

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**



TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y caracterización de materiales sostenibles con subproductos de la industria del lino para aplicaciones de envasado bajo el marco de la Economía Circular.”

Autor

Ángel Agüero Rodríguez

Dirigida por

Dr. Octavio Fenollar Gimeno

Dr. Sergio Torres Giner

Julio 2020

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y caracterización de materiales sostenibles con subproductos de la industria del lino para aplicaciones de envasado bajo el marco de la Economía Circular.”

Ángel Agüero Rodríguez

A AGRADECIMIENTOS.

Es bastante complicado intentar agradecer a todas las personas que me han ayudado a desarrollar este trabajo, para mí, a nivel personal, bastante importante, sin caer en que seguramente me deje a alguien fuera. Simplemente pensando en todas las instalaciones, administración, y demás que me ha ofrecido la UPV (y concretamente el Campus de Alcoy) soy consciente de que hay muchas personas que han contribuido a esto. Sinceramente me alegra bastante que hoy en día las personas podamos llevar a cabo tareas como ésta.

Concretando un poco más, y, en primer lugar, querría agradecer a mis directores de tesis, al doctor Octavio Ángel Fenollar Gimeno y el doctor Sergio Torres Giner. Ambos me han ayudado mucho a lo largo de todo este trabajo, desde las primeras etapas experimentales hasta las etapas finales de redacción, revisión, etc. También a los demás miembros del Instituto de Tecnología de Materiales, especialmente a la doctora Lourdes Sánchez Nácher y el doctor Rafael A. Balart Gimeno, los cuales han estado siempre también pendientes de la evolución del trabajo, contribuyendo y guiándome. Realmente, estas dos personas han formado parte de mi vida estudiantil varios años, desde que me inscribí en el Máster Universitario, y me alentaron a llevar a cabo una tesis doctoral. El trato que se les da a los alumnos, así como la confianza y la ilusión por llevar a cabo trabajos científicos es digna de destacar. La verdad que he disfrutado mucho trabajando dentro de este equipo donde el respeto y la colaboración eran algo más que natural y cotidiano.

Del mismo modo, el resto de profesorado como, por ejemplo, el profesor Néstor Montañes Muñoz, Teodomiro Boronat Vitoria, el catedrático David García Sanoguera y Juan López Martínez, que siempre han mostrado una actitud muy grata y me han ayudado en varias tareas llevadas a cabo para este trabajo. Como no, los compañeros de laboratorio y demás investigadores los cuales hacían que la atmosfera de trabajo siempre fuera tan buena y agradable. De todos ellos, me gustaría destacar a Luis Quilles Carrillo, con el cual he tenido más contacto. Él me ha ayudado bastante, guiándome en gran parte de la fase experimental de una manera muy amena y cercana.

Y, por otro lado, a las personas que he conocido en esta etapa de mi vida, y que, sin estar directamente relacionadas con esta tesis, han sido los que han hecho de este periodo algo que recordaré con mucho cariño. Los compañeros del Máster, especialmente Judith, Rene, Saray y Nuria, que se convirtieron en grandes amistades que espero conservar siempre. Y los chicos del curro, Cristian, Carla, Irma, Patri y Mavi, habéis hecho que me dé cuenta de que las amistades y relaciones fuera de un ámbito de tu vida, puedan ser muy importantes para lograr todas tus metas y disfrutar aún más del camino que recorres hacia ellas.

Y por último, Diego. Que decir...compañero de Máster, compañero de piso, de laboratorio, de viajes.... En definitiva, uno de los grandes amigos que he tenido en mi vida. Pienso que Rene, él y yo, ya que la vida nos hizo estar lejos de nuestras familias, conseguimos hacernos una adoptiva entre nosotros. Esto no se olvida, gracias.

RESUMEN.

“Desarrollo y caracterización de materiales sostenibles con subproductos de la industria del lino para aplicaciones de envasado bajo el marco de la Economía Circular.”

La realización de esta tesis doctoral se ha desarrollado durante un tiempo en el que los conceptos como el reciclaje, el aprovechamiento de energías renovables o la preocupación medioambiental debido a la acumulación de residuos son una inquietud en el seno de la sociedad. En los últimos años estos conceptos se han ido unificando gracias a su filosofía común, dando lugar a un concepto más general, la economía circular. Con esta evolución en la concienciación ciudadana por el bienestar común del planeta no sólo se considera el buen uso de los recursos disponibles y la adecuada gestión de éstos tras ser empleados, sino que también se busca que esta explotación de los medios sea lo más eficiente posible, intentando incluso conseguir que suponga un efecto positivo sobre el medio. Las ambiciones de un modelo circular consisten en que no solo basta con poder eliminar los residuos y desechos producidos de una forma poco dañina para el medio ambiente, sino que debería buscarse una forma de que estos puedan ser reintroducidos en los ciclos naturales de donde se obtuvieron. Un ejemplo de esto es constante implementación en materiales biodegradables que tras ser utilizados pueden ser enterrados y asimilados por la microfauna del suelo. Del mismo modo, el máximo reaprovechamiento de los recursos también recae sobre la búsqueda de funciones para subproductos o desechos que se obtienen de forma indirecta en muchas industrias. El reaprovechamiento de subproductos permite la valorización de éstos, transformándolos en materias primas secundarias, que podrían ser integradas en los sistemas industriales actuales.

Lejos de ser un planteamiento puramente teórico, podemos afirmar que efectivamente se ha logrado cambiar algunas actividades más cotidianas de la sociedad, como por ejemplo el envasado de productos perecederos. Los envases activos, bolsas, cuberterías de un solo uso, pañales, embalajes, productos de higiene y otros productos similares hechos con materiales biodegradables son un claro ejemplo.

