biodegradables d'origen parcialment biològic o fins i tot ja s'està començant a comercialitzar completament biològic com pot ser el polietilè tereftalat o poli (tereftalat d'etilè), PET. En concret, el PET és el polièster més utilitzat a nivell mundial tant en fibres en la indústria tèxtil com en la indústria de l'emalatge per a fabricació de botelles. Tot i tots els avantatges, que semblen que presentin els biopoliésteres, de vegades no poden presentar les mateixes propietats que els polímers d'origen fòssils o convencionals sent més febles.

L'objectiu d'aquest treball consisteix a estudiar diferents tipus de farcits o additius d'origen renovable per millorar certes propietats, com la rigidesa, cristal·linitat o estabilitat tèrmica, dels biopoliésteres més utilitzats, PLA o bio-PET, per ampliar el camp d'aplicació o obtindre solucions més sostenibles amb el medi ambient.



# **S**UMMARY.

## **“Development of high environmental performance materials based on polyesters with additives of renewable origin”**

In recent decades the replacement of conventional polymeric materials of fossil origin by materials of biological and/or biodegradable origin is of great interest for different investigations due to the depletion of fossil resources and also the cost of extracting them. Society is witnessing the large amount of plastic waste generated worldwide and the damage that is generated if not treated properly. These facts mean that it is becoming more and more aware that the solution is not to eradicate polymeric materials, but to find sustainable solutions with the environment, both with generation and with the elimination of plastic waste.

For this reason, biopolymers are arousing the interest of both researchers and government organizations as a possible solution to environmental problems. One of the most important families within biopolymers is that of biodegradable polyesters, among which polylactic acid or polylactide, PLA, stands out, which can come from fossil or biological sources, mainly from starch. There are also non-biodegradable polyesters of partially biological origin or even already being completely commercialized biological such as polyethylene terephthalate, PET. Specifically, PET is the most widely used polyester worldwide both in fibers in the textile industry and in the packaging industry for bottle manufacturing. Despite all the advantages, which seem to have biopolyesters, sometimes they cannot have the same properties as fossil or conventional polymers, being weaker.

The aim of this work is to study different types of fillers or additives of renewable origin to improve certain properties, such as stiffness, crystallinity or thermal stability, of the most used biopolyesters, PLA or bio-PET, to expand the field of application or obtain more sustainable solutions with the environment.



# Tabla de contenidos

<b>ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.</b> .....	17
<b>LISTADO DE FIGURAS.</b> .....	23
<b>LISTADO DE TABLAS.</b> .....	27
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	31
<b>I.1. ANTECEDENTES</b> .....	33
<b>I.2. BIOPOLÍMEROS.</b> .....	34
I.2.1 Descripción y clasificación de los biopolímeros .....	34
I.2.2 Polímeros de origen biológico (bio-basados).....	39
I.2.3 Polímeros biodegradables.....	43
<b>I.3. OBTENCIÓN Y TECNOLOGÍA DE LOS POLIÉSTERES</b> .....	47
I.3.1. Descripción y clasificación. ....	47
I.3.2. Poliésteres alifáticos <i>y</i> aromáticos. ....	49
I.3.3. Métodos de polimerización. ....	54
I.3.4. Despolimerización y degradación de los poliésteres.....	58
<b>I.4. TECNOLOGÍA DEL ÁCIDO POLIÁCTICO – PLA.</b> .....	61
I.4.1. Estructura y síntesis.....	62
I.4.2. Propiedades del PLA. ....	65
I.4.3. Mercado y aplicaciones del PLA .....	69
<b>I.5. TECNOLOGÍA DEL POLIETILÉN TEREFALATO – PET.</b> .....	73
I.5.1. Estructura y síntesis a partir de recursos de origen fósil.....	73
I.5.2. Propiedades del PET. ....	77
I.5.3. Mercado y aplicaciones del PET. ....	80
I.5.4. Reciclado del PET.....	84
I.5.5. Mercado y aplicaciones del r-PET. ....	87
I.5.6. Vías alternativas para la síntesis de PET a partir de recursos de origen biológico.....	89
I.5.7. Mercado y aplicaciones del bio-PET.....	92
<b>I.6. MODIFICACIÓN DE LAS FORMULACIONES DE POLIÉSTERES.</b> ....	95
I.6.1. Mezclas mecánicas de polímeros. ....	95
I.6.2. Aditivación. ....	97

I.6.2.1. Aditivos generales en formulaciones de polímeros. ....	97
I.6.2.2. Aditivos basados en nanopartículas.....	100
<b>I.6.3. Compuestos con fibras lignocelulósicas. ....</b>	<b>104</b>
I.6.3.2. Cargas lignocelulósicas en poliésteres.....	104
I.6.3.3. Tratamientos superficiales.....	106
<b>I.7. REFERENCIAS. ....</b>	<b>108</b>
<b>II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN .....</b>	<b>117</b>
<b>II.1. OBJETIVOS GENERALES. ....</b>	<b>119</b>
<b>II.2. OBJETIVOS PARTICULARES. ....</b>	<b>121</b>
<b>II.3. PLANIFICACIÓN. ....</b>	<b>123</b>
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>133</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>135</b>
<b>III.1. Enhanced Interfacial Adhesion of Polylactide/Poly(<math>\epsilon</math>-caprolactone)/Walnut Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil. ....</b>	<b>137</b>
<b>A</b> bstract .....	139
<b>K</b> eywords.....	139
<b>III.1.1. Introduction. ....</b>	<b>140</b>
<b>III.1.2. Materials and Methods. ....</b>	<b>143</b>
<b>III.1.3. Results and Discussion. ....</b>	<b>147</b>
<b>III.1.4. Conclusions. ....</b>	<b>166</b>
<b>A</b> cknowledgements.....	167
<b>R</b> eferences.....	168
<b>III.2. Manufacturing and Characterization of Functionalized Aliphatic Polyester from Poly(lactic acid) with Halloysite Nanotubes. ....</b>	<b>175</b>
<b>A</b> bstract .....	177
<b>K</b> eywords.....	178
<b>III.2.1. Introduction. ....</b>	<b>179</b>
<b>III.2.2. Materials and Methods.....</b>	<b>182</b>
<b>III.2.3. Results and Discussion.....</b>	<b>188</b>
<b>III.2.4. Conclusions.....</b>	<b>203</b>
<b>A</b> cknowledgements.....	204

<b>R</b> eferences.....	205
<b>III.3. Development of Sustainable and Cost-Competitive Injection-Molded Pieces of Partially Bio-Based Polyethylene Terephthalate through the Valorization of Cotton TextileWaste.</b> .....	<b>213</b>
<b>A</b> bstract .....	215
<b>R</b> eferences.....	215
<b>III.3.1. Introduction.</b> .....	216
<b>III.3.2. Results and Discussion.</b> .....	219
<b>III.3.3. Materials and Methods.</b> .....	233
<b>III.3.4. Conclusions.</b> .....	238
<b>A</b> cknowledgements. ....	239
<b>R</b> eferences. ....	240
<b>III.4. The effect of chain extensor of styrene and glycidyl methacrylate on blends of polyethylene terephthalate of biobased and recycled origin.</b> ..	<b>247</b>
<b>A</b> bstract .....	249
<b>R</b> eferences.....	249
<b>III.3.1. Introduction.</b> .....	250
<b>III.3.2. Materials and Methods.</b> .....	254
<b>III.3.3. Results and Discussion.</b> .....	258
<b>III.3.4. Conclusions.</b> .....	269
<b>A</b> cknowledgements. ....	270
<b>R</b> eferences. ....	271
<b>IV. CONCLUSIONES</b> .....	<b>277</b>
<b>IV.1. Respecto a la mejora de la adhesión interfacial de los compuestos de polilactida / poli (<math>\epsilon</math>-caprolactona) con harina de cáscara de nuez (WSF) por extrusión reactiva con aceite de linaza maleinizada (MLO).</b> ..	<b>279</b>
<b>IV.2. Respecto a la viabilidad técnica de los compuestos de PLA con diferentes contenidos de nanotubos de halloysita (HNT) para usos adicionales.</b> .....	<b>281</b>
<b>IV.3. Respecto al desarrollo de compuestos de bio-PET cargados con fibras de algodón recicladas (RCF).</b> .....	<b>282</b>
<b>IV.4. Respecto a la mejora de la compatibilidad y las propiedades mecánicas de las mezclas de tereftalato de polietileno de base biológica</b>	

<b>(bio-PET) y reciclado (r-PET) mediante un extensor de cadena comercial (Xibond™ 920). .....</b>	<b>284</b>
<b>IV.5. Conclusiones finales y trabajos futuros. ....</b>	<b>286</b>



# ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.

a*	coordenada de color (<0 – verde; >0-rojo)
AF	fibras de aramida
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de aluminio
ASF	harina de cáscara de almendra "almond shell flour"
b*	coordenada de color (<0-azul; >0-amarillo)
BHET	tereftalato de bis (hidroxietilo)
bio-PA	poli(amida) de origen renovable total o parcial
bio-PE	poli(etileno) de origen renovable total o parcial
bio-PET	polietilén tereftalato de origen renovable total o parcial
C14	isótopo radioactivo del carbono
CF	fibras de carbono
CH <sub>4</sub>	metano
CLTE	coeficiente de expansión térmica lineal
CNF	nanofibras de carbono
CNT	nanotubo de carbono
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
COOH	grupos terminales carboxilo
DMT	tereftalato de dimetilo
DMTA	análisis térmico mecánico dinámico
DMTA	análisis térmico dinámico-mecánico
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTG	derivada de curva termogravimétrica
EDX	espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EG	etilenglicol

ELO	aceite de linaza epoxidado
Et	módulo de tracción (GPa)
EVO	aceite vegetal epoxidado
FDA	Administración de Drogas y Alimentos
FESEM	microscopía electrónica de barrido con emisión de campo
$G', E'$	módulo de almacenamiento (GPa)
$G'', E''$	módulo de pérdidas (GPa)
GF	fibras de vidrio
H <sub>2</sub> O	agua
HDPE	polietileno de alta densidad
HNT	nanotubo de halloysita
IV	viscosidad intrínseca (dL g <sup>-1</sup> )
L*	luminancia
LCA	análisis de ciclo de vida
LCP	poliésteres de cristal líquido
LDPE	polietileno de baja densidad
MLO	aceite de linaza maleinizado
MMT	Arcillas orgánicas de montmorillonita
M <sub>w</sub>	peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )
NDA	ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico
NDC	dimetil-2,6-naftaleno dicarboxilato
NF	fibras naturales
NFC	compuestos con fibras naturales
NFRP	plástico reforzado con fibras naturales
OH	grupos terminales hidroxilo
P4HB	poli-4-hidroxibutirato
PA	poli(amida)
PAR	poliarilatos

PBA	poli (butileno adipato)
PBAT	adipato-tereftalato de polibutileno
PBN	naftalato de polibutileno
PBS	poli (butilén succinato)
PBSA	poli (butilén succinato-adipato)
PBSE	poli (butilén sebacato)
PBT	poli (butilén tereftalato)
PC	policarbonato
PCL	poli ( $\epsilon$ -caprolactona)
PCT	poli (tereftalato de ciclohexilenedimetileno)
PDLA	poli (D-lactida)
PDLLA	poli (DL-lactida )
PE	polietileno
PEA	polietilén adipato
PEF	polietilén furanoato
PEG	polietilenglicol
PEN	polietilén naftalato
PES	polietilén succinato
PESA	poli (succinato de etileno coadipato)
PET	polietilén tereftalato o poli (tereftalato de etileno)
PFF	fibras de plumas de aves "Poultry feather fiber"
PGA	poli (glicólido) o ácido poliglicólico
PH3As	Trifenlarsina
PH3B	poli (3-hidroxi butirato)
PHA	poli (hidroxialcanoato)
PHB	polihidroxi butirato
PHBHx	poli (3-hidroxi butirato- co- 3-hidroxi hexanoato)
PHBV	Poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)

PHEA	poli (acrilato de hidroxietilo)
PHF	poli (hidroxilados de ácidos grasos)
PHH	poli (3-hidroxihexanoato)
phr	partes por cada 100 de resina "parts per hundred resin"
PLA	ácido poliláctico o polilactida
PLLA	poli (L-lactida)
POE	poli (orto-éster)
PP	poli (propileno)
PPHOS	poli (fosfacenos)
PPS	poli (propileno succinato)
PS	poli (estireno)
PTA	ácido tereftálico purificado
PTMS	poli (tetrametileno sebacato)
PTN	naftalato de polimetileno
PTT	politrimetilentereftalato o poli (tereftalato de trimetileno)
PTT	tereftalato de politrimetileno
PU	poliuretano
PVA	poli (acetato de vinilo)
PVC	poli (cloruro de vinilo)
PVOH	Alcohol de polivinilo
RCF	fibras de algodón reciclado
ROP	polimerización de apertura de anillo
r-PET	polietilén tereftalato reciclado
SEM	microscopía electrónica de barrido
SSP	polimerización en estado sólido
T5	temperatura de inicio de degradación (pérdida de peso de 5%) (°C)
TA	ácido tereftálico
tan $\delta$	factor de pérdidas

$T_{cc}$	temperatura de cristalización en frío (°C)
$T_g$	temperatura de transición vítrea (°C)
TGA	análisis termogravimétrico
TiO <sub>2</sub>	óxido de titanio
$T_m$	temperatura de fusión (°C)
TMA	análisis termo-mecánico
Tmax	temperatura de máxima velocidad de degradación (°C)
TPA	ácido tereftálico purificado
UV	radiación ultravioleta
WSF	harina de cáscara de nuez "walnut shell flour"
$\Delta H_{0m}$	entalpía de fusión teórica polímero 100% cristalino (J g <sup>-1</sup> )
$\Delta H_{cc}$	entalpía de cristalización en frío (J g <sup>-1</sup> )
$\Delta H_m$	entalpía de fusión (J g <sup>-1</sup> )
$\epsilon$	elongación (%)
$\epsilon_b$	alargamiento a la rotura (%)
$\sigma$	tensión (MPa)
$\sigma_t$	tensión de rotura a tracción (MPa)
$\chi_c$	grado de cristalinidad (%)
WPC	compuesto plástico de madera " <i>Wood Plastic Composite</i> "



# LISTADO DE FIGURAS.

Figura I.2.1. Clasificación de los materiales poliméricos según su origen fósil o biológico y su disposición final biodegradable o no biodegradable. (Adaptada de [2, 4]).	35
Figura I.2.2. Producción mundial de biopolímeros en 2018 segmentada por el tipo de material. (Adaptada de [2, 4]).	37
Figura I.2.3. Capacidad global de producción de bioplásticos para el período 2017 al 2023 según European Bioplastics. Los valores de 2017 y 2018 corresponden a producción real y los demás son estimaciones. (Adaptado de [2, 4]).	38
Figura I.2.4. Clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa.	40
Figura I.2.5. Clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa.	41
Figura I.2.6. Sellos de certificación para producto de origen bio-basado según los certificadores (a) DIN CERTCO y (b) TÜV AUSTRIA.	42
Figura I.2.7. Clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa.	43
Figura I.2.8. Sellos de certificación para producto compostable según los certificadores (a) DIN CERTCO y (b) TÜV AUSTRIA.	45
Figura I.3.1. Estructura básica del poliéster. (Adaptada de [13]).	47
Figura I.3.2. Clasificación de los poliésteres según sus propiedades físicas.	48
Figura I.3.3. Estructuras químicas generales de los poliésteres alifáticos, semi-aromáticos y aromáticos. (Adaptada de [13]).	49
Figura I.3.4. Síntesis polietileno de tereftalato (PET) por polimerización de policondensación de crecimiento gradual.	54
Figura I.3.5. Síntesis poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y ácido poliláctico (PLA) por polimerización de apertura de anillo (ROP) [21].	55
Figura I.3.6. Técnicas de reciclaje de polímeros.	57
Figura I.4.1. Estructura química del ácido poliláctico (PLA). (Adaptada de [3]).	62
Figura I.4.2. Formas estereoisoméricas de la lactida. (Adaptada de [3]).	63
Figura I.4.3. Formas estereoisoméricas de la polilactida (PLA). (Adaptada de [3]).	63
Figura I.4.4. Síntesis del ácido láctico (PLA) a través de la apertura del anillo. (Adaptada de [64]).	65

Figura I.4.5. Mercado del ácido poliláctico (PLA) segmentado por sectores en 2018. (Adaptada de [108]).	71
Figura I.5.1. Estructura química del polietileno de tereftalato (PET).	73
Figura I.5.2. Síntesis de tereftalato de bis (2-hidroxietilo) y polimerización del mismo a PET. ..	74
Figura I.5.3. Fabricación de PET por reacción de esterificación directa.	75
Figura I.5.4. Mercado del polietileno de tereftalato (PET) segmentado por aplicaciones en 2018. (Adaptada de [128]).	82
Figura I.5.5. Métodos existentes para la eliminación de residuos de PET.	84
Figura II.3.1. Esquema de planificación secuencial de la investigación para el desarrollo de materiales de alto rendimiento medioambiental basados en poliésteres con aditivos de origen renovable.	132
Figure III.1.1. (a) Walnut shells; (b) Walnut shell flour (WSF). Courtesy of Bazar al andalus (Granada, Spain).	143
Figure III.1.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) micrographs of walnut shell flour (WSF) taken at (a) 250x and (b) 1500x showing scale markers of 60 $\mu\text{m}$ and 10 $\mu\text{m}$ , respectively; (c) Particle size histogram.	147
Figure III.1.3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO): (a) PLA; (b) PLA/PCL; (c) PLA/PCL/10WSF +MLO; (d) PLA/PCL/20WSF +MLO; (e) PLA/PCL/30WSF +MLO; (f) PLA/PCL/40WSF +MLO; (g) PLA/PCL/40WSF. Images were taken at 1000x and scale markers are of 10 $\mu\text{m}$ .	154
Figure III.1.4. Differential scanning calorimetry (DSC) curves of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut Shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).	156
Figure III.1.5. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut Shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).	158
Figure III.1.6. Evolution of the (a) storage modulus ( $E'$ ) and (b) dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).	163
Figure III.1.7. Water uptake of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).	165
Figure III.2.1. Different images showing the structure of halloysite nanotubes (HNTs). Transmission electron microscopy (TEM) images of halloysite nanotubes at different magnifications (a) 30000 $\times$ , (b) 80000 $\times$ . Field emission scanning electron	



microscopy (FESEM) images of (c) HNT aggregate at 10000× and (b) isolated HNTs showing dimensions and the tubular structure at 100000×. ....	183
Figure III.2.2. Digital images of PLA-HNT composites with different HNTs loading. ....	184
Figure III.2.3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at different magnifications (2500×: left column; 5000×: right column) of fractured samples from impact tests corresponding to PLA-HNT composites with different HNTs loading. (a) and (b) neat PLA, (c) and (d) 3 wt% HNTs, (e) and (f) 6 wt% HNTs and (g) and (h) 9 wt % HNTs. ....	192
Figure III.2.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 10000× of fractured samples from impact tests corresponding to PLA-HNT composites with different HNTs loading. (a) 3 wt% HNTs, (b) 6 wt% HNTs and (c) 9 wt% HNTs.	193
Figure III.2.5. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) image of a PLA/HNT composite with 9 wt% HNTs at 5000× and EDX mapping corresponding to carbon (C K $\alpha$ 1_2), aluminum (Al K $\alpha$ 1), oxygen (O K $\alpha$ 1) and silicon (Si K $\alpha$ 1). ....	194
Figure III.2.6. Comparative plot of the differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to PLA-HNT composites with different HNTs loading. ....	196
Figure III.2.7. Plot evolution of the dynamic mechanical thermal properties (DMTA) for PLA-HNTs composites with different HNTs loading a) storage modulus, $G'$ and b) dynamic damping factor, $\tan \delta$ . ....	198
Figure III.2.8. Evolution of the water uptake process in PLA-HNTs composites with different HNTs loading. ....	199
Figure III.2.9. Follow up of the disintegration process in controlled compost soil of PLA-HNTs composites with different HNTs loading. ....	201
Figure III.2.10. Optical images of the disintegration in controlled compost soil of PLA-HNT composites with different HNTs loading. ....	202
Figure III.3.1. (a) As-received linter of recycled cotton; (b) Optical microscopy image of recycled cotton fibers (RCF) taken at 50x with scale marker of 500 $\mu\text{m}$ ; (c) Histogram of RCF; (d) Injection-molded pieces of bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) at different RCF contents. ....	220
Figure III.3.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images corresponding to the surface fractures of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces of: (a) Bio-PET100; (b) Bio-PET99/RCF01; (c) Bio-PET98/RCF02; (d) Bio-PET97/RCF03; (e) Bio-PET96-RCF04; (f) Bio-PET95/RCF05; (g) Bio-PET90/RCF10. Images were taken at 2000x and scale markers are 10 $\mu\text{m}$ . ....	225
Figure III.3.3. Differential scanning calorimetry (DSC) curves during second heating of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces. ....	226

Figure III.3.4. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivative thermogravimetric (DTG) curves of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces. ....	229
Figure III.3.5. (a) Storage modulus ( $G'$ ) and (b) damping factor ( $\tan \delta$ ) of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces. ....	232
Figura III.4.1. Chain extending mechanism of polyester with Xibond <sup>TM</sup> 920 .....	252
Figura III.4.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 500 X corresponding to fractured surfaces of bio-PET/r-PET blends with different compositions: (a) B100, (b) R100, (c) B85-R15, (d) B70-R30, (e) B55-R45, (f) B55-R45-X1, (g) B55-R45-X3 and (h) B55-R45-X5. ....	260
Figura III.4.3. Differential scanning calorimetry (DSC) curves during cooling (a) and second heating (b) of the injection-molded pieces of the bio-based and recycled polyethylene terephthalate (bio-PET/r-PET) blends. ....	262
Figura III.4.4. TGA curves of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained under air atmosphere: (a) mass loss versus temperature and (b) first derivative versus temperature. ....	265
Figura III.4.5. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves of bio-PET/r-PET blends with different compositions, (a) storage modulus ( $G'$ ) and (b) damping factor ( $\tan \delta$ ). ....	267

# LISTADO DE TABLAS.

Tabla I.2.1. Clasificación de los biopolímeros. (Adaptada de [3]).....	36
Tabla I.3.1. Clasificación de los poliésteres según la composición de su cadena principal y del tipo de monómeros. (Adaptada de [14]). .....	50
Tabla I.4.1. Datos de análisis térmico-mecánico para PLA, PLLA, PDLA, PDLLA y PLDLLA..	66
Tabla I.4.2. Aplicaciones del PLA según el tipo sector [94, 109, 110].....	72
Tabla I.5.1. Características térmicas y mecánicas del PET. ....	79
Tabla I.5.2. Aplicaciones del PET según el tipo sector. ....	83
Tabla I.5.3. Requisitos mínimos de escamas de PET para someterse a reciclaje mecánico. ....	85
Tabla I.6.1. Aditivos utilizados en PET de grado de ingeniería para superar la deficiencia específica de la resina base. ....	98
Tabla I.6.2. Características de los nanocompuestos poliméricos. (Adaptada de [161]).....	101
Tabla I.6.3. Ventajas para el uso de fibras lignocelulósicas en materiales compuestos. ....	104
Tabla I.6.4. Comparación de algunas propiedades específicas y el coste de las fibras lignocelulósicas y las fibras sintéticas. (Adaptada de [169]). ....	105
Tabla I.6.5. Propiedades químicas y de tracción de algunas fibras lignocelulósicas utilizadas para bio-compuestos. (Adaptada de [174, 175]). ....	106
Table III.1.1. Summary of compositions according to the weight content (wt.-%) of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), and walnut shell flour (WSF) in which maleinized linseed oil (MLO) was added as parts per hundred resin (phr) of composite. ....	144
Table III.1.2. Summary of the mechanical properties of the injection-molded pieces made of the polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: tensile modulus (E), maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ), and elongation at break ( $\epsilon_b$ ), Shore D hardness, and impact strength. ....	148
Table III.1.3. Main thermal parameters of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: normalized enthalpy of cold crystallization ( $\Delta H_{CC}$ ), cold crystallization temperature (TCC), normalized enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ), and melting temperature ( $T_m$ ) for the PLA and PCL phases. ....	157
Table III.1.4. Main thermal parameters of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil	

(MLO) in terms of: onset temperature of degradation (T5%), degradation temperature (Tdeg), and residual mass at 700 °C. ....	159
Table III.1.5. Main thermomechanical parameters of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: storage modulus (E') measured at -80°C and 20 °C and glass transition temperature (T <sub>g</sub> ). ....	164
Table III.2.1. Labeling and composition of poly(lactic acid) composites with different HNTs loadings with poly(vinyl acetate) compatibilizer. ....	183
Table III.2.2. Mechanical properties of PLA/HNTs composites obtained from tensile tests (tensile modulus—E <sub>t</sub> , tensile strength— $\sigma_t$ and elongation at break—% $\epsilon_b$ ), flexural tests (flexural modulus—E <sub>f</sub> and flexural strength— $\sigma_f$ ), hardness (Shore D) and impact (impact strength from the Charpy test).....	189
Table III.2.3. Main thermal parameters of PLA-HNT composites with different HNTs loading obtained by differential scanning calorimetry (DSC) analysis. ....	196
Table III.2.4. Summary of some dynamic mechanical thermal properties of PLA-HNTs composites with different HNTs loading obtained by DMTA. ....	198
Table III.3.1. Color coordinates by CIElab color space (L*a*b*) and density of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces. ....	221
Table III.3.2. Summary of the mechanical properties of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces. ....	222
Table III.3.3. Summary of the main thermal properties of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces in terms of: glass transition temperature (T <sub>g</sub> ), cold crystallization peak temperature (T <sub>cc</sub> ), melting temperature (T <sub>m</sub> ), cold crystallization enthalpy ( $\Delta H_{cc}$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity (X <sub>c</sub> ). ....	227
Table III.3.4. Summary of the main thermal properties of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces in terms of the: onset temperature of degradation (T <sub>onset</sub> ), degradation temperature (Tdeg), and residual mass at 700 °C. ....	228
Table III.3.5. Codification and composition of the composite samples according to the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) and recycled cotton fiber (RCF). ....	234
Tabla III.4.1. Code and composition of polyethylene terephthalate biobased (bio-PET) and recycled (r-PET) blends samples. ....	255
Tabla III.4.2. Summary of the mechanical properties of bio-PET/r-PET blends with different compositions, obtained by tensile, Shore D and Charpy impact tests. ....	258

**Tesis Doctoral**

*“Desarrollo de materiales de alto rendimiento medioambiental basados en poliésteres con aditivos de origen renovable”*

---

Tabla III.4.3. Summary of the main thermal properties of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained by differential scanning calorimetry (DSC) during the second heating. .... 264

Tabla III.4.4. Summary of the main thermal properties of the degradation process of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained under air atmosphere by thermogravimetric analysis (TGA)..... 264

Tabla III.4.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained by thermomechanical analysis (TMA). .... 268





# **I**NTRODUCCIÓN

## I. INTRODUCCIÓN





## I.1. ANTECEDENTES

En la actualidad, es indiscutible que la aparición de materiales poliméricos ha sido una herramienta esencial para el desarrollo de nuestra sociedad en el siglo XX. Los plásticos tienen varias ventajas sobre otros materiales, tales como: bajo precio, facilidad de procesamiento, resistencia específica y ligereza, lo que los convierte en candidatos perfectos para reemplazar los materiales tradicionales para muchas aplicaciones en todos los sectores. Sin embargo, el problema del reciclaje y la eliminación de residuos plásticos es un problema que está en el centro de atención de la sociedad mundial y los diferentes organismos debido al gran volumen que se mueve, además de su baja biodegradabilidad.

A nivel medioambiental la posibilidad de sustituir los materiales poliméricos convencionales o de fuentes de combustibles fósiles por materiales biopolímeros de origen biológico y/o biodegradable ofrece una solución a la problemática dado que: al utilizar fuentes de origen renovable para producir los monómeros se reduce el uso de combustibles fósiles reduciendo también la cantidad de gases que se generan y si además son biodegradables se reducen los residuos generados.

A nivel socioeconómico, los biopolímeros se presentan como una alternativa a la obtención de monómeros favoreciendo el que no se extingan los recursos fósiles y que no se encarezca más el coste de su extracción. También proyectan sobre los consumidores un impacto positivo, puesto que cada vez están más concienciados y comprometidos con los problemas medioambientales y estos se decantan por la utilización de productos más sostenibles con el medio ambiente.

Es cierto que las propiedades de los materiales biopolímeros se consideran, en la mayoría de las veces, muy inferiores a las de los polímeros de origen fósil. Esto provoca que muchas veces requiera de mejorar esas propiedades durante su procesado o para su uso final. Aunque algunos biopolímeros tienen exactamente las mismas propiedades como sucede con el bio-polietileno tereftalato, bio-PET, o el bio-polietileno, bio-PE, y en ocasiones como en la bio-poliámida, bio-PA-11, puede que superen las de los materiales de origen fósil [1].

## I.2. BIOPOLÍMEROS.

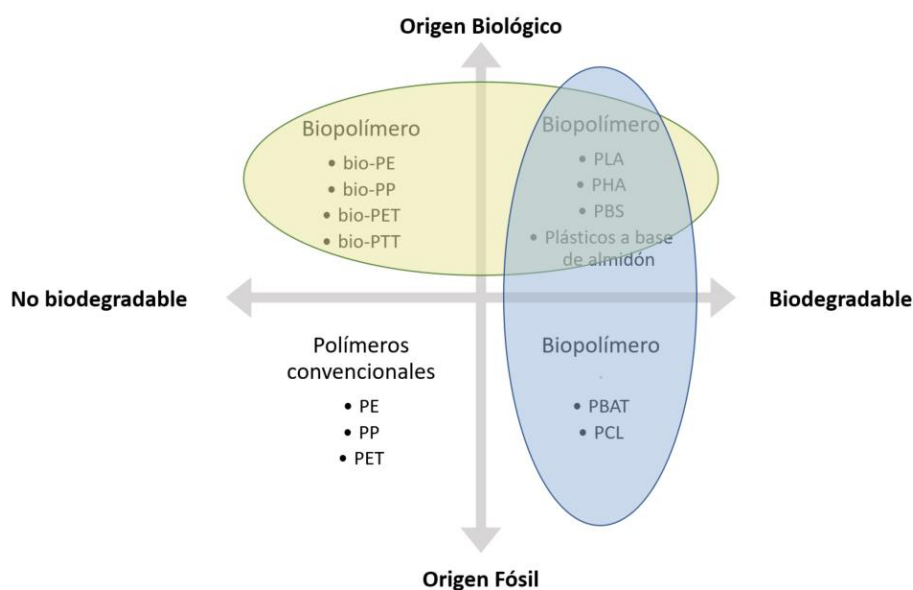
### I.2.1 Descripción y clasificación de los biopolímeros

Según European Bioplastics, un biopolímero se define a un material polimérico si tiene un origen biológico, es biodegradable o presenta ambas propiedades. La propiedad origen biológico (bio-basado) hace referencia a cuando el material o producto proviene total o parcialmente de la biomasa de las plantas como, por ejemplo; el maíz, la caña de azúcar o la celulosa. La propiedad de biodegradable hace referencia a la biodegradación que es un proceso en el cual los microorganismos existentes en el medioambiente convierten los materiales en sustancias naturales como agua, dióxido de carbono CO<sub>2</sub> y compost sin necesidad de aditivos. El proceso de biodegradación depende mucho de las condiciones ambientales en las que se encuentra (por ejemplo, ubicación, humedad o temperatura), del material y de la aplicación [2].

Por tanto, la expresión biopolímero o bioplástico se usa para describir dos términos diferentes al mismo tiempo, lo que a menudo conduce a confusión. Puede significar que el polímero o el plástico es biodegradable o que la materia prima utilizada es renovable o de origen biológico. De acuerdo con la primera definición, un polímero biodegradable derivado de los recursos de combustibles fósiles se considera biopolímero. Lo mismo se aplica para un polímero de origen biológico no degradable [3].

Por tanto, según la **Figura I.2.1.** los biopolímeros pueden clasificarse en tres grupos diferentes presentando propiedades muy diferentes como son:

- Polímeros biodegradables de origen fósil, como el adipato-tereftalato de polibutileno (PBAT) y la policaprolactona (PCL).
- Polímeros biodegradables de origen biológico, como el ácido poliláctico o polilactida (PLA), el polihidroxialcanoato (PHA) o el polibutileno succinato (PBS).
- Polímeros no biodegradables de origen biológico o parcialmente biológico, tales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), polietilén tereftalato (PET) o polímeros técnicos como el polítrimetilentereftalato (PTT).



**Figura I.2.1.** Clasificación de los materiales poliméricos según su origen fósil o biológico y su disposición final biodegradable o no biodegradable. (Adaptada de [2, 4]).

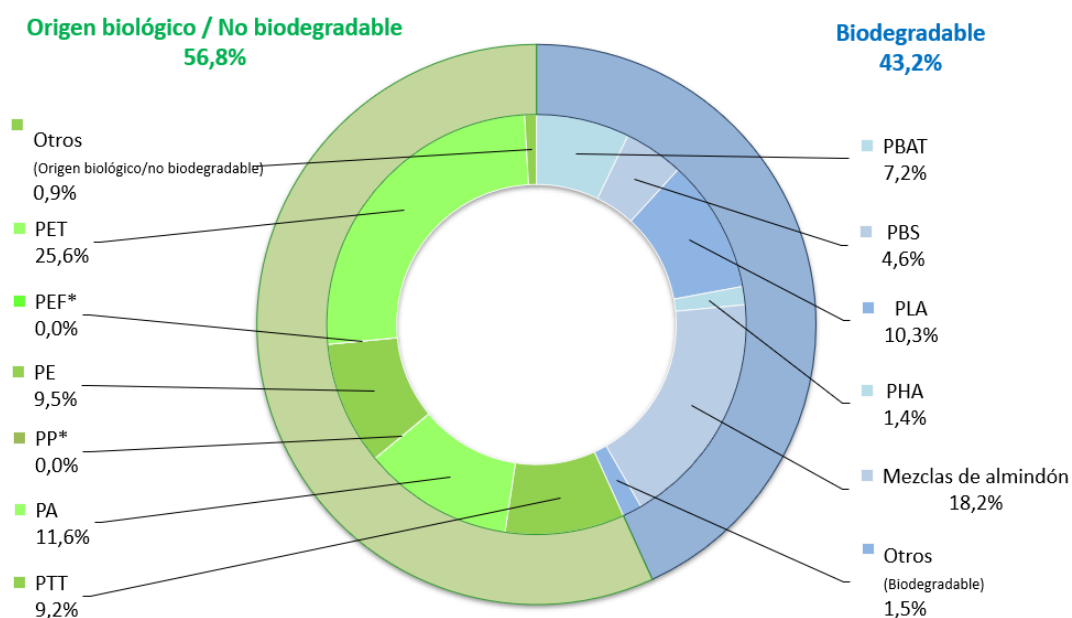
Además, los biopolímeros de origen biológico (bio-basados) también pueden clasificarse según si su procedencia es: de plantas, animales o microorganismos. Según el análisis de Ravenstijn hay muchos más biopolímeros de origen biológico no biodegradables que biodegradables [5]. En la **Tabla I.2.1** se resumen las principales categorías de los diferentes biopolímeros y su origen de procedencia. Existen varios de estos biopolímeros que pueden ser derivados tanto de origen biológico como de combustibles fósiles como: el PLA, el PBS o PTT. Aunque el PLA se produce en gran medida a partir de recursos renovables tales como el almidón del maíz y la caña de azúcar, sino que también se puede sintetizar a partir de combustibles fósiles [3]. Otros como PET suelen ser parcialmente de origen biológico hasta un 30% en masa de origen renovable [1], aunque algunas empresas como Virant INC están empezando a producir a escala comercial bio-PET 100% de origen renovable con nuevas tecnologías de polimerización del ácido tereftálico purificado, TPA, de base biológica [6].

Tabla I.2.1. Clasificación de los biopolímeros. (Adaptada de [3]).

Biodegradable				No biodegradable
Origen Biológico			Origen Fósil	Origen Biológico
Plantas	Animales	Microorganismos		
Celulosa y sus derivados* y (polisacárido)	Quitina (polisacárido)	PHAs (por ejemplo, PHB, PHBH, PHBHx, PHBV)	Poli (dicarboxilato de alquilenos) (por ejemplo, PBA, PBS, PBSA, PBSE, PEA, PES, PESE, PESA, PPF, PPS, PTA, PTMS, PTSE, PTT)	PE (LDPE, HDPE), PP, PVC
Lignina	Chitosan (polisacárido)	PHF	PGA	PET, PPT
Almidón y sus derivados (monosacárido)	Hialuronano (polisacárido)	Celulosa bacteriana	PCL	PU
Alginato (polisacárido)	Caseína (proteína)	Hialuronano (polisacárido)	PVOH	PC
Lípidos (triglicéridos)	Suero (proteína)	Xantana (polisacárido)	POE	Poli (éter-ésteres)
Trigo, maíz, soja, guisante, patata (proteína)	Colágeno (proteína)	Curdlan (polisacárido)	Polianhídridos	Poliamidas (PA 11, PA 410, PA 610, PA 1010, PA 1012)
Gomas (por ejemplo, cis-1, 4-polyisopreno)	Albúmina (proteína)	Pullulan (polisacárido)	PPHOS	Poliéster amidas
Carragenina	Queratina, PFF (proteína)	Seda (proteína)		Poliésteres insaturados
PLA (a partir de almidón o de caña de azúcar)	Cuero (proteína)			Epoxy
				Resinas fenólicas

\* Acetil celulosa (AcC) se ya sea biodegradable o no biodegradable, dependiendo del grado de acetilación. AcC con baja acetilación puede ser degradado, mientras que aquellos con altas relaciones de sustitución son no biodegradables.

Los biopolímeros, que son de base biológica, biodegradables o ambos, tienen las mismas propiedades que los plásticos convencionales y ofrecen ventajas adicionales, como una reducción de la huella de carbono u opciones adicionales de gestión de residuos, como el compostaje. Los biopolímeros son una parte esencial de la bioeconomía y una industria innovadora y de rápido crecimiento que tiene el potencial de desacoplar el crecimiento económico del agotamiento de los recursos y el impacto ambiental. En la **Figura I.2.2** se puede apreciar la producción mundial de biopolímeros segmentada por el tipo de material.

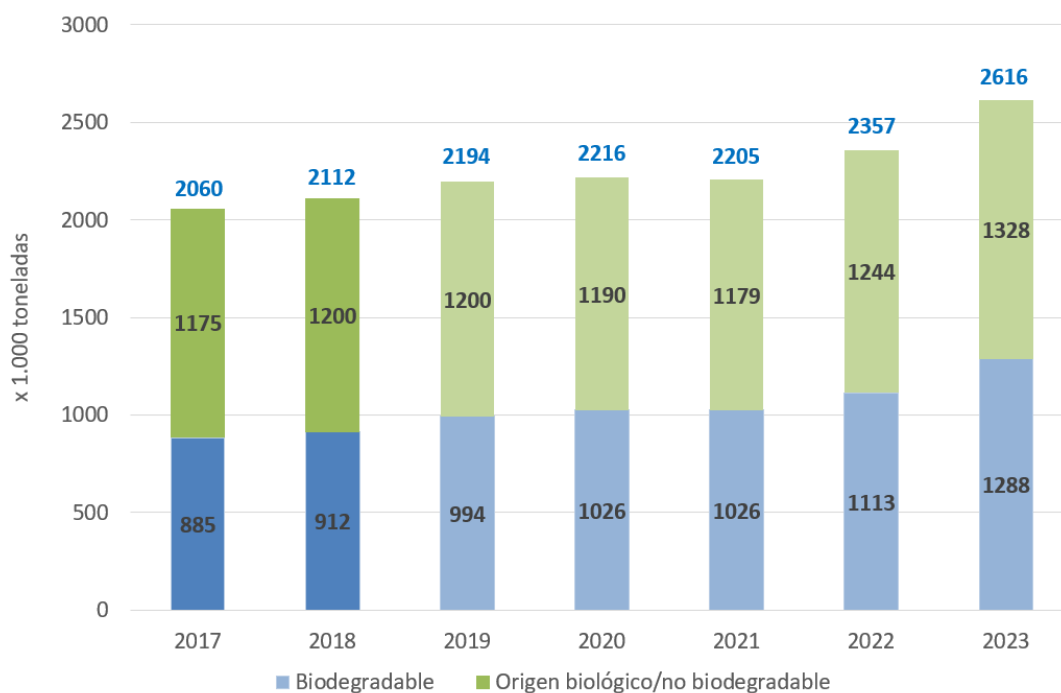


**Figura I.2.2.** Producción mundial de biopolímeros en 2018 segmentada por el tipo de material. (Adaptada de [2, 4]).

Actualmente, los bioplásticos representan aproximadamente el uno por ciento de los aproximadamente 335 millones de toneladas de plástico producidas anualmente. Pero a medida que aumenta la demanda y que surgen materiales, aplicaciones y productos más sofisticados, el mercado ya está creciendo de manera muy dinámica [2].

Según los últimos datos de mercado recopilados por European Bioplastics en cooperación con el instituto de investigación nova-Institute, en la **Figura I.2.3** se puede

observar que la capacidad de producción mundial de bioplásticos aumentará de alrededor de 2,11 millones de toneladas en 2018 a aproximadamente 2,62 millones de toneladas en 2023 [2].



**Figura I.2.3.** Capacidad global de producción de bioplásticos para el período 2017 al 2023 según European Bioplastics. Los valores de 2017 y 2018 corresponden a producción real y los demás son estimaciones. (Adaptado de [2, 4]).

Los biopolímeros innovadores como el PLA (ácido poliláctico) y los PHA (polihidroxicanoatos) son los principales impulsores de este crecimiento en el campo de los plásticos biodegradables de origen biológico. Los PHA son una importante familia de polímeros que ha estado en desarrollo durante un tiempo y que ahora finalmente ingresa al mercado a escala comercial, con una capacidad de producción que se estima se cuadruplicará en los próximos cinco años. Estos poliésteres son 100 por ciento de base biológica, biodegradables y presentan una amplia gama de propiedades físicas y mecánicas dependiendo de su composición química. También se pronostica que las capacidades de producción de PLA crecerán en un 60 por ciento para 2023 en comparación con 2018. El PLA es un material muy versátil que presenta excelentes propiedades barrera y está disponible en grados de PLA de alto rendimiento que son un

excelente reemplazo para PS (poliestireno), PP (polipropileno) y ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) en aplicaciones más exigentes [2].

Los plásticos biodegradables y no biodegradables, incluidas las soluciones integradas de PE (polietileno) y PET (polietileno de tereftalato) de base biológica, así como los PA (poliamidas) de base biológica, representan actualmente alrededor del 48 por ciento (1 millón de toneladas) de las capacidades mundiales de producción de bioplásticos. Se prevé que la producción de PE de base biológica continuará creciendo a medida que se planeen nuevas capacidades en Europa en los próximos años. Sin embargo, las intenciones de aumentar las capacidades de producción de PET biológico no se han realizado al ritmo previsto en años anteriores. En cambio, el enfoque se ha desplazado al desarrollo del furanoato de polietileno, PEF, un nuevo polímero que se espera que ingrese al mercado en 2023. El PEF es comparable al PET, pero 100 por ciento de base biológica y se dice que tiene propiedades térmicas y de barrera superiores, lo que lo convierte en un material ideal para el envasado de bebidas, alimentos y productos no alimenticios. En 2023, se espera que el PP de base biológica ingrese al mercado a escala comercial con un fuerte potencial de crecimiento debido a la aplicación generalizada del PP en una amplia gama de sectores. Los poliuretanos de base biológica (PU) son otro grupo importante de polímeros que tienen enormes capacidades de producción con un mercado bien establecido y se espera que crezcan más rápido que el mercado de PUR convencional debido a su versatilidad [2].

Los bioplásticos se utilizan en un número creciente de mercados, desde envases, productos de restauración, electrónica de consumo, automoción, agricultura, horticultura, juguetes hasta textiles. El embalaje sigue siendo el mayor campo de aplicación para bioplásticos con casi el 65 por ciento (1,2 millones de toneladas) del mercado total de bioplásticos en 2018 [2].

## **I.2.2 Polímeros de origen biológico (bio-basados)**

Los polímeros de origen biológico se definen como polímeros hechos en su totalidad o parcialmente de recursos renovables. Según Naturplast [1], existe una clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa, como se

puede apreciar en la **Figura I.2.4**, aunque en la actualidad la mayoría provienen de las plantas, en concreto del cereal (trigo hidrolizado o almidón de maíz) o de los productores de azúcares (azúcar de caña, remolacha, melaza).



**Figura I.2.4.** Clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa.

Los polímeros de origen biológico se forman directamente en forma polimérica dentro de los organismos productores (por ejemplo, de plantas, animales o microorganismos), mientras que otros se fabrican a partir de monómeros de origen biológico. Algunos de estos polímeros más simples, como la celulosa y el almidón, se conocen y se utilizan ampliamente durante siglos. Sin embargo, el uso de estos compuestos pioneros se restringió a unas pocas aplicaciones, como envases, textiles y construcción. Desde 1990, los avances en el procesamiento químico y la biotecnología han permitido la producción de nuevos polímeros de origen biológico como el ácido poliláctico (PLA) y el polihidroxialcanoato (PHA) y además presentan la ventaja de ser biodegradables [7]. En la **Figura I.2.5**, se ilustra una visión general de las rutas sintéticas hacia un biopolímero de origen biológico junto con ejemplos de productos.



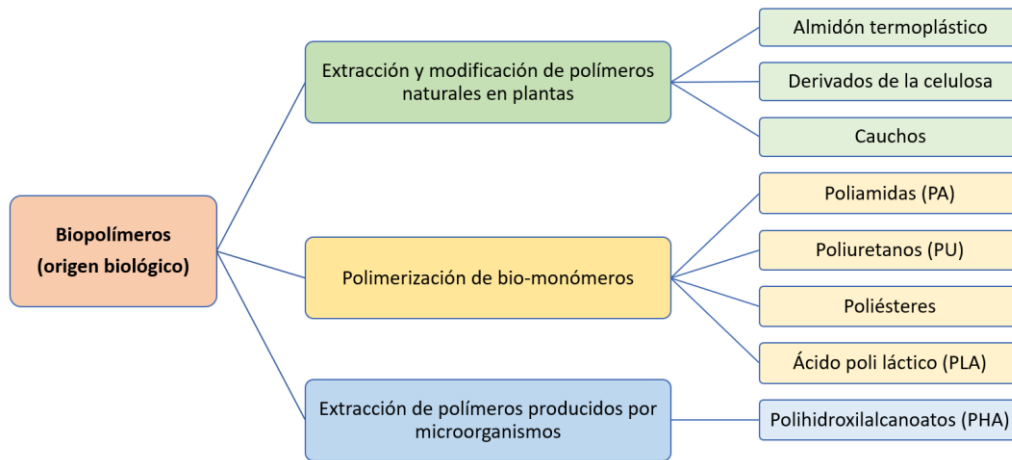


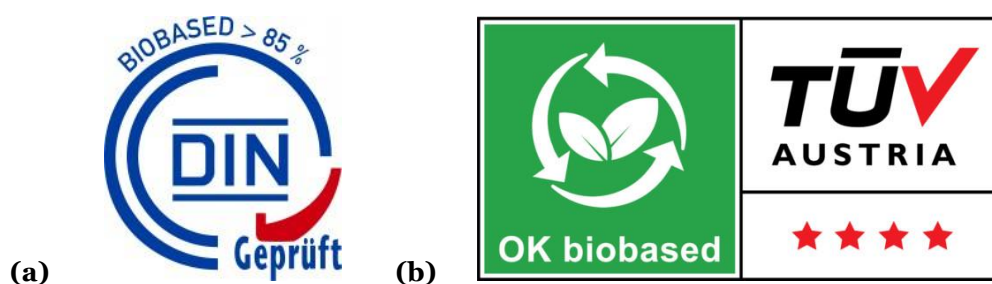
Figura I.2.5. Clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa.

## Contenido de base biológica.

Los polímeros de origen o base biológicos pueden fabricarse total o parcialmente a partir de recursos de fuentes renovables, producidas a partir de la fotosíntesis y el  $\text{CO}_2$ . Para determinar el contenido de base biológica del polímero, se debe medir el contenido de carbono. Una fuente renovable repone, por procesos naturales, la tasa de carbonos “jóvenes” y se deriva del llamado ciclo corto del carbono dentro de intervalo de tiempo entre 1 y 10 años. Por el contrario, si procede de recursos fósiles tiene un ciclo de carbono largo “antiguos”, de más de 100 años para poder convertir la biomasa en petróleo, gas y carbón de más de 100 años [8]. Todos los organismos vivos presentan carbonos en forma de isótopos. El isótopo  $\text{C}^{14}$  es radiactivo y en los organismos vivos (plantas, animales ...) su concentración es fija y del 12%, esta concentración supone una tasa actividad (radio) para el  $\text{C}^{14}$  del 100% para organismos vivos. En el momento de su muerte esa tasa de actividad va disminuyendo hasta los 5700 años. Por tanto, lo que se pretende no es obtener la edad del material, sino por comparación, obtener la concentración de materiales jóvenes (de fuentes renovables) frente a los materiales antiguos (o fósiles) [9].

La especificación técnica CEN / TS 16137 desarrollada por el Comité Europeo de Normalización (CEN) proporciona los métodos de cálculos y análisis de referencia para determinar el contenido de carbono de origen biológico, basada en los métodos de C14 de la norma americana ASTM D6866-11.

Por tanto, para los productores de bioplásticos indicar tanto el "contenido de carbono de base biológica" como el "contenido de masa de base biológica" de sus productos de origen biológico aporta un valor añadido a estos. Es importante tener en cuenta que las unidades de ambas propiedades difieren y para poder hacer comparaciones correctamente se deben utilizar la misma propiedad. Para especificar un material como bio-basado es necesario que una entidad independiente certifique la alta calidad del contenido renovable de los materiales o productos finales, como por ejemplo el certificador alemán DIN CERTCO o el belga TÜV AUSTRIA [2] cuyos sellos de certificación se aprecian en la **Figura I.2.6**.



**Figura I.2.6.** Sellos de certificación para producto de origen bio-basado según los certificadores (a) DIN CERTCO y (b) TÜV AUSTRIA.

El método de análisis para la certificación “OK Biobased” aplicado por el certificador TÜV AUSTRIA es muy simple; el valor se obtiene y cuantifica mediante el método C14 realizando un seguimiento durante todo el proceso al inicio y al final. El método otorga de una hasta cuatro estrellas en función del porcentaje contenido de carbono de origen biológico que contiene el material [9]:

- 1 estrella: 20-40 %
- 2 estrellas: 40-60%
- 3 estrellas: 60-80%
- 4 estrellas: >80%

## I.2.3 Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables son aquellos que experimentan una degradación por la acción de microorganismos (bacterias, algas, hongos ...) dentro de un periodo específico de tiempo y medio ambiente. En la degradación se forma agua ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) cuando se realiza en un ambiente aeróbico, mientras que si se realiza en un ambiente anaeróbico se forma agua ( $H_2O$ ) y metano ( $CH_4$ ), incluso, puede que se generen subproductos (residuos, compuestos inorgánicos, biomasa ...) no tóxicos para el medio ambiente [10]. Los polímeros biodegradables pueden ser naturales o sintéticos, y pueden derivarse de recursos renovables o de combustibles fósiles.

Se pueden clasificar según su composición química, método de síntesis, método de procesamiento, importancia económica, etc. En la **Figura I.2.7**, se puede observar una clasificación de los polímeros biodegradables según su origen en dos grupos: biopolímeros procedentes de recursos naturales o biológicos y polímeros sintetizados a partir de combustibles fósiles.

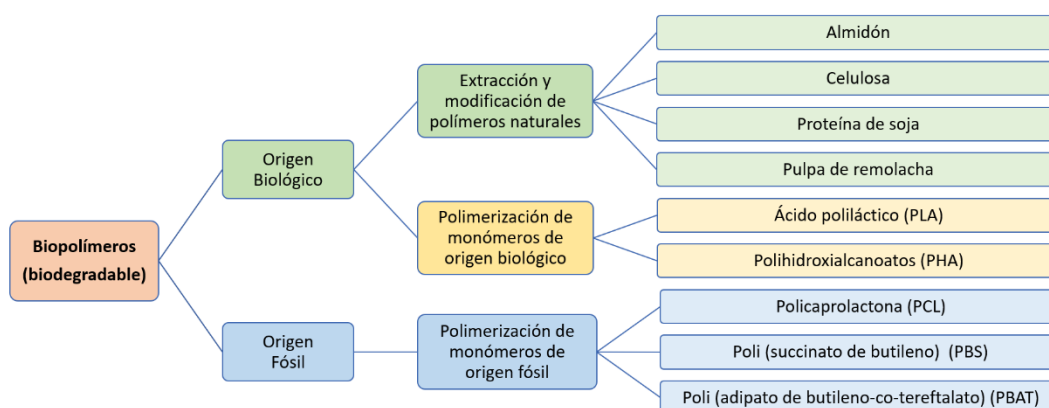


Figura I.2.7. Clasificación de los polímeros de origen biológico según el origen de la biomasa.

## Polímeros degradables.

Los polímeros degradables son aquellos que se desintegran por varios procesos, incluyendo desintegración física, degradación química, y biodegradación por mecanismos biológicos. Por lo tanto, un polímero puede ser degradable pero no biodegradable. Según a que agente externo esté expuesto el polímero existen diferentes procesos de degradación:

- Biodegradación, por la acción microbiana en condiciones ambientales.
- Degradación hidrolítica, por la acción de la humedad (agua).
- Degradación oxidativa, por la acción de agentes atmosféricos (oxígeno).
- Degradación térmica, por la acción del calor.
- Fotodegradación, por la acción de la luz solar.

También pueden ocasionarse degradaciones combinadas cuando el polímero se encuentra simultáneamente ante varios agentes externos, como son: la fotodegradación oxidativa, la degradación termoxidativa o la degradación fotohidrolítica.

## Polímero compostable.

Según la norma ASTM D6002, un polímero compostable se define como "un plástico capaz de someterse a una descomposición biológica en un proceso de compostaje, de manera que el plástico no es visualmente distinguible y se descompone en carbono dióxido, agua, compuestos inorgánicos y biomasa en una tasa consistente con materiales compostables conocidos (por ejemplo, celulosa) y no dejar residuos tóxicos".

Para que un polímero se llame compostable, debe cumplir con cualquiera de las siguientes internacionales normas:

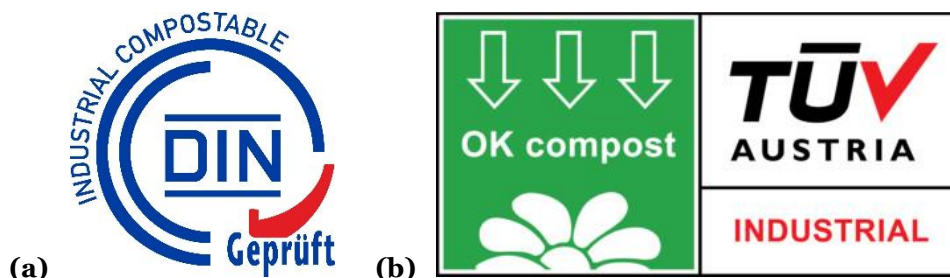
- Norma ASTM D6400 (para plásticos compostables) o D6868 (para envases compostables).
- Norma CEN EN 14995: 2006 (para plásticos compostables) o EN 13432: 2000 (para envases compostables).

- ISO 17088: 2012 (Especificaciones para plásticos compostables).

Un polímero que cumple con los requisitos de cualquiera de estas normas también tiene las siguientes características: se desintegra rápidamente durante el compostaje; se biodegrada rápidamente en condiciones de compostaje; no reduce el valor o la utilidad del compost producido y este puede soportar vida vegetal; y (4) no contiene grandes cantidades de metales regulados o cualquier material tóxico [3].

La diferencia entre los polímeros biodegradables y los polímeros compostables está determinada por la velocidad de biodegradación, desintegración y toxicidad. Todos los polímeros compostables son por defecto biodegradables, pero no al revés.

Para especificar un material como compostable es necesario que una entidad independiente certifique la alta calidad del contenido renovable de los materiales o productos finales, como por ejemplo el certificador alemán DIN CERTCO o el belga TÜV AUSTRIA [2] cuyos sellos de certificación se aprecian en la **Figura I.2.8**.



**Figura I.2.8.** Sellos de certificación para producto compostable según los certificadoros (a) DIN CERTCO y (b) TÜV AUSTRIA.

El certificador TÜV AUSTRIA tiene dos tipos de certificados “OK compost” uno “INDUSTRIAL” y el otro “HOME”. Para los productos que solo dispongan el “OK compost INDUSTRIAL” sólo se podrán compostar en instalaciones industriales de compostaje, a temperaturas de 55 a 60 °C. Por el contrario, los productos que dispongan del “OK compost HOME” se podrán compostar a temperaturas más bajas y por tanto se puede compostar en el contenedor de compost de casa [9].

## **O**xo-fragmentación.

Los polímeros oxodegradables se basan en la mezcla de polímeros con una poliolefina, generalmente polietileno (PE) y polipropileno (PP), al cual se le ha introducido un aditivo (agente prodegradante o prooxidante) que pretende imitar la biodegradación. Los agentes prodegradantes suelen ser sales de metales de transición como como hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) o manganeso (Mn). Además de los aditivos se les añade antioxidantes para proteger la sal de metal durante la fase de extrusión y estabilizadores para proporcionar un plazo de vida útil al producto acabado. El tiempo de duración de la degradación depende tanto de la cantidad de aditivos como de las condiciones ambientales (temperatura, luz solar, humedad) a la que está expuesto el material. La vida útil de material polimérico oxodegradable viene determinada por la cantidad de antioxidantes incorporados (estabilizadores de procesamiento y estabilizadores UV), la cual puede modificarse para poder aumentar o disminuir su vida útil [3].

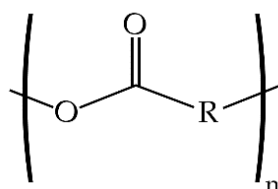
Si se va a reciclar cualquier polímero oxodegradable, deberá recogerse y reciclarse antes de que se fragilice. La presencia y proporción de cualquier prodegradante en un polímero oxodegradable se puede verificar mediante una prueba de fluorescencia de rayos X. Los productos oxodegradables, como las bolsas de la compra, normalmente tendrán una vida útil antes de la fragilidad de aproximadamente 18 meses, y si no se han recogido y reciclado para entonces, probablemente nunca se podrán reciclar [11].

## I.3. OBTENCIÓN Y TECNOLOGÍA DE LOS POLIÉSTERES.

### I.3.1. Descripción y clasificación.

#### **P**oliéster.

Los poliésteres son materiales poliméricos de cadena principal larga que contienen grupos funcionales éster (-COO-) como se aprecian en la **Figura I.3.1** y son formados principalmente como resultado de la policondensación (polimerización por crecimiento gradual) de un dialcohol con un diácido (o diéster). Generalmente son productos derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles, aunque también pueden derivarse de otros tipos de ácidos, como los ácidos fosfónicos, sulfónicos o fosfóricos. Existen más métodos de polimerización como la apertura de anillo de (di-) ésteres cíclicos o la poli adición, que se explicaran más adelante en el apartado I.3.3.



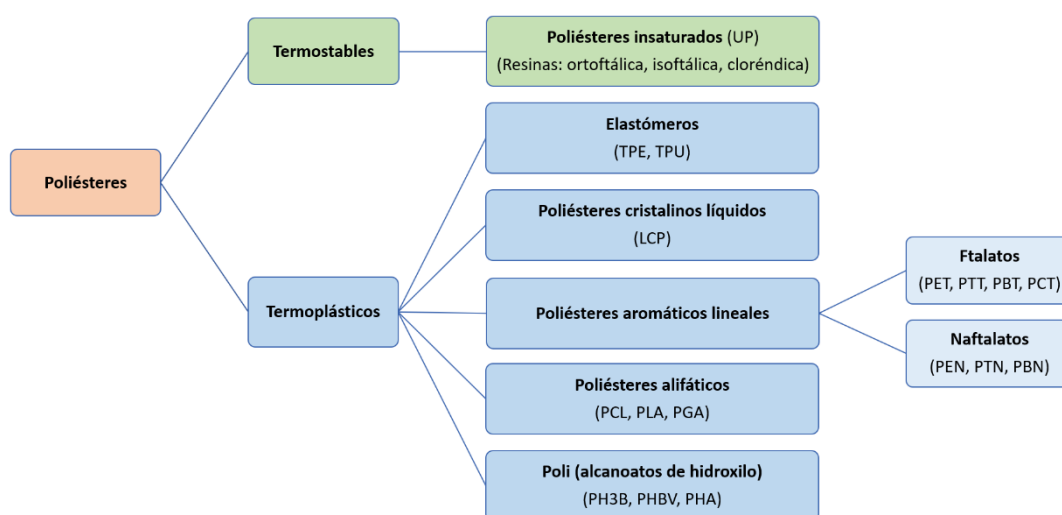
**Figura I.3.1.** Estructura básica del poliéster. (Adaptada de [13]).

#### **C**lasificación de los poliésteres.

Debido a la gran cantidad de poliésteres estos pueden clasificarse de muchas formas, de acuerdo con su origen: naturales o sintéticos; según su biodegradabilidad: biodegradables o no biodegradables, según sus propiedades físicas: termoplásticos o termoestables; según el proceso de obtención: por condensación o por adición; según sus monómeros: homopolímeros o copolímeros; según la orientación de sus monómeros:

lineales o ramificados; o incluso según la composición de su cadena principal: alifáticos, semiaromáticos y aromáticos.

Una de las clasificaciones más generalista de los poliésteres es según sus propiedades físicas, como se muestra en la **Figura I.3.2**, que los divide en dos grupos [12]. Por un lado, los poliésteres termoplásticos y poliésteres insaturados, que al curarse forman termoestables altamente reticulados. Por otro lado los poliésteres termoplásticos se pueden clasificar además en varios tipos: elastómeros, que son copoliésteres de bloque que contienen partes rígidas y flexibles; poliésteres de cristal líquido (LCP), termoplásticos de alto rendimiento que se caracterizan por un módulo de deformación y resistencia muy alta así como deformaciones muy bajas para romperse; poliésteres aromáticos lineales, que son poliésteres moldeables, formadores de film y formadores de fibra; poliésteres alifáticos tales como policaprolactona, poliláctidas, poliglicólidos, que se obtienen por polimerización por apertura de anillo de monómeros o dímeros cíclicos; y poli (alcanoatos de hidroxilo) tales como el poli (3-hidroxi butirato) (PH3B) o el poli (3-hidroxi valerato) (PHBV), que son biodegradables y se producen a partir de sustratos de carbono seleccionados como glucosa, gluconatos o metanol por una variedad de microorganismos mediante un proceso de fermentación.



**Figura I.3.2.** Clasificación de los poliésteres según sus propiedades físicas.

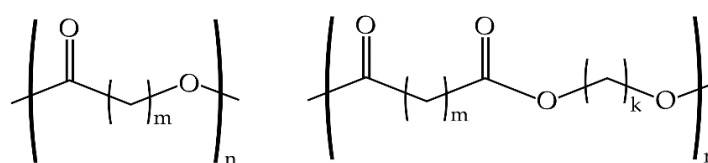
Además, los poliésteres comerciales aromáticos lineales se clasifican en dos tipos según el tipo de grupo aromático presente en la cadena principal de poliéster en: *ftalatos* y *naftalatos*. El polietileno de tereftalato (PET), el tereftalato de politrimetileno (PTT),



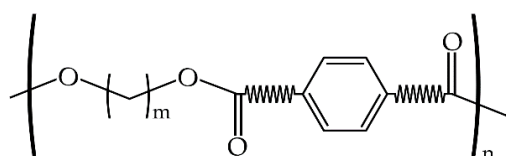
el tereftalato de polibutileno (PBT) pertenecen al grupo de los ftalatos porque estos poliésteres se derivaron del ácido tereftálico purificado (TPA) o del dimetil tereftalato (DMT). Del mismo modo, el naftalato de polietileno (PEN), el naftalato de polimetileno (PTN) y el naftalato de polibutileno (PBN) pertenecen al grupo de naftalato, ya que estos se derivaron del ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (NDA) (o) dimetil-2,6-naftaleno dicarboxilato (NDC).

## I.3.2. Poliésteres alifáticos y aromáticos.

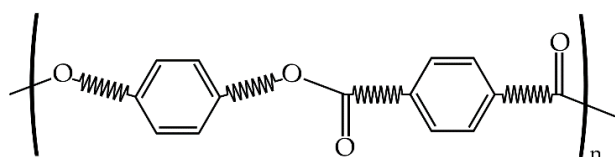
En la **Figura I.3.3** se aprecian las estructuras químicas de los poliésteres según su composición de su cadena principal en: alifáticos, semi aromáticos y aromáticos.



poliésteres alifáticos



poliésteres semiaromáticos



poliésteres aromáticos

**Figura I.3.3.** Estructuras químicas generales de los poliésteres alifáticos, semi-aromáticos y aromáticos. (Adaptada de [13]).

En la **tabla I.3.1** muestra la clasificación de los poliésteres según la composición de su cadena principal y también según tipo de los monómeros: homopolímeros y copolímeros; como ejemplos de poliésteres y sus métodos de polimerización.

**Tabla I.3.1.** Clasificación de los poliésteres según la composición de su cadena principal y del tipo de monómeros. (Adaptada de [14]).

Composición de la cadena principal	Tipo de monómero	Ejemplos de poliésteres	Métodos de polimerización
<b>Alifático</b>	Homopolímero	Poliglicólido o ácido poliglicólico (PGA)	Policondensación de ácido glicólico.
		Ácido poliláctico (PLA)	Polimerización de apertura de anillo de lactida.
		Policaprolactona (PCL)	Polimerización de apertura de anillo de caprolactona.
		Polihidroxialcanoato (PHA)	
		Polihidroxibutirato (PHB)	
	Copolímero	Adipato de polietileno (PEA)	
		Succinato de polibutileno (PBS)	Policondensación de ácido succínico con 1,4-butanodiol
		Poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV)	Copolimerización de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 3-hidroxi-pentanoico, butirolactona y valerolactona (aluminóxano oligomérico como catalizador)
<b>Semi aromático</b>	Copolímero	Polietilén de tereftalato (PET)	Policondensación de ácido tereftálico con etilén glicol
		Tereftalato de polibutileno (PBT)	Policondensación de ácido tereftálico con 1,4-butanodiol
		Tereftalato de politrimetileno (PTT)	Policondensación de ácido tereftálico con 1,3-propanodiol
		Naftalato de polietileno (PEN)	Policondensación de al menos un ácido naftaleno dicarboxílico con etilén glicol
<b>Aromático</b>	Copolímero	Vectran	Policondensación de ácido 4-hidroxi-benzoico y ácido 6-hidroxi-naftaleno-2-carboxílico

Los reactivos aromáticos mejoran la dureza, la rigidez y la resistencia al calor, mientras que los ácidos alifáticos y los dioles aumentan la flexibilidad, reducen el punto de fusión o ablandamiento y mejoran la capacidad de procesamiento.