Por otro lado, a nivel industrial, cada vez se les da más importancia a los materiales procedentes de recursos renovables, siendo los polímeros los más destacables en este sentido. Desde hace varios años son una realidad los polímeros obtenidos a partir de polisacáridos vegetales como el almidón o la quitina, de proteínas naturales como el gluten o la caseína, o derivados de la acción de ciertas bacterias como es el caso de los PHAs. Dentro de este campo, resulta necesario destacar el ácido poli(láctico), un polímero biodegradable procedente de recursos renovables que ofrece un balance de propiedades que hacen que pueda ser empleado en diversos sectores industriales con gran demanda, como por ejemplo la fabricación de envases alimentarios y embalajes. También han adquirido cierta relevancia los recursos renovables como parte constituyente de materiales compuesto, destacando el uso de partículas lignocelulósicas procedente de desechos agroforestales para la obtención de green composites, o el uso de aceites vegetales como ingredientes de resinas termoestables, por ejemplo.

Considerando este marco, en el presente trabajo se aborda el empleo de distintos subproductos de la industria del lino, cuyo aprovechamiento es nulo o muy escaso, para el desarrollo de una serie de materiales compuestos a partir de una matriz de PLA con un rendimiento mecánico mejorado, que permitirían su uso a nivel industrial. Estos materiales han sido fabricados mediante técnicas convencionales de extrusión e inyección. La planta del lino es una de las especies vegetales que mayor explotación recibe, ya sea para el uso de sus fibras en la industria textil, o el empleo del aceite extraído de sus semillas en la industria oleoquímica. Se ha estudiado pues, la utilización de dos subproductos de estas actividades industriales, como es la harina de la semilla triturada (FSF) y la borra de lino descartada (fibra corta, FF). Con cada uno de estos materiales se han producido una familia de compuestos que han sido caracterizados con el objetivo de comprobar su potencial aplicabilidad industrial. Debido a la naturaleza lignocelulósica de estos subproductos y la baja compatibilidad que suelen mostrar éstos con los polímeros, se llevan a cabo una serie de estrategias para reforzar la interacción partícula/matriz. Las técnicas de compatibilización que se han llevado a cabo en este trabajo van desde el tratamiento alcalino de las fibras cortas, al uso de silanos en solución acuosa, así como el uso de agentes compatibilizantes: un oligómero epoxídico (ESAO), un copolímero estireno-metacrilato (PS-co-GMA) y sustancias de origen de origen renovable.

Las compatibilizantes de origen renovable empleados en esta tesis doctoral son dos sustancias procedentes de la planta del lino: el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de linaza maleinizado (MLO). Este último ya ha sido estudiado con anterioridad como un efectivo agente plastificante del PLA, debido a la presencia de grupos maleicos capaces de posicionarse entre las cadenas del polímero, incrementando su volumen libre y fomentando un incremento de la ductilidad. Siendo el PLA un polímero con mucha proyección de futuro, y buscando profundizar el estudio del efecto positivo que produce el MLO sobre este polímero, se estudió la doble funcionalidad que éste puede llevar a cabo al actuar de agente compatibilizante además de plastificar la matriz polimérica. Para ello además de con las partículas lignocelulósicas procedentes de la planta del lino, se estudió su efectividad con partículas silíceas. Las nanoarcillas son una familia de materiales de relleno bastante habituales, siendo varios los trabajos centrados en la combinación de éstas con PLA. Comprobar y optimizar la cantidad de MLO que se puede emplear en este tipo de compuestos resulta interesante desde el punto de vista de la aplicabilidad de esta sustancia de origen vegetal.

Por otro lado, la reciclabilidad de los compuestos desarrollados en este trabajo también ha sido estudiada. Para ello se ha comprobado cómo afecta el reprocesado del PLA a sus características finales.

RESUM.

“Desenvolupament i caracterització de materials sostenibles amb subproductes de la indústria de l'lli per a aplicacions d'envasament sota el marc de l'Economia Circular.”

La realització d'aquesta tesi doctoral s'ha desenvolupat durant un temps en el qual els conceptes com el reciclatge, l'aprofitament d'energies renovables o la preocupació mediambiental a causa de l'acumulació de residus són una inquietud en el si de la societat. En els últims anys aquests conceptes s'han anat unificant gràcies a la seua filosofia comuna, donant lloc a un concepte més general, l'economia circular. Amb aquesta evolució en la conscienciació ciutadana pel benestar comú del planeta no sols es considera el bon ús dels recursos disponibles i l'adequada gestió d'aquests després de ser emprats, sinó que també es busca que aquesta explotació dels mitjans siga el més eficient possible, intentant fins i tot aconseguir que supose un efecte positiu sobre el mitjà. Les ambicions d'un model circular consisteixen en el fet que no sols n'hi ha prou amb poder eliminar els residus i deixalles produïdes d'una forma poc nociva per al medi ambient, sinó que hauria de buscar-se una forma que aquests puguen ser reintroduïts en els cicles naturals d'on es van obtindre. Un exemple d'això és constant implementació en materials biodegradables que després de ser utilitzats poden ser enterrats i assimilats per la microfauna del sòl. De la mateixa manera, el màxim aprofitament dels recursos també recau sobre la cerca de funcions per a subproductes o deixalles que s'obtenen de manera indirecta en moltes indústries. L'aprofitament de subproductes permet la valorització d'aquests, transformant-los en matèries primeres secundàries, que podrien ser integrades en els sistemes industrials actuals.

Lluny de ser un plantejament purament teòric, podem afirmar que efectivament s'ha aconseguit canviar algunes activitats més quotidianes de la societat, com per exemple l'envasament de productes peribles. Els envasos actius, bosses, coberteries d'un sol ús, bolquers, embalatges, productes d'higiene i altres productes similars fets amb materials biodegradables són un clar exemple.

D'altra banda, a nivell industrial, cada vegada se'ls dona més importància als materials procedents de recursos renovables, sent els polímers els més destacables en aquest sentit. Des de fa diversos anys són una realitat els polímers obtinguts a partir de polisacàrids vegetals com el midó o la quitina, de proteïnes naturals com el gluten o la caseïna, o derivats de l'acció de certs bacteris com és el cas dels PHAs. Dins d'aquest camp, resulta necessari destacar l'àcid poli(làctic), un polímer biodegradable procedent de recursos renovables que ofereix un balanç de propietats que fan que pugui ser emprat en diversos sectors industrials amb gran demanda, com per exemple la fabricació d'envasos alimentaris i embalatges. També han adquirit certa rellevància els recursos renovables com a part constituent de materials compost, destacant l'ús de partícules lignocel·lul·losiques procedent de deixalles agroforestals per a l'obtenció de green composites, o l'ús d'olis vegetals com a ingredients de resines termoestables, per exemple.

Considerant aquest marc, en el present treball s'aborda l'ús de diferents subproductes de la indústria del lli, l'aprofitament del qual és nul o molt escàs, per al desenvolupament d'una sèrie de materials compostos a partir d'una matriu de PLA amb un rendiment mecànic millorat, que permetrien el seu ús a nivell industrial. Aquests materials han sigut fabricats mitjançant tècniques convencionals d'extrusió i injecció. La planta del lli és una de les espècies vegetals que major explotació rep, ja siga per a l'ús de les seues fibres en la indústria tèxtil, o l'ús de l'oli extret de les seues llavors en la indústria oleoquímica. S'ha estudiat perquè, la utilització de dos subproductes d'aquestes activitats industrials, com és la farina de la llavor triturada (FSF) i l'esborra de lli descartada (fibra curta, FF). Amb cadascun d'aquests materials s'han produït una família de compostos que han sigut caracteritzats amb l'objectiu de comprovar la seua potencial aplicabilitat industrial. A causa de la naturalesa lignocel·lulósica d'aquests subproductes i la baixa compatibilitat que solen mostrar aquests amb els polímers, es duen a terme una sèrie d'estratègies per a reforçar la interacció partícula/matriu. Les tècniques de compatibilització que s'han dut a terme en aquest treball van des del tractament alcalí de les fibres curtes, a l'ús de silans en solució aquosa, així com l'ús d'agents compatibilitzants: un oligòmer epoxídic (ESAO), un copolímer estiré-metacrilat (PS-co-GMA) i substàncies d'origen renovable.

Els compatibilizants d'origen renovable emprats en aquesta tesi doctoral són dues substàncies procedents de la planta del lli: l'oli de llinosa epoxidat (ELO) i l'oli de

llinosa maleinizat (MLO). Aquest últim ja ha sigut estudiat amb anterioritat com un efectiu agent plastificant del PLA, a causa de la presència de grups maleics capaços de posicionar-se entre les cadenes del polímer, incrementant el seu volum lliure i fomentant un increment de la ductilitat. Sent el PLA un polímer amb molta projecció de futur, i buscant aprofundir l'estudi de l'efecte positiu que produeix el MLO sobre aquest polímer, es va estudiar la doble funcionalitat que aquest pot dur a terme en actuar d'agent compatibilitzant a més de plastificar la matriu polimèrica. Per a això a més d'amb les partícules lignocel·lulòsiques procedents de la planta del lli, es va estudiar la seua efectivitat amb partícules silícies. Les nanoargiles són una família de materials de farciment bastant habituals, sent diversos els treballs centrats en la combinació d'aquestes amb PLA. Comprovar i optimitzar la quantitat de MLO que es pot emprar en aquesta mena de compostos resulta interessant des del punt de vista de l'aplicabilitat d'aquesta substància d'origen vegetal.

D'altra banda, la reciclabilitat dels compostos desenvolupats en aquest treball també ha sigut estudiada. Per a això s'ha comprovat com afecta el reprocessament del PLA a les seues característiques finals.

SUMMARY.

“Development and characterization of sustainable materials with flax industry by-products for packaging applications in the Circular Economy framework.”

This doctoral thesis has been developed during a time when concepts such as recycling, the use of renewable energies or environmental concerns due to the accumulation of waste are a concern within society. In recent years these concepts have been unified thanks to their common philosophy, giving rise to a more general concept, the circular economy. With this evolution in citizen awareness for the common welfare of the planet, not only is the good use of available resources and the appropriate management of these after being used considered, but also it is sought that this exploitation of the means is as efficient as possible, even trying to achieve a positive effect on the environment. The ambitions of a circular model are that not only is it enough to be able to eliminate the waste and residues produced in a way that is not harmful to the environment, but that a way should be found for these to be reintroduced into the natural cycles from which they were obtained. An example of this is constant implementation in biodegradable materials that after being used can be buried and assimilated by the soil microfauna. Similarly, the maximum reuse of resources also lies in the search for functions for by-products or waste that are obtained indirectly in many industries. The reuse of by-products allows their valorization, transforming them into secondary raw materials, which could be integrated into the current industrial systems.

Far from being a purely theoretical approach, we can affirm that it has indeed been possible to change some of society's more everyday activities, such as the packaging of perishable products. Active packaging, bags, single-use cutlery, diapers, packaging, hygiene products and other similar products made from biodegradable materials are a clear example.

On the other hand, on an industrial level, increasing importance is being given to materials from renewable resources, with polymers being the most notable in this regard. For several years now, polymers obtained from vegetable polysaccharides such

as starch or chitin, from natural proteins such as gluten or casein, or derived from the action of certain bacteria such as PHAs, have become a reality. Within this field, it is necessary to highlight poly(lactic) acid, a biodegradable polymer from renewable resources that offers a balance of properties that make it suitable for use in various industrial sectors with high demand, such as the manufacture of food containers and packaging. Renewable resources have also acquired some relevance as a constituent part of composite materials, highlighting the use of lignocellulosic particles from agroforestry waste to obtain green composites, or the use of vegetable oils as ingredients of thermosetting resins, for example.