## **P**oliésteres alifáticos.

Los poliésteres que son completamente alifáticos se producen a partir de diácidos alifáticos y componentes de diol alifático y se pueden sintetizar por dos vías diferentes, ya sea la policondensación escalonada o la polimerización de apertura de anillo (ROP) de ésteres cíclicos, lactonas o dilactonas. En las reacciones de policondensación, generalmente se requieren altas temperaturas, largos tiempos de reacción y la eliminación continua de subproductos, como el agua, para recuperar policondensados de muy bajo peso molecular ( $M_w < 3 \times 10^4$ ) y, consecuentemente, malas propiedades mecánicas. Sin embargo, la polimerización de apertura de anillo de lactonas o dilactonas producen poliésteres alifáticos de alto peso molecular ( $M_w$  hasta  $10^6$ ) que se preparan en cortos períodos de tiempo y en condiciones bastante suaves [15].

Son generalmente cristalinos y tienen bajas temperaturas de fusión y transición vítrea, generalmente temperaturas de fusión por debajo de los 100 °C las cuales aumentan con el aumento de número de grupos metileno entre los grupos ésteres [16]. A temperatura ambiente son solubles en ácido fórmico, cloruro de metileno y dicloro benceno, y presentan poca estabilidad hidrolítica. Los poliésteres alifáticos pueden hidrolizarse mediante lipasas y otras hidrolasas [17]. La mayoría de los polímeros biodegradables están basados en poliésteres alifáticos. Se utilizan principalmente como plastificantes de bajo peso molecular y como reactivos prepolímeros en la síntesis de poliuretanos.

Algunos otros poliésteres alifáticos son conocidos por su biocompatibilidad y biodegradabilidad, y su capacidad para mezclarse con otros polímeros comerciales. Entre estos las lactonas, como la  $\epsilon$ -caprolactona, se ha encontrado un uso comercial que se puede polimerizar mediante apertura de anillo con diversos tipos de iniciadores. La policaprolactona (PCL) tiene buena resistencia al agua, al aceite y a los solventes. Este polímero a menudo se mezcla con otras resinas para mejorar sus propiedades de procesamiento y uso final [18]. Por otro lado, el ácido poliláctico (PLA) es uno de los productos industriales más prometedores para plásticos con la posibilidad de sustituir polímeros como polietileno de tereftalato (PET), poliestireno (PS) y policarbonato (PC).

## **P**oliésteres semi-aromáticos.

Los poliésteres que son semi-aromáticos son los poliésteres comerciales más importantes entre los que destacan el polietilén de tereftalato (PET) y el tereftalato de polibutileno (PBT). Se producen a partir de ácidos dicarboxílicos y dioles aromáticos o cicloalifáticos, como poliésteres hechos de ácido tereftálico y etilén glicol, o ácido tereftálico y 1,4-ciclohexilendimetanol. La polimerización más habitual es por policondensación (por ejemplo, de 1,4-butanodiol y dimetil tereftalato) pero requieren la eliminación de los subproductos de reacción (metanol y exceso de butanodiol) para construir el peso molecular. A medida que aumenta el peso molecular y la viscosidad en estado fundido del polímero, esta eliminación de subproductos puede convertirse en una limitación de transferencia de masa en la velocidad de reacción. Por este limitante están siendo más interesantes tanto la polimerización de apertura de anillo (ROP) y la polimerización de oligómeros cíclicos. Esta última, no requiere la eliminación de ningún subproducto, ya que el oligómero cíclico tiene una estequiometría perfecta (es decir, los componentes diol y diéster son iguales). Solo es necesario un reordenamiento de enlaces impulsado por entropía para la polimerización [19].

Dependiendo de la velocidad de enfriamiento se pueden obtener termoplásticos amorfos, cuando se solidifican por enfriamiento rápido, o termoplásticos semicristalinos, con puntos de fusión significativamente más altos que los alifáticos. A temperatura ambiente son insolubles y difíciles de hidrolizar presentando una alta estabilidad hidrolítica y resistencia a la biodegradabilidad. Además presentan buenas propiedades mecánicas y son fácilmente moldeables [16].

El PET y el PBT tienen muchas propiedades atractivas, como alta resistencia y tenacidad, buena abrasión y resistencia al calor, baja fluencia a temperaturas elevadas, buena resistencia química y excelente estabilidad dimensional, particularmente cuando se refuerza con fibra de vidrio. Otro poliéster semi-aromático importante es el naftalato de polietileno (PEN). En comparación con el PET, tiene menor permeabilidad al oxígeno, mejor estabilidad hidrolítica, mayor resistencia a la tracción y temperatura de servicio, y menor alargamiento y contracción debido a la mayor Tg (120 °C frente a 75 °C). El PEN generalmente supera al PET en aplicaciones exigentes y es a menudo una alternativa buena y menos costosa a las poliimidas [18].

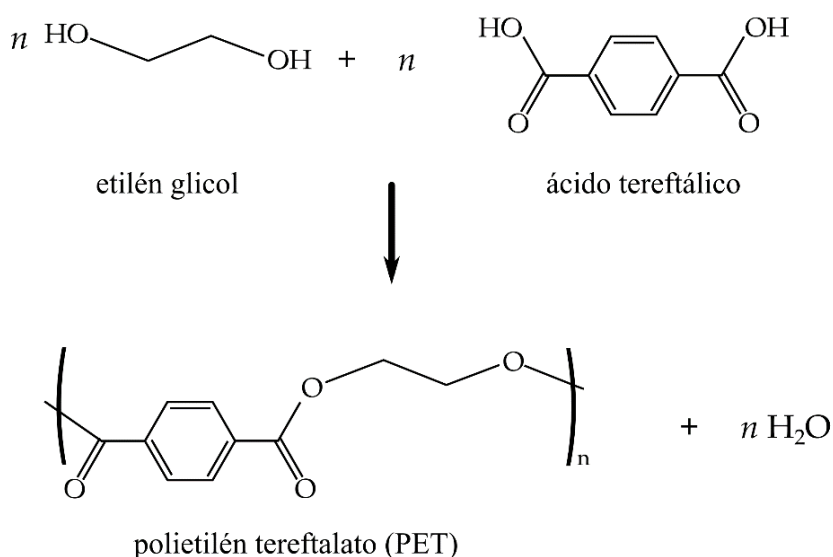
## **P**oliésteres aromáticos.

Los poliésteres completamente aromáticos han encontrado muy pocas aplicaciones comerciales, debido a su alta cristalinidad, tienen altos puntos de reblandecimiento (207 - 357 °C) lo que dificulta su procesado [16], buena resistencia dieléctrica, excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia al calor. Por ejemplo, el poliéster aromático producido por la policondensación de ácido 4-hidroxibenzoico y ácido 6-hidroxinaftaleno-2-carboxílico (Vectran LCP) tiene una resistencia específica casi cinco veces mayor que la del acero. Otros poliésteres aromáticos importantes son los poliarilatos (PAR) o la aramida (KEVLAR). Son termoplásticos amorfos producidos a partir de ácido tereftálico o ácido ftálico y bisfenoles. Son polímeros altamente cristalinos con resistencia térmica y química similar [18]. Estas propiedades les hacen muy interesantes para aplicaciones con fibras de alta resistencia [20] como cuerdas para: paracaídas, alpinismo, raquetas de tenis, eslingas, airbags, material de refuerzo en composites, guantes anticorte, piezas de componentes electrónicos, sensores, ...

### I.3.3. Métodos de polimerización.

#### Policondensación de crecimiento gradual.

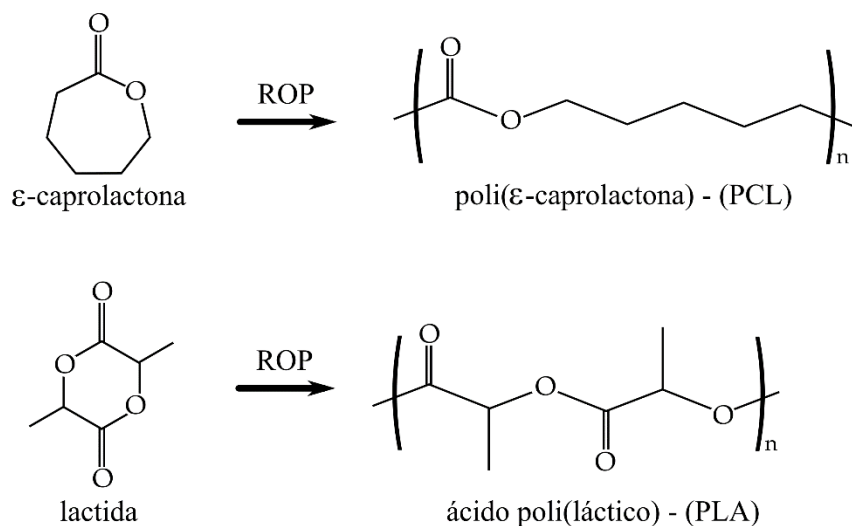
Una polimerización de crecimiento gradual es una reacción gradual entre monómeros bi-funcionales o multifuncionales en los que se forma un polímero de alto peso molecular después de una gran cantidad de etapas [18]. El poliéster puede polimerizarse por policondensación de crecimiento gradual a partir de ácido dicarboxílico o su diéster y diol. Los subproductos que se producen dependen del reactivo, si se utiliza ácido dicarboxílico o su éster dimetílico, se obtiene agua o metanol. Se pueden utilizar diferentes tipos de catalizadores para las reacciones de policondensación, tales como compuestos sobre antimonio, germanio, titanio, aluminio, etc. Dependiendo del tipo de catalizador la proporción utilizada es diferente, por ejemplo, los basados en antimonio se usan a un nivel de dosificación de 300 ppm, mientras que los catalizadores basados en titanio se usan a un nivel de dosificación de aproximadamente 20 ppm. Por tanto, según el catalizador que se utilice presentará diferencias en las cantidades de catalizador residual [12]. En la **Figura I.3.4.** se pueden apreciar el proceso polimerización por policondensación de unos de los poliésteres más extendido: el polietileno de tereftalato (PET).



**Figura I.3.4.** Síntesis polietileno de tereftalato (PET) por polimerización de policondensación de crecimiento gradual.

## Polimerización de apertura de anillo.

Una polimerización de apertura de anillo (ROP) es otra forma de polimerización de crecimiento de cadena, en la que el grupo terminal de una cadena de polímero actúa como un centro reactivo, donde se pueden agregar más monómeros cíclicos mediante la apertura de anillo y la adición del enlace roto. Se suelen utilizar monómeros difuncionales que llevan dos grupos reactivos diferentes como una amina o alcohol y un ácido carboxílico que han sufrido una reacción de ciclación [18]. La polimerización se puede lograr a temperaturas muy por debajo del punto de fusión del polímero final. A diferencia de la reacción de policondensación, este método no requiere la eliminación de ningún subproducto y se puede lograr un alto peso molecular de  $M_w > 100.000$  en cuestión de minutos [12]. En la **Figura I.3.5.** se pueden apreciar el proceso polimerización por apertura de anillo de dos poliésteres: la poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y el ácido poliláctico (PLA).



**Figura I.3.5.** Síntesis poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y ácido poliláctico (PLA) por polimerización de apertura de anillo (ROP) [21].

## Reacción de poliadición.

Una polimerización por reacción de adición implica solo la reorganización de los electrones de un doble enlace para formar un enlace simple con otra molécula [18]. Alternativamente, los poliésteres pueden prepararse por reacción de poliadición de diepóxidos a diácidos. Esta reacción es catalizada por aminas, amonio cuaternario, trióxido de antimonio, pentacloruro de antimonio, PH<sub>3</sub>As [22]. La reacción de poliadición produce varias reacciones secundarias que actúan como limitante para su utilización en poliésteres lineales. Las reacciones secundarias importantes son la apertura del anillo de epoxi por agua para dar grupos colgantes de hidroxilo, que a su vez pueden reaccionar con el grupo de extremo carboxilo o el anillo epoxi [12]. Estos poliésteres se utilizan como compuestos, mezclas, laminados y polímeros biodegradables.

## Reciclaje.

El reciclaje es otra alternativa para la obtención de poliésteres mediante métodos físicos o químicos, es una tecnología muy extendida para el polietileno de tereftalato (PET), uno de los poliésteres más importantes. Al final de la vida útil de un polímero existen diferentes opciones para este además de diferentes tipos de reciclaje para volver a obtener materias primas como se puede observar en la **Figura I.3.6** [23].

En el método de reciclaje físico, consiste en la recolección del PET postconsumo y tras su limpieza mediante se procede al triturado obteniéndose copos de PET postconsumo. Estos copos o bien se funden en una extrusora para la granularlos en forma de granza o se funden directamente para la obtención de productos finales. La calidad del material obtenido depende de la buena clasificación y separación del material de postconsumo a reciclar, pero es imposible eliminar cualquier posible aditivo contaminante a diferencia del reciclaje químico que sí que lo permite.



En el método de reciclaje químico se basa en el concepto de despolimerizar el polímero de condensación a través de la escisión de la cadena solvolítica en productos de bajo peso molecular que pueden purificarse y reutilizarse como materias primas para la producción de productos químicos de alta calidad. Dependiendo del agente despolimerizante, el proceso químico aplicado en el reciclaje de PET se puede dividir en varios grupos: metanólisis, glucólisis, hidrólisis, aminólisis y amonólisis [24].

La metanólisis del PET utiliza una gran cantidad de metanol en la presencia de catalizador a alta presión y temperatura durante 3 a 5 horas [25]. La glucólisis para la despolimerización del PET se realiza poniendolo en contacto con un exceso significativo de glicoles como el EG a temperaturas elevadas 180–250 °C durante un período de tiempo de 0.5-8 horas obteniendo el monómero tereftalato de bis(hidroxietilo) (BHET) que se puede polimerizar después de la purificación para producir PET [26, 27]. La hidrólisis del PET se realiza bajo agua a alta presión o vapor o solución acuosa de hidróxido de sodio a 180–250 °C bajo presiones de 1.4–2 MPa o ácido inorgánico fuerte como ácido nítrico, ácido sulfúrico a 85–150 °C [12]. La aminólisis del PET utiliza un exceso de etanolamina en presencia de diferentes catalizadores, como, ácido acético glacial, acetato de sodio y sulfato de potasio [28]. La amonólisis se produce por la acción del amoníaco en PET en un entorno de etilén glicol. El proceso se llevó a cabo bajo una presión de aproximadamente 2 MPa en un rango de temperatura de 120–180 °C durante 1–7 h y se obtiene amida con una pureza no inferior al 99% [29].

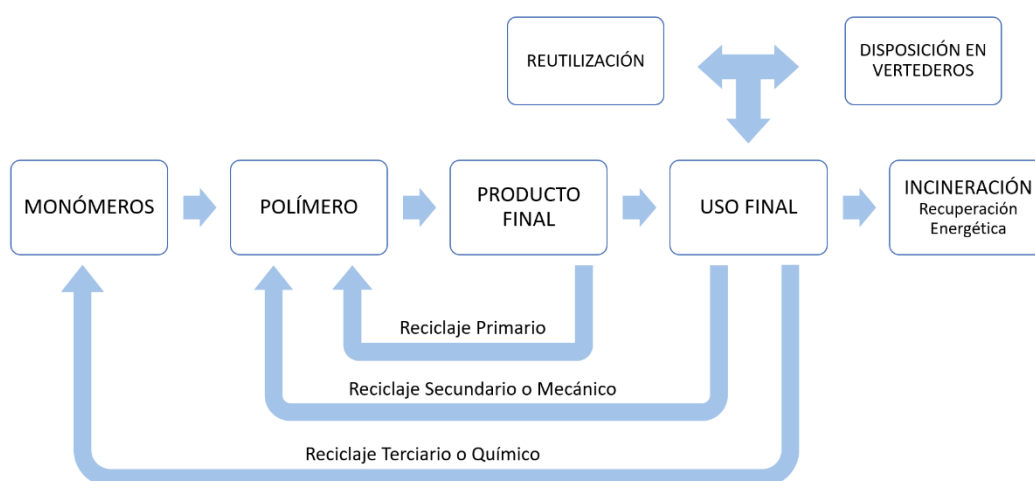


Figura I.3.6. Técnicas de reciclaje de polímeros.

## I.3.4. Despolimerización y degradación de los poliésteres

### **D**espolimerización de poliésteres.

En principio todos los poliésteres lineales saturados se pueden despolimerizar para poder conseguir los monómeros de partida, según se ha comentado ya en los procesos de reciclaje químico del polietileno de tereftalato (PET). Los poliésteres tales como tereftalato de polibutileno (PBT), el naftalato de polietileno (PEN) y tereftalato de policiclohexanodimetanol (PCT) podrían despolimerizarse para recuperar 1,4-butanodiol, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o 2,6-dimetilnaftalenodicarboxilato de etileno, y 1,4 -ciclohexanodimetanol, respectivamente, junto con ácido tereftálico o dimetil tereftalato y etilén glicol [19].

Por tanto, no hay ninguna limitación en la química ni en la tecnología del proceso más bien se encuentra a la hora de explotar el proceso a nivel comercial puesto que no se puede asegurar una cantidad satisfactoria de un polímero a un precio que sea lo suficientemente rentable para la regeneración de los monómeros. Aunque la despolimerización del naftalato de polietileno (PEN) podría ser muy interesante debido a su elevado precio la poca disponibilidad hace inviable el proceso; sin embargo, el polietileno de tereftalato (PET) está disponible en cantidades suficientes y lo hace muy atractivo, aunque debería optimizarse el proceso para hacerlo más rentable.

### **D**egradación de poliésteres.

Los poliésteres están considerados como polímeros degradables debido a la facilidad de hacer y romper los enlaces éster y por tanto los esfuerzos para prevenir la degradación del poliéster no han parado de crecer desde su creación. El poliéster es uno de los polímeros sintéticos más utilizados en la actualidad debido al progreso significativo en detener la degradación del polímero durante la producción, fabricación

y uso [19]. Aunque la degradación en poliésteres resulta de una combinación de factores ambientales, se han realizado múltiples estudios para prevenirla o cuantificarla en función del mecanismo de degradación como se enumeran a continuación:

- Degradación térmica y resistencia al calor [30-32].
- Degradación oxidativa: reacciones con el oxígeno [33, 34].
- Degradación hidrolítica o hidrólisis: reacciones con agua o la humedad [35, 36].
- Radiación iniciada o fotodegradación: reacciones de radicales libres [37, 38].
- Degradación biológica: reacciones catalizadas enzimáticamente [39, 40].
- Degradación química: reacción con productos químicos específicos [41, 42].
- Degradación mecánica: reacciones que se inducen por tensiones mecánicas [43].
- Envejecimiento: el efecto combinado de la exposición cíclica a diferentes niveles de humedad, temperatura y exposición al sol [44, 45].

A pesar de los grandes esfuerzos por evitar la degradación de los polímeros en la actualidad debido a la gran cantidad de desechos poliméricos que se están acumulando, la tendencia es de fomentar esa degradación para aumentar la sostenibilidad del medio ambiente. Por tanto, los poliésteres ofrecen un gran abanico de opciones para satisfacer la demanda de polímeros degradables, puesto que las tasas de degradación varían desde semanas para poliésteres alifáticos (por ejemplo, polihidroxialcanoatos) hasta décadas para poliésteres aromáticos (por ejemplo, PET). Es importante recalcar que los factores ambientales a los que se encuentra expuesto como la humedad, el pH y la temperatura, influyen significativamente en la tasa de degradación de los polímeros degradables.

En la actualidad ya se están empezando a desarrollar poliésteres de degradación controlada y para ello es importante comprender cuales son las especificaciones del producto final y como va a afectar la degradación a la aplicación. Para poder seleccionar el poliéster degradable más adecuado para una aplicación se deberá tener en cuenta: las propiedades físicas requeridas, las condiciones ambientales a las que se encuentra expuesto, los iniciadores de degradación, el tiempo o tasa de degradación o incluso los productos de degradación que se prefiere (metano, compost/humus, CO<sub>2</sub>, ...).

En los últimos años están surgiendo muchas patentes para poliésteres degradables en una gran variedad de sectores como: medicina (suturas, clips, grapas, mallas quirúrgicas, implantes); acuático (redes de cultivo de algas, redes y líneas de pesca); agricultura (macetas, cultivos, barreras de malezas, tuberías de riego);

construcción (estructuras temporales, hormigón, geotextiles, sacos de arena) y embalaje (cajas, botellas, bolsas, films) [19]. Todos los poliésteres degradables tienen en común que abordan al menos una de las siguientes preocupaciones:

- El producto de degradación proporciona beneficios para la aplicación.
- Reduce la mano de obra o la energía requerida para manejar sólidos.
- Elimina los problemas asociados con los polímeros no degradables.

## Degradación hidrolítica en poliésteres.

La resina PET contiene enlaces éster que son susceptibles de hidrólisis a temperaturas elevadas en presencia de humedad. La reacción de hidrólisis conduce a la escisión de la cadena molecular en el enlace éster. A medida que las cadenas de polímeros se acortan, el peso molecular disminuye de tal manera que la viscosidad de fusión y la viscosidad intrínseca también disminuyen. La concentración de grupos terminales carboxilo también aumenta. La velocidad de reacción de hidrólisis comienza a ser significativa a temperaturas de 160 °C y superiores. Dado que el PET generalmente se procesa a temperaturas de entre 270 y 300 °C, es evidente que la tasa de hidrólisis puede ser apreciable. A 250 °C, la tasa de hidrólisis de PET es de aproximadamente 10.000 veces la que ocurre a 115 °C. La supresión de la hidrólisis es especialmente crítica para el reprocesado de PET reciclado [46].

## I.4. TECNOLOGÍA DEL ÁCIDO POLIÁCTICO – PLA.

Una de las líneas de investigación de este trabajo ha sido utilizar como matriz en diferentes bio-compuestos el ácido poliláctico o polilactida, PLA, que es un poliéster sintético biodegradable polimerizado a partir de su monómero, ácido láctico (LA), derivado de los recursos naturales.

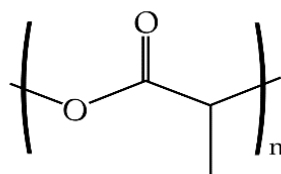
El ácido láctico se produce por fermentación bacteriana de carbohidratos a partir de cualquier materia prima que contenga almidón o azúcar como el maíz [47], la caña de azúcar [48], las patatas [49] y otra biomasa [50]. Según las clasificaciones anteriormente comentadas, se puede definir el PLA como un poliéster alifático dentro de los biopolímeros por ser biodegradable y también por su origen biológico. Debido a esta combinación de propiedades, ha recibido gran interés de investigación en las últimas dos décadas junto con la familia de PHA como polímeros biodegradables derivados de recursos renovables. El PLA tiene diferentes técnicas de procesado y está disponible comercialmente (producción a gran escala) en una amplia gama de grados. Es relativamente barato entre 1,8-5,4 € kg<sup>-1</sup> [51] y tiene algunas propiedades notables, similares a las del PP, el PET o el ABS, que lo hacen adecuado para diferentes aplicaciones y como posible sustituto. Su biodegradabilidad se adapta a los envases a corto plazo, y su biocompatibilidad en contacto con tejidos vivos es explotada para aplicaciones biomédicas (implantes, suturas, encapsulación de fármacos ...) [52].

El PLA fue descubierto por Wallace Carothers en 1932 [53] y más tarde Dupont desarrolló la patente en 1954 [54]. Los costes tan elevados de producción restringieron la aplicabilidad de estos polímeros hasta fines de la década de 1980, donde el Dr. Patrick R. Gruber descubrió el proceso de producción de este material con maíz en su estufa en casa, lo que redujo el costo de fabricación [51]. Desde entonces, los grandes avances en la tecnología de procesos, junto con la disminución de los costes del ácido láctico producido biológicamente, han llevado la producción a escala comercial del ácido poliláctico a partir de ácido láctico.

## I.4.1. Estructura y síntesis.

### Estructura del PLA.

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático lineal (éster) o poliéster derivado del ácido  $\alpha$ -hidroxialcanoico y en la Figura I.4.1 se puede apreciar su estructura química.



**Figura I.4.1.** Estructura química del ácido poliláctico (PLA). (Adaptada de [3])

El ácido láctico es quiral y tiene dos formas ópticamente activas: ácido L-láctico (+) y ácido D-láctico (-). En consecuencia, la lactida, el dímero cíclico del ácido láctico, puede presentarse en tres formas isoméricas dependiendo de si consiste en: (1) dos moléculas de ácido L-láctico, L-lactida; (2) dos moléculas de ácido D-láctico, D-lactida; o (3) una molécula de ácido L-láctico y una molécula de ácido D-láctico, meso-lactida. La meso-lactida se caracteriza por un punto de fusión ( $T_m$ ) de alrededor de 50 °C, mientras que el punto de fusión de los isómeros L y D-lactida es 97 °C. Una mezcla equimolar de las lactidas L y D da como resultado LD-lactida (rac-lactida) como se aprecia la **Figura I.4.2** [3].

Las resinas de polilactida se clasifican en poli (L-lactida) (PLLA), poli (D-lactida) (PDLA), poli sindiotáctica (D, L-lactida) (PDLLA sindiotáctica), poli atáctica (D, L-lactida) (PDLLA atáctica), y copolímeros con otros polímeros, dependiendo del tipo de monómero constituyente cuyas estructuras químicas se aprecian la **Figura I.4.3** [3]. Existe otra forma de PLA conocida como estereocomplejo isotáctica, preparada a partir de rac-lactida usando un catalizador racémico (isopropóxido), que tiene la ventaja adicional de tener un punto de fusión aproximadamente 50 °C mayor que los polímeros homocirales [55].

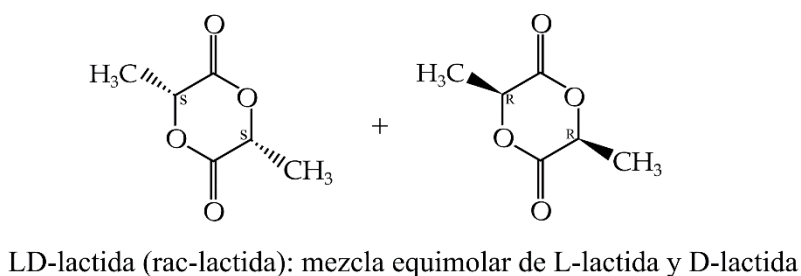
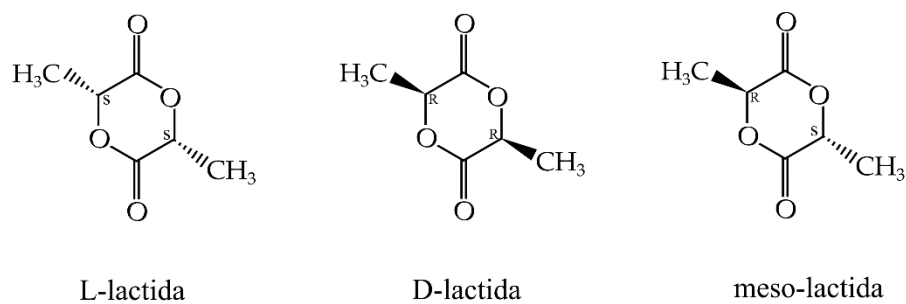


Figura I.4.2. Formas estereoisoméricas de la lactida. (Adaptada de [3])

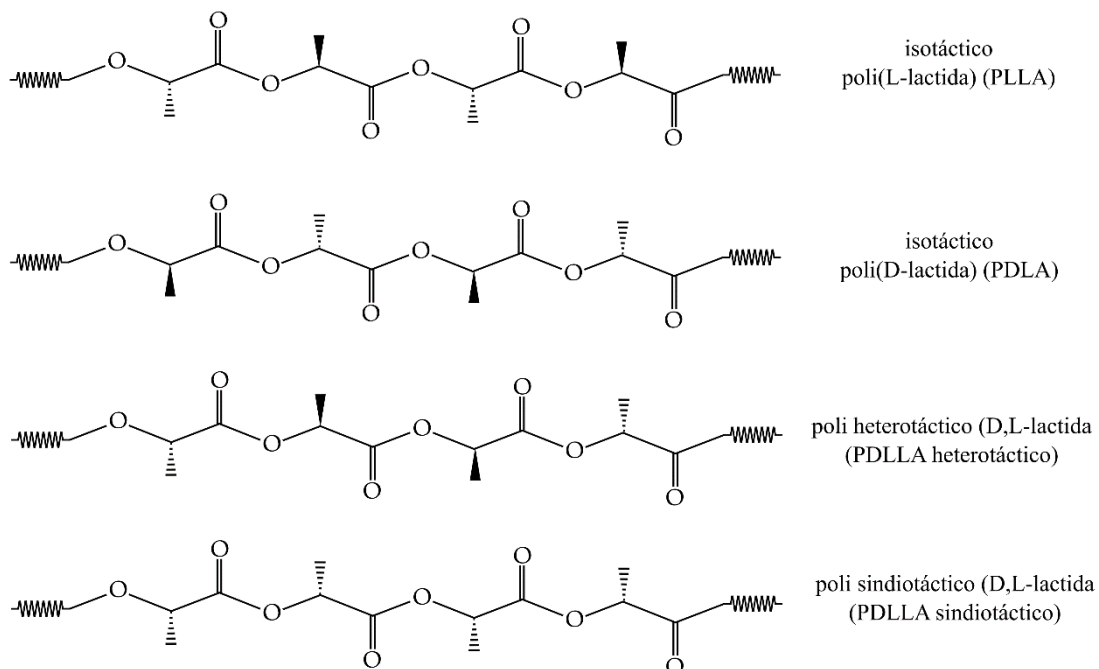


Figura I.4.3. Formas estereoisoméricas de la polilactida (PLA). (Adaptada de [3])

## Síntesis del PLA.

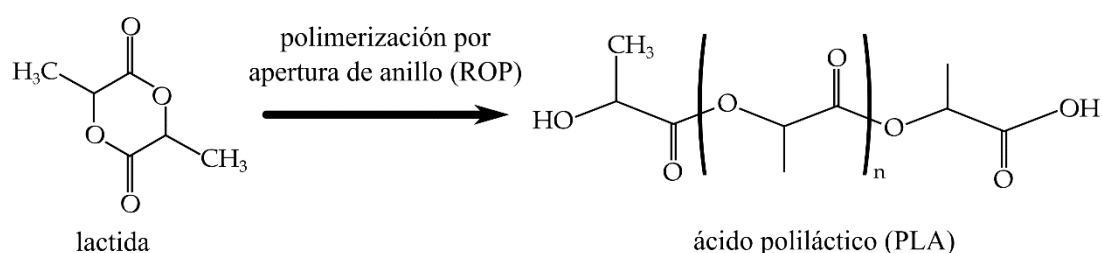
El PLA es un poliéster alifático termoplástico que se forma por polimerización por condensación de ácido láctico y este se obtiene normalmente a partir de la fermentación bacteriana partir del almidón o azúcar. Sin embargo, el ácido láctico no puede ser inmediatamente polimerizado en un material útil ya que una reacción de condensación por dos ácidos lácticos genera una molécula de agua. El agua generada degrada la cadena de oligómero para dar como resultado lactida de bajo peso molecular. Luego, dos moléculas de ácido láctico se someten a una única esterificación y se ciclan catalíticamente para formar un éster de dilatado cíclico.

Aunque la dimerización también genera agua, se puede separar antes de la polimerización debido a una caída significativa en la polaridad. La polimerización de ácido láctico a lactida o polímeros a base de ácido láctico de alto peso molecular puede realizarse de varias maneras:

- Ácido láctico a través de la polimerización por condensación para producir PLA de menor peso molecular.
- El ácido láctico se puede polimerizar en solución para producir PLA de alto peso molecular.
- El PLA de bajo peso molecular se despolimeriza a lactida ya sea por polimerización de apertura de anillo con octano de estaño como catalizador y  $\text{SnCl}_2$  o por copolimerización con comonómeros en solución para obtener copolímeros de PLA de alto peso molecular [56]. De esta manera, la reacción no genera agua adicional y, por lo tanto, se puede obtener una amplia gama de pesos moleculares.
- El ácido láctico reacciona con diácido o diol para formar ácido poliláctico telequérico, luego a través de una reacción de enlace forma copolímeros de ácido láctico de alto peso molecular [57, 58]. La polimerización de una mezcla racémica de L- y D-lactidas generalmente conduce a la síntesis de poli-DL-lactida (PDLLA) que es amorfa. El uso de catalizadores estereoespecíficos puede dar lugar a PLA heterotáctico que muestra cristalinidad [59, 60]. El grado de cristalinidad y muchas propiedades asociadas están muy controladas por la relación de enantiómeros D a L en el polímero [61].



La polimerización de apertura de anillo de lactida se muestra en la **Figura I.4.4** y fue patentada por Cargill en 1992 [62] es el método más utilizado. El proceso de condensación es muy similar al proceso de polimerización pero la principal diferencia en ambos procesos es la temperatura durante el proceso y los subproductos (condensados) liberados después de la reacción [51]. La polimerización por condensación directa es el método menos costoso, pero solo puede obtener PLA de menor peso molecular porque es difícil eliminar completamente el agua de la mezcla de reacción [63].



**Figura I.4.4.** Síntesis del ácido láctico (PLA) a través de la apertura del anillo. (Adaptada de [64]).

## I.4.2. Propiedades del PLA.

### Propiedades básicas del PLA.

Las propiedades de PLA dependen principalmente de la masa molecular, el grado de cristalinidad y posiblemente la proporción de comonómeros. Una mayor masa molecular aumenta la  $T_g$ , así como la  $T_m$ , la resistencia a la tracción, el módulo elástico y disminuye la tensión después de la fractura. Debido al grupo lateral  $\text{CH}_3$ , el material tiene un comportamiento hidrófobo o repelente al agua. El PLA es soluble en muchos solventes orgánicos, como el diclorometano o similares. El PLA tiene mayor transparencia que otros polímeros biodegradables, una elevada resistencia a la intemperie y buena procesabilidad [3]. Presenta un bajo nivel de toxicidad, tanto para el cuerpo humano, como para el medio ambiente, baja inflamabilidad y formación de humo, buenas propiedades barrera (humedad, calor, ...) y resistencia a los rayos UV y a los productos químicos [51].

## Propiedades térmicas y mecánicas del PLA.

Debido a la quiralidad del ácido láctico, existen diferentes formas de polilactida como poli (L-lactida) (PLLA) [65], poli (D-lactida) (PDLA) [66], poli sindiotáctica (D, L-lactida) (PDLLA sindiotáctica) [67], poli atáctica (D, L-lactida) (PDLLA atáctico) [68] y los copolímeros de lactida. Las cuales presentan diferencias tanto de masa molecular como de grado de cristalinidad lo cual afecta a su comportamiento mecánico como térmico. Con la formación estereocompleja entre los enantioméricos del PLA, se han llevado a cabo numerosos estudios con respecto a la formación, estructura, propiedades, degradación y aplicaciones de los estereocomplejos PLA. La estereocomplejación mejora las propiedades mecánicas, la resistencia térmica y la resistencia a la hidrólisis de los materiales basados en PLA. Estas mejoras surgen de una interacción particularmente fuerte entre las secuencias de unidades de L-lactilo y las secuencias de unidades de D-lactilo. En la **Tabla I.4.1** se resume los resultados de varios estudios sobre la estereocomplejación y la estructura, propiedades, degradación y aplicaciones de varios materiales PLA estereocomplejos y del PLA [57-61, 65-71].

**Tabla I.4.1.** Datos de análisis térmico-mecánico para PLA, PLLA, PDLA, PDLLA y PLDLLA.

Propiedad	PLA	PLLA	PDLA	PDLLA	PLDLLA
Tg (°C)	55	50–65	50–60	50–60	50–55
Tm (°C)	165	170–190	165–187	Amorfo	–
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,21–1,43	1,25–1,29	1,24	1,27	1,3
Resistencia a la tracción (MPa)	59	0,08–1	–	0,04–0,05	32
Módulo de Young (GPa)	3,5	2,7–16	3,2–7,9	1,5–1,9	2,3
Alargamiento a la rotura (%)	7	30–40	–	5–10	5

Las propiedades mecánicas de todos estos tipos de PLA son tan diferentes como sus tiempos de degradación [81]. PLA es el producto resultante de la polimerización de L,L-lactida. El PLLA tiene una cristalinidad de alrededor del 37%, una temperatura de transición vítrea entre 50 y 65 °C, una temperatura de fusión entre 173 y 178 °C y un módulo de tracción entre 2,7 y 16 GPa [65, 71]. El PLLA puede procesarse como la mayoría de los termoplásticos en fibra y film. La temperatura de fusión de PLLA se puede

aumentar en 40–50 °C y su temperatura de deflexión térmica se puede aumentar de aproximadamente 60 °C a 190 °C mezclando físicamente un PLLA con PDLA. PDLA y PLLA forman un estereocomplejo altamente regular con mayor cristalinidad. La estabilidad de la temperatura mejora cuando se usa una mezcla 50: 50, pero incluso a concentraciones más bajas de 3 a 10% de PDLA, todavía hay una mejora significativa [69, 70]. PDLA actúa como un agente nucleante en una mezcla de PLLA en la formación de la estructura cristalina [67]. Así PDLA ayuda a aumentar la velocidad de cristalización. La biodegradación de PDLA es más lenta que para PLA porque el primero tiene la mayor cristalinidad. Las diferencias en el comportamiento de degradación de los PLA amorfos y cristalinos pueden explicarse asumiendo una hidrólisis simple como el principal mecanismo de degradación [82]. PDLA es ópticamente transparente y esto es muy útil en mezclas de polilactidas.

El PLA tiene una baja viscosidad de fusión, que se requiere el moldeo por inyección. Sin embargo, el PLA es lento en la velocidad de cristalización con largos ciclos de moldeo y tiene pobres propiedades barrera; además, tiene una resistencia térmica y características mecánicas inferiores (tenacidad, resistencia al impacto y similares) en comparación otros poliésteres como el PET [3]. Para paliar estas deficiencias existen varias soluciones, pero las más utilizadas actualmente es la mezcla de PLA con otros polímeros para formar copolímeros (PS-PLA [83], PEG-PLA [84], PLA-PBS [85], PHEA-PLA [86], PCL-PLA [87],...) o incluso la adición de otras sustancias como relleno para la formación de bio-compuestos como con fibras de algodón [88], de bambú [89], de eucalipto [90], nanotubos de carbono [91], nanocristales de celulosa [92], harinas de madera [93], ... entre otras.

## Degradación del PLA.

Los productos realizados con PLA pueden exponerse a lo largo de su vida útil a diferentes condiciones ambientales, que pueden ocasionar la degradación de estos. Esta degradación generará cambios irreversibles en la estructura del polímero perjudicando en mayor o menor medida a sus propiedades [94]. Los mecanismos de degradación que afectan al PLA que generalmente ocurren por la escisión de la cadena principal o la escisión de la cadena lateral son: la degradación térmica, la fotodegradación, la hidrólisis

y la biodegradación [95, 96]. La degradación del material a priori puede parecer que sea una desventaja, pero para ciertas aplicaciones puede ser una ventaja como por ejemplo en ciertas aplicaciones médicas en implantes para no tener que extraerlos [97, 98] o en la agricultura para no tener que eliminar los films de los invernaderos [99].

La degradación térmica del PLA se produce durante el procesamiento a temperaturas elevadas para poder fundirlo, disminuyendo tanto el peso molecular como las propiedades reológicas y mecánicas, atribuyéndose principalmente a la escisión aleatoria de la cadena principal y a las reacciones de despolimerización de descompresión. La reacción de degradación aleatoria implica hidrólisis por pequeñas cantidades de agua, degradación oxidativa, eliminación cis y transesterificación intermolecular e intramolecular [71]. Por encima de 200 °C, el PLA puede degradarse a través del intercambio de éster inter e intramolecular, eliminación cis y reacciones radicales y no radicales concertadas, que dan como resultado la formación de CO, CO<sub>2</sub>, acetaldehído y metilceteno [100].

La fotodegradación de los polímeros es inducida por la acción de la luz y se atribuye a las reacciones fotoquímicas que surgen de la absorción de la radiación UV por los grupos carbonilo presentes en la cadena del polímero. Los mecanismos de fotodegradación suelen ser reacciones fotoionización (Norrish I), escisión de cadena (Norrish II), reacciones de reticulación o procesos oxidativos [101, 102]. Según Ikada E. *et al.* sugieren que de fotodegradación de PLA se realiza a través de la fotoescisión de tipo Norrish II, que explica la escisión de la cadena (disminución del peso molecular), la formación de dobles enlaces C=C y el hidroperóxido O-H en terminales de cadena recién formados [103, 104].

La hidrólisis en el PLA se produce cuando se expone a la humedad produciendo la escisión de los grupos éster de la cadena principal, lo cual origina una reducción del peso molecular [96]. El proceso de hidrólisis se inicia en la fase amorfa y forma fragmentos solubles en agua de bajo peso molecular, sin alterar demasiado las propiedades mecánicas porque las regiones cristalinas proporcionan la resistencia requerida a la estructura. Luego se produce la hidrólisis de la fase cristalina, lo que resulta en la pérdida de peso molecular y propiedades mecánicas [105].

La biodegradación del PLA se realiza a través de un mecanismo de dos etapas [106]. En la primera, se produce la hidrólisis del enlace éster. Este paso puede ser acelerado por ácidos o bases y se ve afectado por los niveles de temperatura y humedad

[81]. En la segunda fase a medida que disminuye el peso molecular promedio, los microorganismos presentes en el suelo comienzan a digerir los oligómeros de ácido láctico de menor peso molecular, produciendo dióxido de carbono y agua. Este mecanismo de degradación en dos etapas es una clara ventaja del PLA sobre otros polímeros biodegradables, particularmente para el almacenamiento de productos y en aplicaciones que requieren contacto con alimentos. El PLA se degrada rápidamente en la atmósfera de compostaje de alta humedad y temperatura (55-70 °C), sin embargo, a temperaturas más bajas y/o humedad más baja, presenta una estabilidad de almacenamiento aceptable [106].

### I.4.3. Mercado y aplicaciones del PLA

#### ■ Visión general del mercado del PLA.

En la **Figura I.2.2** se puede apreciar que la producción del ácido láctico (PLA) supuso 10,3% la producción mundial de biopolímeros con una repercusión económica de 2,64 mil millones de dólares americanos en 2018. Según varias agencias de estadísticas como Grand View Research [107] y Mordor Intelligence [108] se espera que el mercado del ácido poliláctico (PLA) registre una tasa de crecimiento anual compuesta entre el 18,7% - 20,49% respectivamente durante el período de pronóstico de 2019-2024, lo que supondría un ingresos entre 7,4-8,1 mil millones. Los principales factores que impulsan el mercado estudiado son las políticas gubernamentales favorables que promueven los bioplásticos y la creciente demanda de fibras derivadas de celulosa en la industria textil. Se espera que la competitividad de precios y la disponibilidad de alternativas más baratas obstaculicen el crecimiento del mercado estudiado [108].

La industria del embalaje dominó el mercado en 2018 y también se espera que crezca durante el período de pronóstico, debido a su uso en el envasado de frutas y verduras en los supermercados, para bolsas de pan y cajas de panadería, botellas y bolsas de compras o de transporte, entre otros. Es probable que la creciente producción de maíz genéticamente modificado y el uso creciente de PLA en la impresión 3D actúen como

oportunidades en el futuro. Asia-Pacífico dominó el mercado en todo el mundo con el mayor consumo en países, como China y Japón.

El mercado PLA está consolidado y los principales productores son: NatureWorks LLC, Zhejiang Hisun Biomaterials Co. Ltd, Synbra Technology BV, Futerro y Sulzer Ltd, entre otros.

## Tendencias clave del mercado del PLA.

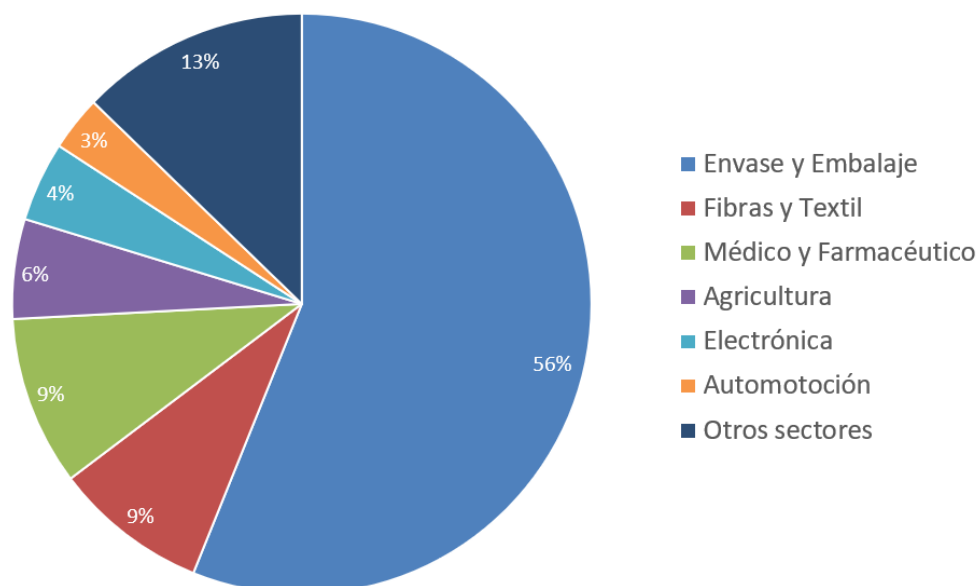
Si se realiza una segmentación del mercado por sectores, la industria del embalaje es uno de los mayores consumidores de PLA, representaron más del 50% del mercado global de PLA, en 2018, en términos de ingresos. Las cadenas de restaurantes y las industrias de procesamiento de alimentos están adoptando cada vez más materiales biodegradables para el envasado de alimentos. La conciencia del consumidor también está aumentando y evolucionando rápidamente, en términos de seguridad alimentaria, ya que algunos plásticos son carcinógenos probados. La demanda de PLA en la industria del embalaje está aumentando a un ritmo acelerado en las regiones de Europa y América del Norte. La creciente intervención de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) y organizaciones relacionadas, en términos de seguridad alimentaria, está promoviendo el uso de plásticos biodegradables y de grado alimenticio para el consumo de bebidas y refrigerios. Se espera que el crecimiento en la industria del envasado en las regiones en desarrollo, como Asia-Pacífico, América del Sur y Oriente Medio, aumente durante el período de pronóstico, debido a la mejora de los estándares de envasado de alimentos de varias organizaciones de alimentos y seguridad en estas regiones [108].

Por otro lado, si la segmentación del mercado se realiza geográficamente es China quien dominará el mercado en Asia-Pacífico. El rápido crecimiento del consumo de ácido poliláctico en China ha sido impulsado principalmente por amplios desarrollos en los sectores de envases y médicos, que están siendo apoyados por la creciente economía. La industria del embalaje en el país ha mostrado un aumento continuo, a pesar de una disminución en el ritmo de crecimiento. El aumento continuo en esta industria se debe a la demanda de bienes de consumo. Además, un aumento en la demanda de envases ecológicos ha beneficiado al sector de envases en China, al igual que el

crecimiento de envases de comercio electrónico, ya que el uso de Internet en el país continúa expandiéndose a un ritmo rápido. También ha crecido la demanda de productos listos para cocinar de la industria de alimentos y bebidas que está apoyando el crecimiento de envases de alta calidad en el país [108].

## ■ Aplicaciones del PLA.

PLA tiene el potencial para una amplia gama de aplicaciones que van desde el uso en el sector del embalaje, automoción, textil, agricultura y electrónica hasta productos para el campo de la medicina. Según Mordor Intelligence [108] el mercado del PLA en 2018 se muestra en la **Figura I.4.5**, donde se aprecia que el sector del embalaje sigue siendo el predominante y que están proliferando el textil y el médico. En la en la **Tabla I.4.2** se puede ver un desglose de las aplicaciones comercialmente utilizadas con PLA segmentada también por los diferentes sectores.



**Figura I.4.5.** Mercado del ácido poliláctico (PLA) segmentado por sectores en 2018. (Adaptada de [108]).

Tabla I.4.2. Aplicaciones del PLA según el tipo sector [94, 109, 110].

<b>Sector</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Envase y embalaje</b>	
Termo conformados	Contenedores transparentes en forma de concha para frutas y verduras frescas, bandejas de fiambres, envases opacos de lácteos (yogurt), envases de panadería y vasos de bebidas frías.
Films orientados biaxialmente	Film de laminación, envolturas dulces y caramelos, sobres y vitrinas de cartón, etiquetas troqueladas, envoltura floral, cintas, mangas retráctiles, bolsas de pie, bolsas para panadería.
Inyección	Platos, vasos, tazas, cubiertos.
Botellas alimentarias	Agua embotellada, leche, zumos, aceites comestibles
Botellas no alimentarias	Champú, detergente, alcohol, acetona.
<b>Fibras y textiles</b>	
Textil	Artículo de moda casual, deportiva y de ropa interior.
No tejidos	Toallitas, productos de higiene, pañales, forros de zapatos, y refuerzo de papel.
Mobiliario	Mantas, muebles, paneles, tapicería y telas decorativas.
Alfombras industriales	Alfombras, azulejos y moquetas.
Relleno de fibra	Almohadas, edredones, colchones, edredones y muebles.
<b>Médico y farmacéutico</b>	
	Suturas, clips, grapas, mallas quirúrgicas, implantes, crecimiento de tejido, injerto de hueso, dispositivos de fijación de fracturas, encapsulación de medicamentos.
<b>Agricultura</b>	
	Macetas, cultivos, barreras de malezas, invernaderos, tuberías de riego, geotextiles, redes de cultivo de algas, redes y líneas de pesca.
<b>Electrónica</b>	
	Carcasas de teléfonos móviles, ordenadores, CD, discos de memoria, envases para artículos electrónicos.
<b>Automoción</b>	
	Textil del automóvil, alfombras, revestimientos de puertas, molduras y piezas interiores o exteriores.
<b>Otros sectores</b>	
Construcción	Estructuras temporales, revestimientos, hormigón, espumas aislantes, geotextiles, sacos de arena, WPC.
Otros	Remediación ambiental, filtros de cigarrillos, impresión 3D, pinturas.



## I.5. TECNOLOGÍA DEL POLIETILÉN TEREFALATO – PET.

### I.5.1. Estructura y síntesis a partir de recursos de origen fósil.

#### Estructura del PET.

El polietilén tereftalato o poli (tereftalato de etileno), PET, es un poliéster semi aromático hecho por la reacción de condensación de etilén glicol (EG) con ácido tereftálico (TPA) o dimetil tereftalato (DMT) y en la **Figura I.5.1** se puede apreciar su estructura química.

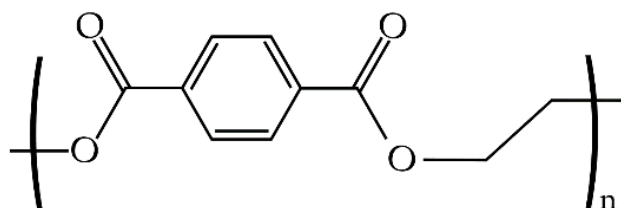


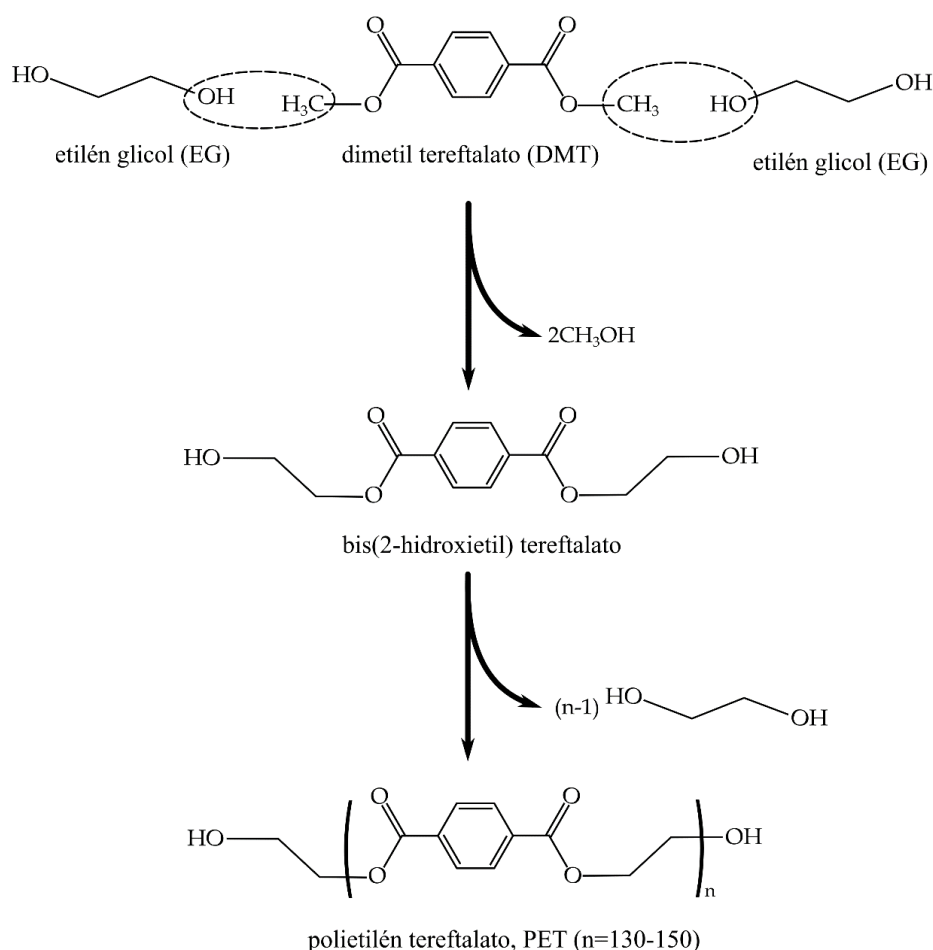
Figura I.5.1. Estructura química del polietileno de tereftalato (PET).

#### Síntesis del PET a partir de recursos fósiles.

Los monómeros utilizados para sintetizar PET son principalmente TPA y EG. Se pueden incorporar diversos ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos o aromáticos, para modificar las características del polímero. La formación de cadenas de PET puede ocurrir principalmente por dos reacciones principales: esterificación de grupos carboxilo con grupos terminales hidroxilo, y transesterificación (transalcoholisis) de glicocolesteres terminados en grupos hidroxilo. Las reacciones inversas de las reacciones mencionadas son hidrólisis y glucólisis, respectivamente [113].

La síntesis de PET implica cuatro etapas: transesterificación / esterificación directa, prepolimerización, condensación en estado fundido y policondensación en estado sólido.

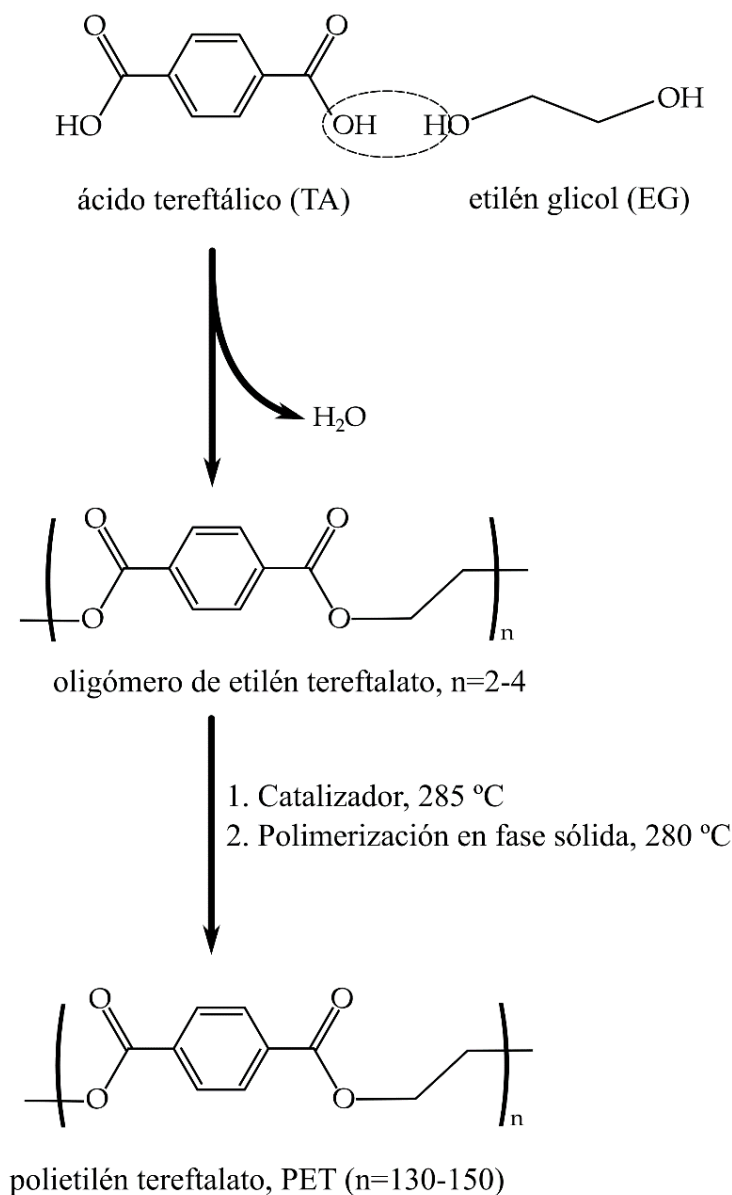
En el primer paso, el tereftalato de bis (hidroxietilo) (BHET) y algunos de sus oligómeros lineales se sintetizan por transesterificación de DMT o esterificación directa de ácido tereftálico con etilén glicol (EG), como se muestra en la **Figura I.5.2**. Sin embargo, el procedimiento de transesterificación se demostró como el proceso más eficiente para ser utilizado con el fin de desarrollar fibra de PET. DMT se sintetiza por reacción de esterificación entre TPA y EG a una temperatura de 240-260 °C y una presión de aproximadamente 300-500 kPa.



**Figura I.5.2.** Síntesis de tereftalato de bis (2-hidroxietilo) y polimerización del mismo a PET.

La esterificación directa también se utiliza para sintetizar BHET, como se muestra en la **Figura I.5.3**. La esterificación directa de ácido y glicol se ha desarrollado

como uno de los métodos de fabricación comerciales. En la esterificación directa, TPA y EG reaccionan para producir el intermedio DMT. Las ventajas de este proceso son: se facilita la purificación del éster en comparación con el ácido, se mejora la acción catalítica y se facilita la eliminación del metanol que se obtiene como subproducto durante la transesterificación.



**Figura I.5.3.** Fabricación de PET por reacción de esterificación directa.

En general, las resinas de PET sintetizadas por este proceso contienen más dietilén glicol, que es un subproducto obtenido debido a una reacción intermolecular de

formación de éter entre los grupos terminales de  $\beta$ -hidroxietil éster. Los films orientados realizados con estas resinas tienen una rigidez mecánica inferior y puntos de fusión comparativamente más bajos, poca resistencia termo-oxidativa y una estabilidad UV inferior [114].

El segundo paso implica la conversión de BHET (y algunos oligómeros) que emergen de la primera etapa a un prepolímero hasta un grado de polimerización de  $\sim 30$  y la viscosidad de  $\sim 5.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  [114]. Aquí, el EG experimenta reacción con el DMT a una temperatura  $150\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una presión de  $100 \text{ kPa}$  [115].

En la tercera etapa, el producto se deja polimerizar a un grado de polimerización de  $100$  aproximadamente.

Las etapas finales de la reacción de policondensación se llevan a cabo en un solo reactor equipado con tornillo helicoidal convencional. El proceso se conoce como reacción de policondensación en estado sólido que conduce a un producto con un grado de polimerización de aproximadamente  $150$ . El catalizador utilizado para la policondensación para la reacción de transesterificación en esta etapa es trióxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) o triacetato de antimonio. Sin embargo, el pentaóxido de antimonio y el dióxido de germanio también se han utilizado en muchas reacciones [114]. Se introduce  $0,5\%$  - $2\%$  de un éster de difenilo, preferiblemente tereftalato de difenilo, en la mezcla de reacción como extensor de cadena durante la reacción de transesterificación. No solo está acelerando la tasa de producción, sino que también mejora el color del producto terminado.

La reacción de intercambio de éster se lleva a cabo en presencia de catalizador, generalmente sales de metales de transición como manganeso, cobalto o zinc o metales alcalinotérreos, como el calcio. En esta etapa, el PET es un líquido fundido viscoso. Este se extruye y se enfría con agua para formar un material amorfo transparente. Otra forma de PET también se fabrica utilizando éster de ácido dimetil tereftálico. El PET de alto peso molecular requerido se fabrica mediante polimerización en estado sólido (SSP) a temperaturas relativamente más bajas. Esta forma de PET está libre de todas las impurezas volátiles como acetaldehído, glicoles libres y agua.

## I.5.2. Propiedades del PET.

### ■ Propiedades básicas del PET.

El PET, un tipo de poliéster termoplástico de ingeniería, posee excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Además, tiene muy buena resistencia química, transparencia, estabilidad dimensional y baja absorción de humedad. Las propiedades más importantes del PET que hacen que se diferencie de otros materiales son [113]:

- Transparente y ligero.
- Excepcional estabilidad dimensional.
- Excelente propiedad eléctrica.
- Excelente resistencia química.
- Buena resistencia al agrietamiento por estrés ambiental.
- Muy buena resistencia al envejecimiento térmico.
- Muy baja fluencia en un amplio rango de temperatura.
- Muy buena estabilidad del color.
- Excelente resistencia al desgaste.
- Baja adsorción de sabor.
- Buena apariencia estética
- Disponibilidad económica y capacidad de proceso fácil.
- Excelente reciclabilidad.

El PET es un plástico naturalmente transparente. Las propiedades sobresalientes de la resina PET son que no reaccionan con el agua o los alimentos, lo que los hace adecuados para el envasado de consumibles. Puede ser semirrígido a rígido y es muy ligero. Son inastillables, lo que significa que no se romperán ni fracturarán. Por lo tanto, demuestra ser un buen reemplazo para los contenedores de gas [51].

## Propiedades térmicas y mecánicas del PET.

Los grados de las resinas del polietileno de tereftalato (PET) se pueden dividir en cuatro categorías principales: fibra, films, botella y uso industrial. En la actualidad dos grados de PET dominan el mercado mundial, es decir, PET de grado de fibra y PET de grado de botella. Estos grados estándar difieren principalmente en peso molecular ( $M_w$ ) o viscosidad intrínseca (IV), respectivamente, apariencia óptica y recetas de producción. Estos últimos difieren en la cantidad y tipo de comonomeros, estabilizadores y catalizadores metálicos, así como también colorantes. El PET de grado de fibra textil tiene un peso molecular de 15.000–20.000 g mol<sup>-1</sup>, lo que se refiere a una viscosidad intrínseca entre 0,55 y 0,67 dl g<sup>-1</sup>. Las calidades de fibra de PET para hilos técnicos como el cordón del neumático tienen altos pesos moleculares, con una viscosidad intrínseca superior a 0,95 dl g<sup>-1</sup>. El PET de grado de botella aparece "transparente como el vidrio" en estado amorfo. El peso molecular promedio varía de 24.000 a 36.000 g mol<sup>-1</sup>, lo que se refiere a una viscosidad intrínseca entre 0,75 y 1,00 dl g<sup>-1</sup>. El grado de botella estándar tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 dl g<sup>-1</sup>. Otros grados de PET se fabrican para films de embalaje, así como para la producción de cintas de video y audio. Estos tipos de PET a menudo son calidades estándar con una viscosidad intrínseca de 0,64 dl g<sup>-1</sup>. Para reducir la tendencia a la adherencia del producto final, se incorporan aditivos sólidos como SiO<sub>2</sub> o arcilla con tamaños específicos de partículas y distribuciones de tamaños de partículas [19].

A pesar de la gran variedad de grados y de fabricantes se han resumido en la **Tabla I.5.1** las principales características térmicas y mecánicas del PET a partir de los resultados de varios estudios [116-119] para poder disponer de una visión más general de estas propiedades.

El PET comercial tiene una temperatura de fusión ( $T_m$ ) entre 255 y 265 °C y para el PET más cristalino es de 265 °C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de PET virgen aumenta con la cristalinidad del mismo, para el PET amorfo suele ser de 67 °C y para el PET cristalino de 81 °C, y también el módulo, tenacidad, rigidez, resistencia a tracción, dureza [120]. La resistencia al impacto del material se vuelve inferior con el aumento de la cristalinidad [121].

**Tabla I.5.1.** Características térmicas y mecánicas del PET.

<b>Propiedad</b>	<b>PET</b>
Viscosidad intrínseca (dl g <sup>-1</sup> )	0,40-2,00
Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	15.000-80.000
Tg (°C)	67-115
Tm (°C)	255-265
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,20-1,46
Resistencia a tracción (MPa)	48,3-72,4
Módulo de Young (GPa)	2,8-4,1
Alargamiento a la rotura (%)	30-300

Avila-Orta C. *et al.* informaron de que el PET virgen experimenta una transición endotérmica múltiple durante el análisis térmico, el cual es atribuible a la reorganización morfológica y estructural. A medida que aumenta la temperatura, se logran mejores estructuras cristalinas debido a la reorganización de los cristales menos perfectos [122].

El PET virgen es conocido por tener una velocidad de cristalización muy lenta. La mayor tasa de cristalización tiene lugar entre 170 y 190 °C. El enfriamiento rápido del PET desde temperatura de fusión a una temperatura inferior a la de transición vítrea puede producir un PET amorfo y transparente. El PET semicristalino (opaco y blanco) se puede obtener calentando el PET amorfo sólido a una temperatura superior a la de transición vítrea, donde se puede lograr una cristalinidad del 30% [123].

La velocidad de cristalización del PET virgen depende en gran medida de la temperatura y alcanza su máximo a una temperatura entre 150 y 180 °C. La velocidad de cristalización también depende de otros factores como el peso molecular ( $M_w$ ), la presencia de agentes nucleantes, el grado de orientación de la cadena, la naturaleza del catalizador de polimerización utilizado en la producción original de PET y el historial térmico [122].

La densidad de un PET cristalino es 1,455 g cm<sup>-3</sup> mientras que la densidad del PET amorfo es 1,333 g cm<sup>-3</sup> [124]. Sin embargo, el PET cristaliza lentamente en ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, lo que crea un obstáculo durante el procesamiento a través del moldeo por inyección. En el caso de los films, la cristalinidad es inducida por operaciones mecánicas (por ejemplo, films de PET orientados biaxialmente) [125]. Además, el recocido es otro proceso que se lleva a cabo calentando el film de polímero de

180 a 220 °C durante varios segundos para permitir la relajación de la cadena amorfa. Esto puede dar como resultado la recristalización y el crecimiento de cristales en la matriz de PET [126].