Considering this framework, the present work deals with the use of different by-products of the flax industry, whose use is either non-existent or very scarce, for the development of a series of composite materials from a PLA matrix with improved mechanical performance, which would allow their use at an industrial level. These materials have been manufactured using conventional extrusion and injection techniques. The flax plant is one of the most widely exploited vegetable species, either for the use of its fibres in the textile industry, or for the use of the oil extracted from its seeds in the oleochemical industry. The use of two by-products of these industrial activities has therefore been studied, namely flour from the crushed seed (FSF) and flax waste (short fibre, FF). With each of these materials, a family of compounds has been produced which have been characterised with the aim of verifying their potential industrial applicability. Due to the lignocellulosic nature of these by-products and the low compatibility they usually show with polymers, a series of strategies are carried out to reinforce the particle/matrix interaction. The compatibilisation techniques that have been carried out in this work range from the alkaline treatment of short fibres, to the use of silanes in aqueous solution, as well as the use of compatibilising agents: an epoxy oligomer (ESAO), a styrene-methacrylate copolymer (PS-co-GMA) and substances of renewable origin.

The renewable compatibilizers used in this doctoral thesis are two substances from the flax plant: epoxidized linseed oil (ELO) and malleinized linseed oil (MLO). The latter has been previously studied as an effective plasticising agent of PLA, due to the presence of maleic groups capable of positioning themselves between the polymer chains, increasing their free volume and promoting an increase in ductility. Since PLA is a polymer with a great projection for the future, and seeking to deepen the study of

the positive effect that the MLO produces on this polymer, we studied the double functionality that it can carry out by acting as a compatibilizing agent in addition to plasticizing the polymeric matrix. For this purpose, in addition to lignocellulosic particles from the flax plant, its effectiveness with siliceous particles was studied. Nano clays are a fairly common family of filling materials, and several studies have focused on combining them with PLA. Testing and optimizing the amount of MLO that can be used in this type of compound is interesting from the point of view of the applicability of this substance of plant origin.

On the other hand, the recyclability of the compounds developed in this work has also been studied. In order to do so, it has been checked how the reprocessing of PLA affects its final characteristics.

TABLA DE CONTENIDOS.

LISTADO DE FIGURAS.....	30
LISTADO DE TABLAS.	34
I. INTRODUCCIÓN.....	37
I.1. ANTECEDENTES.....	39
I.2. SOSTENIBILIDAD EN POLÍMEROS.....	41
I.2.1. RECICLADO DE POLÍMEROS.....	47
I.2.2. BIOPOLÍMEROS ECOLÓGICOS.....	50
I.2.3. GREEN COMPOSITES.....	58
I.3. LA TECNOLOGIA DEL ÁCIDO POLILÁCTICO	68
I.3.1. ESTRUCTURA DEL PLA.....	70
I.3.2. SINTESIS DEL PLA.....	71
I.3.3. PROCESADO DEL PLA.....	74
I.3.4. PROPIEDADES DEL PLA.....	75
I.3.5. TECNOLOGÍA DE TRANSFORMACIÓN DEL PLA	84
I.3.6. APLICACIONES DEL PLA.....	94
I.4. SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL LINO.....	102
I.4.1. LA PLANTA DEL LINO.....	103
I.4.2. COSECHA Y PROCESADO DEL LINO.....	106
I.4.3. LA FIBRA DE LINO.....	108
I.4.4. EL ACEITE DE LINAZA.....	122
I.5. ECONOMIA CIRCULAR.....	130

I.5.1. SUBPRODUCTOS DEL LINO DENTRO DE UNA ECONOMÍA CIRCULAR.....	135
I.6. REFERENCIAS.....	139
II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....	153
II.1. HIPÓTESIS.....	155
II.1.1. Objetivos generales.....	157
II.1.2. Objetivos particulares.....	158
II.2. PLANIFICACIÓN.....	160
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	178
RESUMEN.....	180
III. 1. Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth.....	184
A bstract.....	185
K eywords.....	185
III.1.1. Introduction.....	186
III.1.2. Materials and Methods.....	189
III.1.3. Results and Discussion.....	195
III.1.4. Conclusions.....	211
A cknowledgements.....	212
R eferences.....	212
III. 2. Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites.....	216
A bstract.....	217
K eywords.....	217
III.2.1. Introduction.....	218
III.2.2. Materials and Methods.....	221
III.2.3. Results and Discussion.....	226

III.2.4. Conclusions.....	236
A cknowledgements.....	237
R eferences.....	237
III. 3. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding.	242
A bstract.....	243
K eywords.....	243
III.3.1. Introduction.....	244
III.3.2. Materials and Methods.	247
III.3.3. Results and Discussion.	253
III.3.4. Conclusions.....	270
A cknowledgements.....	272
R eferences.....	272
III. 4. Valorization of linen processing by-product for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance.	279
A bstract.....	280
K eywords.....	280
III.4.1. Introduction.....	281
III.4.2. Materials and Methods.	284
III.4.3. Results and Discussion.	290
III.4.4. Conclusions.....	312
A cknowledgements.....	314
R eferences.....	314
III. 5. Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with shot flaxseed fibers.....	320
A bstract.....	321

K eywords.....	321
III.5.1. Introduction.....	322
III.5.2. Materials and Methods.	325
III.5.3. Results and Discussion.	332
III.5.4. Conclusions.....	350
A cknowledgements.....	351
R eferences.....	351
IV. CONCLUSIONES.....	360
IV.1. RESPECTO AL EFECTO DE DISTINTOS COMPATIBILIZANTES EN COMPUESTOS DE PLA-DE.....	362
IV.2. RESPECTO A LA OPTMIZACIÓN DEL CONTENIDO EN COMPATIBILIZANTE DERIVADO DEL ACEITE DE LINO EN COMPUESTOS DE PLA-DE.....	365
IV.3. RESPECTO A LA INFLUENCIA DEL REPROCESADO EN LAS PROPIEDADES FINALES DE PIEZAS DE PLA.....	368
IV.4. RESPECTO A LA POSIBILIDAD DE EMPLEAR SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL LINO PARA DESARROLLAR GREEN COMPOSITES CON UN RENDIMIENTO MEJORADO.	370
IV.5. RESPECTO A LA EVALUACION DE DISTINTAS ESTRATEGIAS DE COMPATIBILIZACION PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO DE GREEN COMPOSITES BASADOS EN PLA Y SUBPRODUCTOS DEL LINO.....	373
IV.6. CONCLUSIONES GENERALES.....	376

A BREVIATURAS Y TÉRMINOS.

a*	coordenada de color (<0 – verde; >0-rojo)
AA	Ácido acrílico
abs	Valor absoluto
ABS	Copolimero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
AELO	Aceite de linaza epoxi-acrilado
ASF	Harina de cascara de almendras “ <i>almond shell flour</i> ”
ATBC	Citrato de acetil-tri-n-butilo
ATEC	Citrato de acetiltriethyl
b*	coordenada de color (<0-azul; >0-amarillo)
Bio HDPE	Poli(etileno) de alta densidad de origen renovable total o parcial
Bio PA	Poli(amida) de origen renovable total o parcial
Bio PE	Poli(etileno) de origen renovable total o parcial
Bio PET	Poli(etilén tereftalato) de origen renovable total o parcial
Bio PTT	Poli(timetril tereftalato) de origen renovable total o parcial
CA	Acetato de celulosa
CAB	Acetato-butirato de celulosa
CLTE	Coefficiente de expansión térmica lineal ($\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
CN	Nitrato de celulosa
CNC	Nanocristales de celulosa
ΔH_{CC}	Entalpía de cristalización en frío (J g^{-1})
ΔH_{m}	Entalpía de fusión (J g^{-1})
$\Delta H_{\text{m}}^{\circ}$	Entalpía de fusión teórica del polímero 100% cristalino (J g^{-1})
Δm_{t}	Cantidad de agua absorbida (%)

D	Coefficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_c	Coefficiente de difusión corregido ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
DE	Tierra de diatomeas
DIDA	Diisodecil adipato
DMTA	Análisis térmico mecánico dinámico
DOA	2-etilhesil adipato
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de la curva termogravimétrica
DVB	Divinil benceno
E, E_t	Modulo elástico (MPa)
ϵ_b	Alargamiento a la rotura (%)
ECO	Aceite de ricino epoxidado
EEW	Peso equivalente epoxy
ELO	Aceite de linaza epoxidado
EPO	Aceite de palma epoxidado
EPS	Poli(estireno) expandido
ESAO	Oligómero epoxidado de acrílico-estireno
ESBO	Aceite de soja epoxidado
ETC	Cámara para ensayos controlados
EU	Unión Europea
EVO	Aceites vegetales epoxidados
FESEM	Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo
FF	Fibra de lino " <i>flax fiber</i> "
FSF	Harina de semillas de lino " <i>flax seed flour</i> "
γ	Deformación máxima a cizalla (%)
G'	Módulo de almacenamiento (MPa)

G''	Módulo de perdidas (MPa)
GF	Fibra de vidrio “ <i>glass fiber</i> ”
GMA	Glicidil metacrilato
GLYMO	(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano
HDPE	Poli(etileno) de alta densidad
HNT	Nanotubos de haloisita
L*	Luminancia
LCM	Procesos de transferencia de resinas líquidas
L/D	Relación longitud de husillo frente a diámetro (mm/mm)
LDPE	Poli(estireno) de baja densidad
LLDPE	Poli(estireno) de ultra baja densidad
LSD	Diferencias menos significativa
MA	Anhídrido maleico
MAH-g-PE	Injerto de anhídrido maleico y poli(etileno)
MAPP	Copolimero de anhídrido maleico-polipropileno
MDPE	Poli(etileno) de media densidad
MFI	Índice de fluidez
MFR	Ratio de fluidez (g 10 min ⁻¹)
MLO	Aceite de linaza maleinizado
MMA	Metil metacrilato
MMT	Montmorillonita
M _w	Peso molecular
OLA	Oligómero de ácido láctico
OH	Hidroxilo
OOC	Oxígenos oxiránicos
P4HB	Poli(4-hidroxibutírico)

P4HV	Poli(4-hidroxisalicílico)
PA	Poli(amida)
PBAT	Poli(butilén adipato-co-tereftalato)
PBS	Poli(butilén succinato)
PBSA	Poli(butilén succinato-co-adipato)
PC	Poli(carbonato)
PCL	Poli(caprolactona)
PDLA	Poli(D-ácido láctico)
PDLLA	Poli(D,L-ácido láctico)
PE	Poli(etileno)
PEG	Poli(etilén glicol)
PET	Poli(etilentereftalato)
PGA	Ácido poli(glicólico)
PHA	Poli(hidroxisalicílico)
PHB	Poli(3-hidroxisobutirato)
PHBH	Poli(3-hidroxisobutirato-co-3-hidroxisanoato)
PHBV	Poli(3-hidroxisobutirato-co-3-hidroxisalicílico)
PHHx	Poli(3-hidroxisexanoico)
PHO	Poli(3-hidroxiocetanoico)
PHP	Poli(3-hidroxiopropiónico)
PHV	Poli(3-hidroxisalicílico)
PLA	Ácido poli(láctico)
PLA-co-PCL	Copolimero de ácido poli(láctico) y poli(caprolactona)
PLA-co-PGA	Copolimero de ácido poli(láctico) y ácido poli(glicólico)
PLAE	Elastómero de ácido poli(láctico)
PLLA	Poli(L-ácido láctico)

PP	Poli(propileno)
PPG	Poli(propilén glicol)
PS	Poli(estireno)
PS-co-GMA	Copolimero de poli(estireno) y glidicil metacrilato
PUR	Resina de poli(uretano)
PVA	Poli(vinil alcohol)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
REX	Extrusión reactiva
RH	Humedad relativa
ROP	Polimerización por apertura de anillo
RTM	Moldeo por transferencia de resina
SAN	Copolimero de estireno-acrilonitrilo
SCRIMP	Moldeo Seeman por infusión de resinas
$T_{5\%}, T_{\text{onset}}$	Temperatura de inicio degradación (pérdida del 5% en masa) (°C)
$\tan \delta$	Factor de amortiguamiento
TBC	Citrato de tributilo
T_{cc}	Temperatura de cristalización en frío (°C)
T_{deg}	Temperatura de degradación térmica (°C)
TEC	Citrato de trietilo
TES	Extrusora de tornillos gemelos
T_g	Temperatura de transición vítrea (°C)
TGA	Análisis termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión (°C)
TMA	Análisis termomecánico
T_{max}	Temperatura de velocidad máxima de degradación (°C)
TMO	Octil timellitato

TPS	Almidón termoplástico
σ_t	Tensión a tracción (MPa)
UV	Ultravioleta
VARI	Infusión de resinas asistido por vacío
VARTM	Moldeo por transferencia de resina asistido por vacío
VE	Vinil éster
VTMO	Vinil trimetoxisilano
w_0	Peso inicial de la muestra
w_t	Peso de la muestra en a un tiempo determinado
X_c	Grado de cristalinidad (%)
X_{c_max}	Grado máximo de cristalinidad (%)
YI	Índice de amarillamiento

LISTADO DE FIGURAS.