### I.5.3. Mercado y aplicaciones del PET.

#### **V**isión general del mercado del PET.

El mercado de PET está lleno de incertidumbre y riesgo, a pesar de que durante este último año ha repercutido económicamente a nivel mundial un total de 39,8 mil millones de dólares. Según varias agencias de estadísticas como Market Watch [127] y Mordor Intelligence [108] se espera que el mercado mundial de polietileno de tereftalato (PET) crezca a una tasa anual compuesta entre el 4,2% y el 5,3% en los próximos cinco años, lo que supondría cifras entre 51-54 mil millones de dólares en 2024. Los principales factores que impulsan el mercado estudiado incluyen la creciente industria de alimentos y bebidas, el aumento de las tasas de recolección y reciclaje de PET en Europa y la demanda de materiales sostenibles y reciclables. Se espera que las estrictas regulaciones sobre el uso de PET y el uso creciente de productos sustitutos, como el polietileno de alta densidad, obstaculicen el crecimiento del mercado estudiado [108].

El mercado global de PET es un mercado consolidado, donde los 5 principales productores (Indorama Ventures Public Company Limited, Alpek SAB de CV, Sinopec Group, Far Eastern New Century Corporation y Jiangsu Sanfangxiang Group) representan aproximadamente el 50% de la producción mundial de PET.



## Tendencias clave del mercado del PET.

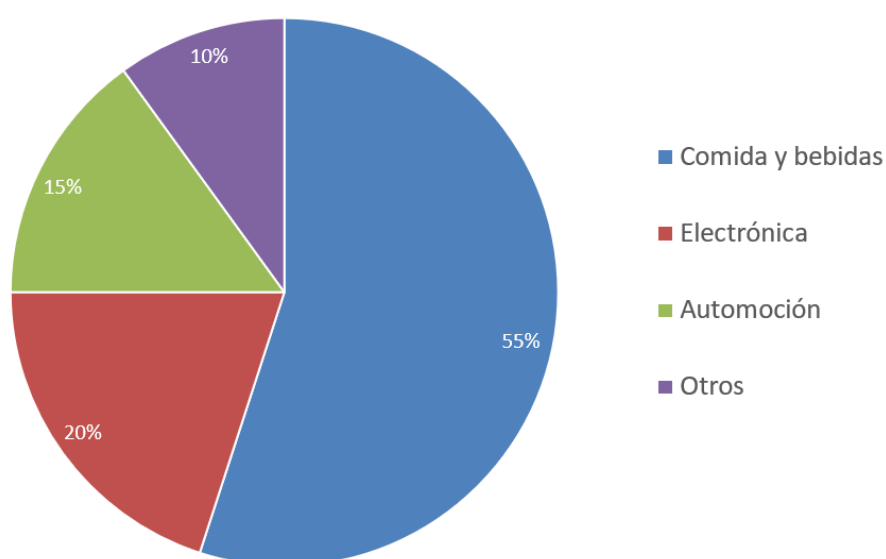
Si se realiza una segmentación geográfica del mercado del PET la región de Asia y el Pacífico tiene una participación importante en el mercado y se espera que sea un mercado dominante durante el período de pronóstico. El próspero crecimiento de las industrias y la urbanización está fomentando el crecimiento del polietileno de tereftalato en los países en desarrollo de Asia Pacífico. Además, la regulación gubernamental favorable ha atraído a muchos inversores en el lucrativo mercado de Asia Pacífico, que a su vez está impulsando el crecimiento del mercado. Se espera que el desarrollo del sector minorista junto con la creciente demanda de alimentos preparados aumente el crecimiento del mercado. Por otro lado, el coste de fabricación fluctuante junto con la creciente investigación y desarrollo de envases innovadores es una gran oportunidad en esta región [128].

América del Norte es otra región dominante en el mercado del PET. Los sectores de la automoción y de la electrónica, entre otros, están impulsando significativamente el crecimiento del mercado. La creciente población activa, junto con un estilo de vida acelerado, ha aumentado la demanda de alimentos y bebidas para llevar, lo que se espera que contribuya sustancialmente al crecimiento del mercado. [128].

El mercado europeo es un mercado lucrativo impulsado principalmente por el desarrollado sector eléctrico y electrónico, y el sector del automóvil. El uso creciente del PET en los vehículos como sustituto de materiales más pesados y la reducción de emisiones es un factor importante que impulsa el mercado en esta región [128].

## Aplicaciones del PET.

El mercado mundial del PET se puede dividir en base a los tipos de productos y aplicaciones. Según los tipos de productos, el mercado está segmentado en botellas (refrescos carbonatados, agua, otras bebidas), láminas y films, embalaje alimentario y no alimentario y otros. Sobre la base de la industria de aplicaciones se segrega en alimentos y bebidas, electrónica, automoción y otros como según se muestra en la **Figura I.5.4** [128].



**Figura I.5.4.** Mercado del polietileno de tereftalato (PET) segmentado por aplicaciones en 2018. (Adaptada de [128]).

Claramente el sector de la comida y las bebidas ha sido el predominante durante el 2018 con un 55% del mercado global del PET, aunque las restricciones para el uso del PET en el sector de la alimentación está empezando a hacer mella puesto que si se compara con el año 2016 la tasa era mayor, solamente el sector de las botellas suponía un 71% sin contar el resto de envases alimentarios [51].

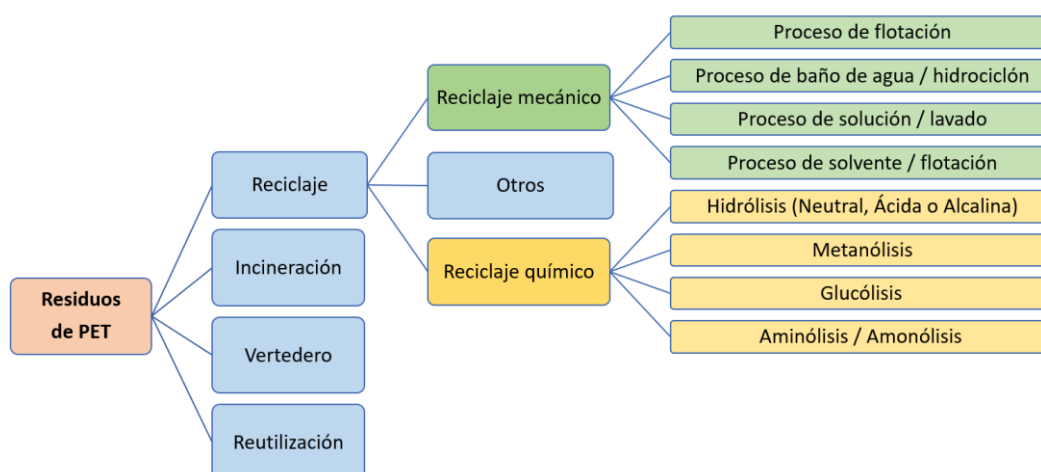
En la en la **Tabla I.5.2** se puede ver un desglose de las aplicaciones comercialmente utilizadas con PET segmentada también por los diferentes sectores a partir de la información recopilada de varias fuentes [128-131].

Tabla I.5.2. Aplicaciones del PET según el tipo sector.

<b>Sector</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Envase y embalaje</b>	
Botellas alimentarias	Agua embotellada, refrescos carbonatados, bebidas energéticas e isotónicas, zumos, cerveza, aceites, conservas, té, salsas
Botellas no alimentarias	Champú, detergente, productos químicos, envases de pared gruesa para productos cosméticos o farmacéuticos, productos agrícolas
Termo conformados	Contenedores transparentes en forma de concha para frutas y verduras frescas, bandejas de fiambres, bandejas para el microondas, envases para artículos electrónicos
Film	Film transparente, cintas magnéticas, soporte cintas adhesivas
<b>Fibras y textiles</b>	
Textil	Artículo de moda, telas de poliéster, mangueras, cuerdas, cinturones, cinturones de seguridad, hilos de costura, refuerzo de neumáticos, cintas transportadoras, correas de transmisión
No tejidos	Telas filtro, pañales, pendas médicas desechables, telas de arriostramientos para aplicaciones agrícolas
Mobiliario	muebles, paneles, tapicería y telas decorativas.
Alfombras industriales	Alfombras, azulejos y moquetas
Relleno de fibra	Almohadas, edredones, colchones, edredones y muebles.
<b>Eléctrico y Electrónico</b>	
Inyección	Piezas inyectadas, encapsulaciones eléctricas, solenoides, sensores inteligentes, cajas de conexiones, piezas fotovoltaicas
Film	Film para condensadores, films de audio y fotográficas, placas para rayos X
<b>Automoción</b>	
	Textil del automóvil, alfombras, revestimientos de puertas, brazo del limpiaparabrisas, carcasas engranajes, retenedores de faros, cubiertas del motor, piezas inyectadas.
<b>Otros sectores</b>	
	Impresión 3D, maquinaria, piezas técnicas

## I.5.4. Reciclado del PET.

Hay varios factores involucrados en la producción y usos del PET que lo convierten en un material poco respetuoso con el medio ambiente. La producción de PET utiliza grandes cantidades de petróleo, un recurso valioso y no renovable que se está agotando. Además, la mayoría de los productos o aplicaciones del PET tienen un ciclo de vida corto lo cual supone una generación de residuos enorme. Los residuos de PET pueden incinerarse, desecharse en vertederos, reutilizarse o reciclarse como se aprecia en la **Figura I.5.5** [132]. El PET no es biodegradable y, por lo tanto, crea riesgos ambientales cuando se elimina en vertederos. Por lo tanto, la única forma de abordar el problema de la eliminación de desechos de PET post industrial y post consumo es a través de reciclaje, además el PET presenta una reciclabilidad casi del 100% [133].



**Figura I.5.5.** Métodos existentes para la eliminación de residuos de PET.

Hay dos enfoques actualmente en uso generalizado para el reciclaje de PET: procesamiento químico y mecánico. El reciclaje químico del PET se realiza llevando a cabo la descomposición química o quimiólisis con uno de varios compuestos, lo que resulta en la despolimerización del plástico [134]. La despolimerización puede llevarse a cabo por: hidrólisis (neutral con agua, ácida con ácido sulfúrico o alcalina con hidróxido de sodio acuoso), metanólisis (metanol), glucólisis (EG) o aminólisis (metilamina) [116, 132, 134, 135]. De cada proceso de despolimerización se obtienen unidades de monómeros distintas, pero todas permiten la recuperación para poder polimerizarse y producir nuevos polímeros libres de contaminantes. Sin embargo, habitualmente se

prefiere el reciclaje mecánico frente al químico porque, aunque es un proceso complicado, tiene la ventaja de ser mucho más rentable.

El reciclaje mecánico de PET consta de varios pasos individuales, el primero de los cuales es la eliminación de la mayor cantidad posible de material contaminante. Los requisitos mínimos para que las escamas de PET se sometan a reciclaje mecánico se enumeran en la **Tabla I.5.3** [134].

**Tabla I.5.3.** Requisitos mínimos de escamas de PET para someterse a reciclaje mecánico.

<b>Propiedad</b>	<b>Requisito</b>
Tamaño de escamas	0,4–8 mm
Temperatura de fusión	> 240 ° C
Viscosidad intrínseca	>0,7 dl g <sup>-1</sup>
Contenido de agua	<0,02%
Contenido de tintes	<10 ppm
Contenido de PVC	<50 ppm
Contenido de poliolefinas	<10 ppm
Contenido de metal	<3 ppm
Índice de amarilleamiento *	<20

\* El índice de amarilleamiento es una medida de la tendencia de los polímeros a volverse amarillos a través de la fotodegradación.

Hay una serie de contaminantes que pueden inhibir significativamente el proceso de reciclaje y provocar un grave deterioro del plástico recuperado. Estos contaminantes se discutirán más adelante en esta sección. El primer paso para eliminar la contaminación es clasificar los desechos plásticos para separar el PET de otros plásticos. Es de particular importancia que el PVC se elimine del PET para reciclarlo, y esto generalmente se hace manualmente. Después de la clasificación, el PET se tritura en escamas y se lava, usando NaOH al 2% y detergente a 80 °C seguido de enjuague en agua fría, o usando tetracloroetileno. Después del lavado, el PET debe secarse, generalmente bajo desecación a ~ 170 ° C durante seis horas. Las escamas lavadas y secas están listas para fundirse y extruirse en nuevas formas; sin embargo, es en este paso que surgen las limitaciones prácticas de la degradación mecánica. Los contaminantes aún residen

dentro de las escamas de PET, y bajo altas temperaturas de extrusión, conducen a la degradación hidrolítica y térmica y a la posterior disminución tanto del peso molecular como de la viscosidad intrínseca del plástico [136].

Existen varios contaminantes que pueden limitar significativamente la efectividad de los procesos de reciclaje de PET. La primera clase de contaminantes son los ácidos y los contaminantes productores de ácido, por ejemplo, el PVC, que produce ácido clorhídrico [136]. Los ácidos actúan como catalizadores para las reacciones de escisión de la cadena. Del mismo modo, el contenido elevado de agua puede conducir a la rotura de la cadena a través de la hidrólisis. La mayor parte de la contaminación del agua surge del proceso de lavado y puede eliminarse mediante un secado adecuado. Los tintes y los agentes colorantes pueden dar lugar a colores indeseables en el plástico reciclado [137]. Finalmente, los contaminantes, como el acetaldehído (un producto de degradación natural del PET) y otros contaminantes derivados del mal uso del PET por parte de los consumidores (como el almacenamiento de combustible, pesticidas y otros materiales peligrosos) son peligros potenciales para la salud en productos de PET reciclado, si se pretende utilizar para futuras aplicaciones alimentarias [138].

Si bien los procesos de reciclaje abordan las deficiencias ambientales tanto de los vertederos como de la incineración, es un proceso relativamente costoso e ineficiente que con la ayuda de regulaciones gubernamentales podrán proliferar. También cabe destacar que la presencia de aditivos e impurezas puede complicar el proceso de reciclaje y disminuir tanto el rendimiento como la calidad del producto recuperado, y se requiere una gran concienciación tanto de los productores como de los consumidores.

## I.5.5. Mercado y aplicaciones del r-PET.

### Visión general del mercado del r-PET.

El uso creciente de polietileno de tereftalato (PET) plantea serias amenazas para el medio ambiente. La creciente dependencia de los productos de PET en todas las industrias está favoreciendo el reciclaje de PET. Según varias agencias de estadísticas como Mordor Intelligence [108] y Reuter Plus [139] se espera que el mercado mundial de polietileno de tereftalato reciclado (r-PET) crezca a una tasa anual compuesta entre el 7,4% y el 8,5% en los próximos cinco años, lo que supondría cifras entre 8,5 y 10 mil millones de dólares en 2024. Los principales factores que impulsan el crecimiento del mercado estudiado son el creciente énfasis en la sostenibilidad entre los consumidores y los productos de embalaje, y la creciente demanda de la industria textil. El sector del textil dominó el mercado del r-PET en 2018. Se espera que crezca durante el período de pronóstico, con un aumento en la producción de hilados industriales hechos de botellas de PET recicladas. Las innovaciones en las tecnologías de reciclaje para el procesamiento automático y la clasificación de plásticos y el descubrimiento de nuevas fuentes de materiales probablemente brinden oportunidades para el mercado estudiado, durante el período de pronóstico. Por otro lado, se espera que los márgenes de ganancia más bajos en la industria obstaculicen el crecimiento del mercado [108].

El mercado global del r-PET es un mercado muy fragmentado, algunos de los principales productores son: Phoenix Technologies, Kronos AG, Placon (EcoStar), PolyQuest, Lotte Chemicals y Avery Dennison Corporation.

### Tendencias clave del mercado del r-PET.

El sector del textil es el mayor consumidor de PET reciclado, y representa casi el 50% de la demanda del mercado. El material de r-PET se usa para hilar fibras de diámetros pequeños, que se tejen en telas polar, que se usa para sudaderas, chaquetas y

bufandas. Estas telas pueden contener hasta el 100% del material reciclado, para fabricar una chaqueta de tela polar se utilizan hasta 25 botellas de PET recicladas. El hilo r-PET usa un 94% menos de agua, en comparación con las fibras de PET de orígenes fósiles. Además, el proceso de producción requiere un 60% menos de energía, junto con una reducción del 32% en las emisiones de CO<sub>2</sub>. La demanda de r-PET en aplicaciones textiles se espera que aumente todavía más, en respuesta a las iniciativas de la UE que promueven activamente los modelos de economía circular y desarrollo sostenible. Por ejemplo, la Producción Acreditada Mundialmente Responsable (WRAP) [9] tiene una iniciativa del plan de acción europeo para la confección, en la cual se está trabajando en estrecha colaboración con gobiernos, empresas y comunidades para alcanzar ciertos objetivos para 2020. Estos objetivos incluyen una reducción del 15% en la huella de carbono, una reducción del 15% en la huella hídrica y una reducción del 15% en los desechos al vertedero [108].

Si se realiza una segmentación geográfica del mercado del r-PET la región de Asia y el Pacífico dominó el mercado de r-PET en 2018, que representó más del 50% de la cuota de mercado. La demanda de r-PET está impulsada por factores, como la fuerte demanda de materiales de embalaje, el aumento de la producción de hilados industriales y el fuerte crecimiento de las actividades de construcción, lo que está impulsando la demanda de materiales de construcción [108]. La floreciente industria de bebidas en países de Asia Pacífico como China, India, Japón, Corea del Sur, Vietnam y Filipinas ha estado estimulando el crecimiento del mercado de r-PET. El PET reciclado transparente fue el tipo de producto más grande en el mercado global de rPET en 2018. Se espera que mantenga su posición hasta 2024 debido a la alta demanda de botellas y láminas. También se estima que el aumento de la demanda de r-PET en el sector no alimentario beneficiará el crecimiento del mercado durante el período de pronóstico. Es probable que las crecientes preocupaciones sobre la sostenibilidad de los recursos naturales en las economías en desarrollo de América del Norte y Europa aumenten la demanda del producto durante el período de pronóstico. El creciente enfoque en el desarrollo de empresas de fabricación polimérica en países de Asia y el Pacífico, como China, India, Vietnam, Indonesia y Tailandia, pronostican un aumento de mercado [139].



## ■ Aplicaciones del r-PET.

Se prevé que el uso de PET reciclado en la industria textil desempeñará un papel importante en el crecimiento del mercado de polietileno de tereftalato reciclado en un futuro cercano. La fibra hecha de PET reciclado ofrece una alta resistencia que se pronostica para la expansión del mercado de propulsión en los próximos años. Se espera que el mercado gane fuerza en los próximos años debido a las innovaciones que traen los líderes de la industria. Por ejemplo, el r-PET se introdujo en la industria de la construcción para construir carreteras y autopistas. Con los avances en el reciclado del PET y nuevas regulaciones están permitiendo introducir el r-PET para la fabricación de botellas para uso alimentario de bebidas y refrescos carbonatados, aunque todavía se mantienen ciertas restricciones para aplicaciones de uso alimentario [139].

### **I.5.6. Vías alternativas para la síntesis de PET a partir de recursos de origen biológico.**

El petróleo como recurso fósil ha sido la materia prima precursora tanto de la industria química como de los polímeros. Además de ser un recurso limitado, por el cual se teme y la economía mundial sufre grandes fluctuaciones, la problemática ambiental que lo rodea está poniendo en controversia su utilización y está fomentando cada vez más su sustitución por productos reciclados, derivados de recursos naturales o con menos cargas ambientales [140]. El consumo mundial de polietileno de tereftalato (PET) es especialmente grande aproximadamente de unos 3,8 millones de toneladas [141], en aplicaciones como fibra, botellas o films, como para desarrollar versiones basadas en recursos renovables. Fue Coca Cola la que anunció la adopción de botellas de PET con base biológica y lanzó sus ventas por delante del mundo en 2009 [142] lo que desencadenó estos movimientos. Estas botellas de PET de base biológica (PlantBottle™) se fabricaron mediante el desarrollo de etilén glicol de base biológica como materia prima de PET, y su contenido de biomasa es aproximadamente del 20%.

Es posible producir PET de base biológica utilizando etilén glicol (EG) de base biológica y ácido tereftálico (TPA) como materia prima en las instalaciones de polimerización existentes. En la actualidad, el TPA está hecha de paraxileno, e históricamente, todas estas materias primas han sido obtenidas de recursos fósiles (petróleo crudo y gas natural). La proporción de TPA / paraxileno, que representa aproximadamente el 70% (en peso o incluso el 80% si solo miramos los átomos de carbono) de la molécula de PET ha seguido siendo un componente de combustible fósil derivado de las corrientes de refinería de petróleo, debido a la dificultad de producir la molécula de paraxileno aromático a partir de fuentes de origen biológico. Con estas limitaciones el bio-PET obtenido es parcialmente biológico con porcentaje de biomasa 20-30%. Esa ha sido la dificultad para las empresas que buscan un polímero PET 100% biológico. Ahora Virent ha demostrado una ruta para hacer paraxileno de base biológica que abre el potencial para el PET 100% de base biológica [6].

En el futuro, tanto el bio-etilén glicol como el ácido biotereftálico asegurarán sus mercados una vez que se mitiguen sus costos relativamente altos en comparación con los productos derivados del petróleo y se garantice la estabilidad del suministro. También es importante utilizar recursos no comestibles sin competencia por los alimentos como materiales de partida para formar mercados más grandes en el futuro. Dado que el PET se populariza en aplicaciones amplias debido a sus excelentes propiedades, el PET de base biológica es superior a otros polímeros de base biológica en cuanto a versatilidad, escala de demanda y capacidad de reemplazo. Seguramente se espera que se popularice ampliamente [140].

## Etilén glicol de base biológica.

India Glycols lleva fabricando etilén glicol de base biológica desde 1989 utilizando melaza de la caña de azúcar, y su método de fabricación consiste en formar bio-etanol a partir del azúcar por fermentación, deshidratación en etileno, oxidación en óxidos de etileno e hidrolización en etilén glicol. En la actualidad, Toyota Tsusho y China Man-Made Fiber en Taiwán fundaron Greencol Taiwan Corp. (GTC) mediante una empresa conjunta con inversiones equivalentes y establecieron una técnica para fabricar industrialmente el etilén glicol de base biológica a través de una ruta similar. El etilén

glicol de base biológica fabricado por este método es de alta pureza y puede usarse para producir PET con un rendimiento equivalente al del PET fabricado a partir de etilén glicol a base de petróleo. Sin embargo, todavía tienen el problema de los altos costos en comparación con el PET a base de petróleo [140].

## ■ **Ácido tereftálico de base biológica.**

Para poder polimerizar el PET con una base biológica 100%, además de etilén glicol biológico se requiere que el ácido tereftálico sea también biológico y por tanto se requiere partir el paraxileno biológico y no de origen fósil como es habitual. Virent INC. a través de su tecnología patentada denominada BioFormPX está desarrollando el paraxileno biológico desde 2010, así como otros productos químicos y biocombustibles [6]. Toray tuvo éxito en la fabricación de prueba de films y fibras de PET completamente biológicas por primera vez en el mundo en un esfuerzo conjunto con Gevo en junio y noviembre de 2011 [143]. Gevo formó paraxileno de base biológica formando isobutileno a través de la deshidratación después de formar isobutanol con el método de fermentación utilizando azúcar obtenida del maíz dulce como materia prima, seguido de dimerización por reacción radical y ciclación. Con el tiempo, Toray convirtió este bio-paraxileno en ácido tereftálico con su técnica patentada, y fabricó film y fibra de PET completamente biológica [140]. En la actualidad, Pepsico se ha unido con Danone y Nestle en una asociación de investigación y desarrollo de botellas de bioplásticos, están produciendo una botella de PET del 80% de base biológica y para el 2020 se espera llegar al 95% o quizás el 100% [144].

## I.5.7. Mercado y aplicaciones del bio-PET.

### Visión general del mercado del bio-PET.

En la **Figura I.2.2** se puede apreciar que la producción del bio-PET supuso cerca de un 25,6% (~550 mil toneladas) de la producción mundial de biopolímeros en 2018 [2]. Según la agencias de estadísticas Mordor Intelligence [108] se espera que el mercado del bio-PET registre una tasa de crecimiento anual compuesta de aproximadamente un 11% durante el período de pronóstico de 2019-2024. Uno de los principales factores que impulsan el mercado estudiado es la creciente preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, es probable que el desarrollo de PEF (furanoato de polietileno) restrinja el mercado. Los factores ambientales que están alentando un cambio de paradigma también pueden aumentar la demanda de bio-PET, durante el período de pronóstico. Es probable que el enfoque hacia las fuentes renovables actúe como una oportunidad para el crecimiento del mercado en el futuro. Asia-Pacífico dominó el mercado en todo el mundo en 2018, seguido de cerca por América del Norte. Es probable que Asia-Pacífico también sea testigo de la mayor tasa de crecimiento durante el período de pronóstico [108].

El mercado bio-PET está parcialmente consolidado y los principales productores son, The Coca-Cola Company, Indorama Ventures Public Company Limited, Toyota Tsusho Corporation y Toray Industries INC, entre otros.

### Tendencias clave del mercado del bio-PET.

Si se realiza una segmentación del mercado por sectores, la industria del embalaje es uno de los mayores consumidores de bio-PET. Las botellas son la principal aplicación para el PET, y se espera que el bio-PET se use en gran medida en la fabricación de estas botellas en el futuro. Siendo la demanda de estas botellas, especialmente de fabricantes de refrescos, como Pepsi Co. y Coca-Cola, la que impulse enormemente el mercado de

bio-PET. Estas empresas están gastando activamente enormes recursos en la fabricación de botellas de bio-PET y están haciendo su parte para proteger el medio ambiente. De hecho, Coca-Cola Company y Toray, han formado alianzas estratégicas con fabricantes de productos basados en bio como Gevo y Virent, para el desarrollo 100% bio PET [107]. Además, el bio-PET está hecho de materias primas sostenibles y se considera que es menos dañino que las botellas de PET hechas de materias primas derivadas del petróleo crudo [108].

Por otro lado, si la segmentación del mercado se realiza geográficamente es China quien dominará el mercado en Asia-Pacífico. La región de Asia-Pacífico es el hogar de la mitad de la población del mundo, y su consumo de botellas de PET es alto. Se espera que esta región desempeñe un papel destacado en el crecimiento, en el uso de bio-PET, ya que ayuda enormemente a la aceptación a gran escala de bio-PET en múltiples aplicaciones, como textiles, envases, etc. El alto coste del bio-PET es un elemento disuasorio para su amplia aceptación en esta región. Los principales fabricantes se están centrando en reducir el precio del bio-PET, y el éxito en la reducción de los precios afecta enormemente el cambio del mercado hacia el bio-PET. China, debido al crecimiento constante de sus industrias de embalaje y bienes de consumo, representa la mayor participación del mercado en la región de Asia y el Pacífico[108].

## ■ Aplicaciones del bio-PET.

Los polímeros termoplásticos procedentes de recursos renovables, como el PE, PET o PVC, de base biológica o parcialmente de base biológica poseen propiedades idénticas a sus versiones procedentes de recursos fósiles. Estos bioplásticos son técnicamente equivalentes; sin embargo, ayudan a reducir la huella de carbono de un producto. Además, pueden reciclarse mecánicamente en las corrientes de reciclaje existentes. De hecho, la única forma de poder identificar si es de origen biológico sería realizando la prueba de C14. Por tanto, respecto a las posibles aplicaciones del bio-PET son las mismas que para el PET de origen fósil, pero la más prometedora es la fabricación de botellas 100% de origen biológico más sostenibles con el medio ambiente que las actuales.



## **I.6. MODIFICACIÓN DE LAS FORMULACIONES DE POLIÉSTERES.**

### **I.6.1. Mezclas mecánicas de polímeros.**

Una mezcla mecánica de polímeros o “blending” es simplemente una mezcla física (sin enlace químico) de dos o más fases con diferentes composiciones químicas en oposición al copolímero donde las fases constituyentes están realmente unidas por enlaces químicos. Por tanto, una mezcla de polímeros representa una clase de materiales, en los que al menos uno de ellos debe de ser un polímero, se mezclan para crear un nuevo material, con diferentes propiedades físico-mecánicas [145]. A menudo, las mezclas se pueden diseñar específicamente para combinar características atractivas de ambos componentes, y a veces la microestructura de la mezcla tenga nuevas propiedades que faltaban o mejoradas en cualquiera de los componentes [146].

Según las interacciones (así como los parámetros de solubilidad y la termodinámica) la compatibilidad mediada entre las fases, las mezclas se pueden clasificar en tres tipos: inmiscibles, miscibles (parcial o total) y compatibilizadas [147].

Las mezclas inmiscibles muestran una morfología segregada en fase macroscópica (es decir, son de naturaleza heterogénea) debido a interacciones débiles (por ejemplo, fuerzas de van der Waals) y compatibilidad limitada (es decir, gran falta de coincidencia de solubilidad) entre las fases constituyentes [147]. En dicho sistema, las dos fases constituyentes forman dominios separados con solo una ligera interpenetración de nivel molecular entre ellos. En consecuencia, las propiedades distintas de las fases individuales se observan en la mezcla, por ejemplo, dos temperaturas de transición vítrea separadas (correspondientes a cada fase) en el caso de mezclas de polímero/polímero, además suelen presentar peores propiedades mecánicas que los propios polímeros de partida.

Las mezclas miscibles son mezclas con una estructura monofásica, formada debido a la mezcla de componentes a nivel molecular (homogéneo), que probablemente está mediada por la existencia de interacciones suficientemente fuertes (iónicas o dipolares) y parámetros de solubilidad coincidentes [147]. En las mezclas miscibles, existe una interpenetración a nivel molecular de las fases constituyentes y polímero

resultante presentará propiedades entre las de los dos polímeros constituyentes. En tales mezclas, las características individuales se suprimen y solo las características correspondientes a las fases mixtas formadas aparecen en la mezcla como, por ejemplo, una temperatura de transición vítrea única en el caso de mezclas convencionales basadas en polímeros aislantes.

Las mezclas compatibilizadas son una versión mejorada de mezclas de polímeros inmiscibles, en las que se agrega deliberadamente un compatibilizador a fin de mejorar la compatibilidad entre las fases originalmente inmiscibles [147]. Como resultado, la mezcla ternaria formada exhibe propiedades físicas macroscópicamente uniformes (debido a interacciones suficientemente fuertes entre los componentes), mejores propiedades térmicas y una mejor estabilidad de fase en comparación con mezclas inmiscibles.

Las propiedades mecánicas de una variedad de mezclas binarias inmiscibles, con y sin compatibilizadores poliméricos de tercer componente, se relacionan cualitativamente con el grado de adhesión entre los componentes de la mezcla, según lo determinado por la prueba de cizallamiento. En general, las mezclas compuestas de componentes que se adhieren bien, una a la otra, muestran una ductilidad mejorada en relación con las mezclas de componentes que no se adhieren. De manera similar, los compatibilizadores poliméricos son más efectivos para mejorar las propiedades de un sistema de mezcla binaria si se adhieren bien a ambos componentes primarios de la mezcla inmiscible. Estos resultados sugieren que la adhesión entre fases en la mezcla influye fuertemente en las propiedades finales de la mezcla. Se presenta alguna evidencia que sugiere que los componentes que se adhieren bien son parcialmente miscibles [148].



## I.6.2. Aditivación.

### I.6.2.1. Aditivos generales en formulaciones de polímeros.

Dentro de la familia de los poliésteres existen una gran variedad de materiales con propiedades que abarcan un gran abanico de posibilidades, las cuales se pueden modificar y mejorarlas considerablemente con la ayuda de la incorporación de diferentes aditivos en su formulación como con todos los polímeros. El PET puede considerarse uno de los poliésteres precursores y su estudio está muy extendido. El PET presenta ciertas ventajas frente a otros poliésteres como son su alta estabilidad térmica y dimensional, buena resistencia al desgaste, su abundante disponibilidad y bajo coste en comparación con otros materiales de iguales prestaciones, lo hace realmente atractivo.

Sin embargo, el PET tiene numerosas deficiencias como su velocidad de cristalización lenta y la tendencia a fragilizarse con la cristalización necesarias para el moldeo por inyección. Además, las partes amorfas así formadas tienden a cristalizarse durante el tratamiento térmico (recocido) y el polímero resultante es bastante frágil. Sin embargo, el abundante suministro de PET virgen y reciclado ha llevado al desarrollo de estrategias diseñadas para superar deficiencias específicas a través de una formulación adecuada. Se puede agregar una variedad de aditivos a la resina PET para producir un termoplástico formulado de grado de ingeniería. El PET no se consideró originalmente como un material apto para el moldeo por inyección, debido a la alta sensibilidad a la humedad, la baja resistencia al impacto, la deformación excesiva cuando se llena con fibra de vidrio y la lenta tasa de cristalización que ralentiza el ciclo de moldeo. Como se puede ver en la **Tabla I.6.1**, los principales inconvenientes del PET, aparte de su higroscopicidad, son su baja velocidad de cristalización, la baja temperatura de transición vítrea y su relativamente baja resistencia al impacto. La formulación y aditivación del PET puede corregir estas deficiencias, mejorar otras propiedades y adaptar las propiedades de rendimiento para cumplir con las especificaciones [149].

El PET es un polímero semicristalino que, dependiendo de las condiciones térmicas de fabricación, puede tener una estructura molecular amorfa, cristalina o semicristalina. La alta cristalinidad es deseable en productos que requieren estabilidad a alta temperatura, estabilidad dimensional y rigidez. La cristalinidad se puede inducir mecánicamente en flejes, láminas y botellas moldeadas por soplado por orientación del

proceso. Sin embargo, en el caso de los moldes de inyección, la cristalinidad se debe inducir químicamente y controlarla con precisión para desarrollar ciertas propiedades específicas en el producto terminado. La cristalinidad en PET se puede inducir mediante el uso de agentes nucleantes aumentando el crecimiento de los cristales, en combinación con un promotor de crecimiento cristalino o acelerador [150, 151].

**Tabla I.6.1.** Aditivos utilizados en PET de grado de ingeniería para superar la deficiencia específica de la resina base.

<b>Inconvenientes</b>	<b>Tipo de aditivo</b>
Higroscopicidad	Desecantes internos
Lentitud para cristalizar	Agentes nucleantes, plastificantes
Tamaño de cristal desigual	Agentes nucleantes
Baja temperatura de transición vítrea	Fibras de vidrio
Comportamiento de fractura frágil	Modificadores de impacto
Sensibilidad a la entalla	Modificadores de impacto
Caída en IV durante extrusión	Extensores de cadena
Oxidación durante la extrusión	Estabilizadores
Hidrólisis	Aditivos reparadores de hidrólisis
Hidrólisis catalizada con ácido catalizado	Eliminadores de carboxilo
Deformación	Cargas minerales

Para facilitar y acelerar el plegado y la cristalización de las cadenas de polímeros, a menudo se agregan plastificantes internos al PET para servir como promotores de cristalización. Estos plastificantes son líquidos que generalmente se agregan a niveles de 2–4% en peso. Reducen el tiempo de ciclo en operaciones de moldeo por inyección al aumentar la tasa de formación cristalina. También plastifican la resina y ayudan al procesado ya que actúan como lubricante en la masa fundida. A nivel molecular, estos plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de PET y permiten que estas últimas se deslicen entre sí con mayor facilidad [152]. En la actualidad están siendo utilizados los aceites vegetales como bio-plastificantes dado su amplia disponibilidad, coste relativamente bajo y baja toxicidad [153]. Los ácidos grasos obtenidos de estos aceites vegetales suelen ser la materia prima más importante para la obtención de materiales poliméricos de base biológica [154]. Entre los aceites vegetales más utilizados se encuentran los del maíz, canola, linaza, oliva, palma, soja, coco o colza entre otros.

Los modificadores de impacto para PET son generalmente compuestos elastoméricos que aumentan la resistencia al impacto y el alargamiento, mientras que generalmente disminuyen el módulo. Una manera efectiva de mejorar la resistencia al impacto e inducir una transición frágil / dúctil del modo de fractura es mediante la dispersión de una fase de caucho dentro de la matriz de PET. El papel principal de las partículas de caucho es inducir un mecanismo de deformación general en lugar de un fenómeno localizado, lo que aumenta fuertemente la cantidad de energía de fractura disipada. Los elastómeros con grupos terminales reactivos como el anhídrido maleico (MA) o el metacrilato de glicidilo (GMA) son los más utilizados, aunque, también hay elastómeros no reactivos que se puede usar en combinación con los reactivos como el etileno metil acrilato (EMA) [155].

Los extensores de cadena (o agentes de acoplamiento) pueden servir para revertir la pérdida de peso molecular causado por la hidrólisis de los poliésteres, o pueden modificar la reología del polímero para aumentar su resistencia a la fusión. Los extensores de cadena tienen al menos dos grupos funcionales capaces de reacciones de adición con los grupos terminales hidroxilo (OH) o carboxilo (COOH) de la resina de poliéster. En principio, cualquier químico bifuncional (o de mayor funcionalidad) que reacciona rápidamente con los grupos finales de policondensados puede usarse para la extensión o acoplamiento de la cadena [156].

Los aditivos anti-hidrólisis para PET son captadores de humedad que reaccionan con la humedad durante el procesado en estado fundido o en servicio, minimizando así la hidrólisis del poliéster[157]. La hidrólisis durante el procesado en estado fundido puede suprimirse significativamente mediante la adición de tales aditivos anti-hidrólisis, permitiendo que la viscosidad intrínseca (IV) se mantenga en todas las operaciones de procesado de fusión del material. Uno de los estabilizadores de la hidrólisis del PET es la carbodiimida que según varios estudios han mejorado la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto [158, 159]. Dichos estabilizadores de hidrólisis actúan como captadores de ácido y agua, convirtiendo y neutralizando tanto el agua como los ácidos en estructuras de urea no reactivas. Las tasas de adición de 0,5% en peso de policarbodiimida al PET pueden mantener su viscosidad intrínseca durante el procesamiento de la masa fundida incluso con un pre-secado parcial del PET. Las policarbodiimidias también reaccionan con los grupos ácidos terminales de PET y disminuyen el valor ácido inicial de la resina.

### **I.6.2.2. Aditivos basados en nanopartículas.**

Las nanopartículas, objetos microscópicos con al menos una dimensión inferior a 100 nm, están un gran interés científico. A menudo existen propiedades distintivas dependientes del tamaño de las nanopartículas, que se deben principalmente a su área de superficie relativamente grande. Además, cuando el tamaño de una partícula se aproxima a la nanoescala con la escala de longitud característica cercana o menor que la longitud de onda de Broglie del portador de carga (electrones y huecos) o la longitud de onda de la luz, las condiciones límite periódicas de la partícula cristalina se destruyen y la densidad orto atómica de la partícula amorfa la superficie cambia. Debido a esto, muchas de las propiedades físicas de las nanopartículas son bastante diferentes de los materiales a granel, produciendo una amplia variedad de nuevas aplicaciones. Por ejemplo, las nanopartículas encapsuladoras de materiales absorbidos en matriz se han utilizado como portadores para administrar moléculas de fármacos. La estabilidad, el comportamiento de autoensamblaje y las interacciones mutuas de nanopartículas en las interfaces fluidas son muy relevantes para muchas aplicaciones coloidales. Algunas de las funciones básicas de las nanopartículas, por ejemplo, una catálisis de reacciones electroquímicas y la mejora de la transferencia de electrones, las hacen muy útiles en el diseño de nuevos sistemas de detección electroquímica [160].

## Tecnología de nanocompuestos poliméricos.

El nanocompuesto polimérico (PN) consiste en un material polimérico (por ejemplo, termoplásticos, termoestables o elastómeros) y material de nanoescala de refuerzo (nanopartículas). El nanocompuesto tiene al menos una dimensión en la escala del nanómetro. El nanocompuesto de polímero muestra importantes mejoras en las propiedades mecánicas, las propiedades de la barrera de gas, la estabilidad térmica, la resistencia al fuego y otras áreas [161]. Hay muchos factores que afectan las propiedades de nanocompuestos de polímeros:

- Métodos de síntesis como la fusión de compuestos, la mezcla de disolventes, la polimerización in situ y la polimerización en emulsión.
- Morfología de nanocompuestos de polímeros
- Tipos de nanopartículas y sus tratamientos superficiales.
- Tipo de matriz polimérica (termoplásticos o termoestables), de su cristalinidad, peso molecular y química.

Mejorar el desarrollo de propiedades relacionadas con las propiedades de nanocompuesto de polímero es un asunto muy complejo. La **Tabla I.6.2** muestra beneficios y desventajas graves cuando las nanopartículas se incorporan a la matriz polimérica.

**Tabla I.6.2.** Características de los nanocompuestos poliméricos. (Adaptada de [161]).

<b>Propiedades mejoradas</b>	<b>Inconvenientes</b>
Propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, rigidez, resistencia)	Aumento de la viscosidad (limita la procesabilidad)
Barrera de gas	Dificultades de dispersión
Aditivo retardante de llama sinérgico	Problemas ópticos
Estabilidad dimensional	Sedimentación
Expansión térmica	Color negro cuando se utilizan diferentes nanopartículas que contienen carbono
Conductividad térmica	
Resistencia a la ablación	
Resistencia química	
Reforzamiento	

## Tipos de nanopartículas.

Existen diferentes tipos de nanopartículas disponibles comercialmente que pueden incorporarse a la matriz polimérica para formar compuestos poliméricos. Dependiendo de la aplicación se deberá determinar el tipo de nanopartícula necesaria para proporcionar el efecto deseado. Entre las nanopartículas más comúnmente utilizadas se pueden citar las siguientes:

- Nanofibras de carbono (CNF)
- Nanotubos de carbono (CNT)
- Nanosilica (N-sílice)
- Arcillas Minerales (Halloysita, ...)
- Arcillas orgánicas de montmorillonita (MMT)
- Silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS)
- Óxido de nanoaluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Óxido de nanotitanio ( $\text{TiO}_2$ )
- Otros

Una de las líneas de investigación de este trabajo ha sido utilizar nanotubos de halloysita (HNTs) como refuerzo para formar un nanocompuesto de polimérico a partir de una matriz de ácido poliláctico (PLA).

## Halloysita.

La halloysita, se investigó por primera vez por Berthier en 1826, es aluminosilicato natural con estructura nano-tubular. Los nanotubos de halloysita tienen estructuras y composiciones similares, como la caolinita [162]. La estructura cristalina de la halloysita es una estructura de dos capas formada por una capa tetraédrica que comparte esquina [ $\text{SiO}_4$ ] y una capa octaédrica que comparte borde [ $\text{AlO}_6$ ]. Cada una de estas dos capas está separada por una monocapa de moléculas de agua entre capas. Se sabe que la sílice y la alúmina tienen puntos isoeléctricos de 2 y 9, respectivamente. Por lo tanto, el comportamiento electrocinético de la halloysita a pH 7 se define por el

potencial superficial negativo de SiO<sub>2</sub>, con una pequeña contribución de la superficie interna positiva de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [163].

La morfología tubular de la halloysita puede separarse en dos formas: nanotubos de pared simple o nanotubos de pared múltiple [164]. Los nanotubos de halloysita han llamado mucho la atención para su uso en áreas como implantes biomédicos, revestimiento de protección contra la corrosión, síntesis orgánica, sistema de administración de medicamentos, adsorbente de iones específico y dispositivo de almacenamiento de energía [165, 166].

La razón de este comportamiento son las propiedades únicas de la halloysita, incluida la biocompatibilidad y bioactividad apropiadas, alta actividad, durabilidad, disponibilidad, bajo coste, toxicidad mínima y distribución deseable. Además, estas propiedades se deben a que estos materiales poseen propiedades mucho mejores que otros silicatos naturales [167, 168].

## I.6.3. Compuestos con fibras lignocelulósicas.

### I.6.3.1. Cargas lignocelulósicas en poliésteres.

Las fibras lignocelulósicas son naturales y presentan ciertas ventajas sobre las sintéticas como que no son tan abrasivas ni tóxicas [169], además de ser mucho más económicas, ligeras y tener un gran potencial de carga. Esto es lo que ha hecho que cada vez se utilice más los materiales compuestos a base de fibra natural en sectores como la aeronáutica, la construcción y la automoción. Pero presentan cierto inconveniente cuando la matriz polimérica no es degradable como el PET, el PP o las resinas epoxi, a pesar de que las fibras si lo sean. Las principales ventajas de utilizar las fibras lignocelulósicas se pueden ver en la **Tabla I.6.3** [169].

**Tabla I.6.3.** Ventajas para el uso de fibras lignocelulósicas en materiales compuestos.

---

Fractura no frágil por impacto
Mismo rendimiento para menor peso
Más fuerte (25-30%) para el mismo peso
Bajo coste: menos que la resina base
Total, y fácilmente reciclable
Tiempo de ciclo de moldeo reducido: hasta un 30% menos
No abrasivo para la maquinaria
Apariencia natural
Bajo coeficiente de dilatación térmica
Buena capacidad de reducción de sonido
Mejores características de gestión energética
Más resistente a la rotura
Baja contracción del molde
Fácilmente coloreado
Alto módulo de flexión: hasta 5 veces las resina base
Alto módulo de tracción: hasta 5 veces las resina base
Alto impacto con muescas: hasta 2 veces las resina base
Menores requerimientos de energía de procesamiento
Cumple con los requisitos mínimos de contenido de reciclaje

---



Pero sobre todo el uso de las fibras lignocelulósicas como refuerzo de materiales poliméricos está aumentando considerablemente por: la existencia fuentes de fibras en todo el mundo; la creciente preocupación medioambiental, lo que lleva a un mayor enfoque en fibra derivada de plantas y bio-plásticos como materiales para el siglo XXI y sobre todo el gran conocimiento y tecnologías de estas fibras conocidas desde hace mucho tiempo.

En la **Tabla I.6.4** se muestra una comparación de propiedades específicas, energía para producir y el coste de estas fibras con las de las fibras sintéticas. Además, estos materiales tienen un mercado en constante crecimiento, y se proyecta que el mercado norteamericano crecerá hasta los 1.38 mil millones de dólares para 2025 [170]. En la **Tabla I.6.5** se muestran los principales componentes químicos, así como las propiedades mecánicas típicas de varios tipos de fibras biodegradables. Todo esto también subraya la importancia de los aspectos económicos y tecnológicos de las fibras lignocelulósicas que conducen al desarrollo sostenible, ya que estas fibras pueden conducir a la producción de productos de consumo con alta durabilidad que también pueden reciclarse más fácilmente [171]. Además, debido a que estas fibras son huecas y de naturaleza lignocelulósica, son mejores aislantes térmicos y acústicos [172]. Además, poseen menos riesgos para la salud y el medio ambiente que las fibras sintéticas [173].

**Tabla I.6.4.** Comparación de algunas propiedades específicas y el coste de las fibras lignocelulósicas y las fibras sintéticas. (Adaptada de [169]).

<b>Fibra</b>	<b>Densidad específica</b>	<b>Resistencia específica a la tracción (GPa)</b>	<b>Módulo de tracción específico (GPa)</b>	<b>Coste (\$ / tonelada)</b>	<b>Contenido energético (GJ / tonelada)</b>
Fibra vegetal	0,6-1,2	1,6-2,95	10-130	200-1000	4
Vidrio	2,6	1,35	30	1200-1800	30
Kevlar	1,4	2,71	90	7500	25
Carbono	1,8	1.71	130	12500	130

**Tabla I.6.5.** Propiedades químicas y de tracción de algunas fibras lignocelulósicas utilizadas para bio-compuestos. (Adaptada de [174, 175]).

Fibra	Celulosa (%)	Lignina (%)	Módulo de Young (GPa)	Máxima resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
Bagazo de caña de azúcar	32-44	19-24	18-27	222	1,1
Plátano	60-65	5-10	27-32	700-800	2,5-3,7
Yute	59-71	12-13	10-30	400-800	1,5-1,8
Ramina	80-85	0,5	44	500-800	1,2
Linaza	62-72	2-5	60-80	780-1500	1,2-2,4
Piña	80-83	12	82	180	3,2
Sisal	60-67	8-12	17-22	530-630	3,6-5,1
Algodón	90	<2	12	400	3,0-10,0
Fibra de coco	43	45	6	220	24-51

### I.6.3.2. Tratamientos superficiales.

La fabricación de materiales compuestos poliméricos que contienen fibras lignocelulósicas a menudo dará como resultado fibras físicamente dispersas en la matriz polimérica. Lo habitual en estos casos es que se produzca una mala adhesión y, en consecuencia, malas propiedades mecánicas. Por lo tanto, el tratamiento superficial de las fibras es esencial. En general, la modificación de la superficie de las fibras lignocelulósicas no es necesaria para mejorar la unión entre refuerzo y matriz, en vista de la naturaleza química similar de la fibra y la matriz, que tienen una naturaleza hidrófila, a diferencia de la situación con los polímeros sintéticos, que tienden a ser hidrofóbico. Aunque, si se modifica la superficie puede mejorar muchas propiedades del material compuesto, como una mayor adhesión y una menor sensibilidad a la humedad. A pesar de que las polaridades similares de los dos materiales imparten una mejor adhesión entre la matriz natural y los refuerzos, la absorción de agua aumenta en el material compuesto. Por lo tanto, se vuelve aún más importante tener modificaciones superficiales adecuadas de estas fibras.

La modificación de la superficie generalmente involucra uno de los cuatro métodos: químico, físico, fisicoquímico y mecánico. Los métodos químicos implican el tratamiento con silanos u otros productos químicos a través de reacciones de funcionalización química y lixiviación de la superficie a través de álcali o blanqueo. Los métodos físicos implican el tratamiento con plasma, láser o rayos  $\gamma$  y se someten a una explosión de vapor. Se ha informado que los tratamientos con plasma y láser de fibras lignocelulósicas mejoran la superficie de las fibras lignocelulósicas [176]. Por otro lado, la explosión de vapor produce mejores propiedades de los materiales lignocelulósicos, que incluyen superficies más lisas, menor rigidez, mejores propiedades de flexión, mejor distribución de finura, mayor finura y distribución más concentrada [177]. Los métodos mecánicos que implican rodar o estampar y pueden dañar las fibras. Por último, los métodos físico- químicos implican la extracción por solvente de las gomas de superficie y otros componentes solubles de las fibras. Como alternativa a los métodos descritos anteriormente, el secado de fibras lignocelulósicas puede ser una modificación efectiva de la superficie, tanto en coste como para mejorar las propiedades [178].

Todos los tratamientos realizados a las fibras lignocelulósicas han ayudado a mejorar su unión con los materiales de la matriz, aumentando la adhesión de las fibras con la matriz a través de la rugosidad superficial de la fibra, lo que lleva a una mayor resistencia u otras propiedades de los compuestos a través de una mayor incorporación de fibra (60–85%) y posiblemente proporcionando una mayor durabilidad de los compuestos. Según Rowell R.M. *et al.* [179] el proceso de biodegradación del refuerzo en compuestos biodegradables puede retrasarse por la modificación química de las fibras.

## I.7. REFERENCIAS.

1. NaturePlast "Expert of bioplastics". 2018; NaturePlast]. Available from: <http://natureplast.eu/es/>.
2. European Bioplastics. 2018; Available from: <https://www.european-bioplastics.org/>.
3. Niaounakis, M., *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*. 2013: William Andrew.
4. nova-Institut GmbH. 2019; Available from: bio-based.eu.
5. Ravenstijn, J., *Bioplastics in consumer electronics*. Industrial Biotechnology, 2010. 6(5): p. 252-263.
6. Virent, INC. 2019; Available from: <https://www.virent.com/>.
7. Meraldo, A., *Introduction to bio-based polymers*, in *Multilayer Flexible Packaging*. 2016, Elsevier. p. 47-52.
8. Narayan, R. *Biobased (Carbon) content of complex assemblies*. in *USDA biopreferred public meeting, Riverside, CA*. 2010.
9. TÜV AUSTRIA BELGIUM NV/SA. 2019; Available from: <http://www.tuv-at.be/solutions/>.
10. MexPolímeros. 2018; Available from: <https://www.mexpolimeros.com>.
11. Oxo-Biodegradable Plastics Association. Available from: <http://www.biodeg.org>.
12. Deopura, B., et al., *Polyesters and polyamides*. 2008: Elsevier.
13. Jiang, Y. and K. Loos, *Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides*. *Polymers*, 2016. 8(7): p. 243.
14. Singh, G., et al., *Recent biomedical applications and patents on biodegradable polymer-PLGA*. *Int J Pharmacol Pharm Sci*, 2014. 1(2): p. 30-32.
15. Parker, G., *Encyclopedia of materials: science and technology*. 2001.
16. Braun, D., et al., *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments*. 2012: Springer Science & Business Media.
17. Chiellini, E., et al., *Biorelated polymers: sustainable polymer science and technology*. 2013: Springer Science & Business Media.
18. *Polymer Data Base*. 2019; Available from: <https://polymerdatabase.com>.
19. Scheirs, J. and T.E. Long, *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. 2005: John Wiley & Sons.
20. *Tecnología de los Plásticos*. 2013; Available from: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com>.
21. Makhlof, A.S.H. and N.Y. Abu-Thabit, *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications: Volume 1: Types and triggers*. 2018: Woodhead Publishing.
22. Madec, P.-J. and E. Maréchal, *Kinetics and mechanisms of polyesterifications II. Reactions of diacids with diepoxides*, in *Analysis/Reactions/Morphology*. 1985, Springer. p. 153-228.
23. Karayannidis, G.P. and D.S. Achilias, *Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate)*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007. 292(2): p. 128-146.
24. Carta, D., G. Cao, and C. D'Angeli, *Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate)(PET) by hydrolysis and glycolysis*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003. 10(6): p. 390-394.
25. Vaidya, U. and V. Nadkarni, *Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation*. *Journal of applied polymer science*, 1988. 35(3): p. 775-785.
26. Ekart, M.P. and T.M. Pell Jr, *Process including glycolysis and subsequent purification for recycling polyester materials*. 1997, Google Patents.
27. Sublett, B.J. and G.W. Connell, *Process including depolymerization in polyester reactor for recycling polyester materials*. 1996, Google Patents.

28. Shukla, S. and A.M. Harad, *Aminolysis of polyethylene terephthalate waste*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(8): p. 1850-1854.
29. Blackmon, K.P., D.W. Fox, and S.J. Shafer, *Process for converting pet scrap to diamine monomers*. 1990, Google Patents.
30. Holland, B. and J. Hay, *The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy*. *Polymer*, 2002. **43**(6): p. 1835-1847.
31. Terzopoulou, Z., et al., *Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2, 5-furandicarboxylic acid and long-chain aliphatic diols*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2016. **117**: p. 162-175.
32. Pohl, H.A., *The thermal degradation of polyesters*. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. **73**(12): p. 5660-5661.
33. Wu, B., et al., *Kinetics of thermal oxidative degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyesters*. *Polymer degradation and stability*, 2002. **76**(3): p. 401-409.
34. Botelho, G., et al., *Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate)*. *Polymer degradation and stability*, 2001. **74**(1): p. 39-48.
35. Kijchavengkul, T., et al., *Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(12): p. 2641-2647.
36. Marten, E., R.-J. Müller, and W.-D. Deckwer, *Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic–aromatic copolyesters*. *Polymer degradation and stability*, 2005. **88**(3): p. 371-381.
37. Santos, D., M. Costa, and M. Santos, *Performance of polyester and modified polyester coil coatings exposed in different environments with high UV radiation*. *Progress in Organic Coatings*, 2007. **58**(4): p. 296-302.
38. Shokrieh, M.M. and A. Bayat, *Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites*. *Journal of Composite materials*, 2007. **41**(20): p. 2443-2455.
39. Kim, D. and Y. Rhee, *Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi*. *Applied microbiology and biotechnology*, 2003. **61**(4): p. 300-308.
40. Mueller, R.-J., *Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling*. *Process Biochemistry*, 2006. **41**(10): p. 2124-2128.
41. Houchin, M. and E. Topp, *Chemical degradation of peptides and proteins in PLGA: a review of reactions and mechanisms*. *Journal of pharmaceutical sciences*, 2008. **97**(7): p. 2395-2404.
42. Kobayashi, S., H. Uyama, and T. Takamoto, *Lipase-catalyzed degradation of polyesters in organic solvents. A new methodology of polymer recycling using enzyme as catalyst*. *Biomacromolecules*, 2000. **1**(1): p. 3-5.
43. Venkatachalam, S., et al., *Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate), in Polyester*. 2012, InTech India. p. 75-98.
44. Hakkarainen, M., *Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products, in Degradable aliphatic polyesters*. 2002, Springer. p. 113-138.
45. Skaja, A., D. Fernando, and S. Croll, *Mechanical property changes and degradation during accelerated weathering of polyester-urethane coatings*. *JCT research*, 2006. **3**(1): p. 41-51.
46. Nascimento, C.R. and M.L. Dias, *Polyethylene terephthalate) recycling with organic phosphates-I. Increase in molecular weight*. *Journal of polymer engineering*, 2000. **20**(2): p. 143-158.
47. Ohkita, T. and S.H. Lee, *Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites*. *Journal of applied polymer science*, 2006. **100**(4): p. 3009-3017.

48. Groot, W.J. and T. Borén, *Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2010. **15**(9): p. 970-984.
49. Nampoothiri, K.M., N.R. Nair, and R.P. John, *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*. Bioresource technology, 2010. **101**(22): p. 8493-8501.
50. Ebnesaajad, S., *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. 2012: William Andrew.
51. *Plastics Insight*. 2017; Available from: <https://www.plasticsinsight.com>.
52. Avérous, L., *Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications*, in *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 2008, Elsevier. p. 433-450.
53. Holten, C.H., *Lactic acid. Properties and chemistry of lactic acid and derivatives*. 1971: Weinheim/Bergstr., W. Germany, Verlag Chemie GmbH.
54. Lowe, C.E., *Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester*. 1954, Google Patents.
55. Radano, C.P., G.L. Baker, and M.R. Smith, *Stereoselective polymerization of a racemic monomer with a racemic catalyst: direct preparation of the polylactic acid stereocomplex from racemic lactide*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(7): p. 1552-1553.
56. Gao, Q., et al., *The effects of SnCl<sub>2</sub>/naphthalene disulphonic acid on the microstructure of polymers prepared from D, L-lactic acid*. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2009. **33**(3): p. 111-115.
57. Ro, A.J., S.J. Huang, and R. Weiss, *Synthesis and thermal properties of telechelic poly (lactic acid) ionomers*. Polymer, 2008. **49**(2): p. 422-431.
58. Lowe, C., P. Pechy, and H.H. Kausch, *Synthesis of acrylate functional telechelic poly (lactic acid) oligomer by transesterification*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2000. **11**(8): p. 505-510.
59. Pang, X., et al., *Poly(lactic acid) (PLA): research, development and industrialization*. Biotechnology journal, 2010. **5**(11): p. 1125-1136.
60. Amgoune, A., C.M. Thomas, and J.F. Carpentier, *Yttrium complexes as catalysts for living and immortal polymerization of lactide to highly heterotactic PLA*. Macromolecular rapid communications, 2007. **28**(6): p. 693-697.
61. Feijoo, J., et al., *Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites*. Journal of materials science, 2005. **40**(7): p. 1785-1788.
62. Gruber, P.R., et al., *Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity*. 1992, Google Patents.
63. Cheng, Y., et al., *Poly(lactic acid) (PLA) synthesis and modifications: a review*. Frontiers of chemistry in China, 2009. **4**(3): p. 259-264.
64. Zhang, C., *Biodegradable polyesters: synthesis, properties, applications*. Biodegradable polyesters. Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
65. Itävaara, M., S. Karjomaa, and J.-F. Selin, *Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions*. Chemosphere, 2002. **46**(6): p. 879-885.
66. Kangas, J., et al., *Comparison of strength properties of poly-L/D-lactide (PLDLA) 96/4 and polyglyconate (Maxon®) sutures: In vitro, in the subcutis, and in the achilles tendon of rabbits*. Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2001. **58**(1): p. 121-126.
67. Samuel, C., J.-M. Raquez, and P. Dubois, *PLLA/PMMA blends: A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties?* Polymer, 2013. **54**(15): p. 3931-3939.

68. Tsuji, H. and Y. Ikada, *Blends of isotactic and atactic poly (lactide). I. Effects of mixing ratio of isomers on crystallization of blends from melt*. Journal of applied polymer science, 1995. **58**(10): p. 1793-1802.
69. Quynh, T.M., et al., *Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability*. European Polymer Journal, 2007. **43**(5): p. 1779-1785.
70. Cao, S., B. Hu, and H. Liu, *Fabrication of nano-porous structured polylactide (PLLA) fibers through electrospinning*. Acta Polymerica Sinica, 2010. **10**: p. 1193-1198.
71. Södergård, A. and M. Stolt, *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. Progress in polymer science, 2002. **27**(6): p. 1123-1163.
72. Middleton, J.C. and A.J. Tipton, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*, *Biomaterials* 21. 2000.
73. Tsuji, H. and Y. Ikada, *Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly (DL-lactide) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone)*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **60**(13): p. 2367-2375.
74. Frascini, C., M. Jalabert, and R.E. Prud'homme, *Physical characterization of blends of poly (D-lactide) and LHRH (A leuprolide decapeptide analog)*. Biomacromolecules, 2005. **6**(6): p. 3112-3118.
75. Eling, B., S. Gogolewski, and A. Pennings, *Biodegradable materials of poly (l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres*. Polymer, 1982. **23**(11): p. 1587-1593.
76. Weiler, W. and S. Gogolewski, *Enhancement of the mechanical properties of polylactides by solid-state extrusion: I. Poly (D-lactide)*. Biomaterials, 1996. **17**(5): p. 529-535.
77. Martino, V., R. Ruseckaite, and A. Jiménez, *Thermal and mechanical characterization of plasticized poly (L-lactide-co-D, L-lactide) films for food packaging*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **86**(3): p. 707-712.
78. Srisa-Ard, M. and Y. Baimark, *Effects of arm number and arm length on thermal properties of linear and star-shaped poly (D, L-lactide) s*. Journal of Applied Sciences(Faisalabad), 2010. **10**(17): p. 1937-1943.
79. Tsuji, H., *Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications*. Macromolecular bioscience, 2005. **5**(7): p. 569-597.
80. Farah, S., D.G. Anderson, and R. Langer, *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review*. Advanced drug delivery reviews, 2016. **107**: p. 367-392.
81. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*. Macromolecular bioscience, 2004. **4**(9): p. 835-864.
82. Siparsky, G.L., K.J. Voorhees, and F. Miao, *Hydrolysis of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) in aqueous acetonitrile solutions: autocatalysis*. Journal of environmental polymer degradation, 1998. **6**(1): p. 31-41.
83. Fan, X., et al., *Precise Synthesis of PS-PLA Janus Star-Like Copolymer*. Macromolecular rapid communications, 2019. **40**(5): p. 1800217.
84. Daman, Z., et al., *Polymeric micelles of PEG-PLA copolymer as a carrier for salinomycin against gemcitabine-resistant pancreatic cancer*. Pharmaceutical research, 2015. **32**(11): p. 3756-3767.
85. Supthanyakul, R., N. Kaabuaathong, and S. Chirachanchai, *Poly (l-lactide-b-butylene succinate-bl-lactide) triblock copolymer: A multi-functional additive for PLA/PBS blend with a key performance on film clarity*. Polymer Degradation and Stability, 2017. **142**: p. 160-168.
86. Cavallaro, G., et al., *PHEA-PLA biocompatible nanoparticles by technique of solvent evaporation from multiple emulsions*. International journal of pharmaceuticals, 2015. **495**(2): p. 719-727.

87. Dias, P.D.P. and M.A. Chinelatto, *Effect of Poly ( $\epsilon$ -caprolactone-*b*-tetrahydrofuran) Triblock Copolymer Concentration on Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Immiscible PLA/PCL Blends*. *Journal of Renewable Materials*, 2019. **7**(2): p. 129-138.
88. Battagazzore, D., et al., *Multilayer cotton fabric bio-composites based on PLA and PHB copolymer for industrial load carrying applications*. *Composites Part B: Engineering*, 2019. **163**: p. 761-768.
89. Qian, S., et al., *Surface modification of bamboo-char and its reinforcement in PLA biocomposites*. *Polymer Composites*, 2018. **39**: p. E633-E639.
90. Delgado-Aguilar, M., et al., *Bleached Kraft Eucalyptus Fibers as Reinforcement of Poly (Lactic Acid) for the Development of High-Performance Biocomposites*. *Polymers*, 2018. **10**(7): p. 699.
91. Zhou, Y., et al., *Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites*. *Polymer Testing*, 2018. **68**: p. 34-38.
92. Spinella, S., et al., *Poly lactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement*. *Polymer*, 2015. **65**: p. 9-17.
93. Wan, L. and Y. Zhang, *Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF*. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2018. **88**: p. 223-230.
94. Castro-Aguirre, E., et al., *Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016. **107**: p. 333-366.
95. Oliveira, M., et al., *The role of shear and stabilizer on PLA degradation*. *Polymer Testing*, 2016. **51**: p. 109-116.
96. Elsayy, M.A., et al., *Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **79**: p. 1346-1352.
97. Engelberg, I. and J. Kohn, *Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study*. *Biomaterials*, 1991. **12**(3): p. 292-304.
98. Agrawal, C.M., G.G. Niederauer, and K.A. Athanasiou, *Fabrication and characterization of PLA-PGA orthopedic implants*. *Tissue engineering*, 1995. **1**(3): p. 241-252.
99. von Zabeltitz, C., *Appropriate greenhouse constructions for mild climates*. *Der Tropenlandwirt-Journal of Agriculture in the Tropics and Subtropics*, 1990. **91**(1): p. 65-77.
100. Kopinke, F.-D., et al., *Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid)*. *Polymer Degradation and Stability*, 1996. **53**(3): p. 329-342.
101. Lucas, N., et al., *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review*. *Chemosphere*, 2008. **73**(4): p. 429-442.
102. Lv, S., et al., *Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior*. *Construction and Building Materials*, 2017. **144**: p. 525-531.
103. Ikada, E., Y. Takeuchi, and M. Ashida, *Possibility of poly (lactic acid) as a photodegradable polymer*. *Kobunshi Ronbunshu(Japan)*, 1992. **49**(6): p. 527-533.
104. IKADA, E., *Role of the molecular structure in the photodecomposition of polymers*. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1993. **6**(1): p. 115-122.
105. Iniguez-Franco, F., et al., *Concurrent solvent induced crystallization and hydrolytic degradation of PLA by water-ethanol solutions*. *Polymer*, 2016. **99**: p. 315-323.
106. Sedničková, M., et al., *Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost*. *International journal of biological macromolecules*, 2018. **113**: p. 434-442.
107. *Grand View Research*. 2019; Available from: <https://www.grandviewresearch.com>.
108. *Mordor Intelligence*. 2019; Available from: <https://www.mordorintelligence.com>.