Figura I.2.1 Datos referentes al año 2017 para las cantidades de polímeros producidos a nivel mundial y de polímeros demandados en la Unión Europea en millones de toneladas (Adaptado de European Plastics).	41
Figura I.2.2 Demanda de polímeros a nivel mundial por sectores (Adaptado de European Plastics).	42
Figura I.2.3 Tipos de polímeros más empleados en el sector del envasado (Adaptado de European Plastics).	43
Figura I.2.4 Clasificación de los polímeros según su procedencia y su biodegradabilidad.....	46
Figura I.2.5 Cantidad de residuos plásticos producidos a nivel mundial en millones de toneladas, porcentaje de residuos reaprovechados energéticamente y reciclados (Adaptado de European Plastics). .	49
Figura I.2.6 Estructura química de los homopolisacáridos de origen natural más comunes.	51
Figura I.2.7 Estructura química de los polímeros derivados de polisacáridos naturales más comunes.....	52
Figura I.2.8 Estructura repetitiva general de los PHAs, tabla con las estructuras de PHAs más comunes, estructura química de los principales PHBs.	53
Figura I.2.9 Estructura química de los principales polímeros biodegradables de origen petroquímico	57
Figura I.2.10 Clasificación de las fibras naturales según su origen.....	64
Figura I.3.1 Porcentajes de polímeros biodegradables y polímeros biobasados producidos a nivel mundial en millones de toneladas (Datos para el año 2019 según European Bioplastics).	69
Figura I.3.2 Estimaciones sobre la producción mundial de biopolímeros según NOVA-Institute.....	70
Figura I.3.3 Estructura química de los posibles isómeros del PLA.	71
Figura I.3.4 Estructura química del monómero de PLA.	71
Figura I.3.5 Esquema de los procesos de producción del PLA.	72
Figura I.3.6 Representación esquemática de la hidrólisis autocatalítica del PLA.	83
Figura I.4.1 Fotografía de la planta del lino (<i>Linum usitatissimum</i>).....	104
Figura I.4.2 Esquema de la sección de la fibra de lino a partir del tallo de la planta.	108
Figura I.4.3 Esquema de la relación entre tallo, basta fibra, fibra técnica y la fibra elemental de lino. ..	109
Figura I.4.4 Estructura química de los principales componentes de las fibras vegetales.	111
Figura I.4.5 Esquema de la estructura general de las fibras vegetales.	112
Figura I.4.6 Estructura química del aceite de linaza.	122
Figura I.4.7 Estructura química de los distintos ácidos grasos presentes en los aceites vegetales	123
Figura I.4.8 Esquema de la epoxidación del aceite de linaza.	126
Figura I.4.9 Esquema de la acrilación del aceite epoxidado de linaza.	127
Figura I.4.10 Esquema de la maleinización del aceite de linaza.	129

Figura I.5.1 Representación esquemática del modelo de economía circular.....	133
Figure II.2.1 Flujograma de trabajo seguido para la consecución de los objetivos planteados	176
Figure III.1.1. Images FESEM of diatomaceous earth (DE) (a) shapes dispersion, 700X ; (b) disc shape detail, 2000X; (c) tubular shape detail, 3000X.....	189
Figure III.1.2. Typical stress-strain curves of PLA and uncompatibilized and compatibilized PLA-DE composites.	195
Figure III.1.3. FESEM images at different magnifications (left column, 1000×; right column, 2000×) corresponding to PLA-DE (a) , (b) , PLA-DE-GLY (c) , (d) ,PLA-DE-ESAO (e) , (f) , and PLA-DE-MLO (g) , (h) . The images correspond to impact fractured surfaces.	199
Figure III.1.4. FESEM image at 2000× corresponding to PLA-DE-MLO. The image corresponds to an impact fractured surface.	201
Figure III.1.5. DSC thermograms corresponding to PLA-DE composites with different compatibilization systems.	202
Figure III.1.6. Thermogravimetric analysis of PLA-DE composites with different compatibilization systems: (a) TGA thermograms; (b) first derivative TGA thermograms (DTG).	204
Figure III.1.7. Comparative plot of dynamic mechanical thermal properties of PLA-DE composites with different compatibilization systems as a function of temperature: (a) storage modulus G' ; (b) dynamic damping factor $\tan \delta$	206
Figure III.1.8. Percentage weight loss as a function of the elapsed time during the disintegration test in a controlled compost soil of PLA-DE composites with different compatibilization systems.	208
Figure III.1.9. Visual aspect during the disintegration test in a controlled compost soil of PLA-DE composites with different compatibilization systems.	210
Figure III.2.1. Schematic representation of a triglyceride structure which is the base of vegetable oils, showing different (saturated and unsaturated) fatty acids bonded to a glycerol basic structure through ester bonds.....	219
Figure III.2.2. FESEM images of diatomaceous earth at different magnification (a) 2000× and (b) triangular shape detail at 3500x.....	221
Figure III.2.3. DSC thermograms of neat PLA and PLA/DE composites with different MLO loading (expressed in phr)	226
Figure III.2.4. Comparative thermogravimetric (TGA) plots corresponding to PLA/DE composites with varying MLO content: (a) TGA thermograms curves and (b) first derivative, DTG curves.....	228
Figure III.2.5. Comparative plot of dynamic mechanical thermal properties of PLA/DE composites with varying MLO loading as a function of temperature: (a) Storage modulus, G' and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$).	231
Figure III.2.6. FESEM image (2500x) of the surface of a PLA/DE sample obtained after impact test. .	234
Figure III.2.7. FESEM image (2500x) of the surface of a PLA/DE samples obtained after impact test, with varying MLO loading (in phr): (a) 1, (b) 2.5, (c) 5, (d) 10 and (e) 15.	235
Figure III.3.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles: (a) PLA0, (b) PLA1, (c) PLA2, (d) PLA3, (e) PLA4, (f) PLA5 and (g) PLA6. Images taken at 1000x and scale markers are of 100 μm	257
Figure III.3.2. Schematic representation of the hydrolysis fragmentation of ester groups of polylactide (PLA) chains in the presence of water.....	258

Figure III.3.3. Variation of the melt flow index (MFI) and its percentage increase ($\Delta\%$) of polylactide (PLA) subjected to different reprocessing cycles.	259
Figure III.3.4. A comparative plot of the differential scanning calorimetry (DSC) thermograms during second heating corresponding to the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.	260
Figure III.3.5. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivate thermogravimetric (DTG) curves corresponding to the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.	263
Figure III.3.6. Visual aspect of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.	264
Figure III.3.7. A comparative plot of the dimensional change of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.	266
Figure III.3.8. Evolution as a function of temperature of the (a) storage modulus (G') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.	269
Figure III.4.1. (a) As-received golden flaxseeds; (b) flaxseed flour (FSF).	284
Figure III.4.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of flaxseed flour (FSF) taken at (a) 1000x with a scale marker of 10 μm and (b) 10000x with a scale marker of 1 μm ; (c) particles size histogram of FSF.	291
Figure III.4.3. Visual aspect of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) corresponding, from left to right, to: PLA, PLA/FSF, PLA/FSF + 2.5ELO, PLA/FSF + 5ELO, PLA/FSF + 2.5MLO, and PLA/FSF + 5MLO.	292
Figure III.4.4. Field emission electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) of: (a) PLA, (b) PLA/FSF, (c) PLA/FSF + 2.5ELO, (d) PLA/FSF + 5ELO, (e) PLA/FSF + 2.5MLO, and (f) PLA/FSF + 5MLO. Images were taken at 1000x and scale markers are of 10 μm	297
Figure III.4.5. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms during second heating corresponding to the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).	300
Figure III.4.6. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivate thermogravimetric (DTG) curves corresponding to the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).	303
Figure III.4.7. Evolution of the (a) storage modulus and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) as a function of temperature for the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).	306
Figure III.4.8. Water uptake of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).	310
Figure III.4.9. Evolution of weight sample (W_t)/saturation weight (W_s) ratio versus square root of the time of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).	311
Figure III.5.1. As-received yarn of short flaxseed fiber (FF).	325
Figure III.5.2. Twin-screw co-rotating extruder and screw configuration.	327

Figure III.5.3. Morphology of: (a) the as-received yarn of flaxseed fibers (FFs) taken by optical microscopy at 12.5x with scale maker of 1 mm; (b) alkali-treated FFs and (c) alkali-treated FFs after silanization taken by field emission scanning electron microscopy (FESEM) at 500x with scale makers of 20 μm ; (d) alkali-treated FFs and (e) alkali-treated FFs after silanization taken by FESEM at 1,000x with scale makers of 10 μm 333

Figure III.5.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces of: (a) PLA; (b) PLA/FF; (c) PLA/FF + (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS); (d) PLA/FF + epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO); (e) PLA/FF + poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA); (f) PLA/FF + maleinized linseed oil (MLO). Images taken at 1,000x with scale makers of 10 μm 339

Figure III.5.5. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO). 340

Figure III.5.6. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivate thermogravimetric (DTG) corresponding to the flaxseed fiber (FF) and the polylactide (PLA)/FF pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO). 343

Figure III.5.7. Evolution as a function of temperature of the (a) storage modulus (G') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO). 349

LISTADO DE TABLAS.

Tabla I.2.1 Precio de los polímeros vírgenes y reciclados más comunes (datos para 2018 según Plasticker).....	47
Tabla I.4.1 Concentraciones de los principales componentes, contenido en humedad y ángulo microfibrillar de las fibras vegetales más empleadas en ingeniería.....	113
Tabla I.4.2 Contenido en ácidos grasos de los aceites vegetales más comunes.	124
Table III.1.1. Composition and code of the different PLA-DE composite formulations	190
Table III.1.2. Mechanical properties, tensile modulus (E_t), tensile strength (σ_t) and elongation at break (ϵ_b) of PLA-DE composites with different compatibilization systems.....	197
Table III.1.3. Thermal properties obtained by DSC of PLA-DE composites with different compatibilization systems	203
Table III.1.4. TGA properties of PLA-DE composites with different compatibilization systems	205
Table III.1.5. Summary of glass transition temperature T_g and storage modulus G' , values obtained from solid samples by dynamic mechanical thermal characterization of PLA-DE composites with different compatibilization systems.	207
Table III.2.1. Composition of diatomaceous earth used in PLA/DE composites.....	221
Table III.2.2. Composition and labeling of PLA/DE composites with different amounts of MLO.	222
Table III.2.3. Main thermal parameters of PLA and PLA/DE composites with different MLO loading (expressed in phr) obtained by differential scanning calorimetry (DSC).	227
Table III.2.4. Main thermal parameters of the thermal degradation of PLA/DE composites with varying MLO content obtained by thermogravimetric analysis, TGA.	229
Table III.2.5. Summary of some dynamic-mechanical thermal properties of PLA/DE composites with varying MLO loading.....	231
Table III.2.6. Summary of mechanical properties of PLA/DE composites with varying MLO loading obtained from tensile, impact and hardness tests.....	232
Table III.3.1. Mechanical properties of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of: tensile modulus (E_t), strength at break (σ_t) and elongation at break (ϵ_b).	254
Table III.3.2. Mechanical properties of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of D Shore hardness and impact strength.....	255
Table III.3.3. Thermal properties of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of glass transition temperature (T_g), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), cold crystallization temperature (T_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m), melting temperature (T_m) and maximum degree of crystallinity (χ_{c_max}).	261
Table III.3.4. Main thermal parameters of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of onset temperature of degradation ($T_{5\%}$) and degradation temperature (T_{deg}).	263
Table III.3.5. Color parameters (L^* , a^* , b^* and ΔE_{ab}^*) and yellowness index (YI) of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.....	264