109. Jamshidian, M., et al., *Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies*. Comprehensive reviews in food science and food safety, 2010. **9**(5): p. 552-571.
110. *Revista Infopack, Septiembre 2013*. 2019; Available from: [www.infopack.es](http://www.infopack.es).
111. Mancini, S.D. and M. Zanin, *Consecutive steps of PET recycling by injection: evaluation of the procedure and of the mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(2): p. 266-275.
112. Siracusa, V., et al., *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. Trends in Food Science & Technology, 2008. **19**(12): p. 634-643.
113. Thomas, S., et al., *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*. 2018: William Andrew.
114. Ravindranath, K. and R. Mashelkar, *Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(9): p. 2197-2214.
115. Kim, G., et al., *Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Diethylene Glycol*. Korean Chemical Engineering Research, 2015. **53**(2): p. 253-261.
116. Kaplan, W., *Modern plastics encyclopedia*. Highstown: McGraw-Hill Book Company, 1998.
117. Jaquiss, D., W. Borman, and R. Campbell, *Encyclopaedia of chemical technology*. edited by M. Grayson, John Wiley and Sons, New York, 1982. **18**: p. 549.
118. Rodriguez, F., et al., *Principles of polymer systems*. 2014: CRC Press.
119. Bikales, N.M., C.G. Overberger, and G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, A to Amorphous Polymers*. Vol. 1. 1985: Wiley-Interscience.
120. Groeninckx, G., et al., *Crystallization of poly (ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds. I. Crystallization behavior from the glassy state in a low-temperature region*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1974. **12**(2): p. 303-316.
121. Demirel, B., A. Yaraş, and H. Elcicek, *Crystallization behavior of PET materials*. 2011.
122. Avila-Orta, C.A., et al., *On the nature of multiple melting in poly (ethylene terephthalate)(PET) and its copolymers with cyclohexylene dimethylene terephthalate (PET/CT)*. Polymer, 2003. **44**(5): p. 1527-1535.
123. Gorlier, E., J.-M. Haudin, and N. Billon, *Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading*. Polymer, 2001. **42**(23): p. 9541-9549.
124. Harper, C.A., *Modern plastics handbook: handbook*. 2000: McGraw-Hill Professional.
125. Alfrey, T., *Polymer Crystallization Induced by Biaxial Stretching During Film Manufacture*. International Journal of Polymeric Materials, 1979. **7**(1-2): p. 83-92.
126. Itagaki, H. and S. Kato, *Dynamic process of recrystallization of poly (ethylene terephthalate) solids revealed by fluorescence spectroscopy*. Polymer, 1999. **40**(12): p. 3501-3504.
127. *Market Watch*. 2019; Available from: <https://www.marketwatch.com>.
128. *iCrowd Newswire*. 2018; Available from: <https://icrowdnewswire.com>.
129. *ICIS*. 2019; Available from: <https://www.icis.com>.
130. *Encyclopedia Britannica*. 2019; Available from: <https://www.britannica.com/>.
131. *SpecialChem*. 2019; Available from: <https://omnexus.specialchem.com/>.
132. Dutt, K. and R. Soni, *A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste*. Polymer Science Series B, 2013. **55**(7-8): p. 430-452.
133. Amos, J.M., *Cleaning up the waste stream--recycling plastics*. 1993.
134. Wan, L. and Y. Zhang, *Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2018. **88**: p. 223-230.
135. Nikles, D.E. and M.S. Farahat, *New motivation for the depolymerization products derived from poly (ethylene terephthalate)(PET) waste: A review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2005. **290**(1): p. 13-30.

136. Burat, F., A. Güney, and M.O. Kangal, *Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method*. Waste Management, 2009. **29**(6): p. 1807-1813.
137. Pennarun, P., et al., *Functional barriers in PET recycled bottles. Part II. Diffusion of pollutants during processing*. Journal of applied polymer science, 2004. **92**(5): p. 2859-2870.
138. Franz, R. and F. Welle, *Recycled poly (ethylene terephthalate) for direct food contact applications: challenge test of an inline recycling process*. Food Additives & Contaminants, 2002. **19**(5): p. 502-511.
139. Reuters Plus. 2019; Available from: [www.reuters.com](http://www.reuters.com).
140. Gakkai, S., *High-performance and specialty fibers: concepts, technology and modern applications of man-made fibers for the future*. 2016: Springer.
141. Plastics Europe. 2019; Available from: <https://www.plasticseurope.org>.
142. Rodero, M., *Coca-Cola lanza " PlantBottle" en España*. Revista alimarket, 2012(260): p. 30.
143. Matuszak, M., P. Poszwa, and M. Grzelak, *Nowe trendy w przetwórstwie poli (tereftalanu etyleny)*. Debiuty Ekonomiczne, 2015(15 Kapitał i technologia we współczesnej gospodarce): p. 146-161.
144. Bioplastics News. 2018; Available from: <https://bioplasticsnews.com>.
145. Billmeyer, F.W. and F.W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. 1984.
146. Saini, P., *Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites: Synthesis, Properties, and Applications*. 2015: John Wiley & Sons.
147. Bogdanić, G., A.E. Kuzmić, and R. Vuković, *Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004)*. Kemija u industriji, 2009. **58**(9): p. 387-403.
148. Wan, L. and Y. Zhang, *Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2018. **88**: p. 223-230.
149. Scheirs, J., *Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers*. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters, 2004: p. 495-540.
150. Kurian, J.V. and Y.F. Liang, *Nucleating agent for polyesters*. 2001, Google Patents.
151. Sherman, N., *Polyethylene terephthalate molding compositions containing dispersible nucleating agents*. 1971, Google Patents.
152. Reinsch, V.E. and L. Rebenfeld, *Crystallization processes in poly (ethylene terephthalate) as modified by polymer additives and fiber reinforcement*. Journal of applied polymer science, 1994. **52**(5): p. 649-662.
153. Samarth, N.B. and P.A. Mahanwar, *Modified vegetable oil based additives as a future polymeric material*. Open Journal of Organic Polymer Materials, 2015. **5**(01): p. 1.
154. Güner, F.S., Y. Yağcı, and A.T. Erciyas, *Polymers from triglyceride oils*. Progress in Polymer Science, 2006. **31**(7): p. 633-670.
155. Chapleau, N. and M. Huneault, *Impact modification of poly (ethylene terephthalate)*. Journal of applied polymer science, 2003. **90**(11): p. 2919-2932.
156. Raffa, P., et al., *Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate)(PET) with di-and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study*. Reactive and Functional Polymers, 2012. **72**(1): p. 50-60.
157. Zheng, Z., et al., *Synthesis, hydrolytic stability and tribological properties of novel borate esters containing nitrogen as lubricant additives*. Wear, 1998. **222**(2): p. 135-144.
158. Batchelor, D., *Stabilization of polyester fibers with carbodiimide*. 1974, Google Patents.
159. Hinton, C., et al., *Optically clear UV and hydrolysis resistant polyester film*. 2014, Google Patents.

160. Guo, D., G. Xie, and J. Luo, *Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications*. Journal of physics D: applied physics, 2013. **47**(1): p. 013001.
161. Koo, J.H., *Polymer nanocomposites*. 2006: McGraw-Hill Professional Pub.
162. MAcEwAN, D.M., *The nomenclature of the halloysite minerals*. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 1947. **28**(196): p. 36-44.
163. García, F.J., et al., *Study of natural halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA)*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009. **635**(4-5): p. 790-795.
164. Lin, Y., et al., *High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant*. Journal of colloid and interface science, 2011. **358**(2): p. 423-429.
165. Wagner, A.L., S. Cooper, and M. Riedlinger, *Natural nanotubes enhance biodegradable and biocompatible nanocomposites; nanotubes in halloysite clay may provide increased strength and new capabilities for consumer product, packaging, medical, and other applications*. Industrial Biotechnology, 2005. **1**(3): p. 190-193.
166. Lvov, Y.M., M.M. DeVilliers, and R.F. Fakhrullin, *The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery*. Expert opinion on drug delivery, 2016. **13**(7): p. 977-986.
167. Cavallaro, G., et al., *Biocompatible poly (N-isopropylacrylamide)-halloysite nanotubes for thermoresponsive curcumin release*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(16): p. 8944-8951.
168. Fakhrullin, R.F. and Y.M. Lvov, *Halloysite clay nanotubes for tissue engineering*. 2016, Future Medicine.
169. Satyanarayana, K.G., G.G. Arizaga, and F. Wypych, *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – An overview*. Progress in polymer science, 2009. **34**(9): p. 982-1021.
170. Liu, W., et al., *Processing and physical properties of native grass-reinforced biocomposites*. Polymer Engineering & Science, 2007. **47**(7): p. 969-976.
171. Khalil, H.A., et al., *A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **64**: p. 823-836.
172. Jacob, M., K. Varughese, and S. Thomas, *Dielectric characteristics of sisal–oil palm hybrid biofibre reinforced natural rubber biocomposites*. Journal of materials science, 2006. **41**(17): p. 5538-5547.
173. Polak, J. and A. Jarosz-Wilkolazka, *Fungal laccases as green catalysts for dye synthesis*. Process Biochemistry, 2012. **47**(9): p. 1295-1307.
174. Ngo, T.-D., *Natural Fibers for Sustainable Bio-Composites*. 2018.
175. Satyanarayana, K. and F. Wypych, *Characterization of natural fibers*. Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites, 2007. **1**: p. 3-47.
176. Joseph, K., et al., *Natural fiber reinforced thermoplastic composites*. Natural polymers and agrofibers composites, 2000. **159**.
177. McMillan, J.D., *Pretreatment of lignocellulosic biomass*. 1994, ACS Publications.
178. De Carvalho, L., G. Moraes, and J. d'Almeida, *Influence of water absorption and pre-drying conditions on the tensile mechanical properties of hybrid lignocellulosic fiber/polyester composites*. Journal of Reinforced plastics and composites, 2009. **28**(16): p. 1921-1932.
179. Rowell, R.M., et al., *Results of chemical modification of lignocellulosic fibers for use in composites*. Wood Fiber/Polymer Composites: Fundamental Concepts, Process, and Material Options, Forest Product Society, Madison, 1993.





# **O**BJETIVOS Y **P**LANIFICACIÓN

## II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN



## II.1. OBJETIVOS GENERALES.

El objetivo general de esta tesis doctoral es el desarrollo de materiales de alto rendimiento medioambiental basados en poliésteres con aditivos de origen renovable y/o residuos industriales. En los últimos años, los poliésteres alifáticos han invadido las investigaciones científico-técnicas. Entre estos, merece la pena destacar el uso creciente de poliésteres de origen petroquímico, biodegradables como la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli(butilén succinato) (PBS), poli(butilén succinato-co-adipato) (PBSA), poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT). Junto con estos polímeros, el empleo de almidón y derivados como el ácido poli(láctico) (PLA) y los poliésteres bacterianos como los poli(hidroxialcanoatos) (PHA) está creciendo de forma notable. No obstante, desde un punto de vista industrial, se está prestando especial atención a dos poliésteres. Por un lado, al ácido poli(láctico) (PLA), por su origen renovable y biodegradabilidad y, por otro lado, al poli(etilén tereftalato) (PET) ya que se encuentra ampliamente introducido a escala industrial en diversos sectores. En relación al PET, destacar que las innovaciones medioambientales se han centrado en la obtención de PET a partir de compuestos renovables (bio-PET) y en la revalorización del PET reciclado (ePET).

Con relación al PLA, es importante resaltar que es un material altamente prometedor y novedoso, aunque a nivel de propiedades todavía no ha adquirido la suficiente madurez que justifique su uso masivo a escala nivel industrial; no obstante, debido a que es totalmente de origen renovable y totalmente biodegradable, es un material respetuoso con el medio ambiente y puede ofrecer amplias posibilidades para las investigaciones. Por otro lado, se ha seleccionado otro poliéster ampliamente utilizado a nivel industrial como es el PET, sin embargo, al ser no biodegradable, para mantener el enfoque medioambiental del trabajo se ha utilizado PET de origen parcialmente renovable (bio-PET) y PET reciclado (r-PET).

En lo referente al PLA, a pesar de que hay muchas líneas de investigación sobre este polímero, con este trabajo se han explorado dos líneas que abren nuevos campos de aplicación de este material y que continúan desarrollándose en el marco de trabajo del grupo de investigación. En primer lugar, se ha trabajado con formulaciones del PLA con halloysita; además de aplicaciones en ingeniería, envase, embalaje, etc., están surgiendo nuevas aplicaciones en el sector de la medicina o en la agricultura con la fabricación de materiales activos capaces de liberar compuestos activos de forma controlada. Por esto

se ha seleccionado la halloysita en forma de nanotubos (HNTs) que son compuestos naturales de tipo aluminosilicato que pueden representar importantes oportunidades como potenciales portadores de compuestos activos. El trabajo se ha centrado en la influencia del porcentaje de HNTs en las propiedades de los biocompuestos. En segundo lugar, otra línea de trabajo abierta y de gran recorrido, es la utilización del PLA para la obtención de materiales que imitan a la madera, los denominados “*Wood Plastic Composites*” (WPCs). El uso de los WPCs está creciendo de forma exponencial; no obstante, las matrices utilizadas en este tipo de compuestos han sido predominantemente las de origen fósil como el poli(etileno) (PE), poli(propileno) (PP), poli(estireno) (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), etc. Una línea atractiva desde el punto de vista medioambiental es la sustitución de estas matrices de origen petroquímico por PLA. Así pues, se ha continuado con esta línea de trabajo utilizando PLA y harina de cáscara de nuez para estudiar sus propiedades y otros aspectos que pueden favorecer su uso a escala industrial.

En relación con el PET, hay que destacar que se trata de un material ampliamente introducido en diversos sectores industriales; su tecnología y desarrollos se conocen desde hace décadas. Si bien el PET es un polímero que se obtiene generalmente a partir de recursos petroquímicos, actualmente a nivel industrial ya se pueden obtener grados con un contenido renovable entre un 20 y un 30%. Dada la gran presión social sobre el PET por la problemática medioambiental que genera la cantidad de residuos que genera la industria del envase y embalaje, se han abierto nuevas líneas de trabajo que ofrezcan mayor eficacia desde el punto de vista medioambiental. Por un lado, se está empezando a trabajar con PET parcialmente de origen renovable (bio-PET) y, bajo este marco, uno de los trabajos se ha centrado en el empleo de este material parcialmente renovable con la finalidad de servir de matriz en compuestos con residuos del sector textil; en particular, el residuo de la fibra de algodón. Por otro lado, considerando que el PET es uno de los materiales que tiene claramente definido un ciclo de reciclado y dado que presenta una buena reciclabilidad se ha visto interesante llevar a cabo un estudio de la influencia de las propiedades de mezclas de PET reciclado con PET de origen parcialmente bio y así determinar las posibilidades de mezclas industriales con contenido reciclado.



## II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

Para alcanzar el objetivo general propuesto, se contemplan una serie de objetivos parciales dentro de las dos temáticas anteriormente mencionadas:

### 1. PLA con aditivos de origen renovable.

1.1. Optimización del procesado de los compuestos de PLA/PCL con harina de cáscara de nuez (WSF) por extrusión reactiva con aceite de linaza maleinizada (MLO) y su posterior inyección.

1.2. Caracterización mecánica, morfológica, térmica y termomecánica de compuestos de PLA/PCL, para diferentes contenidos de HNT y con una cantidad fija de MLO.

1.3. Evaluación de la adhesión interfacial a partir de los resultados de las caracterizaciones, así como de la absorción de agua de los diferentes compuestos de PLA/PCL/WSF/MLO.

1.4. Optimización del procesado por extrusión e inyección de los compuestos de PLA con diferentes contenidos de nanotubos de halloysita (HNT) y con acetato de polivinilo (PVA) como compatibilizador.

1.5. Caracterización mecánica, morfológica, térmica y termomecánica de compuestos de PLA/HNT/PVA, para diferentes contenidos de HNT y de PVA.

1.6. Evaluación de la viabilidad de los compuestos a partir de los resultados de las caracterizaciones, así como de la absorción de agua y la desintegración controlada de los diferentes compuestos de PLA/HNT/PVA.

## **2. Bio-PET con aditivos de origen renovable.**

- 2.1. Optimización del procesado de los compuestos bio-PET cargados con fibras de algodón recicladas (RCF) por extrusión e inyección.
- 2.2. Caracterización mecánica, morfológica, térmica y termomecánica de compuestos de bio-PET/RCF, para diferentes contenidos de RCF.
- 2.3. Evaluación de la adhesión interfacial a partir de los resultados de las caracterizaciones de los diferentes compuestos de bio-PET/RCF.
- 2.4. Optimización del procesado por extrusión e inyección de las mezclas de tereftalato de polietileno de base biológica (bio-PET) y reciclado (r-PET) mediante un extensor de cadena.
- 2.5. Caracterización mecánica, morfológica, térmica, termomecánica, de las mezclas de bio-PET/r-PET/Xibond™920, para diferentes contenidos.
- 2.6. Evaluación de la compatibilidad y el efecto del extensor de cadena en mezclas a partir de los resultados de las caracterizaciones de bio-PET/r-PET/Xibond™920.

## II.3. PLANIFICACIÓN.

Para alcanzar los objetivos planteados previamente se plantea el siguiente programa de trabajo estructurado en fases (una para cada proyecto) y estas a su vez en tareas y actividades (**Figura II.3.1**).

### **Fase 1**

**Mejora de la adhesión interfacial de los compuestos de PLA/PCL con harina de cáscara de nuez (WSF) por extrusión reactiva con aceite de linaza maleinizada (MLO).**

#### **Tarea 1.1. Procesado de los compuestos.**

- Actividad 1.1.1. Pre-secado, premezclado, extrusión y pelletizado de los compuestos para la obtención de granza.
- Actividad 1.1.2. Inyección de compuestos para la obtención de probetas normalizadas.

### **Tarea 1.2. Caracterización mecánica.**

- Actividad 1.2.1. Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de: alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b\%$ ), módulo de tracción ( $E_t$ ) y tensión de rotura ( $\sigma_t$ ).
- Actividad 1.2.2. Ensayo de impacto sobre probetas normalizadas sin entalla para determinación de resiliencia.
- Actividad 1.2.3. Ensayo de dureza sobre probetas normalizadas (Shore D).

### **Tarea 1.3. Caracterización de la morfología de las fracturas.**

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

### **Tarea 1.4. Caracterización térmica y termo-mecánica.**

- Actividad 1.4.1. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la obtención de las principales transiciones térmicas: las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), de cristalización en frío y de fusión ( $T_m$ ), así como la cristalinidad.
- Actividad 1.4.2. Análisis de la estabilidad térmica a altas temperaturas mediante termogravimetría (TGA) para identificar las etapas de degradación y las temperaturas del proceso de degradación:  $T_5$  y  $T_{max}$ .
- Actividad 1.4.3. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) para la obtención de la variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en los compuestos.

### **Tarea 1.5. Absorción de agua y desintegración.**

Actividad 1.5.1. Análisis del aumento de masa por la absorción de agua por la inmersión en esta de los compuestos.

Actividad 1.5.2. Análisis de la pérdida de masa por la desintegración por la incubación en condiciones de biodegradación de los compuestos.

### **Tarea 1.6. Análisis y síntesis de resultados.**

Actividad 1.6.1. Análisis y síntesis de los resultados obtenidos para la elaboración un artículo científico para su publicación en revistas JCR.

**Fase 2**

**Viabilidad técnica de los compuestos de PLA con diferentes contenidos de nanotubos de halloysita (HNT) para usos adicionales.**

### **Tarea 2.1. Procesado de los compuestos.**

Actividad 2.1.1. Pre-secado, premezclado, extrusión y pelletizado de los compuestos para la obtención de granza.

Actividad 2.1.2. Inyección de compuestos para la obtención de probetas normalizadas.

### **Tarea 2.2. Caracterización mecánica.**

- Actividad 2.2.1. Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de: alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ %), módulo de tracción ( $E_t$ ) y tensión de rotura a tracción ( $\sigma_t$ ).
- Actividad 2.2.2. Ensayo de flexión de probetas normalizadas para la obtención del módulo de flexión ( $E_f$ ) y la tensión de rotura a flexión ( $\sigma_f$ ).
- Actividad 2.2.3. Ensayo de impacto sobre probetas normalizadas sin entalla para determinación de resiliencia.
- Actividad 2.2.4. Ensayo de dureza sobre probetas normalizadas (Shore D).

### **Tarea 2.3. Caracterización de la morfología de las fracturas.**

- Actividad 2.3.1. Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Estudio de la distribución de partículas y de los tamaños de estas.

### **Tarea 2.4. Caracterización térmica y termo-mecánica.**

- Actividad 2.4.1. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la obtención de las principales transiciones térmicas: las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), de cristalización en frío y de fusión ( $T_m$ ), así como la cristalinidad.
- Actividad 2.4.2. Análisis de la estabilidad térmica a altas temperaturas mediante termogravimetría (TGA) para identificar las etapas de degradación y las temperaturas del proceso de degradación:  $T_5$  y  $T_{max}$ .

Actividad 2.4.3. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) para la obtención de la variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en los compuestos.

### **Tarea 2.5. Absorción de agua y desintegración.**

Actividad 2.5.1. Análisis del aumento de masa por la absorción de agua por la inmersión en esta de los compuestos.

Actividad 2.5.2. Análisis de la pérdida de masa por la desintegración en condiciones de biodegradación de los compuestos.

### **Tarea 2.6. Análisis y síntesis de resultados.**

Actividad 2.6.1. Análisis y síntesis de los resultados obtenidos para la elaboración un artículo científico para su publicación en revistas JCR.

**Fase 3**

**Desarrollo de compuestos de bio-PET cargados con fibras de algodón recicladas (RCF).**

### **Tarea 3.1. Procesado de los compuestos.**

Actividad 3.1.1. Pre-secado, premezclado, extrusión y pelletizado de los compuestos para la obtención de granza.

Actividad 3.1.2. Inyección de compuestos para la obtención de probetas normalizadas.

### **Tarea 3.2. Caracterización mecánica.**

Actividad 3.2.1. Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de: alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ %), módulo de tracción ( $E_t$ ) y tensión de rotura a tracción ( $\sigma_t$ ).

Actividad 3.2.2. Ensayo de impacto sobre probetas normalizadas con entalla para determinación de resiliencia.

Actividad 3.2.3. Ensayo de dureza sobre probetas normalizadas (Shore D).

### **Tarea 3.3. Caracterización de la morfología de las fracturas.**

Actividad 3.3.1. Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Estudio de la distribución de partículas y de los tamaños de estas.

### **Tarea 3.4. Caracterización térmica y termo-mecánica.**

Actividad 3.4.1. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la obtención de las principales transiciones térmicas: las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), de cristalización en frío y de fusión ( $T_m$ ), así como la cristalinidad.

Actividad 3.4.2. Análisis de la estabilidad térmica a altas temperaturas mediante termogravimetría (TGA) para identificar las etapas de degradación y las temperaturas del proceso de degradación:  $T_{onset}$ ,  $T_{deg}$  de las fibras lignocelulósicas y el peso residual.



Actividad 3.4.3. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) para la obtención de la variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en los compuestos.

Actividad 3.4.4. Análisis térmico mecánico de la estabilidad dimensional (TMA) para la determinación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE).

### **Tarea 3.5. Análisis colorimétrico.**

Actividad 3.5.1. Análisis colorimétrico para cuantificar el cambio de color Lab con la incorporación de carga.

### **Tarea 3.6. Análisis y síntesis de resultados.**

Actividad 3.6.1. Análisis y síntesis de los resultados obtenidos para la elaboración un artículo científico para su publicación en revistas JCR.

## **Fase 4**

**Mejora de la compatibilidad y las propiedades mecánicas de las mezclas de tereftalato de polietileno de base biológica (bio-PET) y reciclado (r-PET) mediante un extensor de cadena comercial (Xibond™ 920).**

### **Tarea 4.1. Procesado de los compuestos.**

Actividad 4.1.1. Pre-secado, premezclado, extrusión y pelletizado de los compuestos para la obtención de granza.

Actividad 4.1.2. Inyección de compuestos para la obtención de probetas normalizadas.

### **Tarea 4.2. Caracterización mecánica.**

Actividad 4.2.1. Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de: alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b\%$ ), módulo de tracción ( $E_t$ ) y tensión de rotura a tracción ( $\sigma_t$ ).

Actividad 4.2.2. Ensayo de impacto sobre probetas normalizadas con entalla para determinación de resiliencia.

Actividad 4.2.3. Ensayo de dureza sobre probetas normalizadas (Shore D).

### **Tarea 4.3. Caracterización de la morfología de las fracturas.**

Actividad 4.3.1. Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Estudio de la distribución de partículas y de los tamaños de estas.

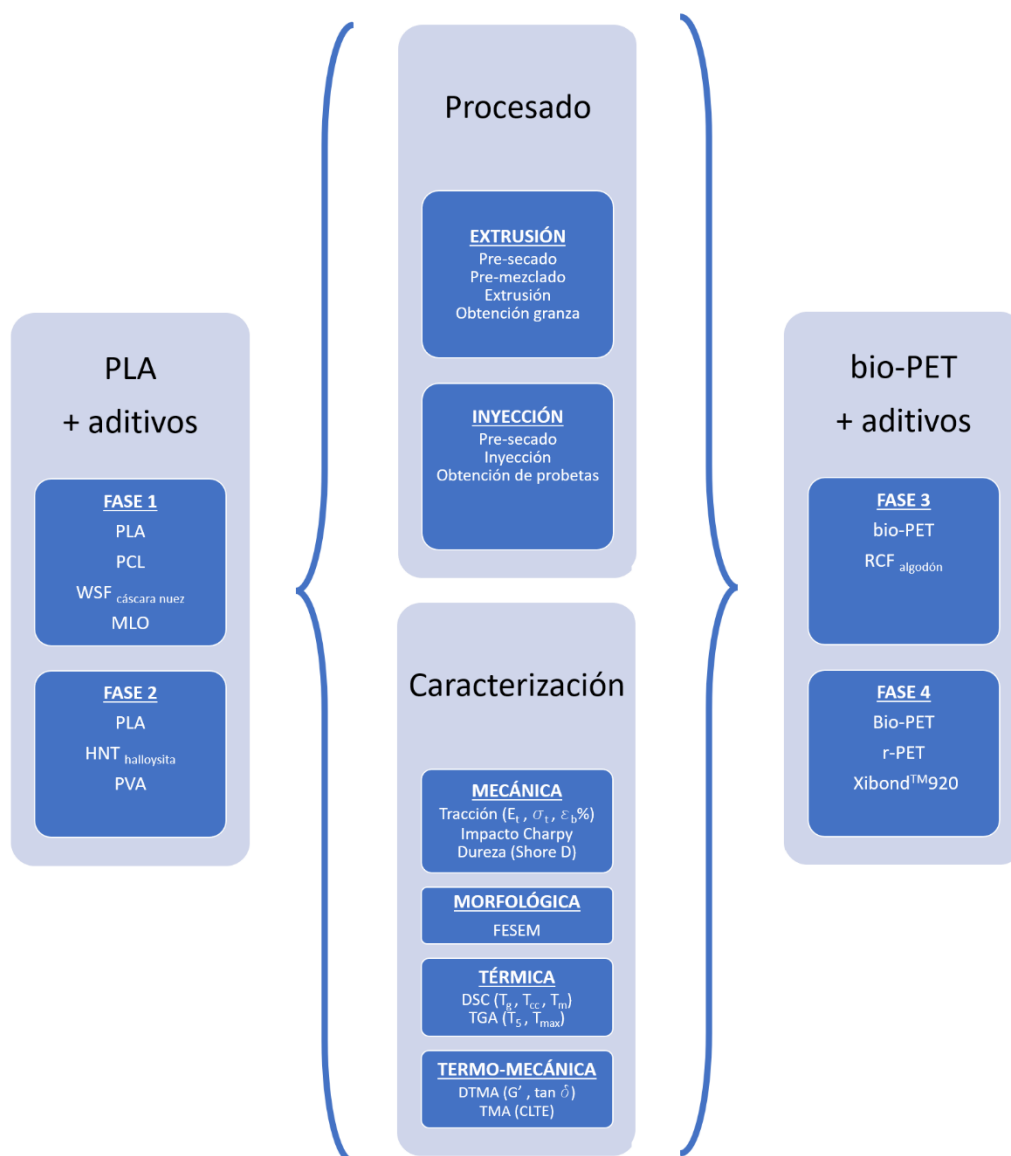
### **Tarea 4.4. Caracterización térmica y termo-mecánica.**

Actividad 4.4.1. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la obtención de las principales transiciones térmicas: las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), de cristalización en frío y de fusión ( $T_m$ ), así como la cristalinidad.

- Actividad 4.4.2. Análisis de la estabilidad térmica a altas temperaturas mediante termogravimetría (TGA) para identificar las etapas de degradación y las temperaturas del proceso de degradación:  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{deg}}$  de las fibras lignocelulósicas y el peso residual.
- Actividad 4.4.3. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA) para la obtención de la variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en los compuestos.
- Actividad 4.4.4. Análisis térmico mecánico de la estabilidad dimensional (TMA) para la determinación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE).

#### **Tarea 4.5. Análisis y síntesis de resultados.**

- Actividad 4.5.1. Análisis y síntesis de los resultados obtenidos para la elaboración un artículo científico para su publicación en revistas JCR.



**Figura II.3.1.** Esquema de planificación secuencial de la investigación para el desarrollo de materiales de alto rendimiento medioambiental basados en poliésteres con aditivos de origen renovable.



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## RESUMEN

Este capítulo va a mostrar los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo. El bloque está estructurado a su vez en cuatro capítulos correspondientes a los diferentes artículos realizados. La información aquí mostrada se divide en dos temáticas diferentes en función del poliéster seleccionado PLA o bio-PET, para mejorar sus propiedades con diferentes técnicas.

### **1. PLA con aditivos de origen renovable.**

#### **Chapter III.1**

Enhanced Interfacial Adhesion of Polylactide/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Walnut Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil.

#### **Chapter III.2**

Manufacturing and Characterization of Functionalized Aliphatic Polyester from Poly(lactic acid) with Halloysite Nanotubes.

### **2. Bio-PET con aditivos de origen renovable.**

#### **Chapter III.3**

Development of Sustainable and Cost-Competitive Injection-Molded Pieces of Partially Bio-Based Polyethylene Terephthalate through the Valorization of Cotton TextileWaste.

#### **Chapter III.4**

The effect of chain extensor of styrene and glycidyl methacrylate on blends of polyethylene terephthalate of biobased and recycled origin.





# III.1

## III.1. Enhanced Interfacial Adhesion of Poly(lactide)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Walnut Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil.

Sergi Montava-Jordà<sup>1</sup>, Luis Quiles-Carrillo<sup>1,\*</sup>, Nuria Richart<sup>1</sup>, Sergio Torres-Giner<sup>2,\*</sup> and Nestor Montanes<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> **Institute of Materials Technology (ITM)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>2</sup> **Novel Materials and Nanotechnology Group**

Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA)

Calle catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Spain

---

Polymers 2019, 11(5), 758

DOI: 10.3390/polym11050758



# **“Enhanced Interfacial Adhesion of Poly(lactide/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Walnut Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil”**

## **A**bstract

Novel green composites were prepared by melt compounding a binary blend of polylactide (PLA) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) at 4/1 (wt/wt) with particles of walnut shell flour (WSF) in the 10–40 wt % range, which were obtained as a waste from the agro-food industry. Maleinized linseed oil (MLO) was added at 5 parts per hundred resin (phr) of composite to counteract the intrinsically low compatibility between the biopolymer blend matrix and the lignocellulosic fillers. Although the incorporation of WSF tended to reduce the mechanical strength and thermal stability of PLA/PCL, the MLO-containing composites filled with up to 20 wt % WSF showed superior ductility and a more balanced thermomechanical response. The morphological analysis revealed that the performance improvement attained was related to a plasticization phenomenon of the biopolymer blend and, more interestingly, to an enhancement of the interfacial adhesion of the green composites achieved by extrusion with the multi-functionalized vegetable oil.

## **K**eywords

PLA; PCL; green composites; multi-functionalized vegetable oils; reactive extrusion; waste valorization

### III.1.1. Introduction.

Replacement of fossil feedstocks with renewable ones at an equivalent cost is one of the main endeavors of modern plastics industry [1]. One possible strategy to reduce current cost of bioplastics is related to the incorporation of agro-food residues due to their huge availability and low price. Moreover, they also represent a highly sustainable option for waste valorization. The combination of biopolymers and natural fillers (e.g. lignocellulosic fillers) results in the development of the so-called “green composites” [2]. This term indicates that the composite as a whole, that is, both matrix and reinforcement, originates from renewable resources. Resultant green composites offer several environmental advantages over traditional polymer composites such as reduced dependence on non-renewable energy/material sources, lower greenhouse gas and pollutant emissions, improved energy recovery, and end-of-life biodegradability of components [3] as well as potential reduction of both product density and energy requirements for processing [4]. As a result, several lignocellulosic fillers derived from food, agricultural, and marine resources have been successfully incorporated into biopolymer matrices, such as almond husk [5-7], coconut fibers [8], orange peel [9], rice husk [10, 11], recycled cotton [12], peanut shell [13], *posidonia oceanica* seaweed [14], etc. Moreover, the incorporation of high lignocellulosic loads also greatly favors disintegration in compost soils [15, 16].

In this context, the use of polylactide (PLA) as the matrix in green composites is currently gaining a great importance [17]. PLA is obtained from lactide derived from starch fermentation and it is also fully biodegradable. Indeed, PLA is nowadays considered the front runner in today’s bioplastics market with an annual consumption of 140,000 tons [18] and a market projection of 0.8 Mt by 2020 [19]. Its mechanical properties are comparable to those of polystyrene (PS) and it is increasingly used in rigid packaging applications [20]. Usually the application of PLA is not limited by its processability but its poor ductility, low heat deflection temperature (HDT), and relatively high cost [21]. In particular, PLA rapid physical aging results in a brittle material with high stiffness and low-impact resistance [22, 23]. Blending with elastomeric biopolymers is well-known approach to overcome the high fragility of PLA [24]. The blending process can be carried out by using conventional machinery, which is an important aspect for industry since no expensive investment is necessary. In this

context, poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) is a semi-crystalline linear aliphatic polyester with low glass transition temperature ( $T_g$ ) (around  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ) that result in highly flexible articles [25]. Although PCL is of petrochemical origin, it is biodegradable in nature due to the susceptibility of its aliphatic ester linkage to hydrolysis [26]. However, PCL shows a relatively low melting temperature ( $T_m$ ), in the  $59\text{--}64\text{ }^\circ\text{C}$  range, which restricts its use as mono-component in most packaging applications. Thus, the use of PLA/PCL blends have stimulated extensive research on their potential in rigid packaging due to the improvement attained in impact strength [27]. Nevertheless, detailed studies conducted on these biopolymers have proved that they are immiscible and compatibilization is habitually needed to achieve properties required for specific applications [28].

Walnut (*Juglans regia* L.) is an important crop that is cultivated throughout the world's temperate regions for its edible nuts. Worldwide walnut production reached approximately 7.25 Mt in 2016, being China, USA, Iran, and Turkey the main producers [29]. Whereas the walnut kernel is highly interesting for the food industry, the shell has no economic value or industrial usage. Walnut shell comprises approximately 30% of the total walnut production [30], thus representing an annual agricultural waste that accounts for around 2.17 Mt. It is mainly composed by two-thirds holocellulose (hemicellulose and cellulose) and one-third lignin [31]. Since burning causes serious environmental problems [32], a few scholars have recently used walnut shell to produce polymer composites [33-38]. However, the incorporation of walnut shell into thermoplastics yields the formation of particle aggregates and results in a deleterious effect on the ductile properties of the composites [39]. This impairment is mainly derived from the poor interfacial adhesion of lignocellulosic fillers with most polymer and biopolymer matrices due to their low chemical affinity [40]. In this context, grafting by means of coupling agents or compatibilizers enhances biopolymer matrix–lignocellulosic filler interactions that then contributes to mitigating fragility decrease [41].

Maleinized linseed oil (MLO) is a cost-competitive cross-linker that is industrially prepared from linseed oil, a natural product that is extracted from the oilseed flax (*Linum usitatissimum* L.) plant. MLO shows one of the highest unsaturation levels amongst common vegetable oils, comparable only to tung oil, thus leading to a highly versatile additive, ripe for chemical functionalization [42]. Therefore, the maleinization process provides multiple maleic anhydride (MAH) functionalities to the MLO structure, which

could easily react thereafter with molecules containing hydroxyl ( $-OH$ ) groups [43, 44]. Additionally, small amounts of MLO can also act as a sustainable plasticizer for PLA-based materials, allowing chain motion and improving processing conditions, thermal stability, and ductility [45]. As a result, MLO and other multi-functionalized vegetable oils can be used to enhance compatibility by reactive extrusion (REX) in immiscible or low miscible biopolymer blends and green composites based on biopolyesters and fillers with polar groups. In addition, due to their natural origin, MLO represents an environmentally friendly solution to improve industrial formulations and it can positively contribute to the development of sustainable polymer technologies.

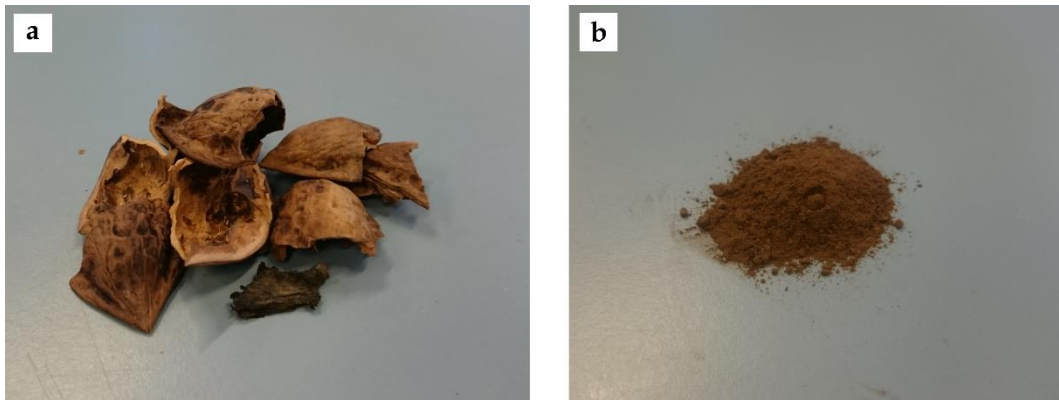
This paper aims to continue and extend of our earlier research work dealing with MLO as a reactive additive to enhance compatibility in immiscible or low miscible green composites based on PLA [6]. This study then follows the previous methodology to be applied on PLA/PCL binary blends filled with agro-food waste derived walnut shell to develop green composites with enhanced ductility. The mechanical, morphological, thermal, and thermomechanical properties as well as water uptake of the resultant green composites were characterized and evaluated in relation to the amount of lignocellulosic filler added and the co-addition of the multi-functionalized oil.

## III.1.2. Materials and Methods.

### Materials.

Commercial PLA Ingeo™ biopolymer 6201D was provided by NatureWorks (Minnetonka, MN, USA). This PLA resin has a density of 1.24 g/cm<sup>3</sup>, a melt flow rate (MFR) of 15–30 g/10 min (210 °C, 2.16 kg), which makes it suitable for injection molding. Regarding PCL, a Capa™ 6800 commercial grade was supplied by Perstorp UK Ltd (Warrington, UK). This PCL resin presents a density of 1.15 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index (MFI) of 2–4 g/10 min (160 °C, 2.16 kg).

Walnut shell flour (WSF) was supplied by Bazar al andalus (Granada, Spain). According to the manufacturer, the shells were gently separated from the dry fruit and industrially ground with a high-speed rotary cutting mill to achieve a mean particle size lower than 100 µm. **Figure III.1.1** shows the walnut shells and the resultant WSF in powder form.



**Figure III.1.1.** (a) Walnut shells; (b) Walnut shell flour (WSF). Courtesy of Bazar al andalus (Granada, Spain).

MLO was obtained from Vandeputte (Mouscron, Belgium) as VEOMER LIN. This oil has a viscosity of 1,000 cP at 20 °C and an acid value of 105–130 mg potassium hydroxide (KOH)/g.

## Reactive Extrusion.

Prior to manufacturing, the biopolymers were dried to minimize their water content in a MDEO dehumidifier from Industrial Marsé (Barcelona, Spain). Drying was performed at 60 °C and 45 °C for PLA and PCL, respectively, both for 36 h. The WSF particles were dried at 100 °C for 48 h.

REX was carried out in a co-rotating twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain). The screws presented a diameter of 25 mm and length (L) to diameter (D) ratio, that is, L/D, of 24. All materials were fed through the main hopper, being previously pre-homogenized in a zipper bag. The PLA/PCL ratio was fixed at 4/1 (wt/wt) whereas the amount of WSF in the binary blend varied in the 10-40 wt% range. The MLO content was set at 5 parts per hundred resin (phr) of composite based on our recent research performed for this multi-functionalized vegetable oil [6]. A neat PLA sample, a PLA/PCL binary blend sample, and a green composite sample at 40 wt% WSF without MLO were also produced as control materials. The speed of the screws during extrusion was set at 20 rpm and the temperature profile, from the hopper to the die, was set as follows: 170–175–180–185 °C. The materials were extruded through a round die to produce strands and pelletized using an air-knife unit. In all cases, residence time was approximately 1 min. **Table III.1.1** summarizes and codifies the set of formulations prepared.

**Table III.1.1.** Summary of compositions according to the weight content (wt.-%) of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), and walnut shell flour (WSF) in which maleinized linseed oil (MLO) was added as parts per hundred resin (phr) of composite.

Sample	PLA (wt%)	PCL (wt%)	WSF (wt%)	MLO (phr)
PLA	100	0	0	0
PLA/PCL	80	20	0	0
PLA/PCL+10WSF+MLO	72	18	10	5
PLA/PCL+20WSF+MLO	64	16	20	5
PLA/PCL+30WSF+MLO	56	14	30	5
PLA/PCL+40WSF+MLO	48	12	40	5
PLA/PCL+40WSF	48	12	40	0

The compounded pellets were shaped into pieces by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile was 165 °C (hopper), 170 °C, 175 °C, and 180 °C (injection nozzle). A clamping force of 75 tons



was applied while the cavity filling and cooling time were set at 1 and 10 s, respectively. Pieces with a thickness of 4 mm were produced.

## **M**echanical Tests.

Tensile tests were carried out in a universal test machine Elib 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) following the guidelines of ISO 527-1:2012. The selected load cell was 5 kN while the cross-head speed was 2 mm/min. Shore D hardness values were measured with a 676-D durometer from J. Bot (Barcelona, Spain) following ISO 868:2003. Toughness was evaluated by the standard Charpy's test with a 6-J pendulum from Metrotec (San Sebastián, Spain) as suggested by ISO 179-1:2010. All specimens were tested at room conditions, that is, 23 °C and 50% relative humidity (RH). At least six samples for each material were tested.

## **M**orphology.

The fracture surfaces after the impact tests were observed by field emission scanning electron microscope (FESEM) using a ZEISS ULTRA 55 model from Oxford Instruments (Abingdon, UK). All fracture surfaces were coated with an ultrathin metallic layer (Au-Pd alloy) prior to observation to provide electrical conductivity. This process was conducted in vacuum conditions inside a sputter chamber EMITECH mod. SC7620 provided by Quorum Technologies (East Sussex, United Kingdom).

## **T**hermal Analysis.

The main transition temperatures and enthalpies were obtained by dynamic differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Switzerland). The sample size ranged from 5 mg to 7 mg and it was placed in standard aluminum crucibles (40  $\mu$ L). A temperature program

based on three stages was performed: first heating from 30 °C to 180 °C, cooling from 180 °C to -50 °C, and second heating from -50 °C to 300 °C. The heating/cooling rates were set at 10 °C/min for all three stages. The main thermal parameters were obtained from the second heating program. All the DSC runs were carried out in inert atmosphere using a flow-rate of N<sub>2</sub> of 66 mL/min. Thermal programs were performed in triplicate.

Thermal decomposition was studied by thermogravimetric analysis (TGA) in a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo using a weight sample of 5–8 mg and standard alumina crucibles (70 µL). The thermal program was set from 30 °C to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C/min in air. Samples were also analyzed in triplicate.

## Thermomechanical Tests.

Dimensional stability was carried out by dynamic thermomechanical analysis (DTMA) in a DMA1 from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland) in the temperature range between -90 °C and 80 °C on injection-molded samples sizing 10 x 7 x 1 mm<sup>3</sup>. The test was carried out in bending in a single cantilever at a frequency of 1 Hz, with a heating rate of 2 °C/min, and with a deformation control of 10 µm. Samples were evaluated in triplicate.

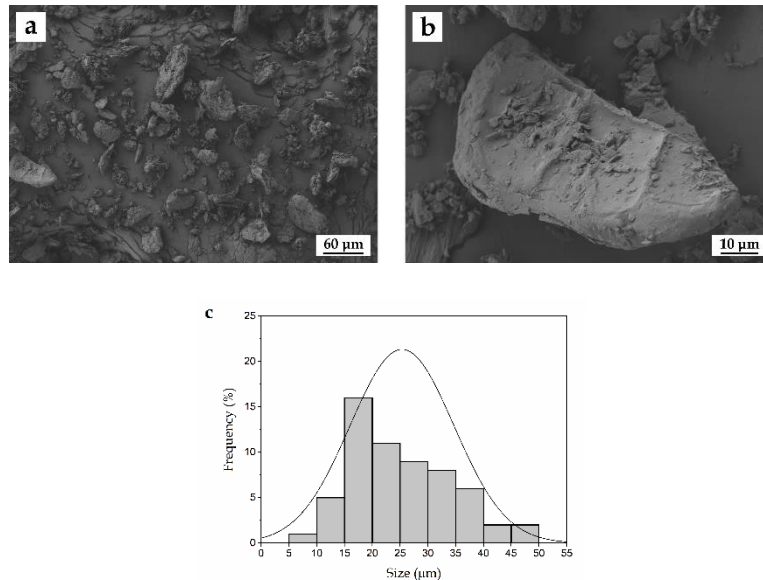
## Water Uptake Measurements.

Injection-molded samples of 4 × 10 × 80 mm<sup>3</sup> were immersed in distilled water at 23 ± 1 °C. The samples were taken out and weighed weekly, after removing the residual water with a dry cloth, using an AG245 analytical balance from Mettler Toledo with a precision of ± 0.1 mg. The evolution of the water absorption was followed for a period of 12 weeks according to ISO 62:2008. Measurements were performed in triplicate.

### III.1.3. Results and Discussion.

#### Characterization of WSF Particles.

**Figure III.1.2** shows the FESEM images of the as-received WSF particles taken at low (**Figure III.1.2a**) and high magnification (**Figure III.1.2b**) as well as the size histogram (**Figure III.1.2c**). The low-magnification FESEM micrograph shows a general view of the walnut shell fillers obtained after the grinding and sieving process shown in previous Figure 1. One can observe that resultant ground particles of walnut shell presented a mean size of  $\sim 25 \mu\text{m}$  with a relatively homogeneous size distribution in the 5–50  $\mu\text{m}$  range. Most of the particles were characterized by having a similar spherical shape though some aggregates and flat and long rod-like particles were also observed. Detail of the particle surface of a single walnut shell particle can be seen in the high-magnification FESEM image. The micrograph revealed that the particles were irregular in shape and presented a rough surface, more likely resulting from the crushing process due to the high hardness of this type of filler. Some granular features can be also observed, which resemble the original grainy and wavy structure of walnut shell. A similar morphology for WSF has been reported elsewhere [33,36].



**Figure III.1.2.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) micrographs of walnut shell flour (WSF) taken at (a) 250x and (b) 1500x showing scale markers of 60  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ , respectively; (c) Particle size histogram.

# Mechanical Properties of PLA/PCL/WSF Composites.

**Table III.1.2** summarizes the effect of the WSF and MLO incorporation on the mechanical properties of the injection-molded pieces of PLA and PLA/PCL blend. In relation to the tensile properties, the PLA piece showed characteristic properties of a rigid article with values of Young's module and maximum strength of 1101.1 MPa and 61.1 MPa, respectively, and an elongation at break of 8.9%. The incorporation of 20 wt% of PCL into PLA induced a reduction of the Young's module and maximum strength, showing values of 943.3 MPa and 50.8 MPa, respectively, whereas the elongation at break increased up to a value of 10.4%. Similarly, hardness decreased from 81.4 to 76.4 and impact strength increased from 24.3 kJ/m<sup>2</sup> to 26.1 kJ/m<sup>2</sup>. In this context, it has been reported that flexible PCL domains can be finely dispersed into the rigid PLA matrix, enhancing ductility and toughness without compromising biodegradation of PLA [46]. Similar results were observed previously by Simoes et al. [47] for PLA/PCL binary blends. However, the improvement in the ductile properties was relatively low due to the immiscibility between the two biopolymers in the blend [21].

**Table III.1.2.** Summary of the mechanical properties of the injection-molded pieces made of the polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: tensile modulus (E), maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ), and elongation at break ( $\epsilon_b$ ), Shore D hardness, and impact strength.

Piece	E (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA	1101.1 ± 50.1	61.1 ± 0.8	8.9 ± 0.2	81.4 ± 1.7	24.3 ± 2.1
PLA/PCL	943.3 ± 24.2	50.8 ± 0.4	10.4 ± 1.4	76.4 ± 2.1	26.1 ± 2.3
PLA/PCL/10WSF+MLO	832.9 ± 25.5	25.4 ± 0.3	18.7 ± 1.7	75.0 ± 1.2	24.5 ± 2.8
PLA/PCL/20WSF+MLO	787.7 ± 35.3	21.8 ± 1.1	16.1 ± 2.2	74.6 ± 1.8	22.6 ± 1.9
PLA/PCL/30WSF+MLO	723.2 ± 29.6	13.4 ± 1.0	3.1 ± 0.7	75.4 ± 0.5	13.1 ± 1.4
PLA/PCL/40WSF+MLO	714.5 ± 49.5	10.4 ± 1.3	2.1 ± 0.5	75.9 ± 0.6	9.4 ± 1.6
PLA/PCL/40WSF	604.8 ± 52.9	8.9 ± 2.2	1.5 ± 0.1	77.8 ± 1.3	4.9 ± 0.9

The dual incorporation into the PLA/PCL blend of different contents of WSF and 5 phr MLO produced some remarkable changes in the mechanical performance of the pieces. In all cases, the composites presented lower mechanical strength since the resultant pieces showed lower values of tensile modulus and maximum tensile strength. In particular, the tensile modulus was reduced to values in the 700–850 MPa range whereas tensile strength remained in the range of 10–25 MPa. Interestingly, for the pieces containing 10 and 20 wt% WSF with MLO a remarkable increase in the ductile properties was attained. In particular, the elongation at break increased up to values of 18.7% and 16.1% for the PLA/PCL blends filled with 10 wt% and 20 wt% WSF, respectively, which represents a percentage increase of approximately 80% and 55%. At higher WSF contents, however, the materials showed a notorious decrease in the elongation at break showing values in the 2–3% range. One can also observe that the composite sample filled with 40 wt% WSF without MLO presented the lowest mechanical performance in terms of both strength and ductility. In relation to hardness, the presence of MLO had a very low influence and all composites presented similar values in the 74–78 range, being slightly higher for the composites with the highest WSF contents. At low filler contents, that is, 10 wt% and 20 wt%, the impact-strength values were kept in the 22–25 kJ/m<sup>2</sup> range, relatively similar to the unfilled PLA/PCL blend. Once more, WSF contents higher than 20 wt% induced a remarkable decrease in toughness down values in the range of 5–15 kJ/m<sup>2</sup>.

The effect on the mechanical properties of the single addition of MLO to PLA and its blends was first reported by Ferri et al. [45], who achieved materials with highly improved ductility and similar tensile strength. The enhancement observed on flexibility and ductility can be then related to the MLO activity as a polymer plasticizer for PLA, lowering the modulus and yield stress and increasing the strain at break. A similar effect on the mechanical properties of PLA articles has been described for other multi-functionalized vegetable oils. For instance, addition of 2.5–7.5 wt% acrylated epoxidized soybean oil (AESO) successfully enhanced both elongation at break and impact-absorbed energy of PLA parts while tensile and flexural strength were also maintained or slightly improved [48]. The improvement attained was ascribed to a dual effect of plasticization in combination with a chain-extension and/or cross-linking process of the PLA chains by the highly reactive acrylate and epoxy groups present in the structure of the chemically multi-functionalized oil. A similar mechanism of reactive toughening has also been described recently by our research group for maleinized hemp seed oil (MHO) [49].

Briefly, MHO plasticized the PLA matrix but simultaneously its MAH groups can readily react with the terminal –OH groups of the PLA chains, generating a macromolecule of higher  $M_w$  based on a linear chain-extended, branched or even cross-linked structure and, thus, with an improved molecular entanglement to resist mechanical deformation. In a previous study, Xiong et al. [50] reported that the use of low contents of tung oil anhydride (TOA) led to an increase in toughness and impact strength of PLA/starch blends. This effect was based on the reaction between the MAH groups on TOA and the –OH groups on starch, which let the oil molecules to accumulate on the surface of starch and increased compatibility of blends.

In relation to the PLA/PCL/WSF composites, our recent research has also demonstrated that 1–5 phr of MLO can successfully improve the mechanical performance of PLA composites containing 30 wt% ASF [6]. Similar to the above, the enhancement achieved was particularly related to a dual compatibilizing effect of plasticization in combination with melt grafting. The latter process was specifically ascribed to the formation of new carboxylic ester bonds (–COO–) through the reaction of the multiple MAH functionalities on MLO with the –OH groups present at the end of the PLA chains and on cellulose on the ASF surface. Thus, the fact that the ductility improved was only observed for the PLA/PCL composites at 10 wt% and 20 wt% WSF indicates that MLO could provide the here-described multiple synergistic effect of plasticization, polymer blending, and filler grafting onto the biopolymers at low filler contents. Indeed, these composite pieces also showed the highest values of elongation at break with a minimal loss in mechanical strength. Therefore, the incorporation into PLA/PCL of WSF in contents of up to 20 wt% in combination with MLO thus resulted in materials with balanced mechanical properties. At high WSF contents, however, the effect of MLO was surpassed by the excessive amount of lignocellulosic fillers. This impairment can be ascribed to the presence of non-grafted fillers and particularly filler agglomerates that potentially acted as a defect rather than reinforcement since these could not efficiently absorb the stresses or prevent the propagation of cracks [6,9]. The impairment was, as expected, particularly relevant for the uncompatibilized composite. This observation can be related not only to the absence of plasticization but also to the lack of strong interactions between the dispersed lignocellulosic particles and the surrounding PLA/PCL matrix. In this context, Chieng et al. [51] reported similar findings in PLA biocomposites plasticized with epoxidized vegetable oils (EVOs).

## Morphology of PLA/PCL/WSF Composites.

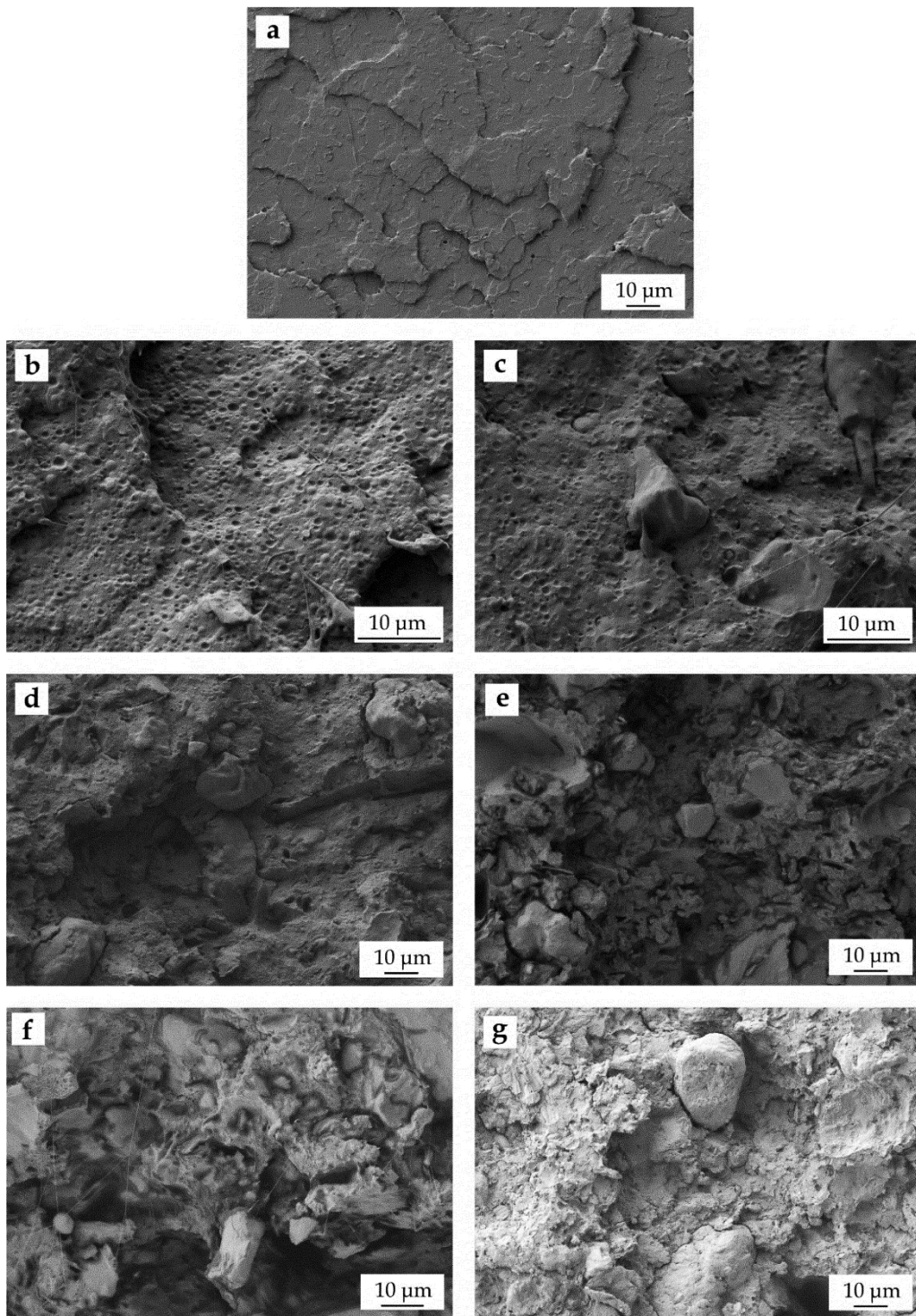
**Figure III.1.3** gathers the FESEM images of the fracture surfaces obtained after the impact tests of the PLA, PLA/PCL blend, and its green composite pieces with WSF and MLO. **Figure III.1.3a** shows the fracture of the neat PLA piece, where one can see that it is a brittle material, that is, it presents a smooth and relatively flat surface with low roughness. The surface fracture of the binary blend piece, shown in **Figure III.1.3b**, indicates that the incorporation of PCL into PLA changed the morphology from smooth to rough. One can also observe the formation of an “island-and-sea” morphology based on finely dispersed PCL-rich spherical domains of approximately 1  $\mu\text{m}$  that were well dispersed in the PLA matrix, as earlier reported [46]. Although this biphasic morphology confirms the immiscibility or poor miscibility of PLA with PCL, it is also responsible for improving toughness of PLA since the enclosed PCL microdroplets are able to absorb energy during impact, thus acting as a rubber-like phase dispersed into a brittle matrix [53]. **Figures III.1.3c-g** shows the fracture surface of the green composite pieces of PLA/PCL/WSF. In all these FESEM images one can observe that the WSF particles were relatively well distributed in the PLA/PCL matrix. Interestingly, as the lignocellulosic filler content increased, the dispersed PCL droplets considerably reduced their size or even vanished in the PLA matrix. One can also observe that the co-addition of MLO highly influenced the particle-to-matrix adhesion and also the type of fracture. The improved particle–polymer interaction can be observed in **Figures III.1.3c-f** by the absence of a gap between the dispersed lignocellulosic particle and the surrounding biopolymer matrix. This interaction allows load transfer between the PLA/PCL matrix and the dispersed WSF particles that, in turn, yields improved ductile properties such as the increase in elongation at break observed above during the mechanical analysis. Plastic deformation provided by MLO was also further supported by the presence of some thin filaments along the PLA/PCL matrix. For the composite pieces with the highest WSF contents the fracture surfaces were similar but less homogeneous. Although the composites still presented a good particle–polymer continuity, one can also observe a considerably increase in the number of round shape irregularities and/or microvoids on the surface fractures. Indeed, the formation of holes and voids is an indication that some particles were pulled out during fracture, being this phenomenon probably ascribed to particle agglomeration due to the excessive filler content. In this sense, Dufresne et al. [54] described that poor interfacial adhesion and filler agglomeration in

green composites habitually lead to numerous irregularly shaped microvoids or microflaws in the composite structure, which impairs the transfer of stress from the matrix to the filler and then reduces the whole mechanical performance of the composite. Finally, in **Figure III.1.3g**, which corresponds to the composite sample without MLO, one can clearly see the lack of interaction between the lignocellulosic particles and the surrounding PLA/PCL matrix. Material discontinuity can be easily evidenced by the large gap originated during fracture between the particle and the matrix, which is responsible for the low fragility of this piece, as it was described above during the mechanical analysis. From a mechanical point of view, the fillers showing this discontinuity are known to act as stress concentrators, that is, the so-called “notch” effect by which high concentrations of stress are formed at the filler interfaces that favor the initiation and spread of cracks, causing a brittle-type fracture [40]. A similar morphology has been for instance observed for PLA composites filled with hazelnut shell flour (HSF), in which high filler amounts also promoted micro-crack formation and subsequent growing due to stress concentration during impact conditions [55]. One can also observe that the fracture surface was smoother and more homogenous than those of the MLO-containing composites.

The remarkable change observed in the fracture surface morphology can be ascribed, as described above, to the multiple actions that MLO can provide to the PLA/PCL/WSF composites. Firstly, low contents of MLO are able to plasticize the biopolymer PLA-based matrix [56], then potentially leading to lower stresses at the biopolymer–filler interface. Plasticization is based on the fact that the vegetable oil molecules can readily place among the PLA chains, then acting as lubricant-type agents with enhanced influence on chain mobility [52]. Secondly, MLO can additionally improve compatibility between the PLA and PCL phases due to its multi-functionality, that is, the various number of MAH groups per oil molecule can readily react during melt compounding with the terminal –OH groups of both biopolymer chains. For instance, it has been shown that the use of multi-functionalized vegetable oils yields reactive compatibilization on binary blends made of PLA with TPS [45, 57] and with bio-based high-density polyethylene (bio-HDPE) [58]. The compatibilization achieved is based on the formation of in situ copolymers since MLO is capable of reacting with the functional groups of condensation polymers, that is, –OH and carboxyl (–COOH) terminal groups, during extrusion. Finally, MLO can also promote melt grafting of the lignocellulosic WSF particles onto the plasticized PLA/PCL matrix thus leading to an enhanced interfacial



adhesion of the composites. The latter effect has been also ascribed to the presence of a various number of MAH groups on the vegetable oil molecules that can react during extrusion with both the –OH groups of the biopolymer and of the lignocellulic fillers to form new –COO– linkages [6]. Similar to this study, Balart et al. [59] previously reported that epoxidized linseed oil (ELO) can successfully improve particle–matrix interaction of PLA/HSF composites by a double action of the multi-functionalized oil. On the one hand, ELO provides a plasticizing effect on the PLA matrix that leads to an improved chain mobility and, on the other hand, it attains melt grafting by a coupling mechanism based on the reaction of the epoxy group with the –OH groups present on both the biopolymers and the lignocellulosic filler.



**Figure III.1.3.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO): (a) PLA; (b) PLA/PCL; (c) PLA/PCL/10WSF +MLO; (d) PLA/PCL/20WSF +MLO; (e) PLA/PCL/30WSF +MLO; (f) PLA/PCL/40WSF +MLO; (g) PLA/PCL/40WSF. Images were taken at 1000x and scale markers are of 10  $\mu\text{m}$ .

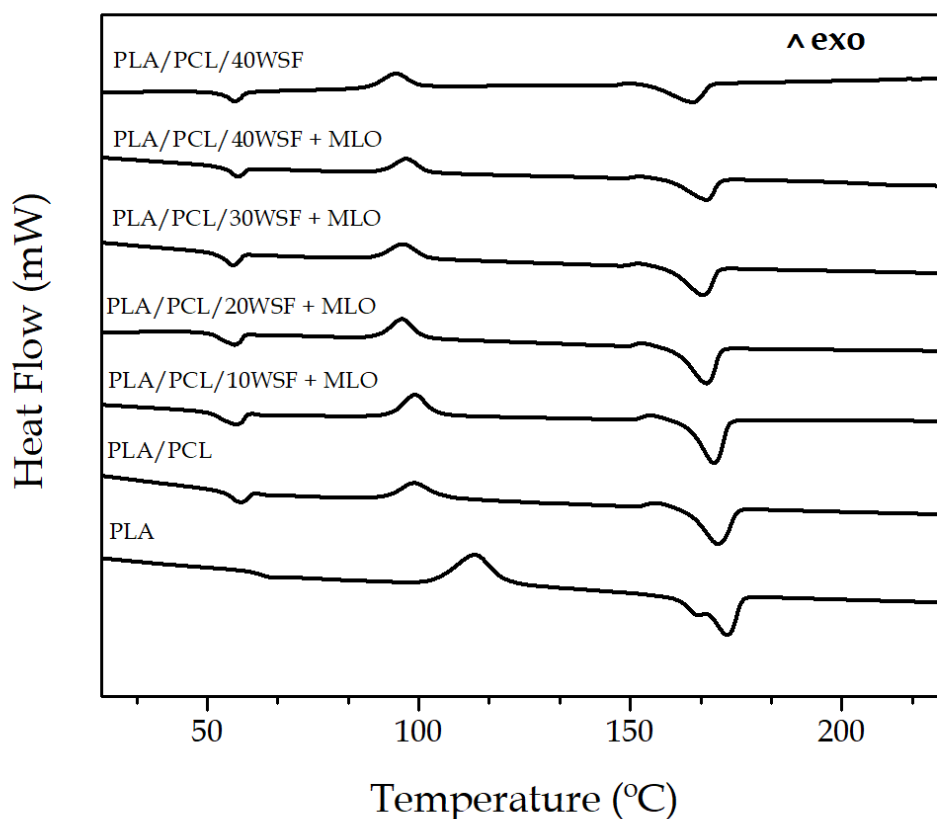
## Thermal Properties of PLA/PCL/WSF Composites.

**Figure III.1.4** shows the DSC curves obtained during second heating of the injection-molded pieces of PLA, PLA/PCL, and its green composites with WSF containing MLO. **Table III.1.3** summarizes the main thermal parameters obtained from these curves. In relation to the neat PLA piece, one can see that the biopolymer presented  $T_g$  at  $\sim 63$  °C and then it developed cold crystallization at higher temperatures, showing a cold crystallization temperature ( $T_{CC}$ ) at approximately 113 °C. One can also observe that the sample showed two overlapped melting peaks, having a low-intensity first melting point at  $\sim 166$  °C and a more intense second one at nearly 172 °C. Double melting in polymers is related to a phenomenon of melt recrystallization during heating [60]. According to this model, the melting and recrystallization are competitive in the heating process so that small and imperfect crystals change successively into more stable crystals through a melt-recrystallization mechanism. Both phenomena of cold crystallization and double melting are an indication of restricted crystallization, which has been previously reported for PLA [61]. Cold crystallization typically occurs during the melting process of rapidly cooled PLA samples whereas the melting of the melt-crystallized sample starts from a low temperature due to the sample includes small and imperfect crystals. In relation to the DSC curve of the blend piece, one can observe a small endothermic peak associated to the melting process of the PCL phase, being located at  $\sim 58$  °C. This melting process overlapped with the glass transition region of PLA so that it was not possible to separate both thermal processes by conventional DSC [46]. Interestingly, the incorporation of PCL shifted the  $T_{CC}$  value of PLA to a lower temperature, that is, 99 °C, whereas it reduced slightly  $T_m$  to  $\sim 170$  °C and also suppressed the double-melting peak behavior. This observation points out that PCL enhanced crystallization of PLA. One assumes this effect can be ascribed to plasticization by the dispersed molten phase, that is, PCL, which enhanced PLA chain mobility and then folding [62].

The addition of WSF reduced slightly both the  $T_{CC}$  and  $T_m$  values of PLA in the blend. This effect was more remarkable for the composite pieces without MLO, in which  $T_{CC}$  and  $T_m$  were reduced up to values below 95 °C and 165 °C, respectively. The lower  $T_{CC}$  values obtained suggests that the WSF particles provided a nucleating effect on PLA during cold crystallization but, as  $T_m$  was also reduced, it is considered that they also impaired the formation of thickened, more perfect, and stable crystals. The reduction

observed in the enthalpies of both cold crystallization ( $\Delta H_{cc}$ ) and melting ( $\Delta H_m$ ) corroborated the latter effect. In this context, Chun et al. [62] observed that the incorporation of coconut shell powder (CSP) that was chemically modified with maleic acid (MA) nucleated the formation of PLA crystals.

In another work, Lee et al. [63] showed that the loading of wood flour (WF) in the 10–40 wt% range decreased  $T_m$ 's PLA by 1.5–1.7 °C. The decreased observed in the melting peak of the biopolyester can be related to a phenomenon of physical hindrance by the lignocellulosic fillers, which disrupted the chain-folding process of PLA. Therefore, the presence of the WSF particles nucleated the formation of more crystals though less perfect due to an effect of molecular restriction.



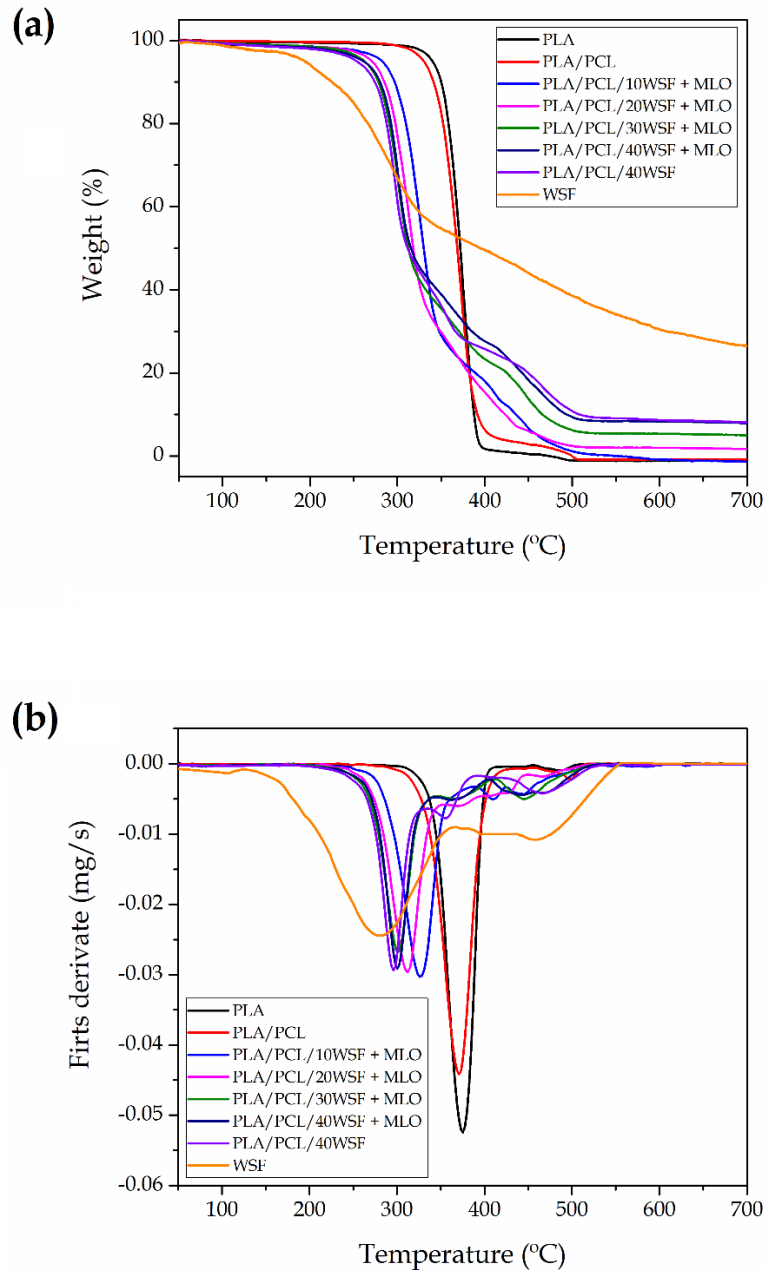
**Figure III.1.4.** Differential scanning calorimetry (DSC) curves of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut Shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).

**Table III.1.3.** Main thermal parameters of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: normalized enthalpy of cold crystallization ( $\Delta H_{CC}$ ), cold crystallization temperature ( $T_{CC}$ ), normalized enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ), and melting temperature ( $T_m$ ) for the PLA and PCL phases.

Piece	$T_m$ PCL (°C)	$\Delta H_m$ PCL (J/g)	$T_{CC}$ PLA (°C)	$\Delta H_{CC}$ PLA (J/g)	$T_m$ PLA (°C)	$\Delta H_m$ PLA (J/g)
PLA	-	-	113.0 ± 0.6	31.0 ± 0.8	165.9 ± 0.4 / 172.2 ± 0.6	37.0 ± 0.9
PLA/PCL	57.8 ± 0.8	8.0 ± 0.3	99.1 ± 0.8	16.5 ± 0.8	170.2 ± 0.7	38.5 ± 0.8
PLA/PCL/10WSF+MLO	56.5 ± 0.9	6.9 ± 0.4	98.9 ± 0.7	15.8 ± 0.6	169.3 ± 0.8	33.9 ± 0.6
PLA/PCL/20WSF+MLO	56.3 ± 0.7	6.7 ± 0.2	95.9 ± 0.9	15.5 ± 0.6	167.5 ± 0.6	32.5 ± 0.6
PLA/PCL/30WSF+MLO	55.8 ± 1.1	5.6 ± 0.3	96.0 ± 0.8	12.7 ± 0.5	166.7 ± 0.7	24.9 ± 0.5
PLA/PCL/40WSF+MLO	57.0 ± 1.0	4.7 ± 0.4	96.9 ± 0.7	11.3 ± 0.6	167.6 ± 0.6	20.8 ± 0.6
PLA/PCL/40WSF	56.5 ± 0.9	4.6 ± 0.5	94.6 ± 0.6	10.9 ± 0.6	164.6 ± 0.5	20.5 ± 0.6

**Figure III.1.5** shows the TGA (**Figure III.1.5a**) and the DTG curves (**Figure III.1.5b**) of PLA, PLA/PCL, and the PLA/PCL composites at different WSF contents compatibilized with MLO. **Table III.1.4** shows the summarized data obtained from the TGA curves. The onset of degradation of PLA, measured at the temperature at which a mass loss of 5% was produced ( $T_{5\%}$ ), was ~340 °C, whereas thermal degradation ( $T_{deg}$ ) was ~375 °C. One can also observe that PLA degraded in two stages. The main degradation step occurred in the temperature range of 340–390°C, showing a mass loss of ~96%. A second mass loss of much lower intensity (<4%) was observed from approximately 450 °C to 500 °C. The corresponding area of this latter zone on the DTG curve is evidenced by the small peak on the right hand side. The first major peak was due to thermal degradation of the biopolyester from high-molecular weight ( $M_w$ ) macromolecules into smaller chain fragments while the second minor peak can be related to thermal oxidized degradation of small- $M_w$  biopolymer fragments. In relation to this, Signori et al. [65] also observed two degradation steps during the thermal degradation of PLA under air flow, indicating that thermo-oxidative degradation pathways occurred. Weight loss of the second step for PLA was also found to be very low (~2.5%). It can also be observed that the addition of PCL reduced both  $T_{5\%}$  and  $T_{deg}$  by approximately 10 °C and 5 °C, respectively. In addition, the second peak of mass loss

increased to ~7%. In this context, Vilay et al. [65] similarly reported that thermal degradation of PLA/PCL blends were characterized by having two degradation steps, which was ascribed to the existence of two distinct and immiscible phases derived from the PLA matrix and the PCL dispersed phase.



**Figure III.1.5.** (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut Shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).

**Table III.14.** Main thermal parameters of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: onset temperature of degradation ( $T_{5\%}$ ), degradation temperature ( $T_{deg}$ ), and residual mass at 700 °C.

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)	Residual mass (%)
PLA	340.3 $\pm$ 1.2	375.3 $\pm$ 1.2	0.6 $\pm$ 0.2
PLA/PCL	329.6 $\pm$ 1.3	369.7 $\pm$ 0.9	0.3 $\pm$ 0.2
PLA/PCL/10WSF+MLO	282.4 $\pm$ 1.6	326.5 $\pm$ 1.4	1.8 $\pm$ 0.7
PLA/PCL/20WSF+MLO	270.1 $\pm$ 1.1	311.6 $\pm$ 1.1	2.3 $\pm$ 0.6
PLA/PCL/30WSF+MLO	262.7 $\pm$ 0.9	302.7 $\pm$ 0.6	5.5 $\pm$ 0.9
PLA/PCL/40WSF+MLO	259.8 $\pm$ 1.4	300.2 $\pm$ 0.9	7.8 $\pm$ 0.7
PLA/PCL/40WSF	252.3 $\pm$ 1.5	293.5 $\pm$ 1.1	8.2 $\pm$ 0.8
WSF	194.1 $\pm$ 0.5	278.5 $\pm$ 1.8	27.5 $\pm$ 1.2

The incorporation of WSF reduced considerably the thermal stability of PLA/PCL.  $T_{5\%}$  and  $T_{deg}$  values decreased markedly as the filler content increased. One assumes that this impairment is directly related to the relatively low thermal stability of the lignocellulosic filler. In particular, the TGA curve of WSF showed three main weight losses. The first one occurred around 100 °C, showing a mass loss of ~1.9%. It mainly corresponds to the removal of the filler-remained water after drying due to the great tendency of lignocellulosic materials to absorb moisture [67]. Indeed, it was found that, despite the drying process, the content of water in walnut shells reaches values typically in the range of 1.5–2% [36]. Following the TGA curve of WSF, the main degradation peak started at approximately 195 °C and ended at 345 °C with an average mass loss of ~48%. This zone represents the main devolatilization step of biomass pyrolysis and it is referred as the “active pyrolysis zone” since mass loss rate is high [31]. This mass loss can be identified as that of hemicellulose and cellulose decomposition, which are the main components of walnut shell. Both degradation processes involve complex reactions (e.g. dehydration, decarboxylation, among others) as well as breakage of C–H, C–O, and C–C bonds [68]. One can observe that the initiation of third degradation step overlapped with the end of the second peak and it continued progressively above 700 °C. Average mass loss of the third peak was determined as ~22% and it is seen as a tailing in both TGA and DTG curves. This zone is the so-called “passive pyrolysis zone” since mass loss

is smaller and the mass loss rate is also much lower compared to that in the second zone [31]. This mass loss is assigned to the thermal decomposition of lignin since it is known to occur slowly in a broad temperature range [69]. The impairment observed in the thermal stability is in agreement with previous studies concerning green composites based on nut shells [70-72]. This thermal stability reduction was mainly ascribed to the low degradation temperature of the lignocellulosic particles. However, both the high shear and frictional forces experienced by the composites during extrusion and, particularly, the remaining water content on the fillers can also influence negatively on the thermal stability of the biopolymer. The lowest thermal stability was observed for the PLA/PCL/WSF composite without MLO, in which the  $T_{5\%}$  and  $T_{deg}$  values decreased to approximately 252 °C and 293.5 °C, respectively. Indeed, the same composite prepared with 5 phr MLO showed values of  $T_{5\%}$  and  $T_{deg}$  around 269 °C and 300 °C. Therefore, the MLO addition exerted a positive effect on the overall thermal stability of the green composites. This thermal stability increase in the MLO-containing green composite has been related to the chemical interaction achieved by the multi-functionalized vegetable oil due to the covalent bonds established between the lignocellulosic fillers and the biopolymer matrix [6]. Measured at 700 °C, the sample residual mass grew with the increasing content of the WSF filler, reaching values of up to ~8%.

## Thermomechanical Properties of PLA/PCL/WSF Composites.

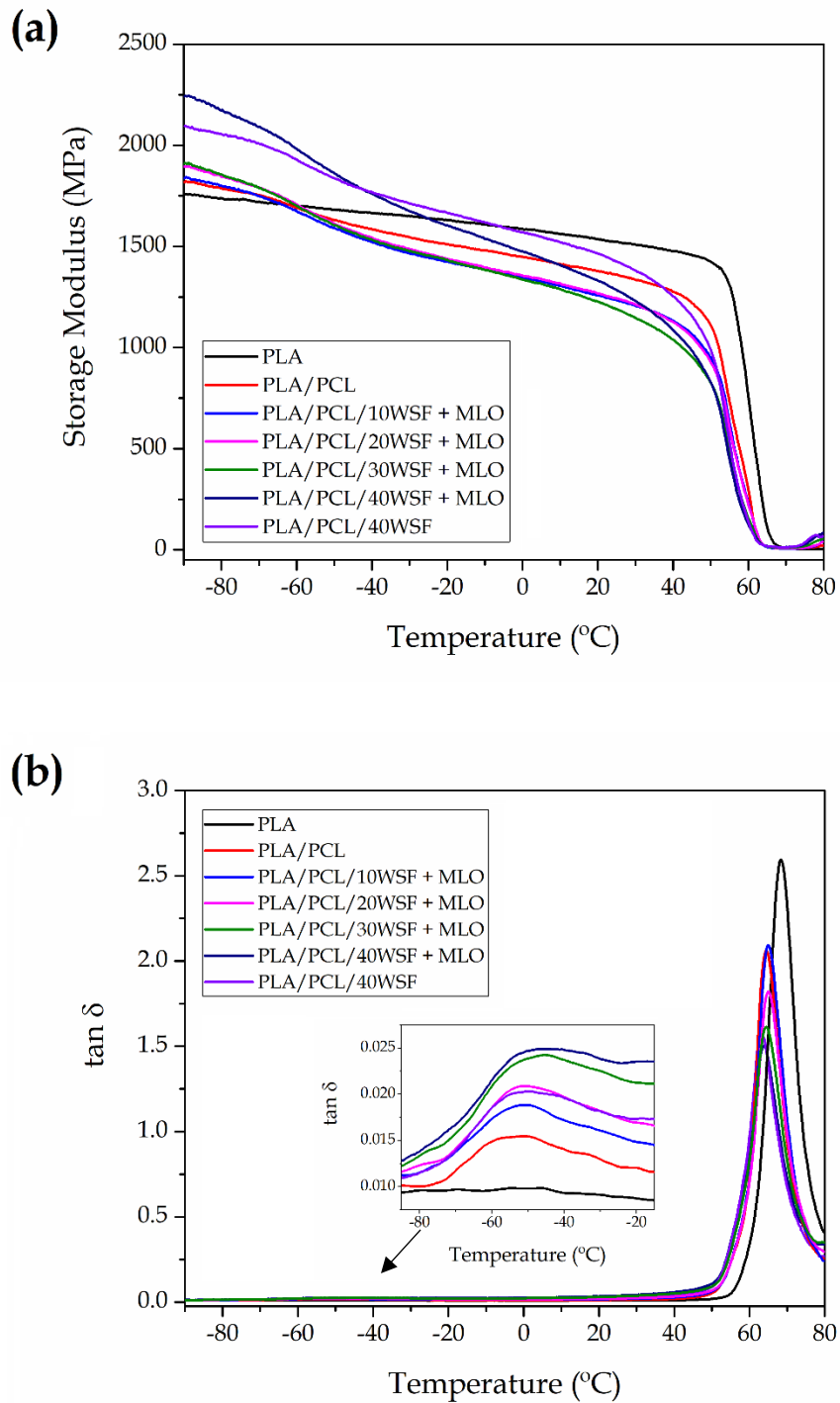
**Figure III.1.6** shows the dynamic behavior, obtained from DMTA in single cantilever bending mode, of the PLA, PLA/PCL, and PLA/PCL/WSF composite pieces using MLO as compatibilizing agent. **Table III.1.5** includes the values of storage modulus at -80 °C and 20 °C, as being representative for describing the thermomechanical response of the pieces, and also the estimated  $T_g$  values from the damping factor ( $\tan \delta$ ) curves. The evolution of the storage module in the temperature range from -90 °C to 80 °C is plotted in **Figure III.1.6a**. This thermomechanical property is directly related to the stored elastic energy and, consequently, provides information of stiffness of the pieces. One can observe that the neat PLA piece presented storage modulus values in the 1.5–1.75 GPa range for temperatures below 50 °C. Then,



in the 50–70 °C range, the storage modulus showed a decrease of three order of magnitude, reaching values of ~5 MPa. This change in the thermomechanical response corresponds to the alpha ( $\alpha$ )-relaxation of PLA, which is ascribed to its glass–rubber transition and relates to the biopolymer's  $T_g$ . Slightly higher values of storage modulus were observed in the DMTA curves of the PLA/PCL piece at temperatures below -70 °C. This effect can be ascribed to the fact that, at this temperature, the dispersed PCL phase remains as a vitreous solid and, therefore, it hardens the PLA matrix (1.8 GPa at -80 °C). However, as PCL started undergoing glass–rubber transition at around -60 °C, the blend pieces presented a progressive decrease in the storage modulus similar to that observed for neat PLA. This confirms that the presence of PCL increased material's toughness at room temperature (1.40 GPa at 20 °C). One can also observe that the incorporation of WSF in combination with MLO further decreased the storage modulus of PLA/PCL then leading to softer materials. This supports the above-described plasticizing effect provided by MLO during the mechanical analysis and it is also in agreement with our previous study on PLA/AHF composites compatibilized by MLO [5]. Exceptionally, both green composites at 40 wt% WSF showed a remarkable increase in the storage modulus at low temperatures. This result suggests that, at very low temperatures, the thermomechanical performance of the composite was controlled by the fillers since they were dispersed in high contents in a glassy matrix. Similar observations were reported by Balart et al. [55] in which lignocellulosic HSF particles at contents in the 10–40 wt% range restricted PLA chain mobility and this resulted in stiffer materials. It is also worthy to mention that the highest storage modulus was observed for the MLO-containing green composite at lower temperatures, that is, at 2.2 GPa at -80 °C, whereas at higher temperatures the non-compatibilized sample showed higher values, that is, at 1.55 GPa at 20 °C. This observation points out that MLO enhanced filler–matrix adhesion but the plasticizing effect had more influence on the mechanical strength of the green composites at higher temperatures.

The evolution of  $\tan \delta$  versus temperature is shown **Figure III.1.6b**. It relates the ratio of the energy lost, due to viscous behavior, to the energy stored, due to elastic one, in a cyclic deformation. The intense peak located between 50 °C and 80 °C corresponds to  $\alpha$ -relaxation of PLA, which is related to its  $T_g$ . In the case of the neat PLA piece, the  $\alpha$ -peak was centered at 68.4 °C. This value was similar but slightly higher than observed during second heating by DSC, which may be explained by differences in

the test conditions and sample crystallinity. The zoomed inset in the figure shows the  $\alpha$ -relaxation of PCL in which one can observe that the neat PLA/PCL pieces presented a broad and low-intensity peak at  $-53.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The incorporation of WSF and MLO interestingly reduced and also shifted both  $\alpha$ -relaxation peaks to intermediate temperatures. The peak reduction observed indicates that the presence of both PCL and WSF partially suppressed the relaxation of the PLA chains [73] and this effect intensified as the filler content increased. In relation to the peak displacements, the estimated  $T_g$  values of the dispersed PCL phase increased to temperatures in the range from  $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$  whereas those for PLA decreased to the  $63\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$  range. The reduction of the PLA's  $T_g$  can be ascribed to the aforementioned process of plasticization by PCL and MLO, which is consistent with the previous mechanical and thermal characterizations. However, this thermomechanical change was also observed for the uncompatibilized green composite. Moreover, the  $T_g$  values of the PCL phase decreased progressively with the WSF content. The latter effect suggests that the lignocellulosic fillers also contributed to improving compatibilization between both biopolymers. Indeed, partial miscibility is inferred by the shift of the  $T_g$  value of one biopolymer toward that of the other biopolymer [74]. This further supports the above-observed SEM micrographs during morphological analysis in which the dispersed PCL phase was not possible to be discerned in the PLA matrix of the composite pieces with high WSF contents. This result thus indicates that the lignocellulosic fillers provided a more optimal processing window during melt mixing to blend PLA and PCL. Therefore, one proposes that the addition of a large filler amount raised thermomechanical stresses due to an intensification of filler-to-filler collisions that, in turn, produced lower and more similar viscosities for both biopolymers by an effect of melt-shear thinning.



**Figure III.1.6.** Evolution of the (a) storage modulus ( $E'$ ) and (b) dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).

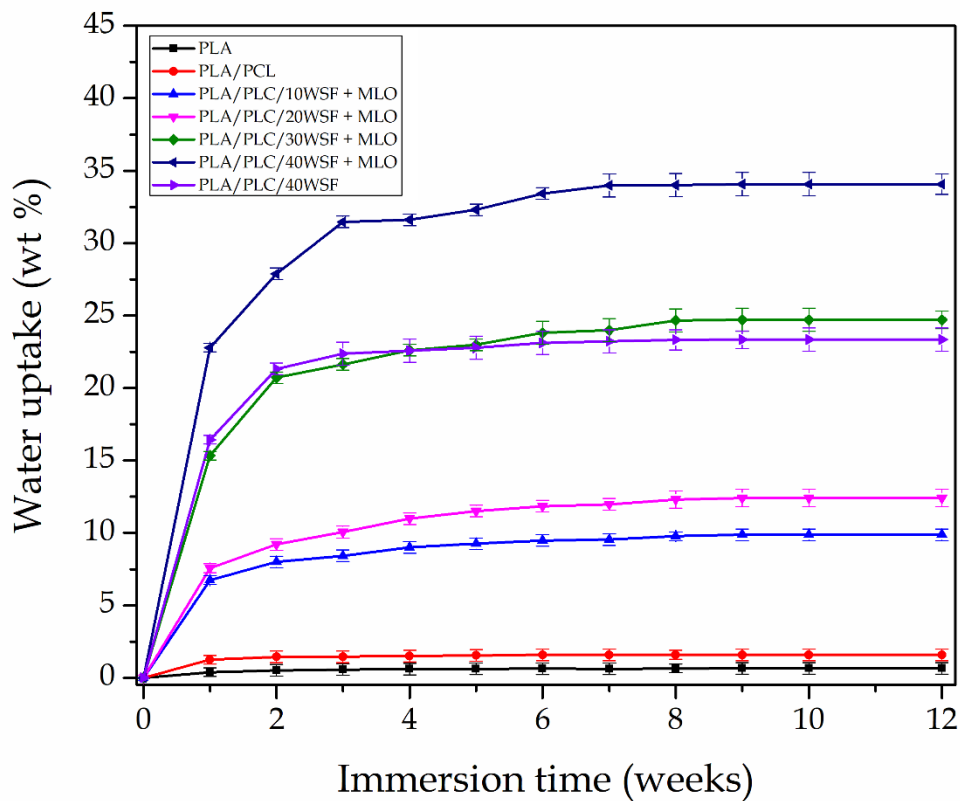
**Table III.1.5.** Main thermomechanical parameters of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: storage modulus ( $E'$ ) measured at  $-80^\circ\text{C}$  and  $20^\circ\text{C}$  and glass transition temperature ( $T_g$ ).

Sample	E (MPa) at $-80^\circ\text{C}$	E (MPa) at $20^\circ\text{C}$	$T_{g\text{PCL}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{g\text{PLA}}$ ( $^\circ\text{C}$ )
PLA	$1745 \pm 16$	$1536 \pm 12$	-	$68.4 \pm 0.9$
PLA/PCL	$1782 \pm 12$	$1375 \pm 11$	$-53.4 \pm 1.2$	$64.4 \pm 0.7$
PLA/PCL/10WSF+MLO	$1792 \pm 13$	$1260 \pm 8$	$-51.9 \pm 0.9$	$64.9 \pm 1.0$
PLA/PCL/20WSF+MLO	$1846 \pm 17$	$1275 \pm 10$	$-50.6 \pm 0.8$	$65.0 \pm 0.8$
PLA/PCL/30WSF+MLO	$1850 \pm 10$	$1120 \pm 12$	$-46.1 \pm 1.1$	$64.4 \pm 0.9$
PLA/PCL/40WSF+MLO	$2055 \pm 20$	$1330 \pm 14$	$-45.8 \pm 0.7$	$63.8 \pm 0.7$
PLA/PCL/40WSF	$2175 \pm 24$	$1470 \pm 9$	$-51.2 \pm 1.0$	$63.0 \pm 1.1$

## Water Uptake of PLA/PCL/WSF Composites.

One of the most important drawbacks of green composites is their tendency to absorb water due to the hydrophilic nature of the incorporated fillers. The evolution of the water absorption as a function of the immersion time is shown in **Figure III.1.7**. The PLA piece reached the equilibrium water uptake at a value of  $\sim 0.7$  wt%, confirming the intrinsic hydrophobic behavior of PLA. The incorporation of PCL into PLA had a low influence on the water absorption since the water absorption of PCL is also very low due to the apolar nature of this biopolyester. In this sense, Malin et al. [75] show that the PCL at room temperature has a water absorption of nearly 0.6%. The slight increase observed can be then ascribed to the above-described plasticization of PLA by PCL. For the composite parts, however, the equilibrium water uptake increased significantly and it was found to depend strongly on the lignocellulosic filler content. In the case of the green composite filled with 10 wt% and 20 wt% WSF, both compatibilized with MLO, water absorption increased with immersion time reaching a plateau after approximately 6 weeks with asymptotic values of approximately 10 wt% and 12.5 wt%. Similar absorption curves but with significantly higher values were observed for the MLO-containing green composites pieces at 30 wt% and 40 wt% WSF, that is, approximately 25 wt% and 34

wt%, respectively. The uncompatibilized green composite piece at 40 wt% WSF absorbed 23% of water. Therefore, MLO also favored water absorption increase, which is in agreement with our previous study on green composites based on PLA [5]. This increase of water absorption is a direct consequence of the plasticizing effect provided by the multi-functionalized vegetable oil since free volume of the PLA matrix is enlarged, favoring water diffusion. It seems therefore that, in terms of water uptake, the use of a different compatibilizer and/or the additional pre-treatment of the filler surfaces will be necessary to expand the use of the here-prepared green composites in a damp atmosphere.



**Figure III.1.7.** Water uptake of the green composites made of polylactide (PLA), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), walnut shell flour (WSF), and maleinized linseed oil (MLO).

### III.1.4. Conclusions.

The dual incorporation into PLA/PCL of up to 20 wt % WSF and 5 phr MLO successfully yielded composites with improved ductility and a minimal loss in mechanical strength and toughness. The fracture surfaces of the pieces revealed that the MLO co-addition favored the particle-to-matrix adhesion and increased plastic deformation. The incorporation of WSF combined with MLO resulted in a lower size of the dispersed PCL phase into PLA. Moreover, MLO slightly improved thermal stability and reduced rigidity at room temperature. The improvement achieved was related to an enhancement of the interfacial adhesion of the PLA/PCL/WSF composites based on the multiple actions of MLO during extrusion. Firstly, the vegetable oil molecules induced a plasticization phenomenon of the biopolymer matrix. The lubricating effect of MLO increased biopolymer chain mobility and, thus, yielded lower stresses at the biopolymer–filler interface. Secondly, the presence of MLO in combination to high contents of WSF could also promote certain miscibility for the binary blend of biopolymers that constitute the composite’s matrix. Lastly, the multi-functionality of MLO additionally provided melt grafting of the WSF fillers onto the PLA/PCL matrix. The resultant enhanced particle–biopolymer continuity of the composites allowed better load transfer between the PLA/PCL matrix and the dispersed WSF particles that, in turn, led to materials with higher mechanical and thermal performance. MLO could, however, only provide the multiple actions of plasticization and enhanced interfacial adhesion at moderate WSF contents. At higher contents, the effect of MLO was surpassed by the presence of non-grafted fillers and particularly filler agglomerates that potentially acted as a defect rather than reinforcement.

This study demonstrates that MLO is a multi-functionalized vegetable oil that can be very attractive as a novel additive for the biopolymer industry since it can positively contribute to the performance enhancement of PLA-based composites. The here-developed green composites with improved ductility can easily find applications in rigid packaging (e.g., sustainable trays, bottles, and caps) or in the building and construction industry (e.g., wood boards and docks).

# **A**cknowledgements.

L.Q-C. and S.T-G. are recipients of a FPU grant (FPU15/03812) from the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD) and a Juan de la Cierva – Incorporación contract (IJCI-2016-29675) from MICIU, respectively.

# References.

1. Averous, L., et al., Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, 2000. 41(11): p. 4157-4167.
2. Zini, E. and M. Scandola, Green composites: An overview. *Polymer Composites*, 2011. 32(12): p. 1905-1915.
3. Joshi, S.V., et al., Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004. 35(3): p. 371-376.
4. Faruk, O., et al., Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014. 299(1): p. 9-26.
5. Quiles-Carrillo, L., et al., Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour. *Composites Part B: Engineering*, 2018. 147: p. 76-85.
6. Quiles-Carrillo, L., et al., Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Industrial Crops and Products*, 2018. 111: p. 878-888.
7. Liminana, P., et al., Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate)(PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, 2018. 144: p. 153-162.
8. Torres-Giner, S., et al., Melt processability, characterization, and antibacterial activity of compression-molded green composite sheets made of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with coconut fibers impregnated with oregano essential oil. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018. 17: p. 39-49.
9. Quiles-Carrillo, L., et al., On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour. *Polymer International*, 2018. 67: p. 1341-1351.
10. Ndazi, B.S. and S. Karlsson, Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures. *Express Polymer Letters*, 2011. 5(2).
11. Yussuf, A., I. Massoumi, and A. Hassan, Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010. 18(3): p. 422-429.
12. Montava-Jordà, S., et al., Development of sustainable and cost-competitive injection-molded pieces of partially bio-based polyethylene terephthalate through the valorization of cotton textile waste. *International journal of molecular sciences*, 2019. 20(6): p. 1378.
13. Garcia-Garcia, D., et al., Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. 133(37).
14. Ferrero, B., et al., Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from *Posidonia oceanica* seaweed. *Polymer Composites*, 2015. 36(8): p. 1378-1385.
15. Laka, M., S. Chernyavskaya, and M. Maskavs, Cellulose-containing fillers for polymer composites. *Mechanics of composite materials*, 2003. 39(2): p. 183-188.



16. Khalil, H.A., A. Bhat, and A.I. Yusra, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2012. 87(2): p. 963-979.
17. Cheng, S., et al., Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites Part B: Engineering*, 2009. 40(7): p. 650-654.
18. Nampoothiri, K.M., N.R. Nair, and R.P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 2010. 101(22): p. 8493-8501.
19. Shen, K., J. Haufe, and M.K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, in *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. 2009.
20. Castro-Aguirre, E., et al., Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced drug delivery reviews*, 2016. 107: p. 333-366.
21. Semba, T., et al., The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends. *Journal of applied polymer science*, 2006. 101(3): p. 1816-1825.
22. Cai, H., et al., Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1996. 34(16): p. 2701-2708.
23. Kakroodi, A.R., et al., Facile production of biodegradable PCL/PLA in situ nanofibrillar composites with unprecedented compatibility between the blend components. *Chemical Engineering Journal*, 2018. 351: p. 976-984.
24. Matta, A.K., et al., Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Materials Science*, 2014. 6: p. 1266-1270.
25. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review AU - Avérous, Luc. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2004. 44(3): p. 231-274.
26. Rosa, D.S., C.G.F. Guedes, and F. Casarin, Mechanical Behavior and Biodegradation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Starch Blends with and without Expansor. *Polymer Bulletin*, 2005. 54(4): p. 321-333.
27. Ferri, J.M., et al., Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/polycaprolactone blends. *Polymer International*, 2016. 65(4): p. 453-463.
28. Imre, B. and B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 2013. 49(6): p. 1215-1233.
29. Ebrahimi, A., et al., Study on some morphological and physical attributes of walnut used in mass models. *Scientia Horticulturae*, 2009. 121(4): p. 490-494.
30. Zhou, S., et al., Cleaner recycling of iron from waste copper slag by using walnut shell char as green reductant. *Journal of Cleaner Production*, 2019. 217: p. 423-431.
31. Açıkalın, K., Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. 105(1): p. 145-150.
32. Li, X., et al., Selected properties of particleboard panels manufactured from rice straws of different geometries. *Bioresource Technology*, 2010. 101(12): p. 4662-4666.
33. Barczewski, M., K. Sałasińska, and J. Szulc, Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties. *Polymer Testing*, 2019. 75: p. 1-11.
34. Pirayesh, H., A. Khazaeian, and T. Tabarsa, The potential for using walnut (*Juglans regia* L.) shell as a raw material for wood-based particleboard manufacturing. *Composites Part B: Engineering*, 2012. 43(8): p. 3276-3280.


35. Gürü, M., M. Atar, and R. Yıldırım, Production of polymer matrix composite particleboard from walnut shell and improvement of its requirements. *Materials & Design*, 2008. 29(1): p. 284-287.
36. Salasinska, K., et al., Evaluation of highly filled epoxy composites modified with walnut shell waste filler. *Polymer Bulletin*, 2018. 75(6): p. 2511-2528.
37. Ayırmis, N., A. Kaymakci, and F. Ozdemir, Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. 19(3): p. 908-914.
38. Zahedi, M., et al., Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites. *Materials & Design*, 2013. 51: p. 803-809.
39. Borah, J.S. and D.S. Kim, Recent development in thermoplastic/wood composites and nanocomposites: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016. 33(11): p. 3035-3049.
40. Torres-Giner, S., et al., Preparation and characterization of compression-molded green composite sheets made of poly(3-hydroxybutyrate) reinforced with long pita fibers. *Advances in Polymer Technology*, 2018. 37(5): p. 1305-1315.
41. Wei, L. and A.G. McDonald, A Review on Grafting of Biofibers for Biocomposites. *Materials*, 2016. 9(4): p. 303.
42. Bayrak, A., et al., Fatty Acid Compositions of Linseed (*Linum Usitatissimum* L.) Genotypes of Different Origin Cultivated in Turkey. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2010. 24(2): p. 1836-1842.
43. Ford, E.N., et al., Spectroscopic analysis of cotton treated with neutralized maleinized soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011. 88(5): p. 681-687.
44. Ford, E.N., et al., Effect of acid value on the esterification mechanism of maleinized soybean oil with cotton. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012. 9(5): p. 637-641.
45. Ferri, J., et al., The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate polymers*, 2016. 147: p. 60-68.
46. Quiles-Carrillo, L., et al., Ductility and toughness improvement of injection-molded compostable pieces of polylactide by melt blending with poly( $\epsilon$ -caprolactone) and thermoplastic starch. *Materials*, 2018. 11(11).
47. Simoes, C., J. Viana, and A. Cunha, Mechanical properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (lactic acid) blends. *Journal of applied polymer science*, 2009. 112(1): p. 345-352.
48. Quiles-Carrillo, L., et al., Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil. *Materials & Design*, 2018. 140: p. 54-63.
49. Quiles-Carrillo, L., et al., Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil. *European Polymer Journal*, 2018. 98: p. 402-410.
50. Xiong, Z., et al., The properties of poly (lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride. *Carbohydrate polymers*, 2013. 95(1): p. 77-84.
51. Wu, C.-Y., W.-B. Lui, and J. Peng, Optimization of extrusion variables and maleic anhydride content on biopolymer blends based on poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly (vinyl acetate) with tapioca starch. *Polymers*, 2018. 10(8): p. 827.
52. Chieng, B., et al., Epoxidized vegetable oils plasticized poly (lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties. *Molecules*, 2014. 19(10): p. 16024-16038.

53. Urquijo, J., G. Guerrica-Echevarría, and J.I. Eguiazábal, Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. 132(41).
54. Dufresne, A., D. Dupeyre, and M. Paillet, Lignocellulosic flour-reinforced poly (hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 87(8): p. 1302-1315.
55. Balart, J., et al., Manufacturing and properties of biobased thermoplastic composites from poly (lactid acid) and hazelnut shell wastes. *Polymer Composites*, 2018. 39(3): p. 848-857.
56. Ferri, J.M., et al., The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations. *Polymer International*, 2017. 66(6): p. 882-891.
57. Xiong, Z., et al., Preparation and characterization of poly (lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate polymers*, 2013. 92(1): p. 810-816.
58. Quiles-Carrillo, L., et al., A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. 136(16): p. 47396.
59. Balart, J., et al., Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Composites Part B: Engineering*, 2016. 86: p. 168-177.
60. Yasuniwa, M., et al., X-ray studies on the double melting behavior of poly (butylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001. 39(17): p. 2005-2015.
61. Yasuniwa, M., et al., Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. 42(1): p. 25-32.
62. Martin, O. and L. Averous, Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 2001. 42(14): p. 6209-6219.
63. Chun, K.S., S. Husseinsyah, and H. Osman, Properties of coconut shell powder-filled polylactic acid ecomposites: Effect of maleic acid. *Polymer Engineering & Science*, 2013. 53(5): p. 1109-1116.
64. Lee, S.-Y., et al., Thermal and Mechanical Properties of Wood Flour/Talc-filled Polylactic Acid Composites: Effect of Filler Content and Coupling Treatment. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2008. 21(3): p. 209-223.
65. Signori, F., M.-B. Coltelli, and S. Bronco, Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. 94(1): p. 74-82.
66. Vilay, V., et al., Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 114(3): p. 1784-1792.
67. Faulstich de Paiva, J.M. and E. Frollini, Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006. 291(4): p. 405-417.
68. Yang, H., et al., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007. 86(12): p. 1781-1788.

69. Souza, B.S., A.P.D. Moreira, and A.M.R.F. Teixeira, TG-FTIR coupling to monitor the pyrolysis products from agricultural residues. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. 97(2): p. 637.
70. Essabir, H., et al., Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles. *Materials & Design*, 2013. 49: p. 442-448.
71. Essabir, H., et al., Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. *Journal of Bionic Engineering*, 2015. 12(1): p. 129-141.
72. Laaziz, S.A., et al., Bio-composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017. 104: p. 30-42.
73. Torres-Giner, S., et al., Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation. *Materials and Design*, 2016. 108: p. 648-658.
74. Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. 135(24): p. 45726.
75. Malin, M., et al., Biodegradable lactone copolymers. II. Hydrolytic study of  $\epsilon$ -caprolactone and lactide copolymers. *Journal of applied polymer science*, 1996. 59(8): p. 1289-1298.

Article

# Enhanced Interfacial Adhesion of Poly(lactide)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Walnut Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil

Sergi Montava-Jordà <sup>1</sup>, Luis Quiles-Carrillo <sup>1,\*</sup>, Nuria Richart <sup>1</sup>, Sergio Torres-Giner <sup>2,\*</sup>  and Nestor Montanes <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sermonjo@mcm.upv.es (S.M.-J.); nuriaricharts@gmail.com (N.R.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)

<sup>2</sup> Novel Materials and Nanotechnology Group, Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA), Spanish National Research Council (CSIC), Calle Catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Spain

\* Correspondence: luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.); storresginer@iata.csic.es (S.T.-G.); Tel.: +34-966-528-433 (L.Q.-C.); +34-963-900-022 (S.T.-G.)

Received: 3 March 2019; Accepted: 24 April 2019; Published: 30 April 2019



**Abstract:** Novel green composites were prepared by melt compounding a binary blend of polylactide (PLA) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) at 4/1 (wt/wt) with particles of walnut shell flour (WSF) in the 10–40 wt % range, which were obtained as a waste from the agro-food industry. Maleinized linseed oil (MLO) was added at 5 parts per hundred resin (phr) of composite to counteract the intrinsically low compatibility between the biopolymer blend matrix and the lignocellulosic fillers. Although the incorporation of WSF tended to reduce the mechanical strength and thermal stability of PLA/PCL, the MLO-containing composites filled with up to 20 wt % WSF showed superior ductility and a more balanced thermomechanical response. The morphological analysis revealed that the performance improvement attained was related to a plasticization phenomenon of the biopolymer blend and, more interestingly, to an enhancement of the interfacial adhesion of the green composites achieved by extrusion with the multi-functionalized vegetable oil.

**Keywords:** PLA; PCL; green composites; multi-functionalized vegetable oils; reactive extrusion; waste valorization

## 1. Introduction

Replacement of fossil feedstocks with renewable ones at an equivalent cost is one of the main endeavors of modern plastics industry [1]. One possible strategy to reduce current cost of bioplastics deals with the incorporation of agro-food residues due to their huge availability and low price. Moreover, they also represent a highly sustainable option for waste valorization. The combination of biopolymers and natural fillers (e.g., lignocellulosic fillers) results in the development of the so-called “green composites” [2]. This term indicates that the composite as a whole, that is, both matrix and reinforcement, originates from renewable resources. Resultant green composites offer several environmental advantages over traditional polymer composites such as reduced dependence on non-renewable energy/material sources, lower greenhouse gas and pollutant emissions, improved energy recovery, and end-of-life biodegradability of components [3] as well as potential reduction of both product density and energy requirements for processing [4]. As a result, several lignocellulosic fillers derived from food, agricultural, marine, and industrial wastes have been successfully incorporated



# III.2

## III.2. Manufacturing and Characterization of Functionalized Aliphatic Polyester from Poly(lactic acid) with Halloysite Nanotubes.

Sergi Montava-Jordà<sup>1</sup>, V. Chacon <sup>2</sup>, D, Lascano <sup>2,3,\*</sup>, L. Sanchez-Nacher <sup>2</sup> and N. Montanes <sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> **Department of Mechanical and Materials Engineering**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>2</sup> **Institute of Materials Technology (ITM)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>2</sup> **Escuela Politécnica Nacional**

17-01-2759 Quito, Ecuador

---

Polymers 2019, 11(8), 1314

DOI: 10.3390/polym11081314





## **“Manufacturing and Characterization of Functionalized Aliphatic Polyester from Poly(lactic acid) with Halloysite Nanotubes”**

### **A**bstract

This work reports the potential of poly(lactic acid)—PLA composites with different halloysite nanotube (HNTs) loading (3, 6 and 9 wt%) for further uses in advanced applications as HNTs could be used as carriers for active compounds for medicine, packaging and other sectors. This work focuses on the effect of HNTs on mechanical, thermal, thermomechanical and degradation of PLA composites with HNTs. These composites can be manufactured by conventional extrusion-compounding followed by injection molding. The obtained results indicate a slight decrease in tensile and flexural strength as well as in elongation at break, both properties related to material cohesion. On the contrary, the stiffness increases with the HNTs content. The tensile strength and modulus change from 64.6 MPa/2.1 GPa (neat PLA) to 57.7/2.3 GPa MPa for the composite with 9 wt% HNTs. The elongation at break decreases from 6.1% (neat PLA) down to a half for composites with 9 wt% HNTs. Regarding flexural properties, the flexural strength and modulus change from 116.1 MPa and 3.6 GPa respectively for neat PLA to values of 107.6 MPa and 3.9 GPa for the composite with 9 wt % HNTs. HNTs do not affect the glass transition temperature with invariable values of about 64 °C, or the melt peak temperature, while they move the cold crystallization process towards lower values, from 112.4 °C for neat PLA down to 105.4 °C for the composite containing 9 wt% HNTs. The water uptake has been assessed to study the influence of HNTs on the water saturation. HNTs contribute to increased hydrophilicity with a change in the asymptotic water uptake from 0.95% (neat PLA) up to 1.67% (PLA with 9 wt % HNTs) and the effect of HNTs on disintegration in controlled compost soil has been carried out to see the influence of HNTs on this process, which is a slight delay on it. These PLA-HNT composites show good balanced properties and could represent an interesting solution to develop active materials.

## **K**eywords

Poly(lactic acid), halloysite nanotubes; mechanical characterization; morphology; thermal characterization

## III.2.1. Introduction.

In the last decade, the polymer industry has faced important challenges related to new regulations, increasing concern about environment, petroleum depletion and others. Sustainability has consolidated as a leading force in the development of new high environmentally friendly materials [1–3]. Petroleum-derived polymers have, in general, a remarkable effect on the overall carbon footprint, so that many researches have focused on the development of new polymers (thermoplastics, thermosetting and elastomers) with a positive effect on their carbon footprint [4–7]. These environmentally friendly polymers could be classified into three different groups with different environmental connotations [8]. One group is composed of biodegradable petroleum-derived polymers such as most aliphatic polyesters, i.e., poly( $\epsilon$ -caprolactone)—PCL, poly(butylene succinate)—PBS, poly(glycolic acid)—PGA and so on [9–11]. Although they are petroleum-derived polymers, they show interest from an environmental standpoint as they can be disintegrated in controlled compost soil conditions. Another interesting and growing group is that of bio-based and non-biodegradable polymers which include polymers such as poly(ethylene)—PE, poly(ethylene terephthalate)—PET, poly(amides)—PAs and so on, which are obtained from renewable resources but are not biodegradable [12–16]. In fact, they show almost identical properties to their corresponding petroleum-derived counterparts. Their interests in that they can contribute to reduce the carbon footprint as they are obtained from plants that are able to fix CO<sub>2</sub>. Finally, there is an increasing interest on a group of polymers that are both bio-based and biodegradable. This group includes polysaccharides and derivatives, e.g., cellulose, chitin, chitosan, starch and derivatives, among others [17–19]. Protein-based polymers, e.g., gluten, soybean and collagen, among others are also included in this group [20–23]. Finally, bacterial polyesters or poly(hydroxyalkanoates)—PHAs, which derive from bacterial fermentation are gaining interest but up today, their synthesis process and purification is still an expensive process but these materials are thought to be a real alternative to a wide variety of polymers due the high number of poly(esters) that can be synthesized by different bacteria. Among all poly(hydroxyalkanoates), it is worthy to note the key role that poly(hydroxybutyrate)—PHB and its copolymers could acquire in the future [24–28].

Above all these polymers, it is worthy to note the current interest of poly(lactic acid)—PLA, which can be obtained by starch fermentation and, subsequently, polymerization. PLA and its blends have gained a privileged position in the polymer industry as it shows balanced properties (mechanical, thermal, barrier, physical and so on) with an everyday most competitive price [29–31]. Today it is possible to find PLA in a wide variety of industrial applications that include automotive, construction and building, packaging, houseware and so on [32–36], Behera et al. [37] proposed that by controlling the manufacturing process, the properties of PLA could be tailored e.g., by lowering  $M_w$  and the glass transition temperature ( $T_g$ ). On the other hand, PLA is one of the most widely used material employed for fused deposition modeling (FDM) for 3D printed parts for whatever industry [38–41]. In addition to its biodegradability, PLA is resorbable and therefore it finds increasing use in the medicine industry (stents, screws, fixation plates, scaffolds for tissue engineering, surgical suture and so on) [42–46]. In these applications, PLA could also act as a drug carrier to provide controlled drug release [47,48]. Micro and nanoencapsulation have given interesting results for different purposes. This can be accomplished by loading the PLA matrix with encapsulated micro- or nanoparticles. In the recent years, nanotubes (NTs) have gained interest in both pharmacy and medicine applications as they can be used as carriers to deliver different active compounds such as antioxidants, antibiotics, antimicrobials and wound healing, among others [49–51]. Different nanotubes have been proposed with this aim and different possibilities. Despite carbon nanotubes (CNTs) have attracted most interest, other nanotubes are being studied as potential drug carriers in medicine and pharmacy [52–55], e.g., titanate and titania nanotubes (TiNTs) [56,57], hydroxyapatite (HApNTs) [58] and zinc oxide (ZnONTs) [59]. One important drawback of nanotubes is their synthesis process, which is, usually, complex and expensive. Nevertheless, aluminosilicates offer interesting properties as potential carriers. Halloysite nanotubes (HNTs) are naturally occurring nanotubes derived from a particular aluminosilicate structure, composed of an external silicate layer and an internal alumina layer with a different specific volume. This particular structure allows growing nanotubes in the form of rolled silica-alumina layers. They are worldwide available at a competitive price and they can be selectively etched to increase their carrying capacity and above all, they are completely biocompatible [60,61]. HNTs have been loaded into different polymer matrices such as poly(lactic acid), *N,N'*-ethylenebis(stearamide) (EBS), poly(propylene), poly(amide) 11, poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), high impact poly(styrene) (HIPS)

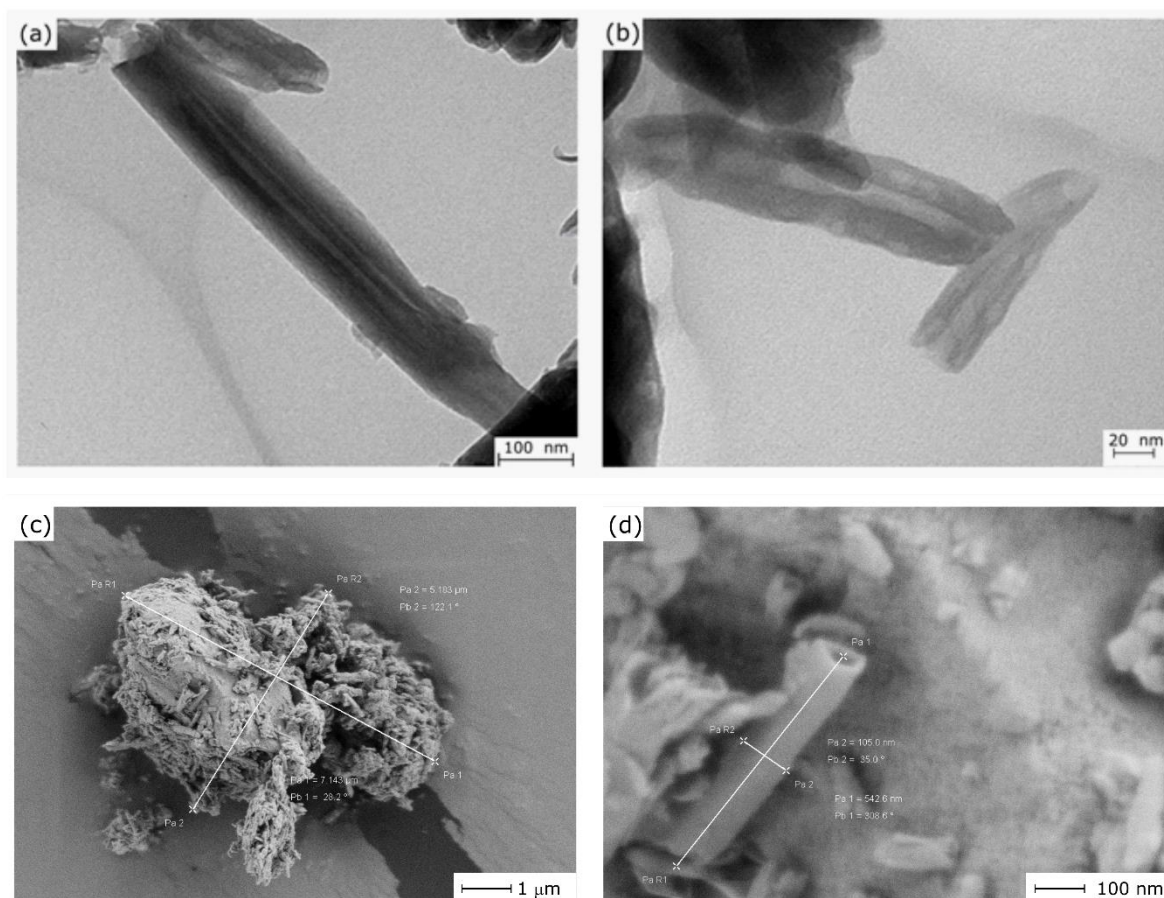
[62–64] and different loaded drugs such as insulin, thymol and PEG-hirudin [65,66]. In addition to the bioactivity of these composites, they must fulfill some mechanical, thermal, chemical and physical properties to be used in a particular application [67].

This work explores the effect of halloysite nanotubes (HNTs) on mechanical, thermal and thermomechanical properties of a poly(lactic acid) matrix for potential uses in engineering applications. The effect of the loading amount comprised between 3 and 9 wt% is studied.

## III.2.2. Materials and Methods.

### Materials.

A poly(lactic acid) commercial grade Ingeo 6201D in pellet form was supplied by NatureWorks LLC (Minnesota, USA). This grade possesses a density of  $1.24 \text{ g cm}^{-3}$  and a melt flow index comprised between 15–30 g/10 min measured at a temperature of 210 °C. Despite this commercial grade is intended for melt spinning of fibers, this melt flow index is also suitable for injection molding and this grade has been previously used as a base material for plasticization, blending and manufacturing of wood plastic composites. Halloysite nanotubes (HNTs) with a chemical composition of  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and CAS 1332-58-7, were purchased from Sigma Aldrich (Madrid, Spain). HNTs had an average molecular weight of  $294.19 \text{ g mol}^{-1}$ . The average length was comprised between 1 and 3  $\mu\text{m}$  while the external diameter varied from 30 to 70 nm. The typical morphology of these HNTs is shown in **Figure III.2.1** where the typical tubular shape can be detected and even the lumen diameter can be seen by transmission electron microscopy technique, it was performed in a Philips microscope model CM10 (Eindhoven, the Netherlands), the acceleration voltage was set at 100 kV. The HNTs samples were spread in acetone then immersed in an ultrasound bath; afterward, a small drop of this solution was poured onto a carbon grid, it was subjected to solvent evaporation at 25 °C. From the TEM images, the lumen size of HNTs was obtained. At least 50 measurements were performed to obtain the size distribution. As reported in a previous work by Garcia-Garcia et al. [60], the composition of HNTs is mainly  $\text{SiO}_2$  (53.75%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (44.57%) and, in a less extent, some additional oxides at less than 1% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  and  $\text{CaO}$ , among others). As it can be seen in **Figure III.2.1**, HNTs were also characterized by field emission electron microscopy (FESEM) operated at an acceleration voltage of 2 kV. Due to the high hydrophilicity of HNTs, they tended to form aggregates (**Figure III.2.1c**), which shows an aggregate of dimensions  $5.1 \times 71 \mu\text{m}^2$ . The tubular shape could also be observed by FESEM as it is shown in **Figure III.2.1d**, in which a single HNT can be observed with an external diameter of 105 nm and a length of about 0.5  $\mu\text{m}$ . Nevertheless, as indicated by Garcia-Garcia et al. [60] the size distribution of HNTs is rather heterogeneous.



**Figure III.2.1.** Different images showing the structure of halloysite nanotubes (HNTs). Transmission electron microscopy (TEM) images of halloysite nanotubes at different magnifications (a) 30000 $\times$ , (b) 80000 $\times$ . Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of (c) HNT aggregate at 10000 $\times$  and (d) isolated HNTs showing dimensions and the tubular structure at 100000 $\times$ .

Both PLA pellets and HNTs were dried at 60 °C for 24 h in an air-circulating oven to remove residual moisture. Different formulations were prepared containing different HNTs loading as summarized in **Table III.2.1**. Poly(vinyl acetate)–PVAc was obtained from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain), it was used as a compatibilizer due to its high hydrophilicity.

**Table III.2.1.** Labeling and composition of poly(lactic acid) composites with different HNTs loadings with poly(vinyl acetate) compatibilizer.

Code	PLA (wt%)	HNTs (wt%)	PVAc (phr)*
PLA	100	-	-
PLA-3HNT	97	3	0.3
PLA-6HNT	94	6	0.6
PLA-9HNT	91	9	0.9

\* phr represents the weight parts of additive per one hundred weight parts of the PLA/HNT composite material.

## Manufacturing of PLA/HNTs Composites.

These formulations were placed in a zipper bag and subjected to an initial homogenization process. The mixtures were fed into a twin-screw co-rotating extruder from DUPRA S.L. (Alicante, Spain) with the following temperature profile: 165 °C (hopper), 170 °C, 175 °C and 180 °C (dye). The rotating speed of the screw was set to 40 rpm and the maximum extruder capacity was set at 60%. The obtained compounds, were pelletized for further processing by injection moulding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain) with the following temperature profile (from the hopper to the injection nozzle): 170 °C, 180 °C, 190 °C and 200 °C. After this, standard samples for characterization were obtained as can be seeing in **Figure III.2.2**. As it can be seen, the addition of HNTs contribute to a remarkable change in color from white (neat PLA) to dark brown for the composite with 9 wt % HNTs. Therias et al. [68] have reported identical change in color with increasing HNTs loading.

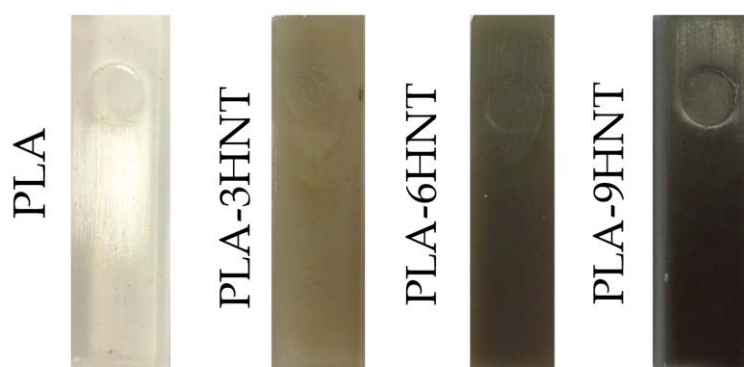


Figure III.2.2. Digital images of PLA-HNT composites with different HNTs loading.

## Thermal Characterization.

Thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry (DSC) in a DSC 821 from Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Switzerland). The selected thermal cycled was divided into three different stages: A first heating from 30 °C to 200 °C was followed by a cooling down to 0 °C and, finally, a second heating stage from 0 °C up to 350 °C was scheduled. All the stages were run at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup> in



nitrogen atmosphere ( $66 \text{ mL min}^{-1}$ ). Different parameters were obtained from the second heating cycle, namely, the glass transition temperature ( $T_g$ ), the cold crystallization peak temperature ( $T_{cc}$ ) and enthalpy ( $\Delta H_{cc}$ ), the melt peak temperature ( $T_m$ ) and enthalpy ( $\Delta H_m$ ) and the degradation temperature ( $T_d$ ). The degree of crystallinity ( $\chi_c\%$ ) was calculated following **Equation III.2.1**:

$$\chi_{cPLA} (\%) = \left[ \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\Delta H_{100\%}| \cdot w_{PLA}} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.2.1}$$

where  $\Delta H_{100\%}$  is a theoretical value that represents the estimated melt enthalpy of a fully crystalline PLA polymer, i.e.,  $93.7 \text{ J g}^{-1}$  as reported in literature [69]. Finally, the term  $w_{PLA}$  represents the weight fraction of PLA on composites [70–72].

In addition to this thermal characterization, samples were analyzed by thermomechanical analysis (TMA) to obtain the dimensional stability of the obtained composites. In particular, the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) was calculated from the slope of the characteristic TMA curves. To this, a thermomechanical analyzer TA Q400 (DE, USA) was used with a constant force of 20 mN. The heating program was set from  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  up to  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

To better understand the thermomechanical behavior of the samples, they underwent dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) in an oscillatory rheometer AR-G2 supplied by TA Instruments (New Castle, USA). A special clamp system designed for solid samples ( $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) were used, it works in torsion-shear conditions. The heating program was a temperature sweep from  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  up to  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  at a constant heating rate of  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . The maximum shear/torsion deformation ( $\gamma$ ), and the oscillations frequency were defined as a percentage of 0.1% and 1 Hz, respectively.

## Mechanical Properties.

The most relevant information about mechanical properties was obtained by tensile, flexural, impact and hardness tests. Tensile and flexural tests were carried out as indicated in ISO 527 and ISO 178 respectively in a universal test machine ELIB 30 from

S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain). A load cell of 5 kN was used for both tests and the crosshead rate was set to 5 mm min<sup>-1</sup>. With regard to the impact properties, a Charpy pendulum with a total energy of 6 J from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) was used on unnotched samples. The hardness was estimated using a Shore durometer with the “D” scale, model 673-D from J. Bot S.A. (Barcelona, Spain). All mechanical tests were run on five different samples and the average values of the corresponding properties were obtained.

## Morphological Characterization.

The morphology of the fractured samples (after failure in the impact test) was analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM). A Zeiss Ultra55 FESEM microscope from Oxford Instruments (Oxfordshire, UK) working at an acceleration voltage of 2 kV was used. As PLA/HNTs composites are not electrically conducting, samples were subjected to a sputtering process with gold-palladium in a high vacuum sputter coater EM MED020 from Leica Microsystems (Milton Keynes, United Kingdom).

## Water Uptake of PLA/HNTs.

Water uptake of PLA/HNTs composites was carried out as indicated in ISO 62:2008 with distilled water at 30 ± 1 °C for a period of 98 days. Rectangular samples with dimensions 80 × 10 × 4 mm<sup>3</sup> were initially dried at 60 °C for 24 h to remove residual moisture in an air circulating oven 2001245 DIGIHEAT-TFT from J.P. Selecta, S.A. (Barcelona, Spain). After this drying process, samples were submerged in distilled water and removed after planned times. These samples are dried with a cotton cloth and subsequently, are weighed in an analytic balance AG245 from Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Switzerland); after weighting, samples were submerged aging in distilled water. The amount of absorbed water during the water uptake was calculated from **Equation III.2.2**.

$$\Delta m_t(\%) = \left( \frac{W_t - W_0}{W_0} \right) \times 100,$$

Equation III.2.2

where  $W_t$  is the mass after a time  $t$  while  $W_0$  represents the dry weight of PLA/HNTs composites before the water uptake process. After a particular immersion time (saturation time) changes in water absorption can be neglected as they are extremely low. Then, it is possible to obtain the saturation mass that is denoted as  $\Delta m_{\text{mass}}$ .

## Disintegration in Controlled Compost Soil.

Biodegradation test, or more correctly, disintegration in the controlled compost soil test, was carried out following ISO 20200. The disintegration process was carried out at a temperature of 58 °C and a relative humidity on soil of 55%. Squared samples (20 × 20 mm<sup>2</sup>) and a thickness of 1 mm were buried into a biodegradation reactor, prepared as indicated in the corresponding standard. After some periods, samples were unburied, washed with distilled water and dried at 50 °C and, finally, weighed in an analytic thermobalance. The weight loss during the biodegradation process was calculated from **Equation III.2.3**.

$$\text{Weight loss } (\%) = \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) \times 100,$$

Equation III.2.3

In this equation,  $W_t$  represents the mass after a degradation time  $t$  and  $W_0$  stands for the dry weight of PLA/HNTs composites before disintegration.

### III.2.3. Results and Discussion.

#### **I**nfluence of HNTs Content on Mechanical Performance of PLA/HNTs Biocomposites.

**Table III.2.2** shows a summary of the main mechanical parameters obtained from different tests, i.e., tensile, flexural, impact and hardness, as a function of increasing HNTs content. The first thing one can realize is that the tensile strength ( $\sigma_t$ ) was not highly affected by the presence of HNTs. It is true that we could observe a slight decrease in  $\sigma_t$  with increasing HNTs content. In particular, neat PLA showed a  $\sigma_t$  of 64.6 MPa while all composites with HNTs showed a  $\sigma_t$  comprised between 58–59 MPa, which represents a maximum percentage decrease of about 10%. On the other hand, the effect of HNTs on ductile properties such as elongation at break ( $\% \varepsilon_b$ ) was much more pronounced. PLA is an intrinsically fragile polymer with a restricted elongation at break of only 6.1%. As we can see in **Table III.2.2**, HNTs produced an embrittlement effect on PLA, leading to  $\% \varepsilon_b$  lower than 4%. The maximum decrease corresponded to the PLA composite with 9 wt % HNTs with an elongation at break of 3.3% (which represents a percentage decrease of about 45%). HNTs were dispersed into the PLA polymer matrix and promoted a loss on material cohesion. Therefore, the stress transfer from the embedded particles to the surrounding matrix was restricted, and this had a negative effect on elongation at break. Similar findings have been reported in literature with PLA matrices [73,74]. As expected, the tensile modulus increased with increasing HNTs content. It is important to remember that the tensile modulus ( $E_t$ ) represents the ratio between the applied stress ( $\sigma$ ) and the obtained elongation ( $\varepsilon$ ) in the linear region of a stress-strain curve. As above-mentioned, both tensile strength and elongation at break decrease with increasing HNTs content, but the decrease in  $\% \varepsilon_b$  was much more pronounced than that observed for  $\sigma_t$ . As the strain was in the denominator, as the denominator ( $\varepsilon$ ) decreased more than the numerator ( $\sigma$ ), the overall effect was an increase in  $E_t$ . While neat PLA was characterized by an  $E_t$  value of 2086 MPa and the composite with 9 wt % HNTs was more brittle, with a tensile modulus of 2311 MPa (>10% increase). These results are in accordance to those reported by Chen et al. [45]. This embrittlement could be related to an increase in the structural stiffness of PLA chains due to HNTs-PLA interactions [75,76]. These low decrease in tensile properties is related

to the use of the PVAc compatibilizer, which is highly hydrophilic that can establish interactions with both hydroxyl groups ( $-OH$ ) contained in PLA (end chains) and HNTs surface, thus leading to good embedding of the HNTs into the PLA matrix with a positive effect on mechanical performance. Pracella et al. [77] reported the interesting compatibilizing effect of poly(vinyl acetate), PVAc to enhance compatibilization in PLA/cellulose nanocrystals, as it provides increased adhesion between these two components.

**Table III.2.2.** Mechanical properties of PLA/HNTs composites obtained from tensile tests (tensile modulus— $E_t$ , tensile strength— $\sigma_t$  and elongation at break— $\epsilon_b$ ), flexural tests (flexural modulus— $E_f$  and flexural strength— $\sigma_f$ ), hardness (Shore D) and impact (impact strength from the Charpy test).

Code	Tensile			Flexural		Shore D Hardness	Impact strength ( $\text{kJ m}^{-2}$ )
	Modulus, $E_t$ (MPa)	Strength, $\sigma_t$ (MPa)	Elongation at break ( $\epsilon_b$ %)	Modulus, $E_f$ (MPa)	Strength, $\sigma_f$ (MPa)		
PLA	2086 $\pm$ 82	64.6 $\pm$ 1.6	6.1 $\pm$ 0.8	3570 $\pm$ 39	116.1 $\pm$ 2.1	81.7 $\pm$ 1.0	1.46 $\pm$ 0.5
PLA-3HNT	2097 $\pm$ 73	59.2 $\pm$ 2.6	3.7 $\pm$ 0.5	3701 $\pm$ 100	105.5 $\pm$ 3.9	81.0 $\pm$ 2.0	1.18 $\pm$ 0.2
PLA-6HNT	2160 $\pm$ 78	58.7 $\pm$ 0.7	3.9 $\pm$ 0.1	3918 $\pm$ 252	110.4 $\pm$ 3.4	82.0 $\pm$ 2.0	1.03 $\pm$ 0.2
PLA-9HNT	2311 $\pm$ 132	57.7 $\pm$ 2.4	3.3 $\pm$ 0.2	3927 $\pm$ 128	107.6 $\pm$ 6.8	83.2 $\pm$ 2.7	0.71 $\pm$ 0.2

With regard to flexural properties, the behavior of PLA-HNT composites followed the same tendency observed for tensile tests. All the herein developed composites with PLA and HNTs show increased flexural modulus ( $E_f$ ) compared to neat PLA. It is worthy to remark that PLA composites with 9 wt% HNTs offered a  $E_f$  value of 3927 MPa, which was noticeably higher than neat PLA (3570 MPa). As the above-mentioned, addition of HNTs provided increased structural stiffness on PLA polymer chains [75,76,78]. On the contrary, the flexural strength ( $\sigma_f$ ) decreased with increasing HNT content. At this point it is worthy to remark that deformation and strength were highly sensitive to material cohesion. Although some HNTs-PLA interactions are expected, presence of HNTs aggregates breaks cohesion and this has a negative effect on both properties in tensile or flexural conditions. Therefore, the flexural strength (sf) of neat was 116 MPa while this was reduced down to values of 107 MPa for PLA composites containing 9 wt % HNTs (around 7.7% decrease). Although it has been reported the reinforcing properties of HNTs on a PLA matrix, Therias et al. [68] have reported a slight decrease (almost negligible) of tensile strength with increasing HNTs content (up to 12 wt %), the most noticeable effect is an increase in stiffness. It is important to remark that the modulus represents the stress to strain ratio in the linear region of a tensile or flexural diagram.

As the tensile strength remains with high values and elongation at break is remarkably reduced, then this ratio increases. Therefore, the tensile and flexural moduli increase with increasing HNTs content. In contrast, Chen et al. [79] have reported alternating values of tensile strength (increase and decrease) with different HNTs loading, but, in general, the stiffness is always increased with HNTs loading. It is worthy to remark the work by Guo et al. [80]. In their work they report the effect of pristine HNTs and alkali-modified HNTs. They show a decrease in tensile strength and elongation at break by increasing the loading of pristine HNTs but, in contrast, alkali-modified HNTs contribute to an increase in tensile strength, which is attributed to improved PLA/HNTs interactions due to the alkali treatment, which enhances more available hydroxyl groups in the outer surface.

**Table III.2.2** also summarizes Shore D hardness values for all composites, compared with neat PLA. All values were close to 82 and there was a very slight increase with the presence of HNTs. Nevertheless, this slight change was included in the deviation itself and, therefore, it was not possible to conclude a clear tendency.

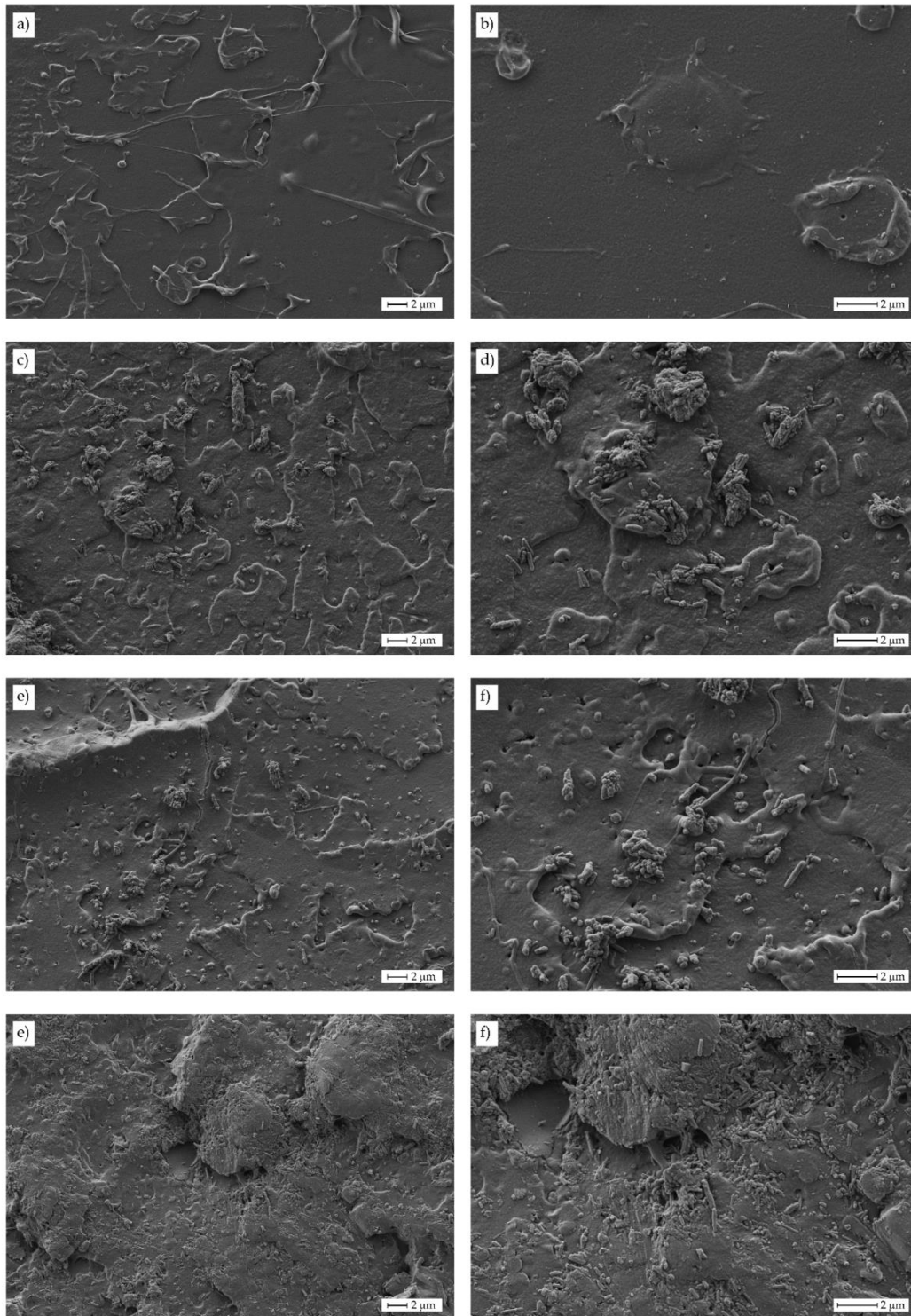
**Table III.2.2** also includes the impact strength values obtained from the Charpy test. As expected, addition of HNTs provided an embrittlement effect as indicated by the modulus (in both tensile and flexural conditions). This embrittlement was also evident from the impact strength values. Neat PLA offered an impact strength of  $1.46 \text{ kJ m}^{-2}$  and this was reduced down to values close to half ( $0.71 \text{ kJ m}^{-2}$ ) in composites with 9 wt % HNTs. Impact strength was also related to material cohesion and, as indicated previously, presence of HNTs aggregates led to poor material cohesion and this had a negative effect on both resistance (maximum stress that the material can withstand) and deformation, both parameters playing a key role in impact strength. The embedded HNTs particles acted as starting points for crack initiation and growth thus leading to a clear embrittlement, which can be observed by morphology analysis.

The morphologies of the fractured samples after impact tests are gathered in **Figure III.2.3** at different magnifications. Neat PLA (**Figure III.2.3a** and **Figure III.2.3b**) showed a typical brittle fracture surface, with low roughness and a smooth fracture surface. As the HNTs loading increased, it was possible to detect an increase in roughness, which was attributed to the presence of HNTs. HNTs promoted an embrittlement against impact, which favored crack formation and growth. This is because HNTs are highly hydrophilic and do not establish strong interactions with PLA

matrix. At higher magnification (5000×) it was possible to see a fine particle dispersion of HNTs embedded into the PLA polymer matrix (**Figure III.2.3d**, **Figure III.2.3f** and **Figure III.2.3h**). It is possible to observe the presence of HNTs aggregates as well as some individual HNTs embedded in the PLA matrix. As the HNTs content increased the density of these aggregates/individual HNTs increased. Although it seems these particles were fully embedded into the PLA matrix, there was poor interaction between them and the surrounding matrix even with the presence of PVA compatibilizer. This phenomenon provided poor material cohesion and, therefore, stress concentration phenomena could take place. Some research works indicate that HNTs usually give good particle dispersion due to the tubular structure of HNTs, which is responsible for a weakening of nanotube–nanotube interactions. In addition, weak interactions can be obtained between the PLA matrix and the embedded HNTs particles by hydrogen bonds between the carbonyl groups in PLA and the hydroxyl groups in halloysite [81,82].

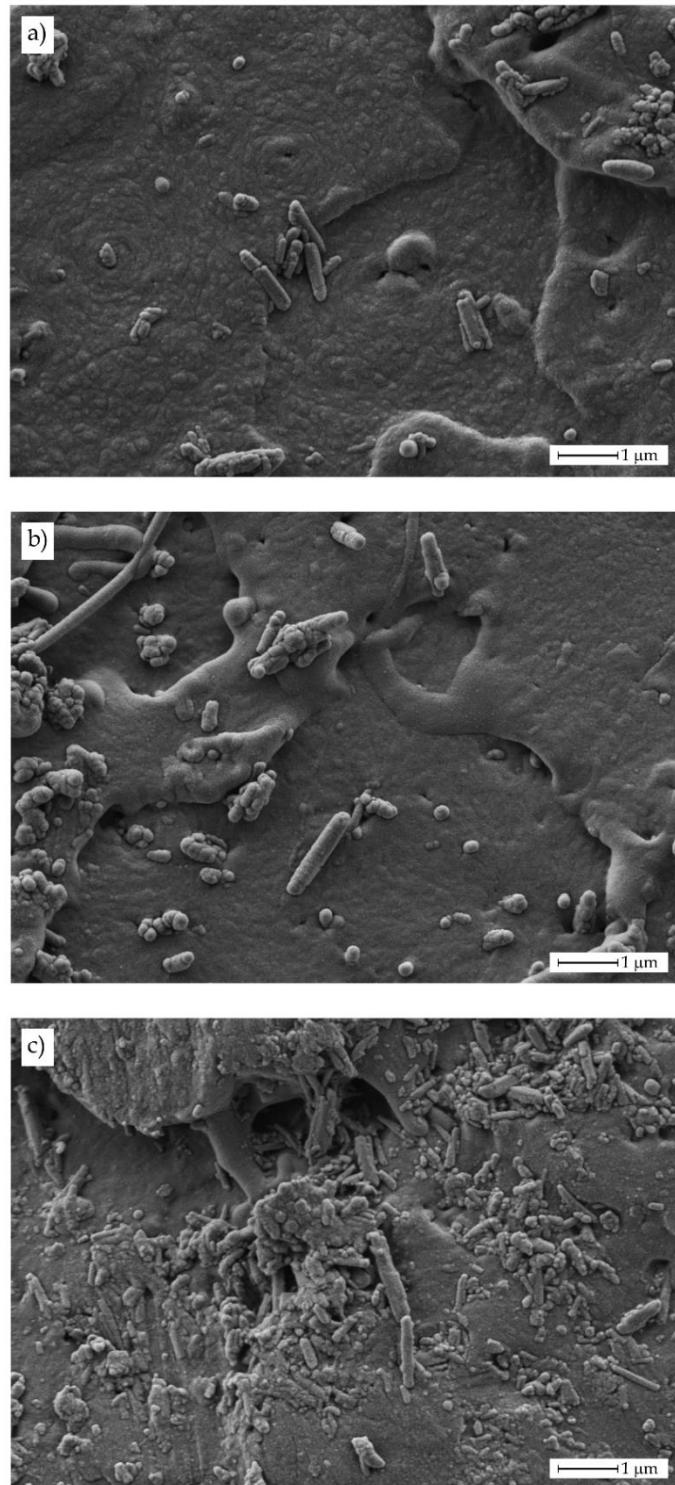
Magnified FESEM images taken at 10000× (**Figure III.2.4**) showed in a clearer way, the presence of these aggregates and individual HNTs.

As it can be seen in **Figure III.2.4a**, good HNT dispersion is achieved for this relatively low HNT loading of 3 wt%. Individual HNTs can be detected as well as some aggregates (in the upper-right side). This aggregate formation is also detectable in PLA/HNTs composites containing 6 wt% HNTs (**Figure III.2.4b**) located at the left side; nevertheless, the presence of individual well-dispersed HNTs can also be observed. Finally, **Figure III.2.4c** shows the fracture surface corresponding to the PLA/HNT composite with 9 wt% HNTs. It is clearly detectable the presence of larger aggregates and some individual HNTs embedded in the PLA matrix. To check this dispersion **Figure III.2.5** gathers the FESEM image of a PLA/HNT composite (9 wt% HNT) and their corresponding energy-dispersive X-ray spectroscopy mapping images for oxygen carbon (C K $\alpha$ 1\_2), aluminum (Al K $\alpha$ 1; O K $\alpha$ 1) and silicon (Si K $\alpha$ 1). As the above-mentioned, HNTs are aluminosilicate structures and, therefore, the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al K $\alpha$ 1) and SiO<sub>2</sub> (Si K $\alpha$ 1 and O K $\alpha$ 1) was evidenced by the EDX analysis. In addition, these elements mapping suggest the presence of HNTs aggregates as the size was of 2.5 × 5 μm<sup>2</sup> (see upper-left side of O K $\alpha$ 1, Al K $\alpha$ 1 and Si K $\alpha$ 1 EDX mapping images), as well as some individual points related to individual HNTs as observed by the FESEM analysis.

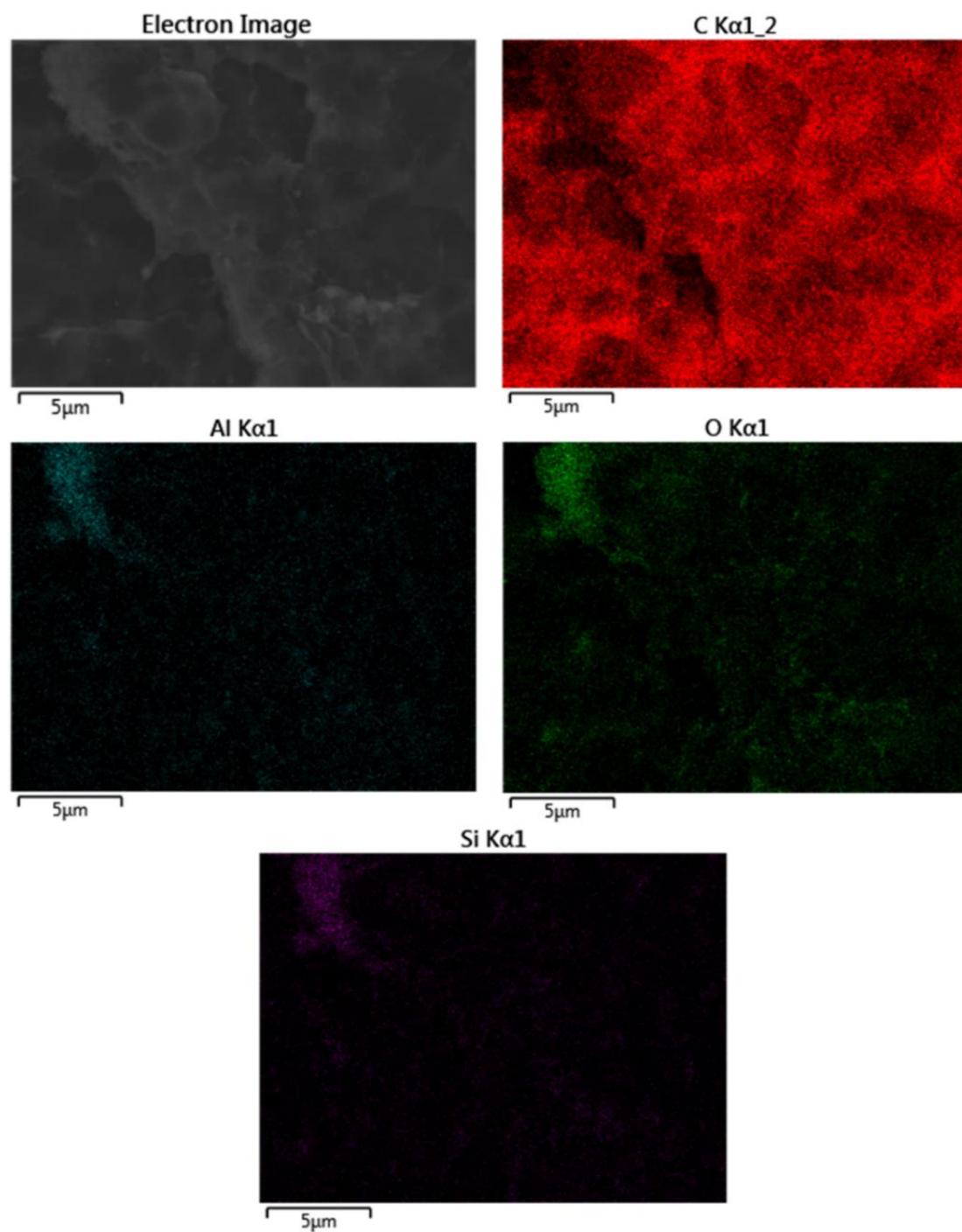


**Figure III.2.3.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at different magnifications (2500 $\times$ : left column; 5000 $\times$ : right column) of fractured samples from impact tests corresponding to PLA-HNT composites with different HNTs loading. (a) and (b) neat PLA, (c) and (d) 3 wt% HNTs, (e) and (f) 6 wt% HNTs and (g) and (h) 9 wt % HNTs.





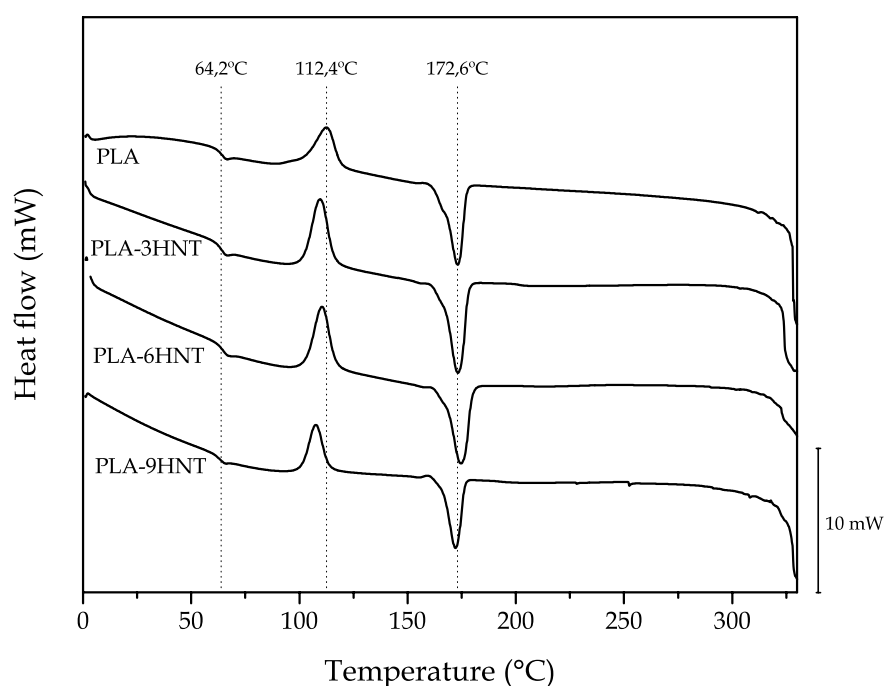
**Figure III.2.4.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 10000× of fractured samples from impact tests corresponding to PLA-HNT composites with different HNTs loading. (a) 3 wt% HNTs, (b) 6 wt% HNTs and (c) 9 wt% HNTs.



**Figure III.2.5.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) image of a PLA/HNT composite with 9 wt% HNTs at 5000 $\times$  and EDX mapping corresponding to carbon (C K $\alpha$ 1\_2), aluminum (Al K $\alpha$ 1), oxygen (O K $\alpha$ 1) and silicon (Si K $\alpha$ 1).

## Influence of HNTs Content on Thermal Behaviour of PLA/HNTs Biocomposites.

The effect of HNTs on thermal properties was assessed by differential scanning calorimetry (DSC). **Figure III.2.6** and Table 3 gathers the main parameters from DSC analysis for neat PLA and PLA-HNTs composites with increasing HNTs loading. With regard to the glass transition temperature ( $T_g$ ), the addition of HNTs did not provide any remarkable change in this parameter, which indicates poor HNTs-PLA interactions. In fact, the  $T_g$  values remained almost constant with values around 64 °C. Regarding the cold crystallization process, it is possible to observe a slight decrease in the cold crystallization peak temperatures ( $T_{cc}$ ) as observed by Prashanta et al. [74]. This is directly related to the nucleant effect that HNTs can exert in PLA chains, thus allowing PLA chains to fold in a packed way to form crystallites. The melt peak temperature ( $T_m$ ) was not affected by the presence of whatever loading of HNTs, remaining at values of about 172–173 °C. Regarding the degradation onset temperatures ( $T_d$ ), no clear effect of HNTs could be detected as all values were comprised between 322 and 327 °C [83]. With the obtained values of the melt and cold crystallization enthalpies ( $\Delta H_m$  and  $\Delta H_{cc}$ ) respectively, the percentage degree of crystallinity ( $\% \chi_c$ ) was calculated and it is shown in Table 3. As observed by Murariu et al. [84], addition of halloysite provides slightly lower crystallinity values. **Table III.2.3** shows two different crystallinity values, one is  $\% \chi_{c_s}$ , which represents the degree of crystallinity of the injection molded sample without any removal of the thermal history (this takes into account the difference between the melt and cold crystallization enthalpies) and a second  $\% \chi_{c_{max}}$ , which stands for the maximum crystallinity PLA can reach in these composites (this only considers the melt enthalpy). As it can be seen, this maximum crystallinity followed the same tendency, it means, a decrease with increasing HNT loading. This could be related to formation of less perfect crystals due to the presence of HNTs as reported by Chen et al. [79] with similar crystallinities for neat PLA of about 37% and lower values of 33%–34% for a HNT loading of 10%–15%. They also reported a clear decrease in the cold crystallization process as observed in this work, while very slight changes were observed for the glass transition temperature,  $T_g$ , in accordance to the results in this research.



**Figure III.2.6.** Comparative plot of the differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to PLA-HNT composites with different HNTs loading.

**Table III.2.3.** Main thermal parameters of PLA-HNT composites with different HNTs loading obtained by differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

Code	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_d$ (°C)	$\chi_{c-s}^*$ (%)	$\chi_{c-max}^{**}$ (%)
PLA	64.2 ± 3.2	112.4 ± 7.9	25.1 ± 2.6	172.6 ± 13.8	-33.7 ± 0.6	326.2 ± 6.9	9.2 ± 0.2	36.0 ± 0.8
PLA-3HNT	64.0 ± 2.7	109.6 ± 6.7	24.8 ± 3.1	172.6 ± 12.0	-32.3 ± 1.2	321.0 ± 18.5	8.2 ± 0.3	35.6 ± 1.1
PLA-6HNT	64.6 ± 4.5	106.2 ± 10.8	23.4 ± 1.2	174.0 ± 12.8	-29.2 ± 1.8	323.0 ± 23.7	6.6 ± 0.2	33.4 ± 0.9
PLA-9HNT	64.6 ± 4.0	105.4 ± 4.5	22.7 ± 2.6	171.6 ± 6.0	-28.6 ± 0.7	327.1 ± 20.4	6.9 ± 0.2	33.8 ± 1.0

\*  $\chi_{c-s}$  represents the crystallinity of the injection-molded materials without removing the thermal history.

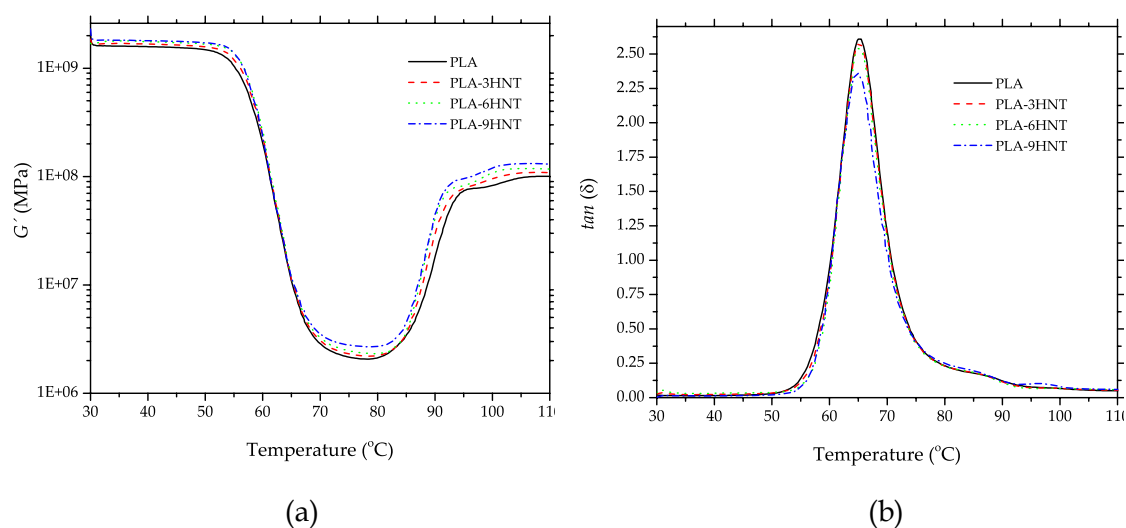
\*\*  $\chi_{c-max}$  stands for the maximum crystallinity that can be obtained in PLA/HNT composites.

In addition to DSC characterization, the dimensional stability was assessed by thermomechanical analysis (TMA) through determining the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) below and above the glass transition temperature ( $T_g$ ). Obviously, the CLTE was much lower at temperatures below the  $T_g$  compared to temperatures above  $T_g$ . This is due to the glassy behavior of the material below the  $T_g$ , as expected. On the contrary, above  $T_g$  the material becomes more plastic and this allows higher expansion. Nevertheless, the effect of HNTs on overall CLTE can be neglected as all the CLTE values for neat PLA and all its composites with HNTs changed in a very narrow range comprised between 76.1 and 78.7  $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . This identical tendency can be observed for the CLTE

above the  $T_g$  with values comprised in the  $130.5\text{--}133.7 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  range. It has been reported the positive effect of HNTs on dimensional stability of [85] polyimide (PI) composites up 40–50 wt% loading of HNTs and polyamic acid (PAA). This high loading contributes to lowering the CLTE of PI films to be compatible with most metals, thus leading to polymer matrix composites with application as film capacitors. The obtained results in the present work suggest a slight improvement on the dimensional stability but it is not highly pronounced due to the relatively low HNTs loading compared to other works

Dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) is very helpful to assess the effect of HNTs on both thermal and mechanical properties. **Figure III.2.7** shows the plot evolution of the storage modulus ( $G'$ ; **Figure III.2.7a**) and the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ; **Figure III.2.7b**). Regarding to neat PLA, its characteristic DMTA curve gave interesting information. Below  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G'$  remained almost constant and in the temperature range comprised between  $55\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ , a threefold decrease could be detected. This dramatic decrease in the storage modulus,  $G'$  was directly related to the temperature range in which the glass transition occurs. Another important process that could be observed by DMTA in neat PLA was the cold crystallization process. Crystallization is related to the formation of a packed-ordered structure, which involves an increase in the storage modulus,  $G'$ . Therefore, as we can see,  $G'$  increased in the temperature range of  $80\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Regarding the effect of HNTs on DMTA behaviour, it is possible to see that all PLA-HNTs DMTA curves showed the same shape of that of neat PLA but with slight changes. On one hand, all  $G'$  curves were shifted to higher values thus indicating an increase in the storage modulus,  $G'$  which is directly related to the tensile and flexural modulus as described previously. Similar findings have been reported by Prashanta et al. [74]. Regarding the glass transition process, it seems that all curves were overlapped, which indicates slight or no changes in  $T_g$  as observed by DSC. On the other hand, regarding the cold crystallization process, DSC revealed a decrease in the peak temperature, and this is in total agreement with the DMTA curves of neat PLA and PLA-HNTs composites. It is possible to see in **Figure III.2.7a** that the characteristic curves were moved to lower temperatures as the HNTs content increased. On the other hand, **Figure 7b** shows the evolution of the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) with the temperature. Despite that there are several methods to obtain the  $T_g$  from the DMTA analysis, one of the most accepted methods considers  $T_g$  as the peak maximum of the

dynamic damping factor. The peak was located at 65 °C, which is in total agreement with the values obtained by DSC and there were no detectable changes in  $T_g$ . It is possible to find a correlation with the maximum values of the dynamic damping factor with increasing HNTs loading since  $\tan \delta$  represents the ratio between the loss modulus ( $G''$ ) and the storage modulus ( $G'$ ). As indicated,  $G'$  increased with HNTs loading and as it is in the denominator of the dynamic damping factor, it led to a decrease in  $\tan \delta$  as it can be observed in **Figure III.2.7b**. **Table III.2.4** shows a summary of some DMTA parameters taken at different temperatures, so that one can see in a clear way how the storage modulus of the samples behaved at different temperatures.



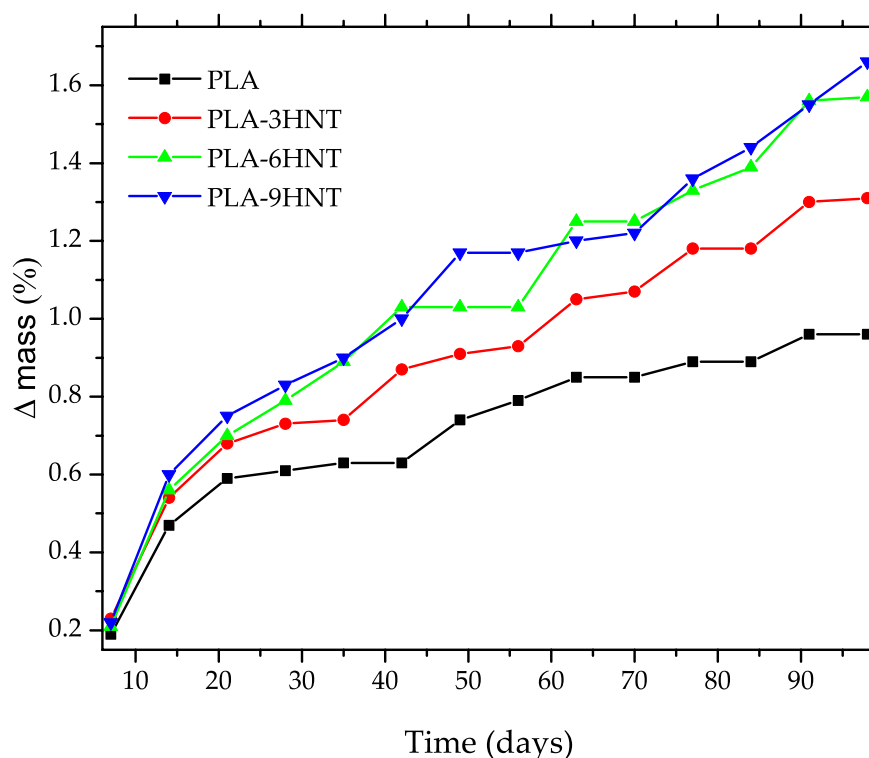
**Figure III.2.7.** Plot evolution of the dynamic mechanical thermal properties (DMTA) for PLA-HNTs composites with different HNTs loading a) storage modulus,  $G'$  and b) dynamic damping factor,  $\tan \delta$ .

**Table III.2.4.** Summary of some dynamic mechanical thermal properties of PLA-HNTs composites with different HNTs loading obtained by DMTA.

Code	$G'$ at 30 °C	$G'$ at 50 °C	$G'$ at 80 °C	$G'$ at 120 °C	Max $\tan \delta$
PLA	1599	1455	2.10	95.26	2.621
PLA-3 HNT	1678	1549	2.24	102.5	2.582
PLA-6 HNT	1731	1650	2.31	109.1	2.543
PLA-9 HNT	1843	1756	2.70	123.7	2.382

## Study of the Water Uptake of PLA/HNTs Biocomposites.

The evolution of the water uptake of PLA-HNTs composites is shown in **Figure III.2.8**. As it can be seen, there was an increase in the absorbed water as a function of the immersion time and followed the typical Fick's Law. An initial stage with high slope related to water absorption ( $\Delta\text{mass}$ ) could be seen. In a second stage this increase was less pronounced and finally, a stationary mass was obtained (equilibrium water uptake), denoted as ( $\Delta\text{mass}_\infty$ ).



**Figure III.2.8.** Evolution of the water uptake process in PLA-HNTs composites with different HNTs loading.

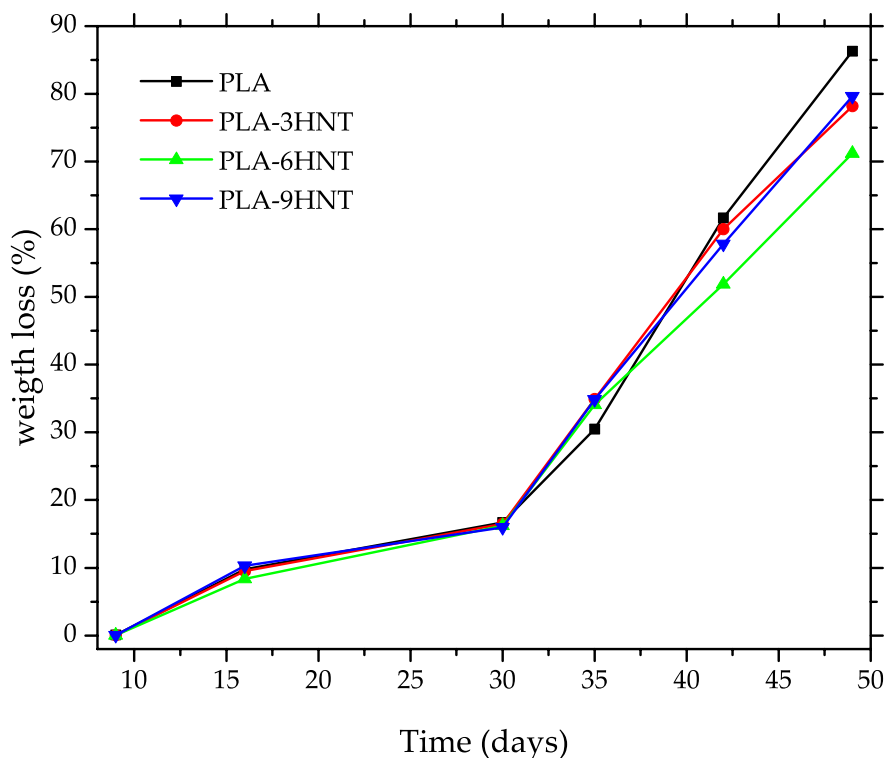
The lowest water uptake values were observed for neat PLA with a saturation water content of 0.95% reached after 91 days. Halloysite nanotubes are highly hydrophilic materials due to the aluminosilicate structure and, consequently, as the HNTs loading increases, the saturation water increases as observed by Russo et al. [73]. In particular, the saturation for the PLA composite with 3 wt% HNTs was 1.31% while this was still higher for the composite containing 9 wt% HNTs (1.67%). The hydrophilic nature of HNTs was responsible for this increase. HNTs offer a high surface area with a

high number of hydroxyl groups that contribute to the water uptake rate and equilibrium water. Therefore, as the HNTs loading increases, the  $\Delta\text{mass}_\infty$  also increases.

## Disintegration in Controlled Compost Soil of PLA/HNTs Biocomposites.

The weight loss of PLA-HNTs composites during the biodegradation (disintegration in controlled compost soil) is shown in **Figure III.2.9**. All materials showed an incubation time of about nine days in which very slight weight changes took place. Above this induction time, all materials started a slow weight loss of up to 30 days and above this, the disintegration rate increased. Disintegration of PLA and other aliphatic polyesters was directly related to hydrolytic degradation of the ester groups; for this reason, it is necessary to maintain a relative humidity of 55% at a moderate temperature of  $58 \pm 2$  °C to speed up the process. Neat PLA is the one with the highest disintegration rate as reported in literature [86,87]. After 35 days the weight loss was close to 30% and a 90% weight loss was achieved after 49 days. Above 49 days, PLA was fully disintegrated, and it was not possible to recover any piece to weight it. The presence of HNTs delayed the disintegration process. At 48 days, neat PLA was fully disintegrated while all PLA-HNTs composites showed a weight loss of about 80%. The overall effect of HNTs on the disintegration was a delay in the rate and lower weight loss after the same period compared to neat PLA as halloysite did not degrade due to its inorganic nature.





**Figure III.2.9.** Follow up of the disintegration process in controlled compost soil of PLA-HNTs composites with different HNTs loading.

**Figure III.2.10** gathers some optical images of the disintegration process of neat PLA and PLA-HNTs composites with varying HNTs loading. Above two weeks, it was possible to appreciate a clear change in surface in almost all materials, which is representative of embrittlement (crack formation and growth), as Agüero et al. [88] reported, during the first two and three weeks, neat PLA is in the induction period. After four weeks all materials show some disintegration level. Neat PLA shows a less fragmented structure at this time. As it has been detected previously with the weight loss, presence of HNTs delay the disintegration process. After six weeks, the consistency of all materials has been lost and there is not a clear effect of the HNTs content, Paul et al. [89] have investigated the effect of organo-nanomodifiers in PLA blends in which it can be seen that they tend to degrade faster than neat PLA, but it is expectable that the final weight loss is directly related to the HNT content as this inorganic component does not degrade in these conditions, unlike this, in other researches [68], halloysite nanotubes have an effect that promotes degradation in photooxidation media.



**Figure III.2.10.** Optical images of the disintegration in controlled compost soil of PLA-HNT composites with different HNTs loading.

## III.2.4. Conclusions.

This work assessed the technical viability of PLA composites with different halloysite nanotubes content (HNTs) for further uses. In particular, this work focused on the effect of HNTs loading (in the 3–9 wt % range) on mechanical, thermal, thermomechanical and disintegration properties of PLA-HNT composites. In general, the mechanical properties were slightly lower than those of neat PLA but the decrease in tensile or flexural strength was less than 7%, which was a positive effect. On the contrary, the elongation at break was reduced to a half with the presence of HNTs. Nevertheless, it is worthy to note that PLA itself was extremely brittle. With regard to thermal properties, presence of HNTs led to lowering the cold crystallization process but the glass transition temperature ( $T_g$ ) did not change. Identical behavior was obtained with differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) thus showing the consistency of the obtained results. Regarding the water uptake, the presence of highly hydrophilic HNTs contributes to increased water uptake (which is a negative effect on most industrial applications but could be a positive effect on medical applications). Finally, the disintegration at PLA with HNTs was slightly delayed but, in general, all composites were almost disintegrated in a reasonable time. This work opens new possibilities to these composites for further applications in medicine as the overall properties are maintained and HNTs could be used as carriers for controlled drug delivery.

## **A**cknowledgements.

This research was supported by the Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) through the MAT2017-84909-C2-2-R program number. D. Lascano wants to thank UPV for the grant received through the PAID-01-18 program. Microscopy services at UPV are acknowledged for their help in collecting and analyzing FESEM images.

## References.

1. Andreessen, C.; Steinbuechel, A. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2019**, *103*, 143–157.
2. Djukic-Vukovic, A.; Mladenovic, D.; Ivanovic, J.; Pejin, J.; Mojovic, L. Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *108*, 238–252.
3. Matson, J.B.; Baker, M.B. Polymers for biology, medicine and sustainability. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 1219–1219.
4. Fombuena, V.; Sanchez-Nacher, L.; Samper, M.D.; Juarez, D.; Balart, R. Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, *90*, 449–457.
5. Carbonell-Verdu, A.; Bernardi, L.; Garcia-Garcia, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. *Eur. Polym. J.* **2015**, *63*, 1–10.
6. Espana, J.M.; Samper, M.D.; Fages, E.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 376–381.
7. Scaffaro, R.; Maio, A.; Sutura, F.; Gulino, E.F.; Morreale, M. Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review. *Polymers* **2019**, *11*, 651.
8. Narayan, R. Biodegradable and biobased plastics: An overview. In *Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture*; Malinconico, M., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017; pp. 23–34. doi:10.1007/978-3-662-54130-2\_2.
9. Li, Y.; Chu, Z.; Li, X.; Ding, X.; Guo, M.; Zhao, H.; Yao, J.; Wang, L.; Cai, Q.; Fan, Y. The effect of mechanical loads on the degradation of aliphatic biodegradable polyesters. *Regen. Biomater.* **2017**, *4*, 179–190.
10. Segura Gonzalez, E.A.; Olmos, D.; Angel Lorente, M.; Velaz, I.; Gonzalez-Benito, J. Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO<sub>2</sub> for antibacterial packaging. *Polymers* **2018**, *10*, 1365.
11. Li, Y.; Liao, C.; Tjong, S.C. Synthetic biodegradable aliphatic polyester nanocomposites reinforced with nanohydroxyapatite and/or graphene oxide for bone tissue engineering applications. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 590.
12. Boronat, T.; Fombuena, V.; Garcia-Sanoguera, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. *Mater. Des.* **2015**, *68*, 177–185.
13. Filgueira, D.; Holmen, S.; Melbo, J.K.; Moldes, D.; Echtermeyer, A.T.; Chinga-Carrasco, G. 3D printable filaments made of biobased polyethylene biocomposites. *Polymers* **2018**, *10*, 314.
14. Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Garcia-Sanoguera, D. Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43940.
15. Samper-Madrigal, M.D.; Fenollar, O.; Dominici, F.; Balart, R.; Kenny, J.M. The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene-thermoplastic starch blends for environmentally friendly films. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 863–872.

16. Yu, X.; Wang, X.; Zhang, Z.; Peng, S.; Chen, H.; Zhao, X. High-performance fully bio-based poly(lactic acid)/polyamide11 (PLA/PA11) blends by reactive blending with multi-functionalized epoxy. *Polym. Test.* **2019**, *78*, 105980.
17. Gandini, A.; Lacerda, T.M.; Carvalho, A.J.F.; Trovatti, E. Progress of polymers from renewable resources: Furans, vegetable oils, and polysaccharides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1637–1669.
18. Abedini, F.; Ebrahimi, M.; Roozbehani, A.H.; Domb, A.J.; Hosseinkhani, H. Overview on natural hydrophilic polysaccharide polymers in drug delivery. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29*, 2564–2573.
19. Rajoka, M.S.R.; Zhao, L.; Mehwish, H.M.; Wu, Y.; Mahmood, S. Chitosan and its derivatives: Synthesis, biotechnological applications, and future challenges. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2019**, *103*, 1557–1571.
20. Ferrero, B.; Boronat, T.; Moriana, R.; Fenollar, O.; Balart, R. Green composites based on wheat gluten matrix and posidonia oceanica waste fibers as reinforcements. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 1663–1669.
21. Ferrero, B.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Balart, R. Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from Posidonia oceanica seaweed. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1378–1385.
22. DeFrates, K.; Markiewicz, T.; Gallo, P.; Rack, A.; Weyhmler, A.; Jarmusik, B.; Hu, X. Protein polymer-based nanoparticles: Fabrication and medical applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19*, 1717.
23. Rai, K.; Sun, Y.; Shaliutina-Kolesova, A.; Nian, R.; Xian, M. Proteins: Natural polymers for tissue engineering. *J. Biomater. Tissue Eng.* **2018**, *8*, 295–308.
24. 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. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 693–707.
25. Haddadi, M.H.; Asadolahi, R.; Negahdari, B. The bioextraction of bioplastics with focus on polyhydroxybutyrate: A review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *16*, 3935–3948.
26. Zubir, N.H.M.; Sam, S.T.; Zulkepli, N.N.; Omar, M.F. The effect of rice straw particulate loading and polyethylene glycol as plasticizer on the properties of polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate blends. *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 61–76.
27. Garcia-Garcia, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fombuena, V.; Lopez-Martine, J.; Balart, R. Improvement of mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) blends with surface-modified halloysite nanotubes (HNT). *Appl. Clay Sci.* **2018**, *162*, 487–498.
28. Pramanik, N.; Bhattacharya, S.; Rath, T.; De, J.; Adhikary, A.; Basu, R.K.; Kundu, P.P. Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate copolymer modified graphite oxide based 3D scaffold for tissue engineering application. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2019**, *94*, 534–546.
29. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47396.
30. Liu, Y.; Wei, H.; Wang, Z.; Li, Q.; Tian, N. Simultaneous enhancement of strength and toughness of PLA induced by miscibility variation with PVA. *Polymers* **2018**, *10*, 1178.

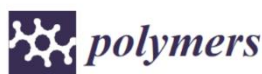
31. Behera, K.; Sivanjineyulu, V.; Chang, Y.-H.; Chiu, F.-C. Thermal properties, phase morphology and stability of biodegradable PLA/PBSL/HAp composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *154*, 248–260.
32. Notta-Cuvier, D.; Odent, J.; Delille, R.; Murariu, M.; Lauro, F.; Raquez, J.M.; Bennani, B.; Dubois, P. Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties. *Polym. Test.* **2014**, *36*, 1–9.
33. Zhang, L.; Lv, S.; Sun, C.; Wan, L.; Tan, H.; Zhang, Y. Effect of MAH-g-PLA on the properties of wood fiber/polylactic acid composites. *Polymers* **2017**, *9*, 591.
34. Jiang, Y.; Yan, C.; Wang, K.; Shi, D.; Liu, Z.; Yang, M. Super-toughed PLA blown film with enhanced gas barrier property available for packaging and agricultural applications. *Materials* **2019**, *12*, 1663.
35. Radusin, T.; Tomsik, A.; Saric, L.; Ristic, I.; Baschetti, M.G.; Minelli, M.; Novakovic, A. Hybrid Pla/wild garlic antimicrobial composite films for food packaging application. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 893–900.
36. Lopusiewicz, L.; Jedra, F.; Mizielinska, M. New poly(lactic acid) active packaging composite films incorporated with fungal melanin. *Polymers (Basel)* **2018**, *10*, 386.
37. Behera, K.; Chang, Y.-H.; Chiu, F.-C.; Yang, J.-C. Characterization of poly(lactic acid)s with reduced molecular weight fabricated through an autoclave process. *Polym. Test.* **2017**, *60*, 132–139.
38. Mistro Matos, B.D.; Rocha, V.; da Silva, E.J.; Moro, F.H.; Bottene, A.C.; Ribeiro, C.A.; Dias, D.d.S.; Antonio, S.G.; do Amaral, A.C.; Cruz, S.A.; et al. Evaluation of commercially available polylactic acid (PLA) filaments for 3D printing applications. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *137*, 555–562.
39. Alturkestany, M.T.; Panchal, V.; Thompson, M.R. Improved part strength for the fused deposition 3D printing technique by chemical modification of polylactic acid. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59*, E59–E64.
40. Fairag, R.; Rosenzweig, D.H.; Ramirez-Garcialuna, J.L.; Weber, M.H.; Haglund, L. Three-dimensional printed polylactic acid scaffolds promote bone-like matrix deposition in vitro. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 15306–15315.
41. Sanatgar, R.H.; Cayla, A.; Campagne, C.; Nierstrasz, V. Morphological and electrical characterization of conductive polylactic acid based nanocomposite before and after FDM 3D printing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47040.
42. Song, B.; Li, W.; Chen, Z.; Fu, G.; Li, C.; Liu, W.; Li, Y.; Qin, L.; Ding, Y. Biomechanical comparison of pure magnesium interference screw and polylactic acid polymer interference screw in anterior cruciate ligament reconstruction—A cadaveric experimental study. *J. Orthop. Transl.* **2017**, *8*, 32–39.
43. Leksakul, K.; Phuendee, M. Development of hydroxyapatite-polylactic acid composite bone fixation plate. *Sci. Eng. Compos. Mater.* **2018**, *25*, 903–914.
44. Zhan, X.; Guo, X.; Liu, R.; Hu, W.; Zhang, L.; Xiang, N. Intervention using a novel biodegradable hollow stent containing polylactic acid-polyprolactone-polyethylene glycol complexes against lacrimal duct obstruction disease. *PLoS ONE* **2017**, *12*, e0178679.
45. Chen, Y.; Murphy, A.; Scholz, D.; Geever, L.M.; Lyons, J.G.; Devine, D.M. Surface-modified halloysite nanotubes reinforced poly(lactic acid) for use in biodegradable coronary stents. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46521.
46. Dillon, B.; Doran, P.; Fuenmayor, E.; Healy, A.V.; Gately, N.M.; Major, I.; Lyons, J.G. The influence of low shear microbore extrusion on the properties of high molecular weight poly(l-lactic acid) for medical tubing applications. *Polymers* **2019**, *11*, 710.

47. Haroosh, H.J.; Dong, Y.; Lau, K.-T. Tetracycline hydrochloride (TCH)-loaded drug carrier based on PLA:PCL nanofibre mats: Experimental characterisation and release kinetics modelling. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 6270–6281.
48. Park, J.W.; Shin, J.H.; Shim, G.S.; Sim, K.B.; Jang, S.W.; Kim, H.J. Mechanical strength enhancement of polylactic acid hybrid composites. *Polymers* **2019**, *11*, 349.
49. Torres-Giner, S.; Torres, A.; Ferrandiz, M.; Fombuena, V.; Balart, R. Antimicrobial activity of metal cation-exchanged zeolites and their evaluation on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene. *J. Food Saf.* **2017**, *37*, e12348.
50. Jamroz, E.; Kulawik, P.; Kopel, P. The effect of nanofillers on the functional properties of biopolymer-based films: A review. *Polymers* **2019**, *11*, 675.
51. Huang, T.; Qian, Y.; Wei, J.; Zhou, C. Polymeric antimicrobial food packaging and its applications. *Polymers* **2019**, *11*, 560.
52. Sharmeen, S.; Rahman, A.F.M.M.; Lubna, M.M.; Salem, K.S.; Islam, R.; Khan, M.A. Polyethylene glycol functionalized carbon nanotubes/gelatin-chitosan nanocomposite: An approach for significant drug release. *Bioact. Mater.* **2018**, *3*, 236–244.
53. Stango, A.X.; Vijayalakshmi, U. Electrochemically grown functionalized-Multi-walled carbon nanotubes/hydroxyapatite hybrids on surgical grade 316L SS with enhanced corrosion resistance and bioactivity. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2018**, *171*, 186–196.
54. Van den Broeck, L.; Piluso, S.; Soutlan, A.H.; De Volder, M.; Patterson, J. Cytocompatible carbon nanotube reinforced polyethylene glycol composite hydrogels for tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2019**, *98*, 1133–1144.
55. Osfoori, A.; Selahi, E. Performance analysis of bone scaffolds with carbon nanotubes, barium titanate particles, hydroxyapatite and polycaprolactone. *Biomater. Biomech. Bioeng.* **2019**, *4*, 33–44.
56. Zhang, X.; Zhang, D.; Peng, Q.; Lin, J.; Wen, C. Biocompatibility of nanoscale hydroxyapatite coating on TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Materials* **2019**, *12*, 1979.
57. Beke, S.; Barenghi, R.; Farkas, B.; Romano, I.; Koroesi, L.; Scaglione, S.; Brandi, F. Improved cell activity on biodegradable photopolymer scaffolds using titanate nanotube coatings. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2014**, *44*, 38–43.
58. Chandanshive, B.B.; Rai, P.; Rossi, A.L.; Ersen, O.; Khushalani, D. Synthesis of hydroxyapatite nanotubes for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2013**, *33*, 2981–2986.
59. Zhang, Y.; Nayak, T.R.; Hong, H.; Cai, W. Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials. *Curr. Mol. Med.* **2013**, *13*, 1633–1645.
60. Garcia-Garcia, D.; Ferri, J.M.; Ripoll, L.; Hidalgo, M.; Lopez-Martinez, J.; Balart, R. Characterization of selectively etched halloysite nanotubes by acid treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *422*, 616–625.
61. Venkatesh, C.; Clear, O.; Major, I.; Lyons, J.G.; Devine, D.M. Faster release of lumen-loaded drugs than matrix-loaded equivalent in polylactic acid/halloysite nanotubes. *Materials* **2019**, *12*, 1830.
62. Pluta, M.; Bojda, J.; Piorkowska, E.; Murariu, M.; Bonnaud, L.; Dubois, P. The effect of halloysite nanotubes and *N,N'*-ethylenebis (stearamide) on morphology and properties of polylactide nanocomposites with crystalline matrix. *Polym. Test.* **2017**, *64*, 83–91.
63. Yin, X.; Wang, L.; Li, S.; He, G.; Yang, Z. Effects of surface modification of halloysite nanotubes on the morphology and the thermal and rheological properties of polypropylene/halloysite composites. *J. Polym. Eng.* **2018**, *38*, 119–127.




64. Padhi, S.; Achary, P.G.R.; Nayak, N.C. Mechanical and morphological properties of modified halloysite nanotube filled ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites. *J. Polym. Eng.* **2018**, *38*, 271–279.
65. Gorrasi, G.; Bugatti, V.; Ussia, M.; Mendichi, R.; Zampino, D.; Puglisi, C.; Carroccio, S.C. Halloysite nanotubes and thymol as photo protectors of biobased polyamide 11. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *152*, 43–51.
66. Massaro, M.; Cavallaro, G.; Colletti, C.G.; D'Azzo, G.; Guernelli, S.; Lazzara, G.; Pieraccini, S.; Riela, S. Halloysite nanotubes for efficient loading, stabilization and controlled release of insulin. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *524*, 156–164.
67. Sikora, J.W.; Gajdos, I.; Puszka, A. Polyethylene-matrix composites with halloysite nanotubes with enhanced physical/thermal properties. *Polymers* **2019**, *11*, 787.
68. Therias, S.; Murariu, M.; Dubois, P. Bionanocomposites based on PLA and halloysite nanotubes: From key properties to photooxidative degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 60–69.
69. Saeidlou, S.; Huneault, M.A.; Li, H.; Park, C.B. Poly(lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1657–1677.
70. Ke, T.Y.; Sun, X.Z. Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 3069–3082.
71. Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. Investigation of structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical-reactions. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1973**, *251*, 980–990.
72. Li, Y.; Venkateshan, K.; Sun, X.S. Mechanical and thermal properties, morphology and relaxation characteristics of poly(lactic acid) and soy flour/wood flour blends. *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1099–1109.
73. Russo, P.; Cammarano, S.; Bilotti, E.; Peijs, T.; Cerruti, P.; Acierno, D. Physical properties of poly lactic acid/clay nanocomposite films: Effect of filler content and annealing treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39798.
74. Prashantha, K.; Lecouvet, B.; Slavons, M.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P. Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1895–1903.
75. De Silva, R.T.; Soheilmoghaddam, M.; Goh, K.L.; Wahit, M.U.; Bee, S.A.H.; Chai, S.-P.; Pasbakhsh, P. Influence of the processing methods on the properties of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites. *Polym. Compos.* **2016**, *37*, 861–869.
76. De Silva, R.T.; Pasbakhsh, P.; Goh, K.L.; Chai, S.P.; Chen, J. Synthesis and characterisation of poly (lactic acid)/halloysite bionanocomposite films. *J. Compos. Mater.* **2014**, *48*, 3705–3717.
77. Pracella, M.; Haque, M.M.-U.; Puglia, D. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer* **2014**, *55*, 3720–3728.
78. Kontou, E.; Niaounakis, M.; Georgiopoulou, P. Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 1519–1529.
79. Chen, Y.; Geever, L.M.; Killion, J.A.; Lyons, J.G.; Higginbotham, C.L.; Devine, D.M. Halloysite nanotube reinforced polylactic acid composite. *Polym. Compos.* **2017**, *38*, 2166–2173.
80. Guo, J.; Qiao, J.; Zhang, X. Effect of an alkalized-modified halloysite on PLA crystallization, morphology, mechanical, and thermal properties of PLA/halloysite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 44272.

81. Liu, M.; Zhang, Y.; Zhou, C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *75–76*, 52–59.
82. Tham, W.L.; Poh, B.T.; Ishak, Z.A.M.; Chow, W.S. Thermal behaviors and mechanical properties of halloysite nanotube-reinforced poly(lactic acid) nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *118*, 1639–1647.
83. Murariu, M.; Doumbia, A.; Bonnaud, L.; Dechief, A.-L.; Paint, Y.; Ferreira, M.; Campagne, C.; Devaux, E.; Dubois, P. High-performance Polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1762–1771.
84. Murariu, M.; Dechief, A.-L.; Paint, Y.; Peeterbroeck, S.; Bonnaud, L.; Dubois, P. Polylactide (PLA)-halloysite nanocomposites: Production, morphology and key-properties. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20*, 932–943.
85. Zhu, T.; Qian, C.; Zheng, W.; Bei, R.; Liu, S.; Chi, Z.; Chen, X.; Zhang, Y.; Xu, J. Modified halloysite nanotube filled polyimide composites for film capacitors: High dielectric constant, low dielectric loss and excellent heat resistance. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 10522–10531.
86. Kumar, R.; Yakubu, M.K.; Anandjiwala, R.D. Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. *Express Polym. Lett.* **2010**, *4*, 423–430.
87. Mathew, A.P.; Oksman, K.; Sain, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 2014–2025.
88. 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. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 893–903.
89. Paul, M.A.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Degée, P.; Monteverde, F.; Dubois, P. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87*, 535–542.



Article

## Manufacturing and Characterization of Functionalized Aliphatic Polyester from Poly(lactic acid) with Halloysite Nanotubes

Sergi Montava-Jorda <sup>1</sup>, Victor Chacon <sup>2</sup>, Diego Lascano <sup>2,3,\*</sup> , Lourdes Sanchez-Nacher <sup>2</sup> and Nestor Montanes <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanical and Materials Engineering, Universitat Politècnica de València (UPV),

Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain

<sup>2</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),

Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain

<sup>3</sup> Escuela Politécnica Nacional, 17-01-2759 Quito, Ecuador

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

Received: 12 July 2019; Accepted: 3 August 2019; Published: 6 August 2019



**Abstract:** This work reports the potential of poly(lactic acid)—PLA composites with different halloysite nanotube (HNTs) loading (3, 6 and 9 wt%) for further uses in advanced applications as HNTs could be used as carriers for active compounds for medicine, packaging and other sectors. This work focuses on the effect of HNTs on mechanical, thermal, thermomechanical and degradation of PLA composites with HNTs. These composites can be manufactured by conventional extrusion-compounding followed by injection molding. The obtained results indicate a slight decrease in tensile and flexural strength as well as in elongation at break, both properties related to material cohesion. On the contrary, the stiffness increases with the HNTs content. The tensile strength and modulus change from 64.6 MPa/2.1 GPa (neat PLA) to 57.7/2.3 GPa MPa for the composite with 9 wt% HNTs. The elongation at break decreases from 6.1% (neat PLA) down to a half for composites with 9 wt% HNTs. Regarding flexural properties, the flexural strength and modulus change from 116.1 MPa and 3.6 GPa respectively for neat PLA to values of 107.6 MPa and 3.9 GPa for the composite with 9 wt% HNTs. HNTs do not affect the glass transition temperature with invariable values of about 64 °C, or the melt peak temperature, while they move the cold crystallization process towards lower values, from 112.4 °C for neat PLA down to 105.4 °C for the composite containing 9 wt% HNTs. The water uptake has been assessed to study the influence of HNTs on the water saturation. HNTs contribute to increased hydrophilicity with a change in the asymptotic water uptake from 0.95% (neat PLA) up to 1.67% (PLA with 9 wt % HNTs) and the effect of HNTs on disintegration in controlled compost soil has been carried out to see the influence of HNTs on this process, which is a slight delay on it. These PLA-HNT composites show good balanced properties and could represent an interesting solution to develop active materials.

**Keywords:** poly(lactic acid); halloysite nanotubes; mechanical characterization; morphology; thermal characterization

### 1. Introduction

In the last decade, the polymer industry has faced important challenges related to new regulations, increasing concern about environment, petroleum depletion and others. Sustainability has consolidated as a leading force in the development of new high environmentally friendly materials [1–3]. Petroleum-derived polymers have, in general, a remarkable effect on the overall carbon footprint, so that many researches have focused on the development of new polymers (thermoplastics, thermosetting



# III.3

## III.3. Development of Sustainable and Cost-Competitive Injection-Molded Pieces of Partially Bio-Based Polyethylene Terephthalate through the Valorization of Cotton Textile Waste.

Sergi Montava-Jordà<sup>1</sup>, Sergio Torres-Giner<sup>2,\*</sup>, Santiago Ferrandiz-Bou<sup>1</sup>, Luis Quiles-Carrillo<sup>1,\*</sup> and Nestor Montanes<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> **Institute of Materials Technology (ITM)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>2</sup> **Novel Materials and Nanotechnology Group**

Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA)

Calle catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Spain

---

International Journal of Molecular Sciences 2019, 20(6), 1378

DOI: 10.3390/ijms20061378



## **“Development of Sustainable and Cost-Competitive Injection-Molded Pieces of Partially Bio-Based Polyethylene Terephthalate through the Valorization of Cotton Textile Waste”**

### **A**bstract

This study presents the valorization of cotton waste from the textile industry for the development of sustainable and cost-competitive composites. The as-received linter of recycled cotton was first chopped to obtain short fibers, the here so-called recycled cotton fibers (RCFs), which were thereafter melt-compounded in a twin-screw extruder with partially bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) and shaped into pieces by injection molding. It was observed that the incorporation of RCF, in the 1–10 wt% range, successfully increased rigidity and hardness of bio-PET. However, particularly at the highest fiber contents, the ductility and toughness of the pieces was considerably impaired due to the poor interfacial adhesion of the fibers to the biopolyester matrix. Interestingly, RCF acted as an effective nucleating agent for the bio-PET crystallization and it also increased thermal resistance. In addition, the overall dimensional stability of the pieces was improved as a function of the fiber loading. Therefore, bio-PET pieces containing 3–5 wt% RCF presented very balanced properties in terms of mechanical strength, toughness, and thermal resistance. The resultant composite pieces can be of interest in rigid food packaging and related applications, contributing positively to the optimization of the integrated biorefinery system design and also to the valorization of industrial wastes.

### **K**eywords

Bio-PET; cotton fibers; food packaging; biorefinery system design; waste valorization.

### III.3.1. Introduction.

The future scarcity of oil sources and the current strong awareness of waste disposal issues in modern society are two of the main drivers behind the interest, at both academic and industrial levels, in the use of bioplastics in a variety of consumer products. In spite of this, bioplastics still represent less than 1% of the approximately 300 million tons of plastics produced annually where packaging accounts for nearly 45% [1]. However, biopolymers will play an important role in the bioeconomy and undoubtedly shape the future of the packaging industry [2]. In this context, the European Commission (EC) has recently published a Packaging and Packaging Waste Directive laying out a strategy for plastics in a Circular Economy, which includes to ban single-use plastics by the end of 2020 [3]. The term biopolymer is extensively used in the polymer literature when referring to both “bio-based” and “biodegradable” polymers [4]. Bio-based polymers are referred to any kind of polymer that is produced from renewable resources, which includes both naturally occurring polymers and synthetic polymers produced by means of monomers obtained from biological sources. Biodegradable polymers include those polymers whose physical and chemical properties undergo deterioration and completely degrade when exposed to microorganisms. Articles fully made of biodegradable polymers can be also compostable according to the specifications of international standards, for instance EN 13432 and ASTM D6400.

Bio-based but non-biodegradable polymers represent a group of biopolymers composed of both commodities and engineering plastics such as bio-based high-density polyethylene (bio-HDPE) [5], bio-based polypropylene (bio-PP) [6,7], bio-based polyamides (bio-PAs) [8], bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) [9], and, more recently, polyethylene furanoate (PEF) [10]. They can be either partially or fully synthesized from bio-based building blocks and offer almost identical chemical structure and properties than their petrochemical counterparts. The new branch of these biopolymers reflects the concept of the so-called “biorefinery system design” by which they are carbon neutral with the subsequent positive effect on greenhouse emissions and global warming [11,12]. According to the European Bioplastics [13], the world production for these “green polymers” currently represents around 57% (1.2 Mt) of the total worldwide bioplastics. Among them, bio-PET is the most produced bioplastic, accounting for 26% of the total production. In the food packaging industry this has been



recently evidenced by the Coca-Cola's PET Plantbottle® project where the ethylene glycol (EG) and the terephthalic acid (TA) are both derived from plant-based sugars and agricultural residues [14]. Despite current bio-PET's popularity, only one of the two precursors, that is, EG, is produced from biomass whereas the other precursor, that is, TA, still remains fossil based due to technical constraints [15,16]. Moreover, bio-PET at the present presents a "GreenPremium" price, of approximately 10 €/kg, which is nearly 600% more expensive than its homologue polyethylene terephthalate (PET) of fossil origin [17].

In this context, lignocellulosic biomass obtained from plants, including forest residues, can be incorporated into biopolymers to further improve their sustainability and reduce cost. These include lignocellulosic fillers such as those obtained from the stalk, leaves, seeds, fruits, cereal straws, grass, etc. [18]. In the last years, different studies dealing with composite materials based on a PET matrix with different natural fillers have been reported. These materials cover a broad range of fillers, either from animals, such as spider silk [19] and lamb wool [20], or from plants, such as kenaf [21], sisal [22], pineapple [23], coir [24], coconut [25], softwood [26], hardwood [27], paper [28], bamboo [29], bagasse [30], and rice [31,32]. In addition, these natural fillers are habitually cost-effective materials and, in most cases, they are obtained from agro-food wastes or by-products of several industries. It is also worthy to note that the particular use of natural fibers (NFs) offer lower density and are also less abrasive than synthetic fibers that have been used to reinforce PET, including aramid fiber (AF) [33], glass fiber (GF) [34,35] and, more recently, carbon fiber (CF) [36]. Nevertheless, plant-derived fillers habitually offer limited thermal stability, increased water absorption, and show low compatibility with most of the polymer matrices so that the use of different compatibilizers is habitually needed [37,38]. All these drawbacks have restricted the use of NFs in high-performance and engineering applications, but their use in other applications such as food packaging is increasing [39].

Cotton is, with difference, the most widely produced NF, accounting for more than 25 Mt/year according to the Discover Natural Fiber Initiative (DNFI) [40]. Cotton fiber is widely used in the textile industry and, subsequently, its waste generation is nowadays huge, reaching 4 Mt [41]. Final disposal of textile waste is causing soil contamination, canal obstructions, and drainage systems. Therefore, the valorization of industrial cotton waste currently represents a great opportunity to develop sustainable

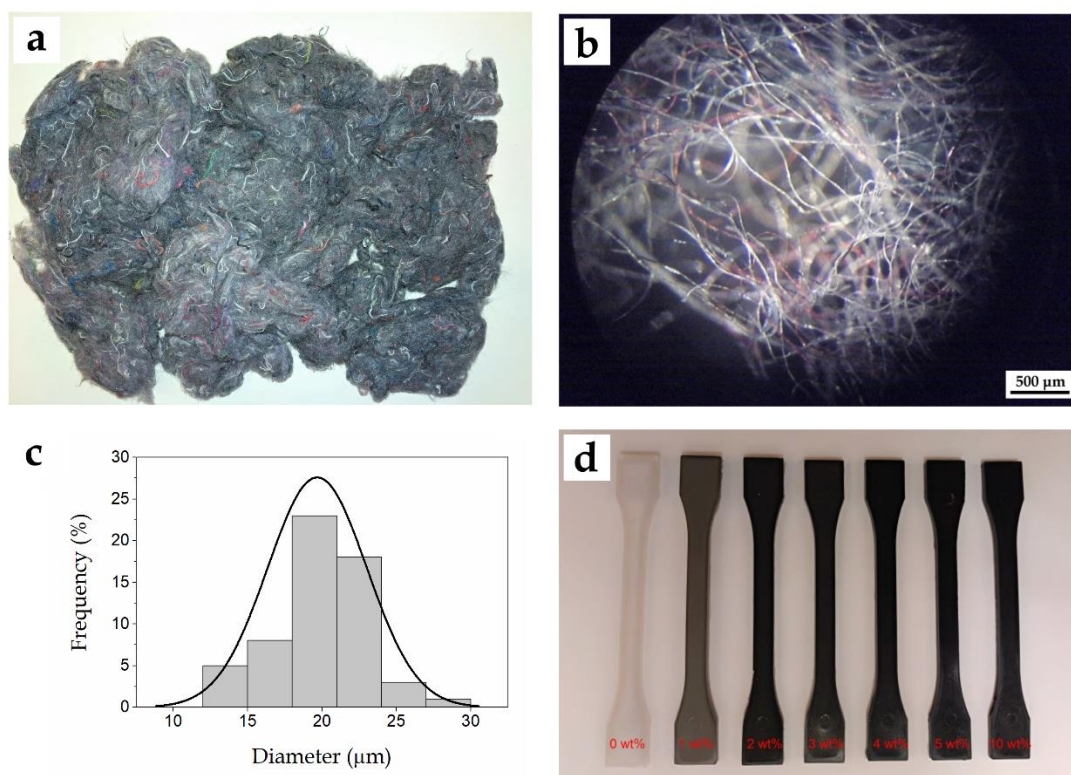
materials. The resultant recycled cotton fiber (RCF) is a multiuse product that is biodegradable and it can be reused even after being disposed. Nevertheless, RCFs are nowadays being scarcely used in the industry as building materials, insulation panels, automotive interior parts, etc. [42]. Cotton waste is sold widely in large quantities and the estimated cost of recycled cotton from garments and mixed wastes of the textile industry can be as low as 0.03 €/kg [43]. Thus, the incorporation of such a cost-effective filler can help to reduce significantly the current raw material cost of biopolymers and then break the economical barrier to enter the food packaging market. In addition, the cotton plant produces one of the purest forms of cellulose that allows its processing at high temperatures, which is the case of PET [44]. In relation to the end-of-life options, the post-consumer PET/cotton feedstreams are potentially not recyclable or economically unattractive by means of depolymerization technologies, that is, chemical recycling [45]. However, the resultant RCF-containing PET waste can still be reused after washing and grinding, the so-called mechanical recycling, or melt-mixed with virgin and recycled PET to develop new composites [46]. For instance, cotton-based composites can be melted with additives and fillers and then reprocessed into different articles for mainly non-food contact uses such as fibers for the textile industry, automotive parts, and industrial strapping [47]. Furthermore, as similar to other recycled polyester materials, the discarded composites can also be directly incorporated into existing post-consumer PET recycling streams at low contents, typically below 10 wt%, with negligible effect on PET's mechanical performance [48,49].

The aim of this research work is to develop, for the first time, environmentally friendly and cost-effective composite materials using a bio-PET matrix and RCF obtained from textile wastes. To this end, different weight percentages of RCF were melt-compounded with bio-PET in a twin-screw extruder and then shaped into pieces by injection molding. The pieces obtained were characterized in terms of their mechanical, thermal, and thermomechanical properties in order to evaluate its potential in rigid food packaging and other related applications.

## III.3.2. Results and Discussion.

### Visual Aspect and Density of Bio-PET/RCF Composites.








**Figure III.3.1** shows the visual aspect of the material used and prepared in this study. Figure 1a shows the as-received cotton linter, which presented a dark grey color with different color tonalities. The color is typical of wastes from Blue-Jeans (also called Denim) and other types of clothing [42]. The chopped fibers were imaged after by optical microscopy and a representative image is shown in **Figure III.3.1b**. The histogram shown in **Figure III.3.1c** shows that cotton-based fibers presented a similar diameter, varying in the range 10–30  $\mu\text{m}$  and with a mean value of  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Their relatively low fiber diameter and then high aspect ratio is a positive property for mechanical enhancement in polymer composites [50]. However, it also contributed to the observed high porosity of the fiber mats and hence to a relatively low bulk density, which limited the fibers feeding during extrusion to contents of up to 10 wt%. In another way, in **Figure III.3.1d** one can observe the appearance of the neat bio-PET and bio-PET/RCF composite pieces with varying the cotton-based fibers loading. PET is a semi-crystalline polyester and it can be manufactured into different packaging articles by selecting the appropriate cooling conditions resulting in either a full amorphous material, and thus very transparent, or highly crystalline, and then opaque and more heat resistant [51]. The neat bio-PET piece presented a natural color but it was also opaque, confirming that the biopolymer developed certain crystallinity during cooling in the injection mold and subsequent annealing. The pieces became darker as the weight percentage of RCF increased, developing an intense grey-to-brown color. Color changes of the pieces were measured and reported in **Table III.3.1** by the  $L^*a^*b^*$  coordinates. It can be observed that the luminance of neat bio-PET was approximately 75 while it progressively decreased down to values around 26 for the bio-PET/RCF composite pieces containing 5–10 wt% RCF. With regard to  $a^*b^*$ , there was not a remarkable change in their values, presenting in all cases typical grey coordinates.



**Figure III.3.1.** (a) As-received linter of recycled cotton; (b) Optical microscopy image of recycled cotton fibers (RCF) taken at 50x with scale marker of 500 μm; (c) Histogram of RCF; (d) Injection-molded pieces of bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) at different RCF contents.

In terms of density, one can observe that the bio-PET/RCF composite pieces presented slightly higher densities than the neat bio-PET piece. This increase can be ascribed to the higher density of the cotton-based fibers than the biopolyester. In particular, the density of the material progressively increased from 1.253 g·cm<sup>-3</sup>, for the neat bio-PET piece, to values 1.301 g·cm<sup>-3</sup>, for the bio-PET/RCF composite piece at 10 wt%. In any case, the density values of here-prepared composites pieces are considerably lower than, for instance, those based on GF [52]. This can positively allow production of lightweight packaging articles with the advantage of energy saving.

**Table III.3.1.** Color coordinates by CIElab color space ( $L^*a^*b^*$ ) and density of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces.

Code	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Tone	Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )
Bio-PET100	$75.4 \pm 1.0$	$-2.3 \pm 0.3$	$-2.9 \pm 0.4$		$1.253 \pm 0.003$
Bio-PET99/RCF01	$46.8 \pm 1.5$	$-1.2 \pm 0.3$	$4.7 \pm 1.8$		$1.280 \pm 0.002$
Bio-PET98/RCF02	$35.2 \pm 1.0$	$-0.9 \pm 0.1$	$5.2 \pm 1.0$		$1.285 \pm 0.011$
Bio-PET97/RCF03	$32.2 \pm 0.8$	$-0.3 \pm 0.2$	$5.0 \pm 1.3$		$1.291 \pm 0.004$
Bio-PET96/RCF04	$28.1 \pm 1.6$	$-0.4 \pm 0.1$	$3.4 \pm 0.9$		$1.294 \pm 0.001$
Bio-PET95/RCF05	$26.6 \pm 1.3$	$0.5 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.7$		$1.296 \pm 0.002$
Bio-PET90/RCF10	$26.6 \pm 2.5$	$0.3 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.4$		$1.301 \pm 0.003$

## Mechanical Properties of Bio-PET/RCF Composites.

Table 2 summarizes the main mechanical properties of the bio-PET/RCF composite pieces. One can observe that the tensile strength and the elongation at break remarkably decreased with the RCF content. This can be mainly ascribed to the high difference in polarity between the typical hydrophobic nature of bio-PET and the extremely hydrophilic cotton fibers, based cellulose ( $\sim 82.7\%$ ) and hemicelluloses ( $\sim 5.7\%$ ) [44] and then rich on hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) groups on its surface. This particular composition of cotton also suggests that the fibers are relatively soft.

**Table III.3.2.** Summary of the mechanical properties of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces.

Piece	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Shore D Hardness	Impact Strength ( $\text{kJ m}^{-2}$ )
Bio-PET100	50.7 ± 2.1	777 ± 58	378.4 ± 12.7	67.0 ± 2.7	2.97 ± 0.4
Bio-PET99/RCF01	48.1 ± 8.6	843 ± 83	8.1 ± 2.1	70.1 ± 0.2	1.06 ± 0.6
Bio-PET98/RCF02	42.9 ± 4.9	898 ± 102	6.5 ± 0.9	71.5 ± 0.6	0.96 ± 0.6
Bio-PET97/RCF03	39.7 ± 7.2	907 ± 82	6.2 ± 1.4	73.0 ± 0.7	0.96 ± 0.6
Bio-PET96/RCF04	36.7 ± 0.9	908 ± 18	5.7 ± 0.9	74.6 ± 0.5	0.91 ± 0.5
Bio-PET95/RCF05	29.9 ± 3.7	950 ± 44	4.2 ± 0.2	75.5 ± 1.0	0.91 ± 0.3
Bio-PET90/RCF10	24.4 ± 2.4	1124 ± 45	2.8 ± 0.8	76.3 ± 0.4	0.30 ± 0.1

The maximum tensile strength ( $\sigma_{\max}$ ), tensile modulus ( $E$ ), and elongation at break ( $\epsilon_b$ ) values of the bio-PET/RCF composites were obtained through the tensile tests. As similarly reported for other NFs such as bamboo [53], the decrease in the tensile strength can be ascribed to the poor interaction between the NF surface (highly hydrophilic) and the surrounding polymer matrix (highly hydrophobic). In addition, this lack (or poor) interfacial adhesion is responsible for the appearance of micro-cracks and the stress concentration phenomenon, both promoting fracture [54-56]. These phenomena became more intense with increasing the RCF content. The unfilled bio-PET piece was characterized by a tensile strength of 50.7 MPa and the addition of only 1 wt% RCF decreased its tensile strength to 48.1 MPa, which represents a decrease of about 5%. As it can be seen in the table, the bio-PET/RCF composite piece containing 10 wt% RCF showed a remarkable decrease in tensile strength, down to half the initial value of the neat bio-PET piece. With regard to elongation at break, the bio-PET/RCF composite piece also presented significantly lower values. In fact, the neat bio-PET piece presented an elongation at break of 378.4% and this value was reduced to 8.1% by the incorporation of only 1 wt% RCF. A clear decreasing tendency in ductility was seen with increasing the RCF content, down to values of 2.8% for the composite piece containing the highest fiber content, that is, 10 wt% RCF. This observation is related to the fact that elongation at break is very sensitive to material's cohesion and, as above-mentioned, a poor (or even absence of) interaction at the bio-PET–RCF interface resulted in low adhesion with the

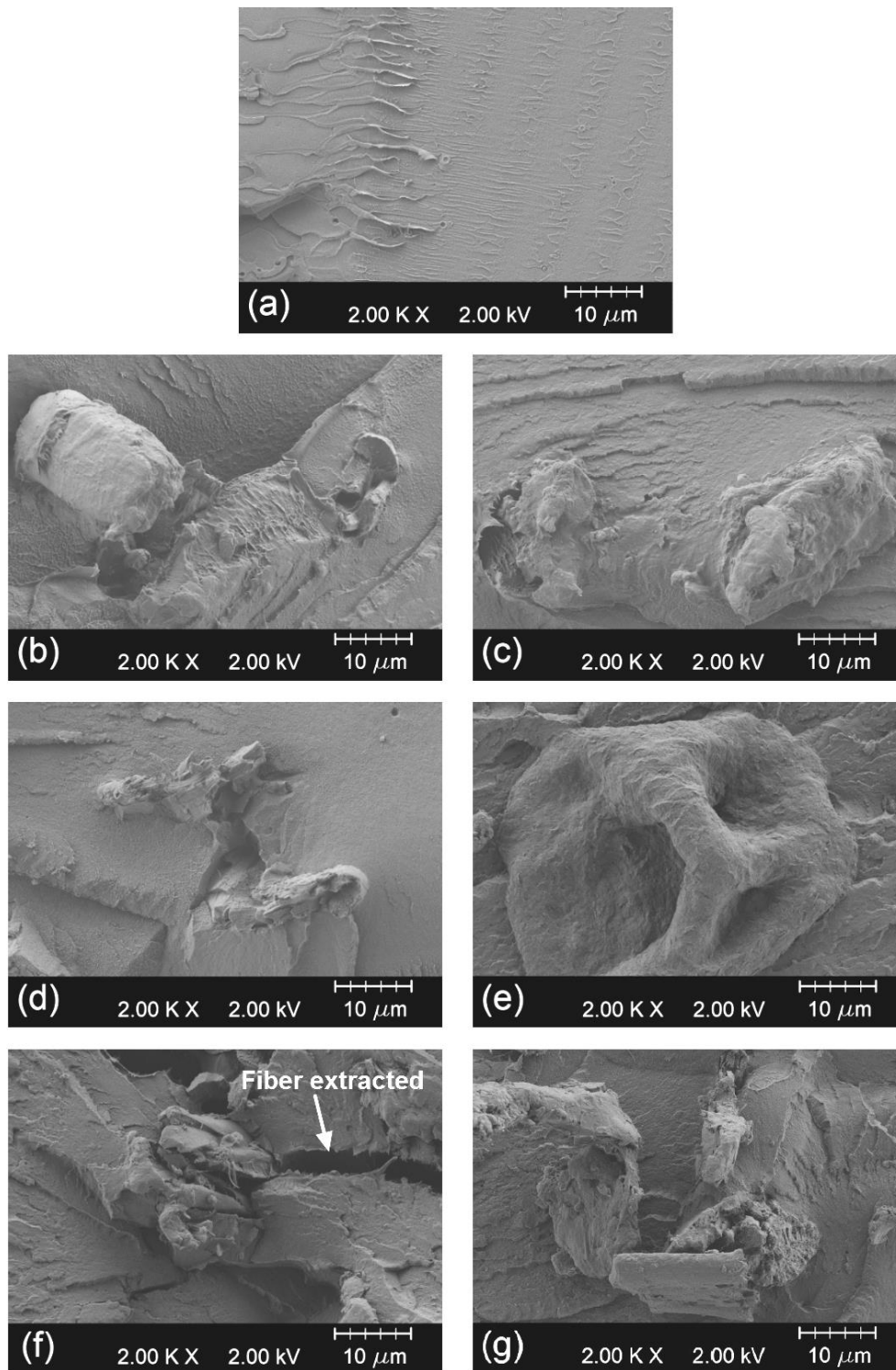
subsequent negative effect on the mechanical response. Positively, the tensile modulus increased with the RCF loading, which is directly related to the ductility decrease since the reduction in elongation at break was remarkably higher than that observed for the tensile strength. Therefore, the lower values of elongation led to higher tensile modulus values. In particular, the modulus increased from 777 MPa (neat bio-PET piece) up to 1124 MPa (bio-PET/RCF composite piece with 10 wt% RCF). Similar results were found in the literature for other composite systems based on NFs in absence of compatibilizers [28,47,57-59]. Addition of RCF also provided an increased in the Shore D hardness values. As suggested by the tensile results, the injection-molded pieces became more brittle but also stiffer with the incorporation of RCF. For this reason, it was possible to observe an increasing tendency in hardness from 67, for the neat bio-PET piece, up to above 76, for the composites containing 10 wt% RCF.

Toughness of the pieces was also estimated by means of the impact strength measured with the Charpy method. Impact strength is directly related to the mechanical resistant properties, that is, tensile strength, and mechanical ductile properties, that is, elongation at break. As indicated previously, addition of RCF yielded a remarkable decrease in both mechanical properties and, as a consequence, the impact strength also decreased. In fact, the initial impact strength of the unfilled bio-PET piece was close to 3  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  and this value was reduced to values close to 1  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  for the composite pieces filled with 1–5 wt% RCF. Moreover, addition of 10 wt% RCF led to a dramatic decrease in toughness, showing a value of 0.3  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . It is well known that the impact strength of fiber-based composites is highly dependent on the interfacial interaction between the embedded fillers and the surrounding polymer matrix [60]. Therefore, impact energy can be thus dissipated by fiber detachment, fiber and/or matrix fracture, and fiber pull-out. Fiber fracture dissipates less energy in comparison to fiber extraction. The first mechanism is common in composites with good interface interactions while the second usually appears in composites with a poor interface. So that, this observation suggests that the main failure mechanism was fiber pull-out, which can be ascribed to poor interface interactions between the embedded RCF and the surrounding bio-PET matrix. Although mechanical ductile properties of all bio-PET/RCF composites were remarkable lower than the neat bio-PET, the composite pieces with 1–5 wt% RCF showed a reasonable balance between mechanical strength and toughness.

## Morphology of Bio-PET/RCF Composites.

**Figure III.3.2** gathers the FESEM images corresponding to fracture surfaces of the injection-molded pieces of the bio-PET/RCF composites after the impact tests. **Figure III.3.2a** shows the surface of neat bio-PET. One can observe that bio-PET is a ductile polymer, presenting different micro-crack fronts formed during fracture by mechanical impact. No remarkable signs of plastic deformation were observed due to the fracture surface corresponds to impact-fractured notched samples that broke with a relatively low energy absorption. The effect of the RCF addition modified the fracture surface of the pieces, shown in **Figures III.3.2b-g**. As the RCF loading increased, more voids (seen as dark areas) between the bio-PET matrix and the embedded fibers were readily visible. Moreover, in **Figure III.3.2f** it can also be seen the fiber pull-out phenomenon during fracture described above in the mechanical analysis. These voids and pull-outs were produced as a result of the poor interaction between the extremely high hydrophilic cellulosic reinforcement and the hydrophobic matrix, which has been previously reported in several studies dealing with composites based on cotton fibers [61,62]. These surface morphologies are in total agreement with the above-reported mechanical properties.

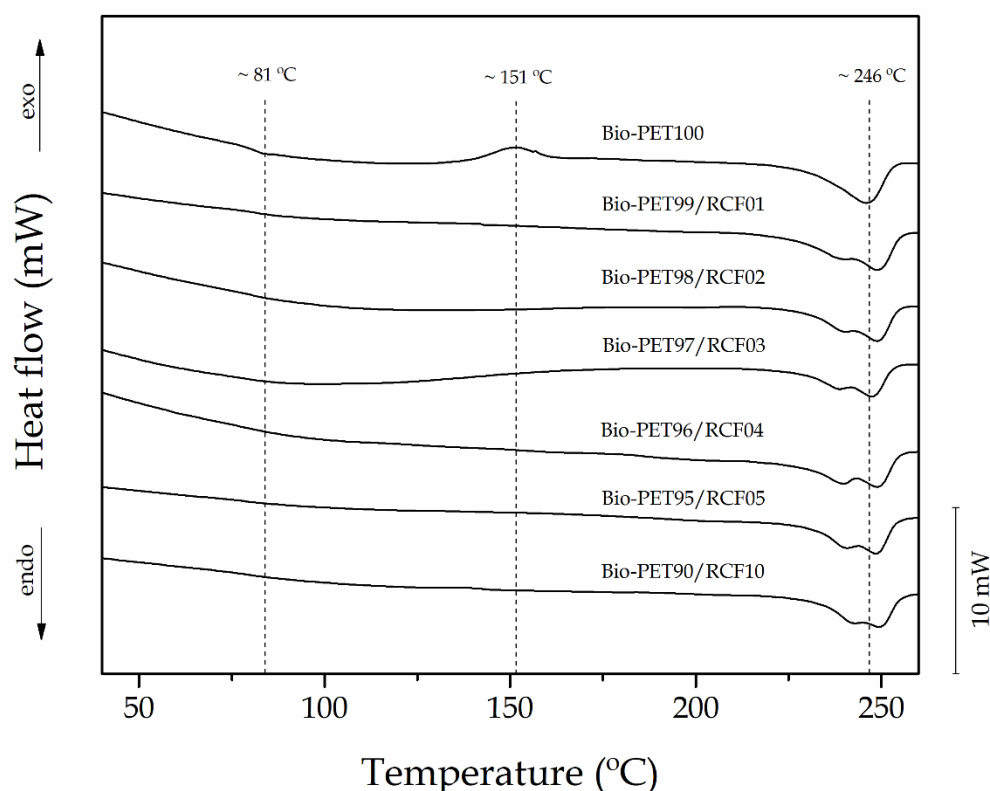




**Figure III.3.2.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images corresponding to the surface fractures of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces of: (a) Bio-PET100; (b) Bio-PET99/RCF01; (c) Bio-PET98/RCF02; (d) Bio-PET97/RCF03; (e) Bio-PET96-RCF04; (f) Bio-PET95/RCF05; (g) Bio-PET90/RCF10. Images were taken at 2000x and scale markers are 10 μm.

## Thermal Properties of Bio-PET/RCF Composites.

**Figure III.3.3** shows a comparative plot of the DSC thermograms during the second heating of the bio-PET/RCF composite pieces at different RCF loadings. **Table III.3.3** gathers the main thermal parameters obtained from the DSC curves. The glass transition temperature ( $T_g$ ) was observed as a step in the baseline located between 75–85 °C, showing a mean value of 81 °C for the neat bio-PET sample. The cold crystallization process can be related to the exothermic peak located between 135 °C and 160 °C with a maximum peak, the so-called cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ), at 151 °C for the neat bio-PET sample. Finally, the endothermic peak comprised between 225 °C and 255 °C corresponds to the melting process of the total crystalline fraction in bio-PET. The melting temperature ( $T_m$ ) of the neat bio-PET sample was 246 °C.



**Figure III.3.3.** Differential scanning calorimetry (DSC) curves during second heating of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces.

**Table III.3.3.** Summary of the main thermal properties of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces in terms of: glass transition temperature ( $T_g$ ), cold crystallization peak temperature ( $T_{cc}$ ), melting temperature ( $T_m$ ), cold crystallization enthalpy ( $\Delta H_{cc}$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $X_c$ ).

Code	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
Bio-PET100	81.3 ± 0.9	155.6 ± 0.9	245.6 ± 1.4	9.4 ± 0.1	26.2 ± 1.9	25.4 ± 1.4
Bio-PET99/RCF01	81.4 ± 0.4	-	248.6 ± 0.8	-	35.6 ± 2.5	25.7 ± 1.8
Bio-PET98/RCF02	80.7 ± 0.6	-	248.4 ± 0.4	-	36.5 ± 2.0	26.6 ± 1.5
Bio-PET97/RCF03	79.0 ± 2.7	-	247.1 ± 0.5	-	38.4 ± 1.9	28.2 ± 1.4
Bio-PET96/RCF04	80.1 ± 1.8	-	248.5 ± 0.3	-	38.8 ± 1.4	28.8 ± 1.1
Bio-PET95/RCF05	79.2 ± 0.2	-	248.1 ± 0.6	-	38.5 ± 0.3	29.0 ± 0.2
Bio-PET90/RCF10	79.4 ± 0.1	-	249.2 ± 0.4	-	35.0 ± 0.1	27.8 ± 0.1

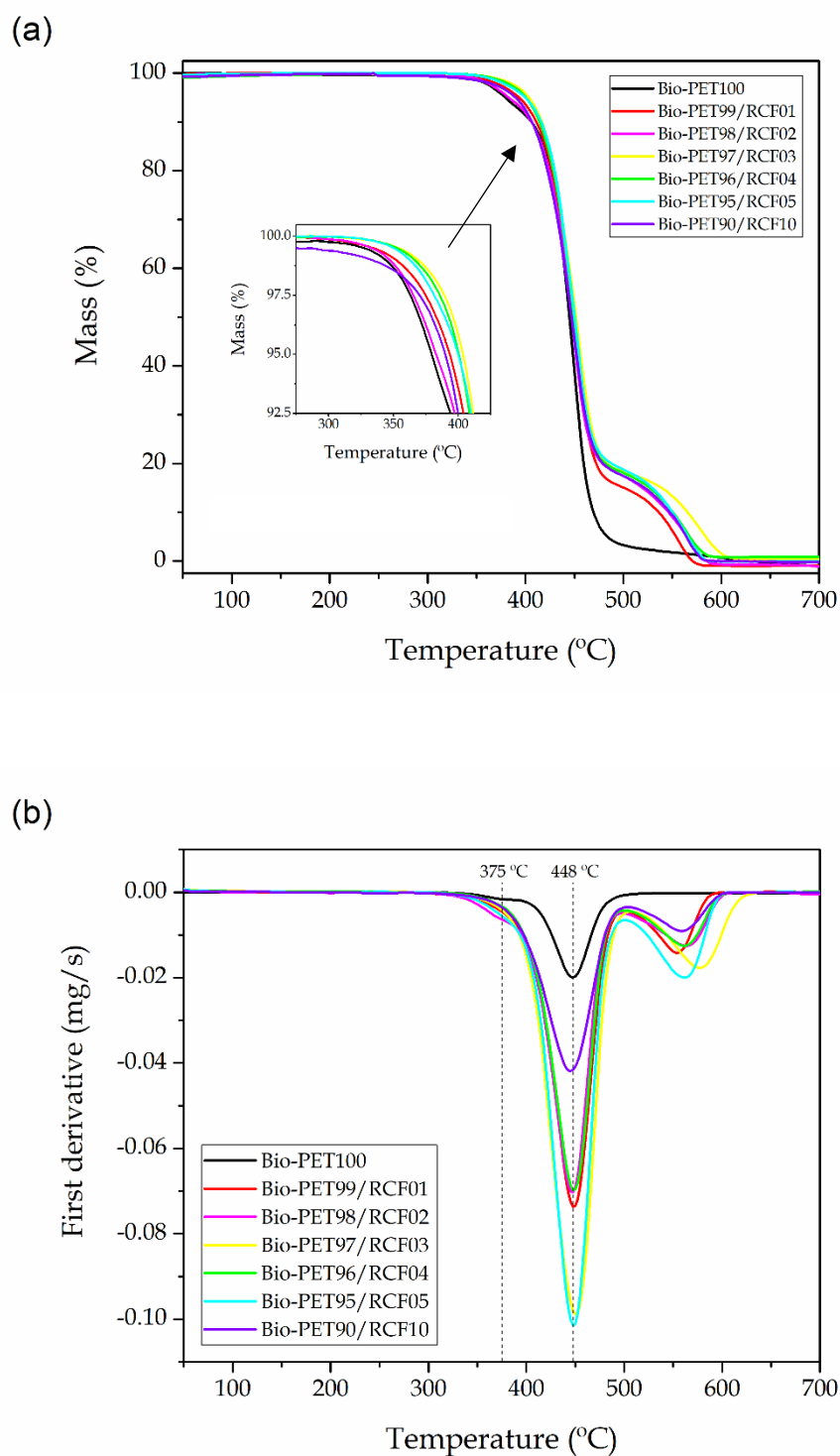
The incorporation of RCF into bio-PET slightly reduced the  $T_g$  values by approximately 2 °C, indicating that the fiber addition favored chain mobility of the biopolyester. This effect may be ascribed to the presence of residual additives (e.g. sulfur, naphthol, soaps, enzymes, and dyes) in the cotton-based fibers [63] that could potentially plasticize the bio-PET matrix. The cold crystallization phenomenon was only detected in the neat bio-PET sample, indicating that all the composite samples crystallized during cooling. This similar behavior has been reported in other research works suggesting that cellulose exerts a nucleating effect and thus leads to an increase in the crystallization rate during cooling after injection molding [64-67]. In fact, cellulose can contribute to a heterogeneous crystallization process by acting as external nuclei for crystallization that will have a direct effect on the crystallites nature [68]. The nucleating effect of RCF on bio-PET can be further observed by the increase in the  $T_m$  values, of about 3 – 4 °C, as well as in the endothermic melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ). As a result, the  $X_c$  values increased from 25.4% (neat bio-PET) up to 29% (composite filled with 5 wt% RCF). Additionally, whereas the melting process of the neat bio-PET sample occurred in a single melt peak, all the bio-PET/RCF composites showed two overlapped peaks during melting. This double-melting peak phenomenon can be ascribed to the formation of crystalline structures with dissimilar lamellae thicknesses or the presence of crystallite blocks with

different degrees of perfection [69-72]. A similar influence on the crystallization process of PET was previously reported by Souza et al. [73] by blending with PP.

One of the main problems related to manufacturing NF-based PET composites is the relatively high  $T_m$  value of the polyester, located in the 240–260 °C range as shown during DSC analysis. This fact implies the use of a processing temperature that is high enough to start thermal degradation of lignocellulose. Indeed, lignin starts its degradation at about 250 °C and its corresponding degradation process is prolonged up to temperatures around 450 °C [74]. Moreover, cellulose degrades in the 300–400 °C range and full decomposition takes place from 450 °C [22,75,76]. To ascertain the thermal stability of the neat bio-PET and the bio-PET/RCF composite pieces, TGA was carried out up to 700 °C and the resultant plots are gathered in Figure 4. In particular, Figure 4a shows the TGA thermograms while Figure 4b depicts the first derivative of the curves (DTG). The most relevant parameters regarding the thermal degradation, that is,  $T_{onset}$ , which represents the temperature necessary to start thermal degradation,  $T_{deg}$ , which corresponds to the maximum degradation rate of the samples, and the residual mass, are summarized in **Table III.3.4**.

**Table III.3.4.** Summary of the main thermal properties of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces in terms of the: onset temperature of degradation ( $T_{onset}$ ), degradation temperature ( $T_{deg}$ ), and residual mass at 700 °C.

Code	$T_{onset}$ (°C)	$T_{deg1}$ (°C)	$T_{deg2}$ (°C)	$T_{deg3}$ (°C)	Residual weight (%)
Bio-PET100	336.5 ± 1.3	-	448.0 ± 0.1	-	0.19 ± 0.03
Bio-PET99/RCF01	348.9 ± 1.9	380.0 ± 1.3	447.7 ± 0.1	555.0 ± 1.3	0.21 ± 0.01
Bio-PET98/RCF02	345.0 ± 3.6	375.3 ± 2.2	447.8 ± 0.1	564.3 ± 1.6	0.25 ± 0.02
Bio-PET97/RCF03	361.6 ± 2.2	389.3 ± 1.3	450.0 ± 1.3	576.0 ± 1.9	0.36 ± 0.04
Bio-PET96/RCF04	361.3 ± 1.6	373.0 ± 1.9	448.6 ± 1.6	562.0 ± 1.3	0.92 ± 0.03
Bio-PET95/RCF05	359.8 ± 1.9	370.7 ± 1.3	448.7 ± 0.1	562.0 ± 1.6	1.02 ± 0.02
Bio-PET90/RCF10	355.5 ± 1.3	380.0 ± 1.6	448.8 ± 0.1	587.7 ± 1.3	1.41 ± 0.05



**Figure III.3.4.** (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivative thermogravimetric (DTG) curves of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces.

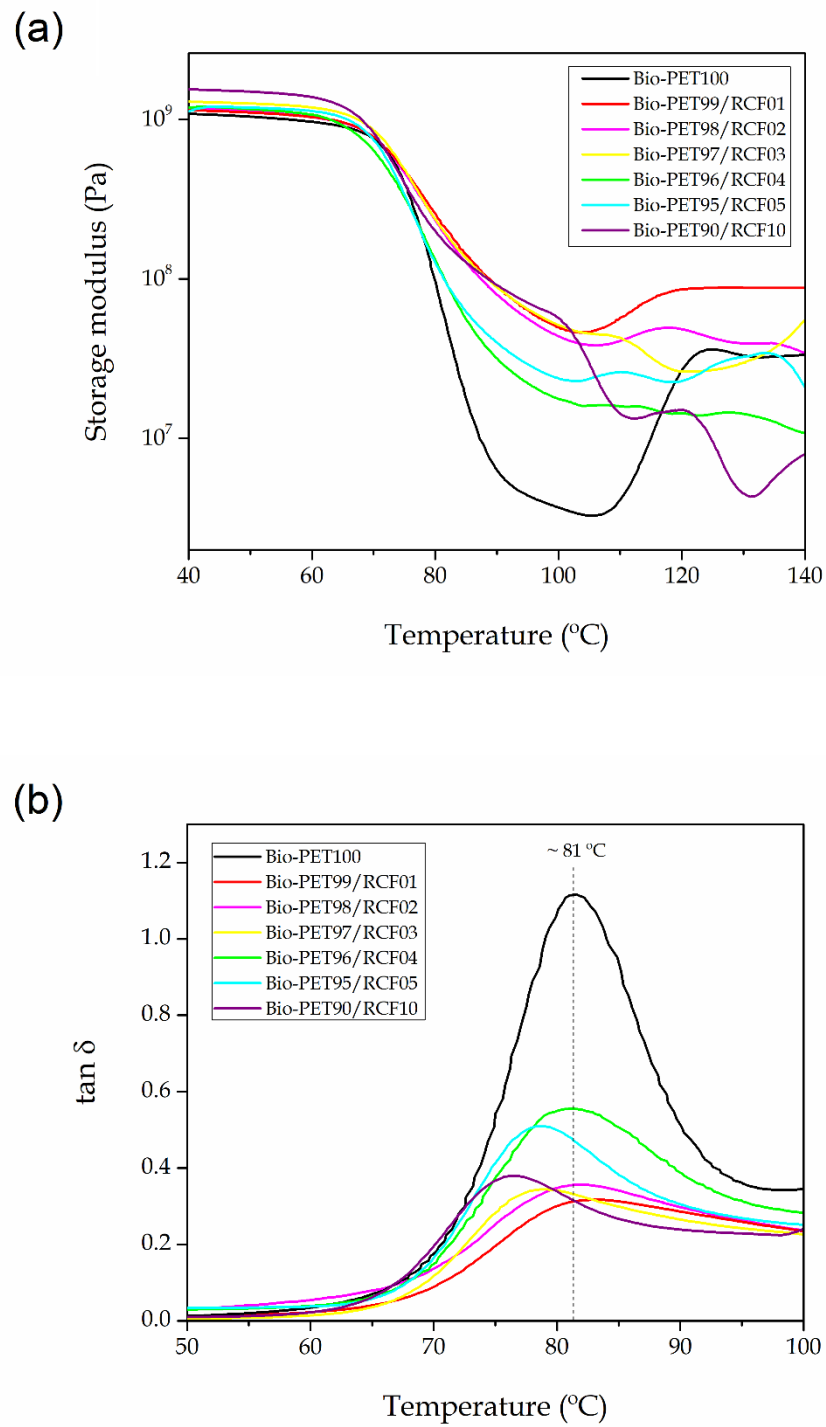
Several previous studies based on PET/cotton fibers composites have revealed that PET degrades in a single step weight loss process, while cotton fiber shows two main weight loss processes located at 365°C and 433°C [77,78] in a nitrogen atmosphere. Interestingly, one can observe a delay in the onset degradation temperature of up to approximately 25 °C, for bio-PET pieces containing 3–5 wt% RCF, was observed. This indicates that the presence of RCF positively contributed to improving the thermal stability of bio-PET, which is a positive result particularly taking into account that the thermal analysis was carried out in air, that is, a more aggressive atmosphere than nitrogen. One can also observe three thermal stages during thermal decomposition of the samples. The first one occurred at 300–375 °C, which is related to thermal degradation of hemicelluloses and the start of cellulose degradation [74]. This step overlapped with the degradation onset of the polyester. The second and strongest peak corresponds to the main thermal decomposition of bio-PET, with a maximum degradation rate at 448 °C. Decomposition mechanism of thermoplastic polyesters consists of an heterolytic scission via a six-membered ring intermediate, where the hydrogen from a  $\beta$ -carbon to the ester group is transferred to the ester carbonyl, followed by scission at the ester links, producing compounds with carboxylic and vinyl end groups [79]. It has been also reported that, at higher pyrolysis temperatures, radical (homolytic) degradation pathways may also occur [80]. The third degradation stage was located between 500–600 °C, being mainly related to char decomposition as well as degradation of the remaining lignin [63].

## Thermalmechanical Properties of Bio-PET/RCF Composites.

DMTA is a high versatility technique to obtain the thermomechanical response of cellulose-based polymer composites in dynamic conditions [81]. **Figure III.3.5** shows the DMTA behavior of the bio-PET/RCF composite pieces. In **Figure III.3.5a** it is represented the variation of the storage modulus ( $G'$ ) as a function of temperature. It can be observed that bio-PET was characterized by two main thermomechanical transitions with the temperature increase. Up to 70 °C, the variation in  $G'$  was nearly negligible thus

indicating that the polyester is in its glassy state since this temperature range does not affect the mechanical properties. Then, a remarkable decrease in  $G'$  occurred in the temperature range comprised between 70 °C and 90 °C. This process particularly involved a decrease of almost three orders of magnitude, which is representative for the glass-to-rubber transition of bio-PET. After this, an increase in  $G'$  was observed in the temperature range from 110 °C to 130 °C, which is attributable to the cold crystallization process of the biopolyester since crystals formation increases stiffness. With regard to the bio-PET/RCF composite pieces, one can observe that the  $G'$  values were significantly higher than that of the neat bio-PET in the whole temperature range. This behavior can be related to the higher crystallinity of the injection-molded pieces described above during the thermal analysis. Similar results have been reported by Marques et al. [82] who also showed an improvement of the storage moduli in PBAT by reinforcement with modified NFs. Another relevant finding is that cold crystallization nearly vanished or it was remarkably reduced in all the bio-PET/RCF composite pieces, which also agreed with the DSC results, since the pieces mainly developed crystallization during cooling due to the nucleating effect of the fibers.

**Figure III.3.5b** shows the evolution of the damping factor ( $\tan \delta$ ) as a function of temperature.  $T_g$  can be related to the maximum peak of the  $\tan \delta$  curves, which corresponds to alpha ( $\alpha$ )-transition of bio-PET. This value was ~81 °C for the neat bio-PET piece, which is identical to the  $T_g$  value obtained by DSC. A slight decrease in  $T_g$  of 2–3 °C was also observed in the case of the bio-PET/RCF composite pieces due to the above-reported secondary plasticizing effect of the cotton-based fibers. It is also worthy to note the remarkable reduction of the  $\alpha$ -peak for all the composite pieces, which indicates that the relaxation of the bio-PET chains was partially suppressed. Therefore, this thermomechanical change further confirms the higher crystallinity achieved in the pieces containing RCF since a lower number of biopolymer molecules underwent  $\alpha$ -transition in the amorphous region [83].



**Figure III.3.5.** (a) Storage modulus ( $G'$ ) and (b) damping factor ( $\tan \delta$ ) of the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET)/recycled cotton fiber (RCF) composite pieces.



### III.3.3. Materials and Methods.

#### Materials.

Bio-PET, commercial grade Bio-PET 001, was purchased at NaturePlast (Iffs, France). This resin has up to 30 wt.% of natural origin and it is characterized by a density of 1.3–1.4 g·cm<sup>-3</sup>, an intrinsic viscosity between 75–79 mL·g<sup>-1</sup>, and a water content of less than 0.4%. According to the manufacturer, this grade is fully recyclable in the flow of petroleum-based PET.

RCF, supplied as Multicolored Linter Cotton Jeans commercial grade, was provided by Alcocertex S.L.U. (Alcocer de Planes, Spain). The product was supplied in the form of a recycled cotton linter composed of long yarns that was obtained as a waste from the production of jeans of the textile industry. According to the manufacturer, the composition was 80% cotton and 20% mixture of acrylic and synthetic fibers. The cotton linter was chopped manually to obtain fibers with a mean length varying between 15 mm and 30 mm. The fibers present a true density between 1.5–1.6 g·cm<sup>-3</sup> and a bulk density of 0.2–0.3 g·cm<sup>-3</sup>, as determined by ISO 1183 and ISO 60, respectively.

#### Manufacturing of Composites.

Both bio-PET and RCF were first dried at 60 °C for 72 h in a dehumidifying dryer MDEO from Industrial Marsé (Barcelona, Spain). RCF was incorporated up to 10 wt% into bio-PET by melt compounding in a twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain) equipped with a screw diameter of 25 mm and a length-to-diameter (L/D) ratio of 24. All materials were fed through the main hopper, being previously pre-homogenized in a zipper bag. The selected rotating speed was set to 25 rpms and the temperature profile, from the feeding to the die, was: 240 °C – 245 °C – 250 °C – 255 °C. The extruded material was cooled in air conditions and then subjected to a second extrusion with the same conditions to improve the final quality, that is, the cotton fiber dispersion. After this, the materials were cooled down in air and pelletized. **Table III.3.5** summarizes the labelling and compositions of the composites materials prepared.

**Table III.3.5.** Codification and composition of the composite samples according to the bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) and recycled cotton fiber (RCF).

Sample	Bio-PET (wt%)	RCF (wt%)
Bio-PET100	100	0
Bio-PET99/RCF01	99	1
Bio-PET98/RCF02	98	2
Bio-PET97/RCF03	97	3
Bio-PET96/RCF04	96	4
Bio-PET95/RCF05	95	5
Bio-PET90/RCF10	90	10

The compounded materials were thereafter dried at 60 °C for 72 h due to the high hydrophilicity of cotton and the high sensitiveness of PET to hydrolysis. After this, standard pieces for characterization were obtained by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu&Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile in the injection molding machine was set to 240 °C (hopper) – 245 °C – 250 °C – 255 °C (injection nozzle). The resultant pieces were finally annealed at 60 °C for 72 h to further develop crystallinity, improve their dimensional stability, and remove any residual moisture.

## Microscopy.

Morphology of RCF was analyzed a stereomicroscope system SZX7 model from Olympus (Tokyo, Japan) using an ocular magnifying glass of 50×. This was equipped with a KL1500-LCD light source. Fracture surfaces of the pieces after the impact tests were observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a CARL ZEISS Ultra-55 FESEM microscope from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom). To provide conducting properties, the samples were previously covered with a with a 5–7 nm gold-palladium layer in vacuum conditions in a cathodic sputter-coater Emitech SC7620 from Quorum Technologies LTD (East Sussex, United Kingdom). The acceleration voltage during FESEM analysis was set to 2.0 kV.

## Color Measurements.

Changes in color were measured in a colorimetric spectrophotometer ColorFlex from Hunterlab (Reston, VA, USA). The selected color space was the chromatic model  $L^*a^*b^*$  or CIELab (spherical colour space).  $L^*$  stands for the luminance:  $L^* = 0$  represents dark and  $L^* = 100$  indicates clarity or lightness. The  $a^*b^*$  pair represents the chromaticity coordinates:  $a^* > 0$  goes to red,  $a^* < 0$  goes to green;  $b^* > 0$  goes to yellow,  $b^* < 0$  goes to blue. Five different measurements were carried out on the injection-molded samples and the average color coordinates were calculated.

## Density Measurements.

True density was determined on injection-molded samples sizing 80x10x4 mm<sup>3</sup>. Measurements were performed in triplicate using a scale AG245 from Mettler-Toledo, Inc. (Schwarzenbach, Switzerland) following ISO 1183.

## Mechanical Tests.

Tensile properties of the bio-PET/RCF composite pieces were obtained in a universal test machine ELIB-50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) following ISO 527-1:2012. The selected cross-head speed was 5 mm.min<sup>-1</sup> and the load cell was 5 kN. Shore D hardness of the obtained composites was obtained in a 676-D durometer from Instruments J. Bot S.A. (Barcelona, Spain) as indicated in ISO 868:2003. The impact strength was obtained in a 1-J Charpy's pendulum from Metrotec (San Sebastián, Spain) on notched samples ("V" type notch with a radius of 0.25 mm), according to ISO 179-1:2010. All mechanical tests were carried out at room temperature, that is, 25 °C, and at least 6 samples of each material were tested.

## Morphological Characterization.

Fractured samples from impact tests were observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, United King). All samples were previously subjected to a sputtering process with an Au-Pd alloy to enhance electrical conductivity. The sputtering was carried out in a EMITECH SC7620 sputter coater from Quorum Technologies (East Sussex, United Kingdom).

## Thermal Tests.

Thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry (DSC) on a DSC821 from Mettler-Toledo, Inc. (Schwarzenbach, Switzerland). Small samples sizing 6–7 mg were subjected to a dynamic thermal program of three stages: an initial heating from 30 °C up to 280 °C, a cooling process down to 0 °C, and a second heating cycle from 0 °C up to 350 °C. The heating and cooling rates were set at 10 °C·min<sup>-1</sup> and the atmosphere was nitrogen at a flow-rate of 66 mL·min<sup>-1</sup>. DSC runs were done in triplicate to obtain reliable results. The main thermal parameters were obtained from the second heating runs to remove the thermal history of the pieces. In addition, the bio-PET crystallinity was also calculated by the expression:

$$\% \chi_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_{100\%}} \cdot W_p \cdot 100 \quad \text{Equation III.3.1}$$

Where:

$\% \chi_c$  = Degree of crystallinity (%)

$W_p$  = Weight fraction of bio-PET (%)

$\Delta H_m$  = Melting enthalpy (J·g<sup>-1</sup>)

$\Delta H_{cc}$  = Cold crystallization enthalpy (J·g<sup>-1</sup>)

$\Delta H_{100\%}$  = Melting enthalpy of 100% crystalline PET = 140 J·g<sup>-1</sup> [84,85]

Thermal degradation was evaluated by thermogravimetry analysis (TGA) in a TGA/SDTA851 thermobalance from Mettler-Toledo, Inc. Samples with an average weight of 4–5 mg were subjected to a temperature sweep from 30 °C up to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C·min<sup>-1</sup> in air atmosphere (50 mL·min<sup>-1</sup>). TGA runs were performed in triplicate.

## **T**hermomechanical Tests.

Dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) was carried out in a magnetic bearing rheometer AR-G2 from TA Instruments (New Castle, USA) with a special clamp system to work with solid samples in a combination of torsion and shear. Rectangular injection-molded pieces sizing 40x10x4 mm<sup>3</sup> were subjected to a temperature sweep between 30 °C and 200 °C at a constant heating rate of 2 °C·min<sup>-1</sup>. The maximum shear deformation (% $\gamma$ ) was set to 0.1% and the experiments were carried out at a constant frequency of 1 Hz. DMTA runs were carried out in triplicate.

### III.3.4. Conclusions.

This work describes the development of composite pieces made of bio-PET filled with RCFs obtained from wastes of the industrial textile. The incorporation of RCF into bio-PET resulted in pieces with an intense grey-to-brown color and slightly higher densities. The composite pieces showed improved elasticity and hardness. However, the fibers also reduced tensile strength and also, to a higher extent, elongation at break and impact strength. Morphological analysis confirmed that the mechanical impairment attained was related to the poor biopolymer–fiber interactions originated from the high hydrophilicity of RCF and the hydrophobic nature of bio-PET. Thermal analysis indicated that the fibers acted, even at low contents, as a nucleating agent for the biopolymer, increasing both the melting peak and percentage of crystallinity. Moreover, thermal stability of bio-PET was improved by RCF, being the pieces thermally stable up to more than 350 °C. The thermomechanical properties fully agreed with the mechanical and thermal analyses and showed that the dimensional stability of the pieces was favored by the fiber loading.

Therefore, bio-PET pieces containing 3–5 wt% RCF showed a positive balance in terms of enhanced rigidity and thermal resistance. The materials developed herein can represent a sustainable and cost-effective solution of interest for the rigid packaging industry, which currently demands for high-performing biopolymer-based materials with a lower carbon footprint and at competitive prices. Illustrative examples may include rigid articles that do not require transparency such as bottles, canisters, boxes, cans, aerosol containers, and jars as well as disposable cups and cutlery. Nevertheless, future studies are needed to increase the fiber contents in the composites and also to address their loss of mechanical strength and ductility. Furthermore, analysis of the barrier properties and specific migration tests should also be performed according to the targeted application.

## **A**cknowledgements.

This research was supported by the Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) program numbers AGL2015-63855-C2-1-R and MAT2017-84909-C2-2-R. L.Q.-C wants to thank the Generalitat Valenciana (GVA) for his FPI grant (ACIF/2016/182) and the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD) for his FPU grant (FPU15/03812). S.T.-G. is a recipient of a Juan de la Cierva – Incorporación contract (IJCI-2016-29675) from MICIU.

## References.

1. Torres-Giner, S.; Gil, L.; Pascual-Ramírez, L.; Garde-Belza, J.A. Packaging: Food waste reduction. In *Encyclopedia of polymer applications*, Mishra, M., Ed. CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL, US, 2018; Vol. DOI: 10.1201/9781351019422-120054093, pp 1990-2009.
2. Tharanathan, R.N. Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. *Trends in Food Science & Technology* 2003, 14, 71-78.
3. Bourguignon, D. Plastics in a circular economy. In *European Parliamentary Research Service*, 2018.
4. Babu, R.P.; O'Connor, K.; Seeram, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials* 2013, 2, 8.
5. Torres-Giner, S.; Torres, A.; Ferrándiz, M.; Fombuena, V.; Balart, R. Antimicrobial activity of metal cation-exchanged zeolites and their evaluation on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene. *Journal of Food Safety* 2017, 37, e12348.
6. Essabir, H.; Bensalah, M.; Rodrigue, D.; Bouhfid, R.; Qaiss, A. Structural, mechanical and thermal properties of bio-based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles. *Mechanics of Materials* 2016, 93, 134-144.
7. Holbery, J.; Houston, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *Jom* 2006, 58, 80-86.
8. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Boronat, T.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion. *Polymer Testing* 2017, 61, 421-429.
9. Chen, L.; Pelton, R.E.O.; Smith, T.M. Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate (pet) bottles. *Journal of Cleaner Production* 2016, 137, 667-676.
10. Rosenboom, J.G.; Hohl, D.K.; Fleckenstein, P.; Storti, G.; Morbidelli, M. Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers. *Nature Communications* 2018, 9.
11. Monteiro, S.N.; Lopes, F.P.D.; Ferreira, A.S.; Nascimento, D.C.O. Natural-fiber polymer-matrix composites: Cheaper, tougher, and environmentally friendly. *Jom* 2009, 61, 17-22.
12. Taha, I.; Ziegmann, G. A comparison of mechanical properties of natural fiber filled biodegradable and polyolefin polymers. *Journal of composite materials* 2006, 40, 1933-1946.
13. European bioplastics. <https://www.european-bioplastics.org/> (accessed on 07/03/2019)
14. Turley, A. Coca-cola collaborates on bio-pet project. *Chemistry World* 2012.



15. Shen, L.; Worrell, E.; Patel, M.K. Comparing life cycle energy and ghg emissions of bio-based PET, recycled pet, pla, and man-made cellulosics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2012, 6, 625-639.
16. Tabone, M.D.; Cregg, J.J.; Beckman, E.J.; Landis, A.E. Sustainability metrics: Life cycle assessment and green design in polymers. *Environmental Science & Technology* 2010, 44, 8264-8269.
17. Carus, M.; Eder, A.; Beckmann, J. Greenpremium prices along the value chain of biobased products. *Industrial Biotechnology* 2014, 10, 83-88.
18. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment* 2002, 10, 19-26.
19. Vollrath, F.; Porter, D. Spider silk as archetypal protein elastomer. *Soft Matter* 2006, 2, 377-385.
20. Kelly, F.M.; Johnston, J.H.; Borrmann, T.; Richardson, M.J. Functionalised hybrid materials of conducting polymers with individual wool fibers. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 2008, 8, 1965-1972.
21. Farahani, G.N.; Ahmad, I.; Mosadeghzad, Z. Effect of fiber content, fiber length and alkali treatment on properties of kenaf fiber/upr composites based on recycled PET wastes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2012, 51, 634-639.
22. de Oliveira Santos, R.P.; Castro, D.O.; Ruvolo - Filho, A.C.; Frollini, E. Processing and thermal properties of composites based on recycled PET, sisal fibers, and renewable plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131.
23. Neto, A.R.S.; Araujo, M.A.; Barboza, R.M.; Fonseca, A.S.; Tonoli, G.H.; Souza, F.V.; Mattoso, L.H.; Marconcini, J.M. Comparative study of 12 pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites. *Industrial Crops and Products* 2015, 64, 68-78.
24. Anggraini, V.; Asadi, A.; Huat, B.B.; Nahazanan, H. Effects of coir fibers on tensile and compressive strength of lime treated soft soil. *Measurement* 2015, 59, 372-381.
25. Abdullah, N.M.; Ahmad, I. Potential of using polyester reinforced coconut fiber composites derived from recycling polyethylene terephthalate (PET) waste. *Fibers and Polymers* 2013, 14, 584-590.
26. Lei, Y.; Wu, Q. Wood plastic composites based on microfibrillar blends of high density polyethylene/poly (ethylene terephthalate). *Bioresource technology* 2010, 101, 3665-3671.
27. Ozalp, M. Study of the effect of adding the powder of waste PET bottles and borax pentahydrate to the urea formaldehyde adhesive applied on plywood. *European Journal of Wood and Wood Products* 2011, 69, 369-374.
28. Ardekani, S.M.; Dehghani, A.; Al-Maadeed, M.A.; Wahit, M.U.; Hassan, A. Mechanical and thermal properties of recycled poly (ethylene terephthalate) reinforced newspaper fiber composites. *Fibers and Polymers* 2014, 15, 1531-1538.

29. Lou, C.-W.; Lin, C.-W.; Lei, C.-H.; Su, K.-H.; Hsu, C.-H.; Liu, Z.-H.; Lin, J.-H. PET/pp blend with bamboo charcoal to produce functional composites. *Journal of Materials Processing Technology* 2007, 192, 428-433.
30. Corradini, E.; Ito, E.N.; Marconcini, J.M.; Rios, C.T.; Agnelli, J.A.; Mattoso, L.H. Interfacial behavior of composites of recycled poly (ethylene terephthalate) and sugarcane bagasse fiber. *Polymer Testing* 2009, 28, 183-187.
31. Ahmad, I.; Ratnasari, A.B.D.; Noradilah, M.S.; Raml, A. Direct usage of products of poly (ethylene terephthalate) glycolysis for manufacturing of rice husk/unsaturated polyester composite. *Iranian Polymer Journal* 2007, 16, 233-239.
32. Chen, R.S.; Ab Ghani, M.H.; Ahmad, S.; Salleh, M.N.; Tarawneh, M.a.A. Rice husk flour biocomposites based on recycled high-density polyethylene/polyethylene terephthalate blend: Effect of high filler loading on physical, mechanical and thermal properties. *Journal of Composite Materials* 2015, 49, 1241-1253.
33. Kim, S.S.; Kim, J.; Huang, T.; Whang, H.S.; Lee, J. Antimicrobial polyethylene terephthalate (PET) treated with an aromatic n - halamine precursor, m - aramid. *Journal of applied polymer science* 2009, 114, 3835-3840.
34. Friedrich, K. Microstructural efficiency and fracture toughness of short fiber/thermoplastic matrix composites. *Composites Science and Technology* 1985, 22, 43-74.
35. Fung, K.; Li, R.K. Mechanical properties of short glass fibre reinforced and functionalized rubber-toughened PET blends. *Polymer Testing* 2006, 25, 923-931.
36. Li, Z.; Luo, G.; Wei, F.; Huang, Y. Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties. *Composites science and technology* 2006, 66, 1022-1029.
37. 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.
38. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour. *Composites Part B: Engineering* 2018, 147, 76-85.
39. George, M.; Chae, M.; Bressler, D.C. Composite materials with bast fibres: Structural, technical, and environmental properties. *Progress in Materials Science* 2016, 83, 1-23.
40. Townsend, T. Natural fibre demand rising. <http://cottonanalytics.com/natural-fibre-demand-rising/> (accessed on 07/03/2019)
41. Ribeiro, A.; Vilarinho, C.; Araújo, J.; Carvalho, J. In Integrated process for textile cotton waste (tcw) valorization: Waste-to-energy and wastewater decontamination, ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2016; American Society of Mechanical Engineers: pp V06BT08A015-V006BT008A015.

42. Peña-Pichardo, P.; Martínez-Barrera, G.; Martínez-López, M.; Ureña-Núñez, F.; dos Reis, J.M.L. Recovery of cotton fibers from waste blue-jeans and its use in polyester concrete. *Construction and Building Materials* 2018, 177, 409-416.
43. Palakurthi, M. Development of composites from waste PET-cotton textiles. *Textiles, Merchandising and Fashion Design: Dissertations, Theses, & Student Research* 2016, 9.
44. Mohanty, A.K.; Misra, M.a.; Hinrichsen, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular materials and Engineering* 2000, 276, 1-24.
45. Bayer, F.L. Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: Testing, safety and technologies: A global perspective. *Food Additives & Contaminants* 2002, 19, 111-134.
46. Bhadra, J.; Al-Thani, N.; Abdulkareem, A. 11 - recycling of polymer-polymer composites. In *Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer blends*, Mishra, R.K.; Thomas, S.; Kalarikkal, N., Eds. Woodhead Publishing: 2017; pp 263-277.
47. Zou, Y.; Reddy, N.; Yang, Y. Reusing polyester/cotton blend fabrics for composites. *Composites Part B: Engineering* 2011, 42, 763-770.
48. Oromiehie, A.; Mamizadeh, A. Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Polymer International* 2004, 53, 728-732.
49. Elamri, A.; Lallam, A.; Harzallah, O.; Bencheikh, L. Mechanical characterization of melt spun fibers from recycled and virgin PET blends. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 8271-8278.
50. Torres-Giner, S.; Hilliou, L.; Melendez-Rodriguez, B.; Figueroa-Lopez, K.J.; Madalena, D.; Cabedo, L.; Covas, J.A.; Vicente, A.A.; Lagaron, J.M. Melt processability, characterization, and antibacterial activity of compression-molded green composite sheets made of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with coconut fibers impregnated with oregano essential oil. *Food Packaging and Shelf Life* 2018, 17, 39-49.
51. Piergiovanni, L.; Limbo, S. Plastic packaging materials. In *Food packaging materials*, Springer: 2016; pp 33-49.
52. Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites science and technology* 2003, 63, 1259-1264.
53. Thwe, M.M.; Liao, K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002, 33, 43-52.
54. Baley, C.; Busnel, F.; Grohens, Y.; Sire, O. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006, 37, 1626-1637.
55. Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering* 1999, 30, 309-320.

56. Strömbro, J.; Gudmundson, P. An anisotropic fibre-network model for mechano-sorptive creep in paper. *International Journal of Solids and Structures* 2008, 45, 5765-5787.
57. Dunne, R.; Desai, D.; Sadiku, R. Material characterization of blended sisal-kenaf composites with an abs matrix. *Applied Acoustics* 2017, 125, 184-193.
58. Pereira, L.M.; Corrêa, A.C.; Rosa, M.d.F.; Ito, E.N. Rheological, morphological and mechanical characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends and composites. *Materials Research* 2017, 20, 791-800.
59. Huner, U. Comparisons of polypropylene composites: The effect of coupling agent on mechanical properties. *The Online Journal of Science and Technology-April* 2017, 7.
60. Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L. Preparation and characterization of compression-molded green composite sheets made of poly(3-hydroxybutyrate) reinforced with long pita fibers. *Advances in Polymer Technology* 2018, 37, 1305-1315.
61. Bajpai, S.; Mary, G.; Chand, N. The use of cotton fibers as reinforcements in composites. In *Biofiber reinforcements in composite materials*, Elsevier: 2015; pp 320-341.
62. Kim, S.-J.; Moon, J.-B.; Kim, G.-H.; Ha, C.-S. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. *Polymer testing* 2008, 27, 801-806.
63. Kant, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science* 2012, Vol.04No.01, 5.
64. Dehghani, A.; Ardekani, S.M.; Al-Maadeed, M.A.; Hassan, A.; Wahit, M.U. Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites. *Materials & Design (1980-2015)* 2013, 52, 841-848.
65. Hristov, V.; Vasileva, S. Dynamic mechanical and thermal properties of modified poly (propylene) wood fiber composites. *Macromolecular Materials and Engineering* 2003, 288, 798-806.
66. Wang, Y.; Gao, J.; Ma, Y.; Agarwal, U.S. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/mmt nanocomposites. *Composites part B: engineering* 2006, 37, 399-407.
67. Ke, Y.-C.; Wu, T.-B.; Xia, Y.-F. The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET-monodisperse sio2 composites. *Polymer* 2007, 48, 3324-3336.
68. Crawford, R.J. *Plastics engineering*. Elsevier: 1998.
69. Blundell, D. On the interpretation of multiple melting peaks in poly (ether ether ketone). *Polymer* 1987, 28, 2248-2251.
70. Yasuniwa, M.; Sakamo, K.; Ono, Y.; Kawahara, W. Melting behavior of poly (l-lactic acid): X-ray and dsc analyses of the melting process. *Polymer* 2008, 49, 1943-1951.
71. Kong, Y.; Hay, J. Multiple melting behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer* 2003, 44, 623-633.

72. Varga, J.; Karger-Kocsis, J. Interfacial morphologies in carbon fibre-reinforced polypropylene microcomposites. *Polymer* 1995, 36, 4877-4881.
73. de Souza, A.M.C.; Caldeira, C.B. An investigation on recycled PET/PP and recycled PET/PP - EP compatibilized blends: Rheological, morphological, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132.
74. Gangil, S.; Bhargav, V.K. Influence of torrefaction on intrinsic bioconstituents of cotton stalk: Tg-insights. *Energy* 2018, 142, 1066-1073.
75. Dan - mallam, Y.; Abdullah, M.Z.; Yusoff, P.S.M.M. Mechanical properties of recycled kenaf/polyethylene terephthalate (PET) fiber reinforced polyoxymethylene (pom) hybrid composite. *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131.
76. Nurul Fazita, M.; Jayaraman, K.; Bhattacharyya, D.; Mohamad Haafiz, M.; Saurabh, C.K.; Hussin, M.H.; HPS, A.K. Green composites made of bamboo fabric and poly (lactic) acid for packaging applications—a review. *Materials* 2016, 9, 435.
77. Alongi, J.; Camino, G.; Malucelli, G. Heating rate effect on char yield from cotton, poly (ethylene terephthalate) and blend fabrics. *Carbohydrate polymers* 2013, 92, 1327-1334.
78. Alongi, J.; Carosio, F.; Malucelli, G. Influence of ammonium polyphosphate-/poly (acrylic acid)-based layer by layer architectures on the char formation in cotton, polyester and their blends. *Polymer degradation and stability* 2012, 97, 1644-1653.
79. Levchik, S.V.; Weil, E.D. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies* 2004, 15, 691-700.
80. Hujuri, U.; Ghoshal, A.K.; Gumma, S. Temperature - dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 130, 3993-4000.
81. Candan, Z.; Gardner, D.J.; Shaler, S.M. Dynamic mechanical thermal analysis (dmta) of cellulose nanofibril/nanoclay/pmdi nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2016, 90, 126-132.
82. Marques, M.F.; Lunz, J.N.; Aguiar, V.O.; Grafova, I.; Kemell, M.; Visentin, F.; Sartori, A.; Grafov, A. Thermal and mechanical properties of sustainable composites reinforced with natural fibers. *Journal of Polymers and the Environment* 2015, 23, 251-260.
83. Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Fenollar, O.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation. *Materials and Design* 2016, 108, 648-658.
84. Negoro, T.; Thodsaratpreeyakul, W.; Takada, Y.; Thumsorn, S.; Inoya, H.; Hamada, H. Role of crystallinity on moisture absorption and mechanical performance of recycled PET compounds. *Energy Procedia* 2016, 89, 323-327.
85. Badia, J.; Vilaplana, F.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly (ethylene terephthalate). *Polymer Testing* 2009, 28, 169-175.



Article

# Development of Sustainable and Cost-Competitive Injection-Molded Pieces of Partially Bio-Based Polyethylene Terephthalate through the Valorization of Cotton Textile Waste

Sergi Montava-Jordà <sup>1</sup>, Sergio Torres-Giner <sup>2,\*</sup>, Santiago Ferrandiz-Bou <sup>1</sup>,  
Luis Quiles-Carrillo <sup>1,\*</sup> and Nestor Montanes <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sermonjo@mcm.upv.es (S.M.-J.); sferrand@mcm.upv.es (S.F.-B.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)

<sup>2</sup> Novel Materials and Nanotechnology Group, Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA), Spanish National Research Council (CSIC), Calle Catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Spain

\* Correspondence: storresginer@iata.csic.es (S.T.-G.); luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.);  
Tel.: +34-963-900-022 (S.T.-G.); +34-966-528-433 (L.Q.-C.)

Received: 7 February 2019; Accepted: 14 March 2019; Published: 19 March 2019



**Abstract:** This study presents the valorization of cotton waste from the textile industry for the development of sustainable and cost-competitive biopolymer composites. The as-received linter of recycled cotton was first chopped to obtain short fibers, called recycled cotton fibers (RCFs), which were thereafter melt-compounded in a twin-screw extruder with partially bio-based polyethylene terephthalate (bio-PET) and shaped into pieces by injection molding. It was observed that the incorporation of RCF, in the 1–10 wt% range, successfully increased rigidity and hardness of bio-PET. However, particularly at the highest fiber contents, the ductility and toughness of the pieces were considerably impaired due to the poor interfacial adhesion of the fibers to the biopolyester matrix. Interestingly, RCF acted as an effective nucleating agent for the bio-PET crystallization and it also increased thermal resistance. In addition, the overall dimensional stability of the pieces was improved as a function of the fiber loading. Therefore, bio-PET pieces containing 3–5 wt% RCF presented very balanced properties in terms of mechanical strength, toughness, and thermal resistance. The resultant biopolymer composite pieces can be of interest in rigid food packaging and related applications, contributing positively to the optimization of the integrated biorefinery system design and also to the valorization of textile wastes.

**Keywords:** bio-PET; cotton fibers; food packaging; biorefinery system design; waste valorization

## 1. Introduction

The future scarcity of oil sources and the current strong awareness of waste disposal issues in modern society are two of the main drivers behind the interest, at both academic and industrial levels, in the use of bioplastics in a variety of consumer products. In spite of this, bioplastics still represent less than 1% of the approximately 300 million tons of plastics produced annually where packaging accounts for nearly 45% [1]. However, biopolymers will play an important role in the bioeconomy and undoubtedly shape the future of the packaging industry [2]. In this context, the European Commission (EC) has recently published a Packaging and Packaging Waste Directive laying out a strategy for plastics in a Circular Economy, which includes a ban on single-use plastics by the end of 2020 [3].

# III.4

## III.4. The effect of chain extensor of styrene and glycidyl methacrylate on blends of polyethylene terephthalate of biobased and recycled origin.

S. Montava-Jordà<sup>1</sup>, D. Lascano<sup>2,3,\*</sup>, L. Quiles-Carrillo<sup>2</sup>, N. Montanes<sup>2,\*</sup>, Teo Boronat<sup>2</sup>, A. V. Martínez-Sanz<sup>4</sup>, S. Torres-Giner<sup>5</sup> and S. Ferrandiz-Bou<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> **Department of Mechanical and Materials Engineering**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>2</sup> **Institute of Materials Technology (ITM)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>3</sup> **Escuela Politécnica Nacional**

17-01-2759 Quito, Ecuador

<sup>4</sup> **Institute of Design and Manufacturing (IDF)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

<sup>5</sup> **Novel Materials and Nanotechnology Group**

Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA)

Calle catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Spain

---

Enviado a Polymers

DOI:





## **“The effect of chain extensor of styrene and glycidyl methacrylate on blends of polyethylene terephthalate of biobased and recycled origin”**

### **A**bstract

In recent years, biofuels and bioplastics are often considered sustainable solutions to current environmental problems, such as climate change and the depletion of fossil resources. In the sector of the packaging the polyethylene terephthalate (PET) is one of the most used with the disadvantage that it is not biodegradable, and the authorities are making a lot of effort in the recycling of this waste. Despite being a highly recycled plastic, research on new technologies, cheaper processes or even biomaterials for recycling can be factors that further favor its recycling. In this study, blends of polyethylene terephthalate (PET) of bio-based origin (bio-PET) and recycled origin (r-PET) were investigated, with and without the incorporation of the styrene and glycidyl methacrylate - (S-GMA chain extender); Xibond™ 920). The samples were obtained by injection with a previous extrusion to homogenize the mixtures and their mechanical, thermal and thermomechanical properties are characterized. The effect of the chain extender in percentages by weight between 1-5% was able to restore ductile properties to a blends with 45% recycled PET with elongations at break greater than 300% and impact resistance close to of virgin material.

### **K**eywords

Polyethylene terephthalate (PET); Bioplastics; Bio-polyethylene terephthalate (bio-PET); Recycled-polyethylene terephthalate (r-PET); Chain extender

### III.4.1. Introduction.

In the last years, the appearance of plastic materials has been an essential tool for the development of our society in the twentieth century. Plastics have several advantages over other materials, such as: low price, ease of processing, specific strength and lightness, making them perfect candidates to replace traditional materials for many applications in all sectors. However, the problem of recycling and disposal of plastic waste is a problem that is at the center of attention of the world society due to the large volume that moves and in addition to its low biodegradability.

Specifically, the packaging sector it is one of the most questioned given the large production and the short life cycle of their products. Polyethylene terephthalate (PET) is a thermoplastic polyester used in this sector in the manufacture of bottles for water or beverages; due to its good mechanical properties, chemical resistance, clarity, thermal stability, barrier properties and low production cost, as well as its processability and recyclability [1]. PET is 100% recyclable and is one of the most recycled plastic in the world, with a rate of 31% in the United States and 52% in EU [2]. The EU intends, in addition to reducing plastic waste, that from 2025 at least 25% of recycled plastic is used for the manufacture of PET bottles, and from 2030 at least 30%.

Several studies on PET recycling methods indicate that mechanical recycling appears to be the most desirable method for the management of residual PET, as compared to chemical recycling or incineration. [3-5]. In one hand, the chemical recycling method involves the depolymerization of the PET used to reuse regenerated raw materials as monomers for new polymerization processes [6, 7]. In the other hand, the mechanical recycling method involves re-extrusion of PET used after a cleaning and crushing process [8]. Mechanical recycling has the advantages of simplicity and low cost, requires little investment, uses established equipment and has little adverse environmental impact. Despite these advantages, complexity and contamination of mechanical waste recycled PET make it extremely difficult [3, 9, 10]. Another problem observed during the mechanical recycling of PET by fusion reprocessing is that PET is subject to chemical, mechanical, thermal and oxidative degradation, which decreases the molar mass and causes the deterioration of the mechanical performance of PET [11, 12].

Different studies support that the use of recycled polymer in admixture with virgin polymer of the same nature is a common solution for improving the properties of recycled materials. Elamri et al. [13] investigated fibers from recycled and virgin PET blends. They indicated an improvement in the melt processing of recycled PET and fibers with mechanical characteristics like those of virgin PET were obtained. In other sense, Scarfato and La Mantia [14] studied recycled / virgin PA mixtures and obtained mechanical and rheological properties similar to those of the virgin polymer for specific conditions. Elamri et al. [15] investigated blends of recycled / virgin HDPE polymers and detected a predictable linear behaviour in mechanical properties.

In the recent year, another popular solution to increase the properties of recycled PET melt during reprocessing is the use of known additives such as chain extenders in reactive extrusion to improve some properties of the material [16-19]. It is a more economical and attractive option than chemical processes, as it can also be performed during the extrusion or injection process. [16, 17]. Chain extenders are additives containing at least two functional groups capable of reacting with the end groups of different macromolecular fragments creating new covalent bonds. This process joins the polymer chains broken during processing, thus leading to a polymer with high molar mass and restored properties [17, 18].

In this sense, the use of chain extenders during PET reprocessing has been investigated with numerous components such as: pyromellitic dianhydride (PMDA) [20, 21], organic phosphites [22, 23], bis-oxazolines [24-26], bis-anhydrides [20, 27], diisocyanates [19, 24, 28], diepoxides [24], epoxy-based oligomeric [24, 29] and oligomeric polyisocyanates [30].

Another type of chain extender is XIBOND™ 920. This commercial chain extender is a styrene and glycidyl methacrylate random copolymer, whose GMA functionality has excellent affinity with polycondensates such as PBT, PET and PLA, by connecting the chains through a chemical reaction with the OH, COOH and NH<sub>2</sub> groups of the polymer (**Figure III.4.1**), which results in a branched structure that offers optimal processing conditions [31]. Although GMA groups have been used as a chain extender in other types of polymer blends such as PTT / PS blend [32] or PET / PP blends [33] but few like Benvenuto et al. they have used it to improve r-PET in this case in the form of reactive tri-block copolymers of styrene (S), glycidyl methacrylate (GMA), and butyl acrylate (BA) (SGMA-BA-SGMA) [34].

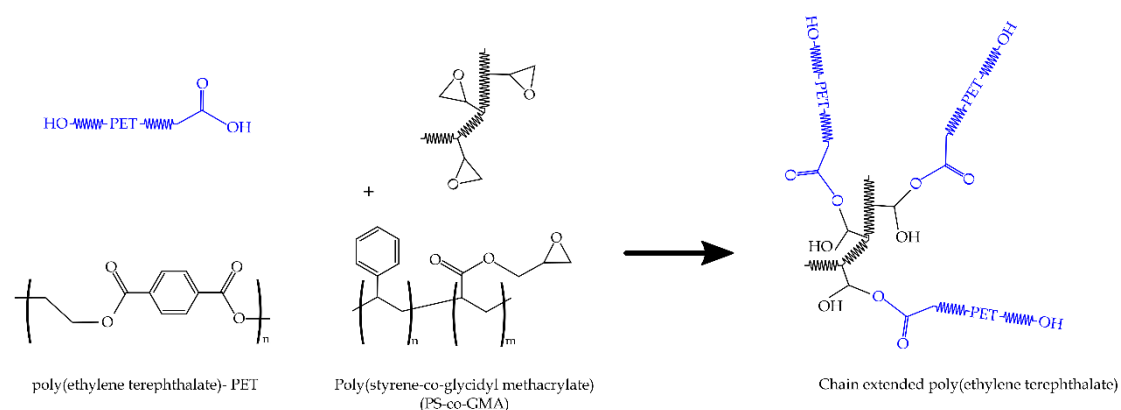


Figura III.4.1. Chain extending mechanism of polyester with Xibond<sup>TM</sup> 920

In addition, in recent decades the replacement of conventional or fossil-based polymeric materials with materials of biological and / or biodegradable origin is of great interest for different investigations due to the depletion of fossil resources and the cost of extracting them. The main interest and advantage of using bioplastics is their ability to improve the environmental impact of a product with: i) reducing greenhouse gas emissions; ii) saving fossil resources; iii) the possibility of using a local resource and iv) the use of co-products [13]. Bioplastics also have a socio-economic interest, since they often project a positive impact on the consumer, increasingly aware of environmental issues. Being able to use more environmentally friendly products is a highly demanded aspect by most consumers [35]. The properties of bioplastic materials are considered, in many cases, much lower than those of conventional polymers. Certainly, there are differences in some materials that need to be adapted, either during their transformation or in view of the use properties. Others have exactly the same capabilities (bio-PET, bio-PE, etc ...) allowing even compatibility, or even exceed those of materials of petroleum origin such as, for example, bio-PA-11 [36].

Despite the large amount of work regarding PET and its recycling, bioplastics are barely beginning to be studied. While the price of virgin PET remains stable [37] and that agencies are forcing the increased use of recycled plastic material for the disposal of their waste; Cheaper, new or more sustainable technologies for PET recycling are those that can encourage more competitive prices in the PET industry and that can be developed.

In the present work the objective is to evaluate the behaviour of mixtures of polyethylene terephthalate (PET) of bio-based origin (bio-PET) and recycled (r-PET)

pre-consumption (uncontaminated) and the possible improvement of the properties of these with the incorporation of a chain extender styrene and glycidyl methacrylate (S-GMA) Xibond™ 920 little studied so far. To this end, the amount of r-PET was increased to bio-PET to study its effect and the chain extender was incorporated in different percentages by weight of mixture. The blends were melt combined in a double screw industrial extruder and then moulded into pieces by injection moulding. The pieces obtained were characterized in terms of their mechanical, thermal and thermomechanical properties in a similar way to that described in previous works [38].

## III.4.2. Materials and Methods.

### Materials.

A biobased polyethylene terephthalate with a commercial grade BioPET 001 was supplied by NaturePlast (Ips, France). This grade has up to 30% of biological origin in mass, its melting temperature is between 240-260 °C, its density is 1.3 – 1.4 g·cm<sup>-3</sup>, the intrinsic viscosity is between 75-79 ml·g<sup>-1</sup> and the water content is less than 0.4% [39].

A recycled polyethylene terephthalate (r-PET) was obtained in the form of flakes from remnants of the injection-blowing process of contaminant-free food use bottles (post-industrial waste) supplied by the local company Plásticos Guadalaviar S.A. (Beniparell, Spain).

The chain extender, in particular the commercial grade Xibond™ 920, was supplied by Polyscope Polymers B.V. (Geleen, Netherlands) as pellets, is a reactive additive to improve the blend morphology of polymer blends; this additive is a random copolymer of styrene and glycidyl methacrylate. It has a mass average molar mass of 50,000 g·mol<sup>-1</sup> and a glass transition temperature of 95 °C. It is intended for use with condensation polymers during melt processing, not exceeding 330 °C that would cause degradation, at dosage levels of 0.1-5% [40].

### Sample preparation of bio-PET/r-PET blends.

Polyethylene terephthalate of biobased origin (bio-PET) and recycled origin (r-PET) were dried at 60 °C for 72 h and Xibond™ 920 was dried at 90 °C only 3 h separately to avoid crosslinking of the materials. **Table III.4.1** summarizes the coding and compositions of the developed blends samples.

The compounding was carried out in a twin-screw extruder from DUPRA D.L. (Alicante, Spain) equipped with a screw diameter of 25 mm and a length-to-diameter (L/D) ratio of 24. The selected rotating speed was set to 25 rpm and the temperature profile from the feeding to the die was: 240 °C (hopper) – 245 °C – 250 °C and 255 °C

(nozzle). After this, the materials were cooled in air and granulated. The composite materials were dried at 60 °C for 72 h to remove moisture since the PET has a high sensitivity of hydrolysis. Then standard samples for characterization were obtained by injection moulding in a Meteor 270/75 from Mateu&Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile in the injection machine was programmed to 250 °C (hopper) – 255 °C – 255 °C and 260 °C (injection nozzle).

**Tabla III.4.1.** Code and composition of polyethylene terephthalate biobased (bio-PET) and recycled (r-PET) blends samples.

Sample	bio-PET (wt%)	r-PET (wt%)	Xibond™ 920 (phr)*
B100	100	-	-
R100	-	100	-
B85-R15	85	15	-
B70-R30	70	30	-
B55-R45	55	45	-
B55-R45-X1	55	45	1
B55-R45-X3	55	45	3
B55-R45-X5	55	45	5

\* phr: weight grams of Xibond™ 920 per one hundred grams bio-PET/r-PET blend.

## Mechanical Characterization.

Tensile properties were obtained in a universal test machine ELIB-50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) following ISO 527-1:2012. The selected crosshead speed was 5 mm·min<sup>-1</sup> and the load cell was 5 kN. Shore D hardness of the obtained composites was obtained in a 676-D durometer from Instruments J. Bot S.A. (Barcelona, Spain) as indicated in ISO 868:2003. The impact strength was obtained in a Charpy's pendulum (1 J) from Metrotec (San Sebastián, Spain) on notched samples ("V" type notch with a radius of 0.25 mm), according to ISO 179-1:2010. All the mechanical tests were performed at controlled conditions of 25 °C and 40% of relative humidity (RH) for which, at least, 5 samples of each material were evaluated.

## Morphology Characterization.

Surfaces of fractured samples after impact tests were covered with a thin metal layer to provide conducting properties and further observation by field emission scanning electron microscopy (FESEM). The sputtering process was carried out in a cathodic sputter-coater Emitech SC7620 from Quorum Technologies LTD (East Sussex, United Kingdom). Subsequently, the surfaces were observed in a CARL ZEISS Ultra-55 FESEM microscope from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom). The acceleration voltage was set to 2.0 kV.

## Thermal Characterization.

Thermal characterization was carried out on a differential scanning calorimeter DSC821 from Mettler-Toledo Inc (Schwarzenbach, Switzerland). Samples obtained from injection moulding were annealed at 60 °C for 72 h to obtain homogeneous crystallinity and remove the residual moisture. After this stage, small samples sizing 6.1±1.2 mg were placed in aluminium pans and subjected to a dynamic thermal program in three stages: an initial heating from 30 °C up to 280 °C was scheduled and after this, a cooling process down to 0 °C was performed. Finally, a second heating cycle from 0 °C up to 350 °C was programmed. The heating/cooling rate was 10 °C·min<sup>-1</sup> for all three stages and the atmosphere was nitrogen at a flowrate of 66 mL·min<sup>-1</sup>. DSC runs were done in triplicate to obtain reliable results of the main thermal parameters. It was determined the glass transition temperature ( $T_g$ ), the cold crystallization peak temperature ( $T_{cc}$ ), the melt peak temperature ( $T_m$ ) and the onset degradation temperature ( $T_d$ ). In addition, the enthalpies corresponding to the melting process ( $\Delta H_m$ ) and the cold crystallization process ( $\Delta H_{cc}$ ). All these thermal parameters were obtained from the second heating runs to remove after the thermal history was removed. The degree of crystallinity of bioPET ( $\% \chi_c$ ) in the different formulations was calculated by:

$$\% \chi_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_{100\%}} \cdot V_p \cdot 100$$

Equation III.3.1



Where:

$\% \chi_c$  = Degree of crystallinity (%)

$W_p$  = Weight fraction of polymer (%)

$\Delta H_m$  = Melting enthalpy ( $\text{J g}^{-1}$ )

$\Delta H_{cc}$  = Cold crystallization enthalpy ( $\text{J g}^{-1}$ )

$\Delta H_{100\%}$  = Heat of fusion of 100% crystalline PET(theoretic) =  $140 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  [41, 42]

Thermal degradation was evaluated by thermogravimetry (TGA) in a TGA/SDTA851 thermobalance from Mettler-Toledo Inc (Schwarzenbach, Switzerland). Samples with an average weight of 5-7 mg were subjected to a temperature sweep from 30 °C up to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C·min<sup>-1</sup> in air atmosphere (50 mL·min<sup>-1</sup>).

## Thermomechanical Characterization.

The effect of temperature on mechanical properties and dimensional stability was studied by dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) and thermomechanical analysis (TMA) respectively. Thermomechanical analysis was carried out in a Q400 thermoanalyzer from TA Instruments (Delaware, USA). The conditions for this test were a dynamic thermal sweep from 0 °C up to 140 °C at a constant heating rate of 2 °C min<sup>-1</sup> with an applied load of 20 mN. About dynamic-mechanical thermal characterization, an oscillatory rheometer AR-G2 from TA Instruments (Delaware, USA), equipped with a special clamp system for solid samples (working in a combination of shear-torsion stresses) was used. The maximum shear deformation ( $\% \gamma$ ) was set to 0.1% at a frequency of 1 Hz. The thermal sweep was scheduled from 20 °C up to 160 °C at a heating rate of 5 °C·min<sup>-1</sup>.

### III.4.3. Results and Discussion.

#### Mechanical properties of bio-PET/r-PET blends.

Polyethylene terephthalate (PET) is known to be a hygroscopic thermoplastic, which absorbs moisture from its environment at a rapid rate and has significant influences on the physical properties of PET, leading to large decreases in the glass transition temperature, crystallization temperature, and degree of molecular orientation [43]. For this reason, despite the use of the same material and the same methodology, have been observed some differences in the mechanical characteristics of previous works with this bio-PET [38]. **Table III.4.2** shows the results of the mechanical tests of the bio-PET/r-PET blends.

**Table III.4.2.** Summary of the mechanical properties of bio-PET/r-PET blends with different compositions, obtained by tensile, Shore D and Charpy impact tests.

Sample	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness Shore D	Notched Charpy Impact Strength (kJ m <sup>-2</sup> )
B100	56.8±0.8	600.3 ±19.1	494.3±58.7	92.3±0.9	2.87±0.42
R100	56.1±0.7	558.8 ±11.7	23.1±14.7	79.8±0.8	0.82±0.13
B85-R15	56.6±2.7	665.4 ±19.2	20.4±14.9	77.8±1.2	1.73±0.06
B70-R30	57.5±1.0	822.8 ±25.6	10.5±0.6	77.3±1.3	1.84±0.29
B55-R45	57.7±2.8	820.5 ±30.2	10.8±1.4	76.0±1.4	1.84±0.38
B55-R45-X1	58.1±1.1	742.9 ±4.9	11.2±0.6	79.8±1.5	1.89±0.24
B55-R45-X3	58.3±0.3	852.9 ±21.8	312.9±11.3	81.0±1.2	2.43±0.29
B55-R45-X5	57.4±0.1	847.8 ±11.7	378.8±44.4	82.8±1.8	2.52±0.25

As expected, increasing the amount of r-PET in the blend of the mechanical properties that have decreased, except the tensile strength and tensile modulus, and the positive effect of the chain extender used to significantly improve all properties was observed.

The tensile strength has barely undergone changes increasing as the amount of r-PET in the mixture increases up to 2% and with the help of the chain extender up to 3% with respect to virgin PET. The increases in the tensile modulus have been greater up to 37% and 42% respectively, according to Mancini and Zanin [44], this behavior is

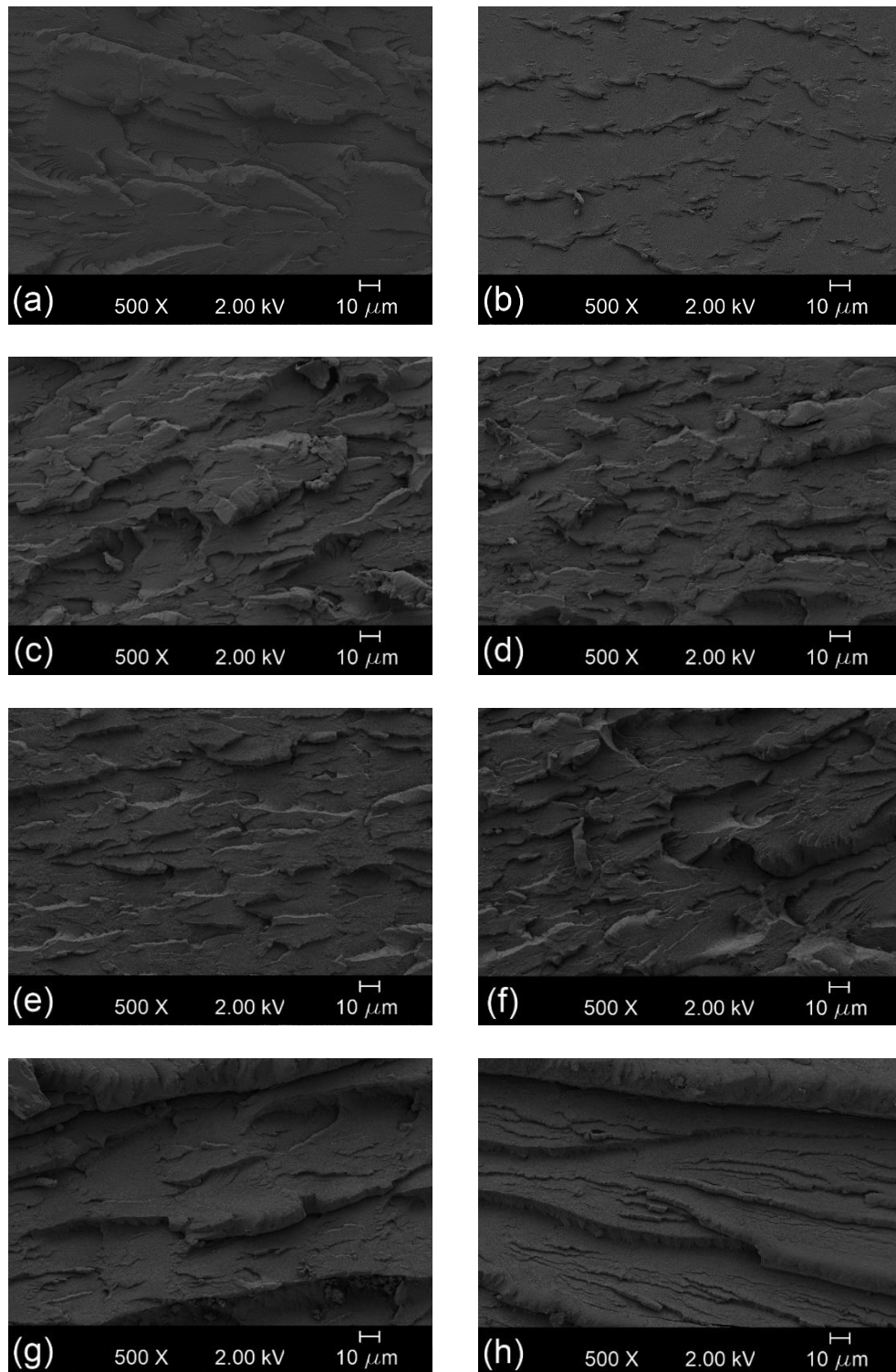
supposed to increase the percentage of the crystalline phase, coinciding with the results of the thermal characterization.

However, the elongation at break has decreased sharply from almost 500% to values between 12 and 10% among the compositions studied, also causing a reduction in impact resistance. This phenomenon has also been confirmed by Torres et al. [19] in a study in which this event was attributed to the presence of spherulitic crystallization as a result of the addition of r-PET, making the samples opaquer. Our results show a certain analogy with those provided by Torres, which has shown that amorphous PET has an elongation at break greater than 100%, while a crystalline PET has an elongation at break less than 10%. With the help of the chain extender from 3%, this crystallinity has been reduced, achieving elongation values at break greater than 300%.

On the other hand, the impact resistance has suffered a sharp decrease of up to 55%, improving to 14% with the help of the chain extender. This behavior is associated with the decrease in molecular weight caused by chain breaks and / or the increase in crystallinity, which leads to a decrease in ductility [44, 45]. Regarding the hardness, the decrease of this has reached lower values even than that of r-PET itself and an improvement was also detected with the addition of the chain extender.

## Morphological characterization of bio-PET/r-PET blends.

**Figure III.4.2** shows FESEM images corresponding to impact fracture morphologies of the different samples analysed. From the point of view of the superficial aspect, all morphologies are very similar. They have a certain surface roughness, homogeneous, generated by the formation of the cracks responsible for the final fracture of the material. In general, the size of the steps of the cracks is small and uniform. The **Figure III.4.2a** corresponds to the micrograph of 100% bio-PET sample, and when compared with the other **Figure III.4.2b**, **Figure III.4.2c** and **Figure III.4.2d** corresponding to the bio-PET blends with r-PET, it is observed that the size of the steps of the cracks is larger and with somewhat more rounded edges. This is because more energy has been required during the breakage process.

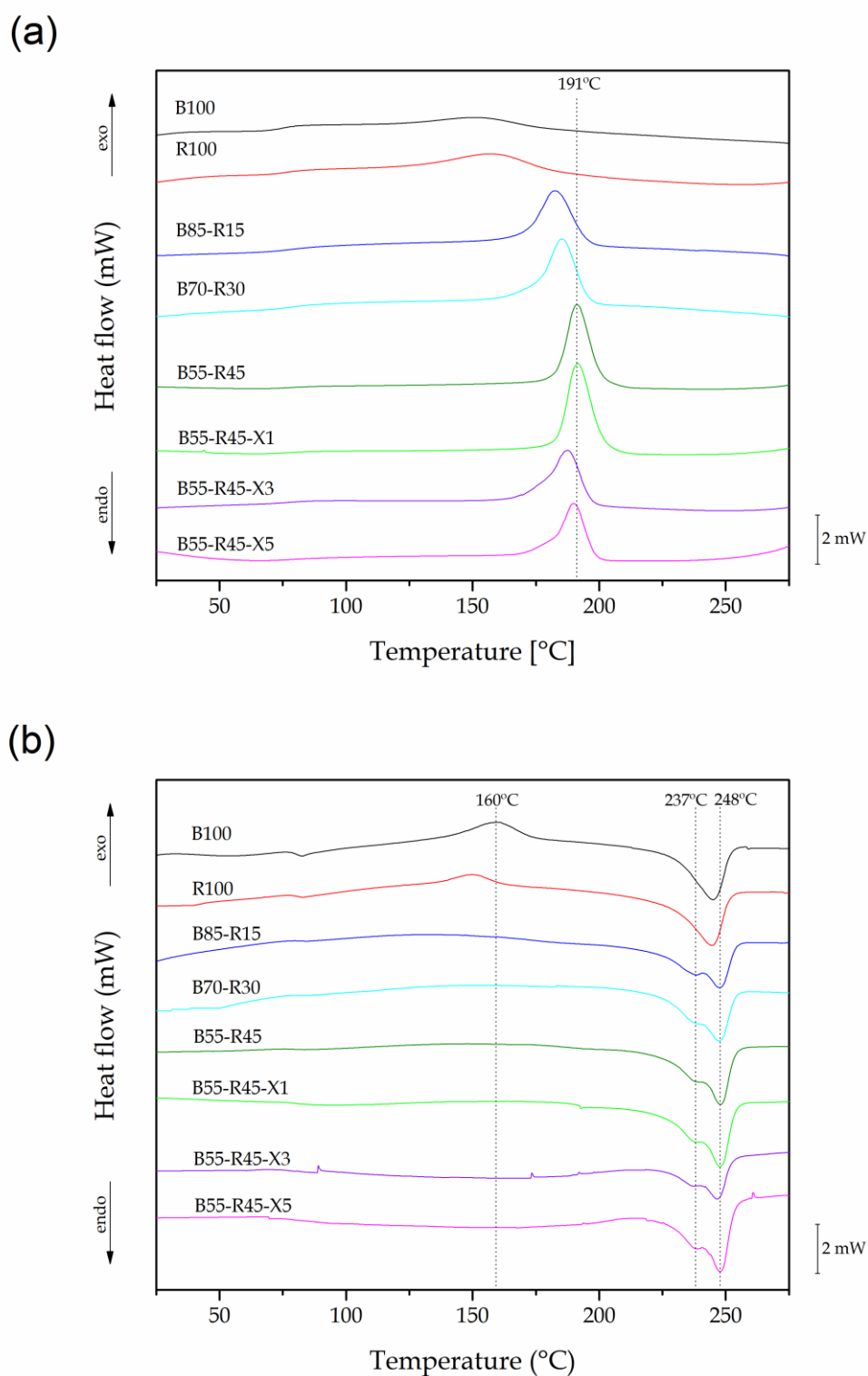


**Figura III.4.2.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 500 X corresponding to fractured surfaces of bio-PET/r-PET blends with different compositions: (a) B100, (b) R100, (c) B85-R15, (d) B70-R30, (e) B55-R45, (f) B55-R45-X1, (g) B55-R45-X3 and (h) B55-R45-X5.

On the other hand, the micrographs corresponding to the mixtures have a single-phase internal structure, indicative of the misunderstanding between the polymers used in the mixture, which corroborates the results obtained in the thermal analysed of these materials. Although the type of superficial morphology of the fracture is very similar, there is a certain tendency to decrease the size of the cracking steps, since these have a certain orientation, as the% of r-PET increases, because the material is It becomes more rigid, as seen in the results of its mechanical characterization. With the addition of the chain extender micrographs **Figure III.4.2f**, **Figure III.4.2g** and **Figure III.4.2h**, more flat fractures like those of virgin bio-PET.

## ■ Thermal characterization of bio-PET/r-PET blends.

The degree of crystallinity and the corresponding thermal transitions are parameters of great technological importance that reflect the chemical structure of the polymer and can be correlated with its mechanical properties [46]. **Figure III.4.3** shows a comparative plot of the DSC thermograms of the bio-PET/r-PET blends during: **(a)** first heating, **(b)** first cooling and **(c)** second heating. The main thermal transitions of bioPET can be clearly seen in the second heating **Figure III.4.3c**. The glass transition temperature ( $T_g$ ) is detectable as a step in the baseline located around 82 °C. The cold crystallization process is related to the exotherm peak located between 136 and 181 °C with a maximum peak temperature ( $T_{cc}$ ) of 161 °C. Finally, the endotherm peak comprised between 223 and 255 °C corresponds to the melt process of the total crystalline fraction in bioPET. As it can be seen in **Figure III.4.3c**, the melt peak temperature ( $T_m$ ) is located at 245 °C and these results are very similar to those obtained in previous works [38].



**Figura III.4.3.** Differential scanning calorimetry (DSC) curves during cooling (a) and second heating (b) of the injection-molded pieces of the bio-based and recycled polyethylene terephthalate (bio-PET/r-PET) blends.

**Figure III.4.3b** show the thermograms of the first cooling cycle of the samples. In this figure, it can be seen how a single larger exothermic peak appears in the mixtures, due to the difference in crystallinity and crystal types between bio-PET and r-PET has caused it to act as nucleating agents. The effect of increasing the amount of r-PET in the mixture has raised the temperature of  $T_{cc}$  to 191 °C and with the incorporation of the chain extender, it has been possible to reduce the value of this temperature. In the thermograms of the second heating cycle (**Figure 3c**), only the exothermic peaks of the cold crystallization are detected in the samples that are not mixed (B100 and R100). In this sense, for the bio-PET above 161 °C and in the r-PET appears at a lower temperature about 150 °C surely because the spherulitic crystallization of r-PET is facilitated as it occurs at a lower temperature as Torres suggested [19]. Regarding the endothermic melting peaks in the samples that are not mixed (B100 and R100), they have a single endothermic melting peak indicative of a more homogeneous crystalline structure, however, when the materials are mixed, multiple peaks of the fusion begin to appear ( $T_{m1}$  and  $T_{m2}$ ) around 238 and 248 °C respectively. An explanation of the double melting is given, according to Medellín-Rodríguez et al. [47] in terms of dominant and subsidiary crystals. In this sense, the less intense peak, represents the fusion of imperfect or smaller crystals with partially extended chains (secondary crystallization), while the upper end is assigned to the fusion of the primary folded chain crystals [48].

**Table III.4.3** shows the main thermal parameters of bio-PET/r-PET blends obtained by differential scanning calorimetry (DSC). These thermal properties were obtained during the second heating cycle in addition to  $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_{m1}$  and  $T_{m2}$  (melting peak 1 and melting peak 2), the enthalpies related to both cold crystallization and melting ( $\Delta H_{cc}$  and  $\Delta H_m$  respectively) were obtained and served as base values for calculating the degree of crystallinity,  $\% \chi_c$  by Eq. (1).

The incorporation of the chain extend has barely modified the  $T_g$ ,  $T_{m1}$  and  $T_{m2}$  but there are increasingly wider peaks that start at lower temperatures thus changing the crystallization rate, similar findings have been reported by Inata and Matsumura [49]. In fact, the degree of crystallinity is the property that has most modified the incorporation of the chain extender, being able to reduce with a 3 phr from 37.0% to 17.7%, these changes are what justify these improvements in the mechanical properties of these samples.

**Tabla III.4.3.** Summary of the main thermal properties of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained by differential scanning calorimetry (DSC) during the second heating.

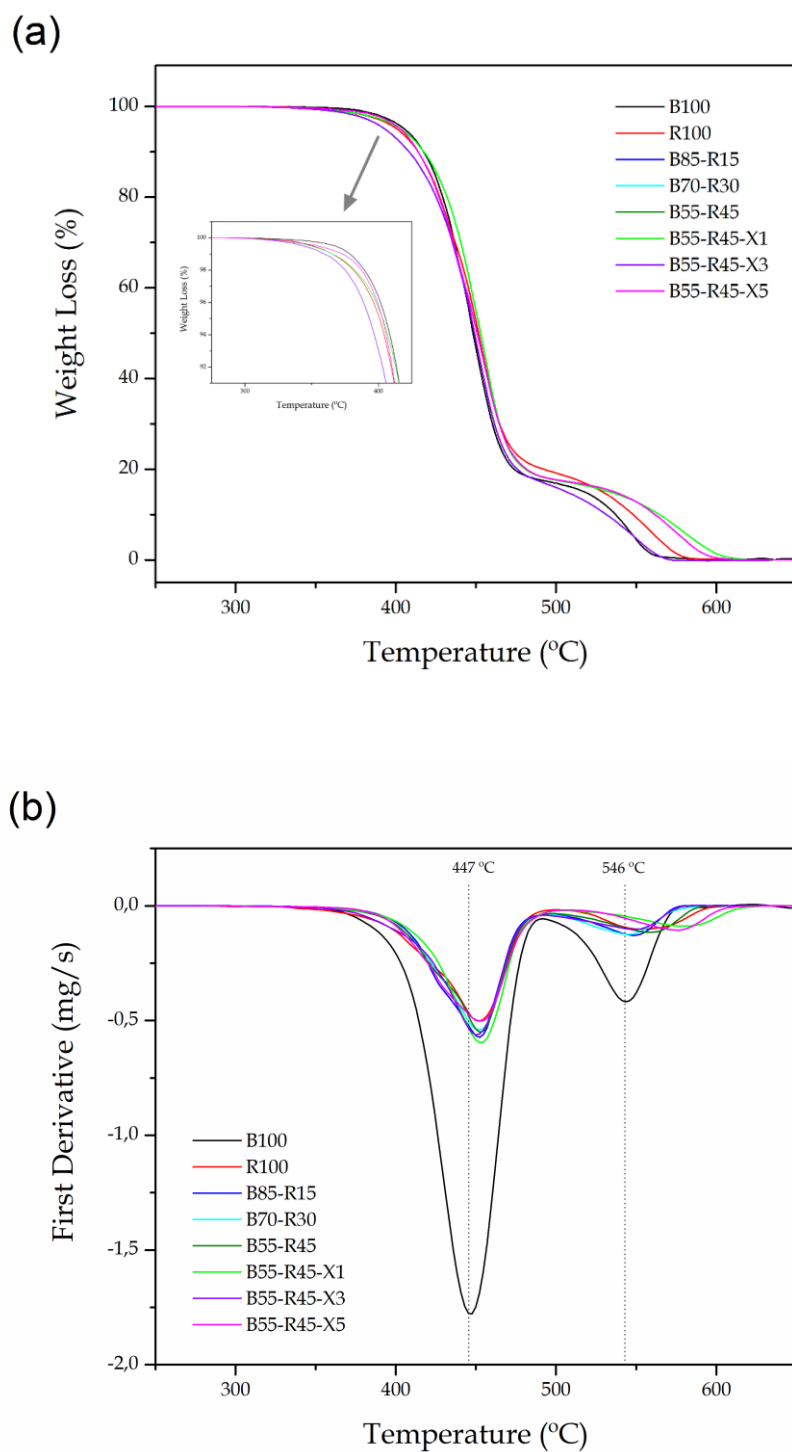
<i>Sample</i>	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{cc}(\text{Jg}^{-1})$	$\Delta H_m(\text{Jg}^{-1})$	$\chi_c(\%)$
B100	82.0±0.7	160.9±0.6	244.9±0.9	-	12.6±0.3	-27.4±0.6	10.6±0.5
R100	80.4±0.8	150.3±0.9	244.5±1.1	-	4.7±0.4	-38.6±0.5	24.2±0.5
B85-R15	81.2±0.6	-	238.4±0.8	247.4±1.0	-	-40.6±0.8	29.0±0.8
B70-R30	81.5±0.8	-	238.9±0.7	247.2±0.8	-	-45.2±0.9	32.3±0.9
B55-R45	82.6±0.9	-	237.9±1.0	247.8±1.1	-	-51.8±0.7	37.0±0.7
B55-R45-X1	81.0±0.7	-	238.0±1.1	247.5±0.9	-	-52.8±0.8	38.1±0.8
B55-R45-X3	80.9±0.8	-	236.8±0.8	247.9±0.8	-	-24.1±0.5	17.7±0.5
B55-R45-X5	80.6±0.7	-	237.1±0.7	247.9±1.2	-	-34.4±0.9	25.9±0.9

**Figure III.4.4** shows the TGA curves of bio-PET/r-PET blends with different compositions. The main parameters of thermal degradation such as: T5% representing the temperature necessary for a mass loss of 5% and T<sub>max1</sub> and T<sub>max2</sub> corresponding to the maximum degradation of the different peaks are compiled in **Table III.4.4**.

**Tabla III.4.4.** Summary of the main thermal properties of the degradation process of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained under air atmosphere by thermogravimetric analysis (TGA).

<i>Sample</i>	T <sub>5%</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>max1</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>max2</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	Residual weight (%)
B100	405.44	446.8	546.0	1.26
R100	400.83	452.3	552.7	1.43
B85-R15	403.18	452.2	549.4	1.22
B70-R30	393.23	452.3	545.7	0.24
B55-R45	403.03	452.9	559.5	2.18
B55-R45-X1	403.18	452.9	578.3	1.27
B55-R45-X3	393.23	450.6	551.6	2.88
B55-R45-X5	403.03	453.8	576.9	1.49



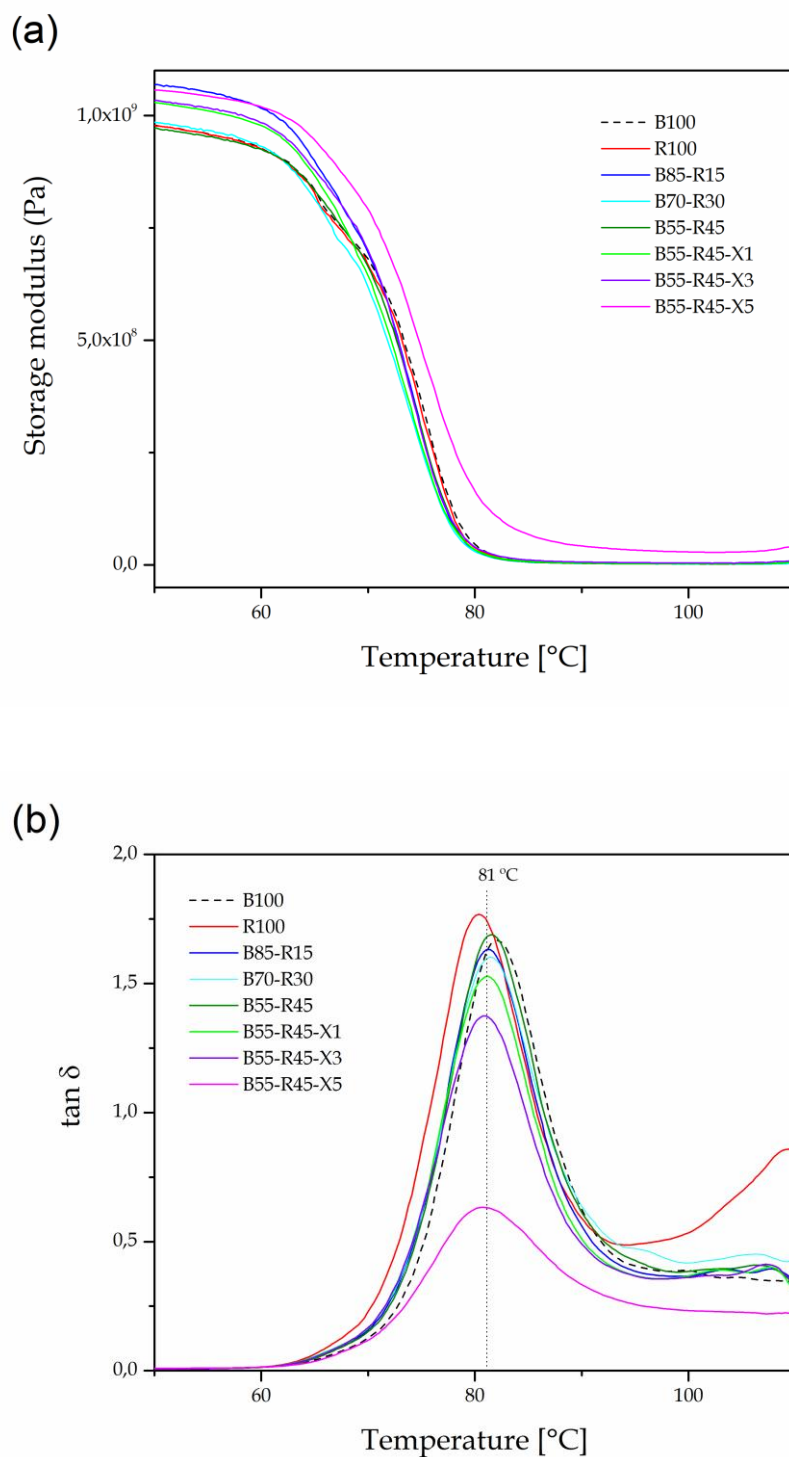


**Figura III.4.4.** TGA curves of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained under air atmosphere: (a) mass loss versus temperature and (b) first derivative versus temperature.

PET degradation has occurred in two stages in the same way and with results very similar to those of Vannier et al. [50]. The first stage occurs between 330 and 447 °C corresponding to the main degradation of the spine and the formation of a carbon. The second stage is the thermo-oxidative degradation of coal and occurs between 447 to 546 °C. Dziecioł and Trzeszczyński [51, 52] reported in several papers that the formation of acetaldehyde, oligomers with terminal carboxyl groups and hydroxyl CO and CO<sub>2</sub> occurs in the PET degradation. The addition of the chain extension has contributed to increase the maximum degradation temperatures between 16 and 29 °C, either by displacing the curves in **Figure III.4.4a** at higher temperatures or by making the wider peaks **Figure III.4.4b**.

## Thermomechanical properties of bio-PET/r-PET blends.

**Figure III.4.5** shows a bio-PET/r-PET blends with different compositions behaviors in a dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). **Figure III.4.5a**, provides the storage modulus ( $G'$ ) and their evolution as a function of temperature. As you can see, the evolution of bio-PET is characterized by two transitions clearly before and after the glass transition temperature ( $T_g$ ). Up to 65 °C the value of  $G'$  remains constant so its mechanical properties as well. Between 65 and 85 °C, the value of  $G'$  falls steadily because of the fact that it is going through the temperature range  $T_g$  when has a viscoelastic behavior. From 85 °C it starts to be a constant behavior again but with a certain increase until it reaches its maximum in the temperature of cold crystallization. The samples with chain extender show all a superior behavior before the  $T_g$  but after only the 5phr is the one that presents greater stability the rest is equal to the bio-PET. Therefore, it can be seen how the reaction of the chain extenders has regenerated or increased the formation of chemical bonds and the storage module increases. According to Wang and Sun at a molecular structure level, the ability to resist external forces is closely related to the chemical bond strength of polymer molecules and hydrogen bonds. [53].



**Figura III.4.5.** Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves of bio-PET/r-PET blends with different compositions, (a) storage modulus ( $G'$ ) and (b) damping factor ( $\tan \delta$ ).

**Figure III.4.5b** shows the evolution of the damping factor ( $\tan \delta$ ) as a function of temperature. The  $T_g$  can be attributed to the peak maximum of the damping factor. The  $T_g$  values of the samples range between 80 °C of the r-PET and 82 °C of bio-PET being identical values to those obtained by DSC.

The dimensional stability a bio-PET/r-PET blends with different compositions was obtained by thermomechanical analysis (TMA) by measuring the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) below the glass transition process as summarized in **Table III.4.5**. If the results are observed, the increase in the amount of R-PET in the blends has been damaging the thermal stability when compared with the bio-PET with  $78.9 \pm 1.9 \mu\text{m m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  but with the chain extender it has also been possible to improve until  $70.6 \pm 0.3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

**Tabla III.4.5.** Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of bio-PET/r-PET blends with different compositions obtained by thermomechanical analysis (TMA).

Code	CLTE below $T_g$ ( $\mu\text{m m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
B100	78.9 ±1.9
R100	90.9 ±1.7
B85-R15	80.7 ±1.1
B70-R30	84.1 ±1.1
B55-R45	93.1 ±1.2
B55-R45-X1	90.1 ±0.5
B55-R45-X3	74.9 ±0.1
B55-R45-X5	70.6 ±0.3

### III.4.4. Conclusions.

The aim of this research is improve the compatibility and mechanical properties of polyethylene terephthalate mixtures of bio based(bio-PET) and recycled(r-PET) by means of a commercial chain extensor(Xibond™ 920). The use of recycled PET, although obtained cleanly during processing, greatly reduces the mechanical properties. For this reason the use of a chain extender compensates for the loss of mechanical properties. In particular, the effect of Xibond™ 920 is achieved by connecting the GMA functional groups through a chemical reaction with the OH groups of the PET generating a more branched structure and decreasing the degree of crystallinity. Following the POLYSCOPE recommendations of using Xibond™ 920 at dosage levels of 0.1-5%, the ductile properties have improved considerably, the elongation at break of values of 11% at values above 300% and the impact resistance of 1.84 kJ·m<sup>-2</sup> to 2.43 kJ·m<sup>-2</sup> have been improved with only 3% of Xibond™ 920. Therefore, the use of this chain extender will help us in future work on recyclability or its effect with contaminated PET waste.

## **A**cknowledgements.

This research was funded by the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MICINN) project number MAT2017-84909-C2-2-R. L. Quiles-Carrillo wants to thank GV for his FPI grant (ACIF/2016/182) and MECD for his FPU grant (FPU15/03812). D. Lascano wants to thank UPV for the grant received through the PAID-01-18 program. S.T-G is recipient of a Juan de la Cierva – Incorporación contract (IJCI-2016-29675) from MINECO. Microscopy services at UPV are acknowledged for their help in collecting and analyzing FESEM images. Authors thank Polyscope for kindly supplying Xibond™ 920 to carry out this study.

## References.

1. Tavares, A.A., et al., Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. *Polymer Testing*, 2016. 50: p. 26-32.
2. Geissler, T. Improving Processing of PET. 2015; Available from: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/improving-processing-of-pet/>.
3. Park, S.H. and S.H. Kim, Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. *Fashion and Textiles*, 2014. 1(1): p. 1.
4. Okuwaki, A., Feedstock recycling of plastics in Japan. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. 85(3): p. 981-988.
5. Patel, M., et al., Recycling of plastics in Germany. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000. 29(1-2): p. 65-90.
6. Dullius, J., et al., Chemical recycling of post-consumer PET: Alkyd resins synthesis. *Progress in Organic Coatings*, 2006. 57(2): p. 123-127.
7. Shukla, S., A.M. Harad, and L.S. Jawale, Recycling of waste PET into useful textile auxiliaries. *Waste Management*, 2008. 28(1): p. 51-56.
8. Lee, J.H., et al., Properties of recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) blend fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 128(2): p. 1250-1256.
9. Srithep, Y., et al., Processing and characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, 2011. 51(6): p. 1023-1032.
10. Garforth, A.A., et al., Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004. 8(6): p. 419-425.
11. Pawlak, A., et al., Characterization of scrap poly (ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, 2000. 36(9): p. 1875-1884.
12. Pirzadeh, E., A. Zadhoush, and M. Haghghat, Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. 106(3): p. 1544-1549.
13. Elamri, A., et al., Mechanical characterization of melt spun fibers from recycled and virgin PET blends. *Journal of materials science*, 2007. 42(19): p. 8271-8278.
14. Scaffaro, R. and F. La Mantia, Characterization of monopolymer blend of virgin and recycled polyamide 6. *Polymer Engineering & Science*, 2002. 42(12): p. 2412-2417.

15. Elamri, A., et al., Characterization of recycled/virgin PET polymers and their composites. *Nano*, 2015. 3: p. 11-16.
16. Coltelli, M.B., et al., A model study of Ti (O*Bu*)<sub>4</sub> catalyzed reactions during reactive blending of polyethylene (PE) and poly (ethylene terephthalate)(PET). *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004. 289(5): p. 400-412.
17. Duarte, I.S., et al., Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): effect of processing conditions and reprocessing. *Polymer degradation and stability*, 2016. 124: p. 26-34.
18. Li, J., et al., Branching and cross-linking of poly (ethylene terephthalate) and its foaming properties. *Polymer Science, Series B*, 2017. 59(2): p. 164-172.
19. Torres, N., J. Robin, and B. Boutevin, Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, 2000. 36(10): p. 2075-2080.
20. Awaja, F., F. Daver, and E. Kosior, Recycled poly (ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *Polymer Engineering & Science*, 2004. 44(8): p. 1579-1587.
21. Incarnato, L., et al., Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, 2000. 41(18): p. 6825-6831.
22. Jacques, B., et al., Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly (ethylene terephthalate)/poly (butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behaviour. *Polymer*, 1996. 37(7): p. 1189-1200.
23. Cavalcanti, F., et al., Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. *Polymer Engineering & Science*, 2007. 47(12): p. 2155-2163.
24. Torres, N., J. Robin, and B. Boutevin, Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. *Journal of applied polymer science*, 2001. 79(10): p. 1816-1824.
25. Nascimento, C.R., et al., Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The influence of 2, 2'-bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride. *Journal of applied polymer science*, 2010. 115(6): p. 3177-3188.
26. Karayannidis, G.P. and E.A. Psalida, Chain extension of recycled poly (ethylene terephthalate) with 2, 2'-(1, 4-phenylene) bis (2-oxazoline). *Journal of applied polymer science*, 2000. 77(10): p. 2206-2211.
27. Xu, X., et al., Degradation of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. 94(1): p. 113-123.



28. Haralabakopoulos, A., D. Tsiourvas, and C. Paleos, Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of applied polymer science*, 1999. 71(13): p. 2121-2127.
29. Makkam, S. and W. Harnnarongchai, Rheological and mechanical properties of recycled PET modified by reactive extrusion. *Energy Procedia*, 2014. 56: p. 547-553.
30. Zhang, Y., et al., Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends. *Polymer degradation and Stability*, 2009. 94(7): p. 1135-1141.
31. POLYSCOPE POLYMERS - Xibond™. 2019; Available from: <https://xibond.com/>.
32. Huang, J.M., Polymer blends of poly (trimethylene terephthalate) and polystyrene compatibilized by styrene-glycidyl methacrylate copolymers. *Journal of applied polymer science*, 2003. 88(9): p. 2247-2252.
33. Pracella, M., et al., Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate–modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers. *Journal of applied polymer science*, 2005. 98(5): p. 2201-2211.
34. Tapia, J.J.B., et al., Application of RAFT-synthesized reactive tri-block copolymers for the recycling of post-consumer R-PET by melt processing. *Materials Chemistry and Physics*, 2019. 229: p. 474-481.
35. George, M., M. Chae, and D.C. Bressler, Composite materials with bast fibres: Structural, technical, and environmental properties. *Progress in Materials Science*, 2016. 83: p. 1-23.
36. NaturePlast "Expert of bioplastics". 2018; NaturePlast]. Available from: <http://natureplast.eu/es/>.
37. Al-Sabagh, A., et al., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016. 25(1): p. 53-64.
38. Montava-Jordà, S., et al., Development of sustainable and cost-competitive injection-molded pieces of partially bio-based polyethylene terephthalate through the valorization of cotton textile waste. *International journal of molecular sciences*, 2019. 20(6): p. 1378.
39. NaturePlast "Biobased PET Datasheet" 2018; Available from: <http://natureplast.eu/en/matiere/biobased-pet/>.
40. POLYSCOPE POLYMERS "Xibond™920 Datasheet". 2019; Available from: [https://xibond.com/resources/documents/2/37/polyscope-tds-xibond-920\\_v2.pdf](https://xibond.com/resources/documents/2/37/polyscope-tds-xibond-920_v2.pdf).
41. Negro, T., et al., Role of crystallinity on moisture absorption and mechanical performance of recycled PET compounds. *Energy Procedia*, 2016. 89: p. 323-327.

42. Badia, J., et al., Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly (ethylene terephthalate). *Polymer Testing*, 2009. 28(2): p. 169-175.
43. Jabarin, S.A. and E.A. Lofgren, Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, 1986. 26(9): p. 620-625.
44. Mancini, S.D. and M. Zanin, Consecutive steps of PET recycling by injection: evaluation of the procedure and of the mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. 76(2): p. 266-275.
45. Oromiehie, A. and A. Mamizadeh, Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Polymer international*, 2004. 53(6): p. 728-732.
46. Kiliaris, P., C. Papaspyrides, and R. Pfaendner, Reactive-extrusion route for the closed-loop recycling of poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, 2007. 104(3): p. 1671-1678.
47. Medellin-Rodriguez, F., et al., The triple melting behavior of poly (ethylene terephthalate): Molecular weight effects. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997. 35(11): p. 1757-1774.
48. Awaja, F., et al., The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2004. 78(3): p. 865-884.
49. Inata, H. and S. Matsumura, Chain extenders for polyesters. IV. Properties of the polyesters chain-extended by 2, 2'-bis (2-oxazoline). *Journal of applied polymer science*, 1987. 33(8): p. 3069-3079.
50. Vannier, A., et al., The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly (ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(4): p. 818-826.
51. Dzięcioł, M. and J. Trzeczynski, Temperature and atmosphere influences on smoke composition during thermal degradation of poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, 2001. 81(12): p. 3064-3068.
52. Dzięcioł, M. and J. Trzeczynski, Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. 69(12): p. 2377-2381.
53. WANG, B. and S. SUN, An investigation on the influence of molecular structure upon dynamic mechanical properties of polymer materials. *Development and Application of Materials*, 2005. 3.

1 Article

2 **The effect of chain extensor of styrene and glycidyl**  
 3 **methacrylate on blends of polyethylene terephthalate**  
 4 **of biobased and recycled origin**

5 **Sergi Montava-Jordà<sup>1</sup>, Diego Lascano<sup>2,3</sup>, Luis Quiles-Carrillo<sup>2</sup>, Nestor Montanes<sup>2</sup>, Teodomiro**  
 6 **Boronat<sup>2</sup>, Antonio Vicente Martínez-Sanz<sup>4</sup>, Sergio Torres-Giner<sup>5\*</sup> and Santiago Ferrandiz-Bou<sup>2</sup>**

7 <sup>1</sup> Department of Mechanical and Materials Engineering (DIMM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza  
 8 Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sermonjo@mcm.upv.es (S.M.-J)

9 <sup>2</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1,  
 10 03801 Alcoy, Spain; luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.), nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.); tboronat@dimm.upv.es  
 11 (T.B.); sferrand@mcm.upv.es (S.F.-B.)

12 <sup>3</sup> Escuela Politécnica Nacional, 17-01-2759, Quito, Ecuador; dielas@epsa.upv.es (D.L.)

13 <sup>4</sup> Institute of Design and Manufacturing (IDF), Universitat Politècnica de València (UPV), Piz Ferrandiz y Carbonell,  
 14 s/n; 03801; Alcoy – Alicante (Spain); anmarsan@mcm.upv.es (A.V.M.-S.J.)

15 <sup>5</sup> Novel Materials and Nanotechnology Group, Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA), Spanish  
 16 National Research Council (CSIC), Calle Catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Spain.  
 17 storresginer@iata.csic.es

18 \* Correspondence: storresginer@iata.csic.es; Tel.: +34-966-528-571 (S.T.-G.)

19 Received: date; Accepted: date; Published: date

20 **Abstract:** In recent years, biofuels and bioplastics are often considered sustainable solutions to  
 21 current environmental problems, such as climate change and the depletion of fossil resources. In  
 22 the sector of the packaging the polyethylene terephthalate (PET) is one of the most used with the  
 23 disadvantage that it is not biodegradable, and the authorities are making a lot of effort in the  
 24 recycling of this waste. Despite being a highly recycled plastic, research on new technologies,  
 25 cheaper processes or even biomaterials for recycling can be factors that further favor its recycling.  
 26 In this study, blends of polyethylene terephthalate (PET) of bio-based origin (bio-PET) and recycled  
 27 origin (r-PET) were investigated, with and without the incorporation of the styrene and glycidyl  
 28 methacrylate - (S-GMA chain extender; Xibond™ 920). The samples were obtained by injection  
 29 with a previous extrusion to homogenize the mixtures and their mechanical, thermal and  
 30 thermomechanical properties are characterized. The effect of the chain extender in percentages by  
 31 weight between 1-5% was able to restore ductile properties to a blends with 45% recycled PET with  
 32 elongations at break greater than 300% and impact resistance close to of virgin material.

33

34 **Keywords:** Polyethylene terephthalate (PET); Bioplastics; Bio-polyethylene terephthalate  
 35 (bio-PET); Recycled-polyethylene terephthalate (r-PET); Chain extender.

36

### 37 1. Introduction

38 In the last years, the appearance of plastic materials has been an essential tool for the  
 39 development of our society in the twentieth century. Plastics have several advantages over other  
 40 materials, such as: low price, ease of processing, specific strength and lightness, making them perfect  
 41 candidates to replace traditional materials for many applications in all sectors. However, the



# CONCLUSIONES

## IV. CONCLUSIONES



## **IV.1. Respecto a la mejora de la adhesión interfacial de los compuestos de polilactida / poli ( $\epsilon$ -caprolactona) con harina de cáscara de nuez (WSF) por extrusión reactiva con aceite de linaza maleinizada (MLO).**

En relación con la mejora de la adhesión interfacial de los compuestos de polilactida/poli ( $\epsilon$ -caprolactona) con harina de cáscara de nuez (WSF) por extrusión reactiva con aceite de linaza maleinizada (MLO)), hay que destacar las siguientes conclusiones:

1. La doble incorporación en PLA / PCL de hasta 20% en peso de WSF y 5 phr de MLO produjo con éxito compuestos con ductilidad mejorada y una pérdida mínima de resistencia mecánica y tenacidad.
2. Las superficies de fractura de las piezas revelaron que la adición conjunta de MLO favoreció la adhesión de partícula de WSF a la matriz y aumentó la deformación plástica. La incorporación de WSF combinada con MLO disminuyó el tamaño de la fase de PCL dispersa en fase matriz PLA.
3. El MLO mejoró ligeramente la estabilidad térmica y redujo la rigidez a temperatura ambiente. La mejora lograda se relacionó con una mejora de la adhesión interfacial de los compuestos PLA/PCL/WSF en función de las múltiples acciones de MLO durante la extrusión.
4. Las moléculas de aceite vegetal indujeron un fenómeno de plastificación de la matriz de biopolímero. El efecto lubricante de MLO aumentó la movilidad de la cadena del biopolímero y reduciendo las fuerzas de fricción en la interfaz biopolímero-relleno.

5. La presencia de MLO en combinación con altos contenidos de FSM también podría promover cierta miscibilidad para la mezcla binaria de biopolímeros que constituyen la matriz del compuesto.
6. Por último, la multifuncionalidad de MLO también facilitó la inserción durante la fusión de los rellenos WSF en la matriz PLA/PCL.
7. La mejora en la continuidad entre las partículas y el biopolímero de los compuestos permitió una mejor transferencia de tensiones entre la matriz PLA/PCL y las partículas dispersas de WSF que, a su vez, condujeron a materiales con un mayor rendimiento mecánico y térmico.
8. Sin embargo, el MLO solo podría proporcionar las múltiples acciones de plastificación y adhesión para contenidos moderados de WSF. En contenidos más altos, el efecto de MLO fue superado por la presencia de partículas de WSF no adheridas y particularmente aglomeradas que potencialmente actuaban como un concentrador de tensiones en lugar de refuerzo.
9. El MLO es un aceite vegetal multifuncional que puede ser muy atractivo como un aditivo novedoso para la industria de los biopolímeros, ya que puede contribuir positivamente a la mejora del rendimiento de los compuestos basados en PLA.



## **IV.2. Respecto a la viabilidad técnica de los compuestos de PLA con diferentes contenidos de nanotubos de halloysita (HNT) para usos adicionales.**

En este trabajo se centró en evaluar el efecto de la carga de HNT (en el rango de 3 a 9% en peso) sobre las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y de desintegración de los compuestos de PLA-HNT, destacando las siguientes conclusiones:

1. Las propiedades mecánicas fueron ligeramente inferiores a las del PLA puro, pero la disminución de la resistencia a la tracción o a la flexión fue inferior al 7%, lo que fue un efecto positivo. Por el contrario, el alargamiento a la rotura se redujo a la mitad con la presencia de HNT. Sin embargo, vale la pena señalar que el PLA en sí era extremadamente frágil.
2. Con respecto a las propiedades térmicas, la presencia de HNT llevó a disminuir el proceso de cristalización en frío, pero la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) no cambió. Se obtuvo un comportamiento idéntico con calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA), lo que muestra la consistencia de los resultados obtenidos.
3. Con respecto a la absorción de agua, la presencia de HNT altamente hidrófilos contribuye a una mayor absorción de agua (que es un efecto negativo en la mayoría de las aplicaciones industriales, pero podría ser un efecto positivo en las aplicaciones médicas).
4. Con respecto a la desintegración en PLA con HNT se retrasó ligeramente, pero, en general, todos los compuestos casi se desintegraron en un tiempo razonable. Este trabajo abre nuevas posibilidades a estos compuestos para aplicaciones adicionales en medicina, ya que se mantienen las propiedades generales y los HNT podrían usarse como portadores para la liberación controlada de medicamentos.

### **IV.3. Respecto al desarrollo de compuestos de bio-PET cargados con fibras de algodón recicladas (RCF).**

Una vez desarrolladas las piezas compuestas de bio-PET rellenas con RCF obtenidas de los desechos de la industria textil se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La incorporación de RCF en bio-PET dio como resultado piezas con un intenso color gris a marrón y densidades ligeramente más altas.
2. Las piezas compuestas mostraron una mayor elasticidad y dureza. Sin embargo, las fibras también redujeron la resistencia a la tracción y también, en mayor medida, el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto.
3. El análisis morfológico confirmó que el deterioro mecánico alcanzado estaba relacionado con las pobres interacciones biopolímero-fibra que se originaron de la alta hidrofilia de RCF y la naturaleza hidrofóbica de bio-PET.
4. El análisis térmico indicó que las fibras actuaban, incluso a bajos contenidos, como agente nucleante para el biopolímero, aumentando tanto el pico de fusión como el porcentaje de cristalinidad.
5. Las RCF mejoraron la estabilidad térmica del bio-PET, siendo las piezas térmicamente estables hasta más de 350 °C.
6. Las propiedades termomecánicas estuvieron totalmente de acuerdo con los análisis mecánicos y térmicos y mostraron que la estabilidad dimensional de las piezas era favorecida por la carga de fibra.
7. Por lo tanto, las piezas de bio-PET que contienen 3–5% en peso de RCF mostraron un equilibrio positivo en términos de mayor rigidez y resistencia térmica.

8. Los materiales desarrollados en este documento pueden representar una solución sostenible y rentable de interés para la industria de envases rígidos, que actualmente demanda materiales basados en biopolímeros de alto rendimiento con una huella de carbono más baja y a precios competitivos.

9. Sin embargo, se necesitan estudios futuros para aumentar el contenido de fibra en los compuestos y también para abordar su pérdida de resistencia mecánica y ductilidad. Además, el análisis de las propiedades barrera y las pruebas de migración específicas también se deben realizar de acuerdo con la aplicación objetivo.

## **IV.4. Respecto a la mejora de la compatibilidad y las propiedades mecánicas de las mezclas de tereftalato de polietileno de base biológica (bio-PET) y reciclado (r-PET) mediante un extensor de cadena comercial (Xibond™ 920).**

Una vez utilizado el extensor de cadena comercial (Xibond™ 920) en las mezclas de tereftalato de polietileno de base biológica (bio-PET) y reciclado (r-PET) se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

1. Niveles de dosificación de 0.1-5% de Xibond™ 920, mejoraron las propiedades dúctiles considerablemente, el alargamiento a la rotura de valores de 11% a valores superiores a 300% y la resistencia al impacto de  $1,84 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$  a  $2,43 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$  con solo el 3% de Xibond™ 920.
2. Con respecto a las propiedades térmicas, la incorporación del extensor de cadena apenas ha modificado la Tg y Tm, pero hay picos cada vez más amplios que comienzan a temperaturas más bajas, lo que cambia la velocidad de cristalización,
3. Con respecto al grado de cristalinidad es la propiedad que más ha modificado la incorporación del extensor de cadena, pudiendo reducir con un 3 phr del 37,0% al 17,7%, estos cambios son los que justifican estas mejoras en las propiedades mecánicas de estas muestras.
4. La adición del extensor de cadena ha contribuido a aumentar las temperaturas máximas de degradación.

5. Con respecto a las propiedades termomecánicas con el extensor de cadena se ha mejorado en temperaturas inferiores a la Tg, pero después de la Tg solo la muestra con el 5% phr es la que presenta mayor estabilidad. Por lo tanto, se puede ver cómo la reacción de los extensores de cadena ha regenerado o aumentado la formación de enlaces químicos y aumenta el módulo de almacenamiento.

6. Con respecto a la estabilidad térmica, a pesar de utilizar hasta un 45% de r-PET en las mezclas, con el extensor de cadena se ha conseguido mejorarla del bio-PET virgen a partir de un 3% phr.

7. El uso de este extensor de cadena nos ayudará en futuros trabajos sobre reciclabilidad o su efecto con desechos de PET contaminados.

## IV.5. Conclusiones finales y trabajos futuros.

A pesar de haber empezado una temática tan amplia como es la familia de los poliésteres para obtener materiales de alto rendimiento medioambiental con la adición de aditivos de origen renovable y además que sean innovadores, no ha sido una tarea fácil. Dividir en dos líneas de trabajo con los biopoliésteres más utilizados en la actualidad como son el PLA, biodegradable, y el bio-PET, parcialmente de origen biológico, nos ha dado la oportunidad de conocer más a fondo cuales son las ventajas e inconvenientes de cada uno, así como de conocer cuales son las tendencias actuales o líneas de investigación que existen alrededor de estos.

Dentro de la gran variedad de aditivos de origen renovable que existen se ha intentado utilizar una gran variedad, entre los diferentes tipos los más utilizados actualmente, como son: los aceites vegetales como plastificantes, derivados de fibras lignocelulósicas en forma de harina o fibra e incluso nanopartículas de arcillas minerales.

Debido a la limitación temporal que tiene una tesis doctoral, a pesar de haberse cursado a tiempo parcial, muchas de las ideas que han ido surgiendo en la realización de los diferentes proyectos se han quedado pendientes de realizar y con la intención de continuarlas en un futuro, como son:

- La utilización de extensores de cadena de origen renovable.
- El intercambio del tipo de poliéster con los aditivos ya utilizados.
- El tratamiento superficial de las fibras lignocelulósicas.
- Estudios de biodegradabilidad en diferentes condiciones ambientales.
- Estudios de reciclabilidad.