Table III.3.6. Glass transition temperature (T_g) and coefficients of linear thermal expansion (CLTE) below T_g and above cold crystallization temperature (T_{cc}) of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.	267
Table III.4.1. Summary of compositions according to the weight content (wt%) of polylactide (PLA) and flaxseed flour (FSF) in which epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) were added as parts per hundred resin (phr) of composite.	285
Table III.4.2. Mechanical properties of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of elastic modulus (E), strength at yield (σ_y), elongation at break (ϵ_b), impact strength, and Shore D hardness.	293
Table III.4.3. Thermal properties of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_{cc}), melting temperature (T_m), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m) and degree of crystallinity (χ_c).	300
Table III.4.4. Main thermal parameters of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of onset temperature of degradation ($T_{5\%}$), degradation temperature (T_{deg}), and residual mass at 700 °C.	304
Table III.4.5. Main thermomechanical parameters of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of storage modulus measured at 40 °C and 110 °C and glass transition temperature (T_g).	307
Table III.4.6. Water uptake properties of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of saturation weight (W_s), diffusion coefficient (D), and corrected diffusion coefficient (D_c).	311
Table III.5.1. Code and composition of each sample according to the weight content (wt%) of polylactide (PLA) and flaxseed fiber (FF) in which epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) were added as parts per hundred resin (phr) of composite. Fiber pretreatments consisted on alkalization, in all the cases, and silanization with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS).	328
Table III.5.2. Mechanical properties of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of elastic modulus (E), strength at yield (σ_y), elongation at break (ϵ_b), impact strength, and Shore D hardness.	335
Table III.5.3. Thermal properties of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of: glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_{cc}), melting temperature (T_m), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m), and degree of crystallinity (χ_c).	342
Table III.5.4. Main thermal degradation parameters of the flaxseed fiber (FF) and the polylactide (PLA)/FF pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of: onset temperature of degradation ($T_{5\%}$), degradation temperature (T_{deg}), and residual mass at 700 °C.	344
Table III.5.5. Thermomechanical properties of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of: storage modulus (G') at 40 °C, 75 °C, and 110 °C and glass transition temperature (T_g).	347

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. ANTECEDENTES.

En la actualidad, y tras unos años de considerable concienciación y análisis de los efectos de la actividad humana sobre el planeta, una mentalidad global de responsabilidad y mayor preocupación por el impacto medioambiental se está consolidando en la sociedad. Esto se ve claramente reflejado en implicación de gobiernos y organizaciones internacionales promoviendo y fomentando una serie de medidas y reformas para asegurar una actividad más responsable con el entorno. Dos ejemplos de esta actitud son las Directivas 2019/904 y la 2009/28/CE llevadas a cabo por la Unión Europea, que están siendo llevadas a cabo para reducir el impacto de productos plásticos en el medio ambiente y para promover el uso de energías renovables, respectivamente [1, 2].

En términos generales, estas normativas se centran en promover dos reformas principales. Una es un mayor uso de fuentes energéticas renovables y la puesta en marcha de sistemas productivos que supongan un daño menor para el medioambiente tratando de disminuir la polución o el vertido de aguas contaminadas, por ejemplo. La segunda de las estrategias se basaría en el desarrollo, uso y aprovechamiento de materiales que al final de su ciclo de vida no se conviertan en residuos altamente contaminantes para los ecosistemas. Así, un correcto reaprovechamiento o eliminación de los residuos es una actividad de vital importancia para evitar su acumulación o el contacto prolongado con los ecosistemas que pueden dañar.

Esta necesidad de cambio en el empleo de materiales y el tratamiento de los residuos está más que justificada. En los últimos años la cantidad de materiales no degradables que es vertida en mares y océanos ha ido en aumento. Este vertido de residuos contaminantes se prevé que siga en aumento debido a la globalización y al mayor uso de los materiales que los producen por parte de países en vías de desarrollo. Las cantidades de vertido se cuantifican en toneladas y suponen un claro efecto negativo sobre la fauna y flora marina [3]. Entre estos residuos destacan en gran medida los polímeros, causando una clara afectación a la vida en los mares, pues suelen acumularse y formar obstrucciones o atrapamientos para seres vivos. Además, los aditivos y moléculas de bajo peso molecular presentes en los polímeros se desprenden de la superficie, llegando a suponer un grave problema de toxicidad para la microfauna. Al

afectar a la microfauna de un ecosistema, que suele ser la base de la cadena alimenticia, así como la encargada de funciones básicas para el ecosistema como la degradación de los cadáveres, el daño suele repercutir en un extenso deterioro del sistema afectando a todas las formas de vida que lo forman. Algo similar ocurre en los ecosistemas terrestres. El uso de materiales poliméricos en el sector de la agricultura es cada vez más habitual, implicando una acumulación de residuos no renovables en zonas rurales y muy próximas a áreas silvestres [4]. Por tanto, las pautas que marca la sostenibilidad medioambiental indican que la reducción y eliminación de residuos plásticos no degradables es uno de los principales a resolver a nivel global [5].

I.2. SOSTENIBILIDAD EN POLÍMEROS.

Uno de los retos para alcanzar una mayor sostenibilidad medioambiental es la reducción del impacto del uso de materiales plásticos sobre el medioambiente.

Para cuantificar el impacto de los materiales poliméricos sobre el medioambiente se pueden tomar como datos significativos las cifras de la producción anual a nivel global, o desde otro punto de vista, la cantidad demandada por los países de la Unión Europea, en los últimos años (**Figura I.2.1**).

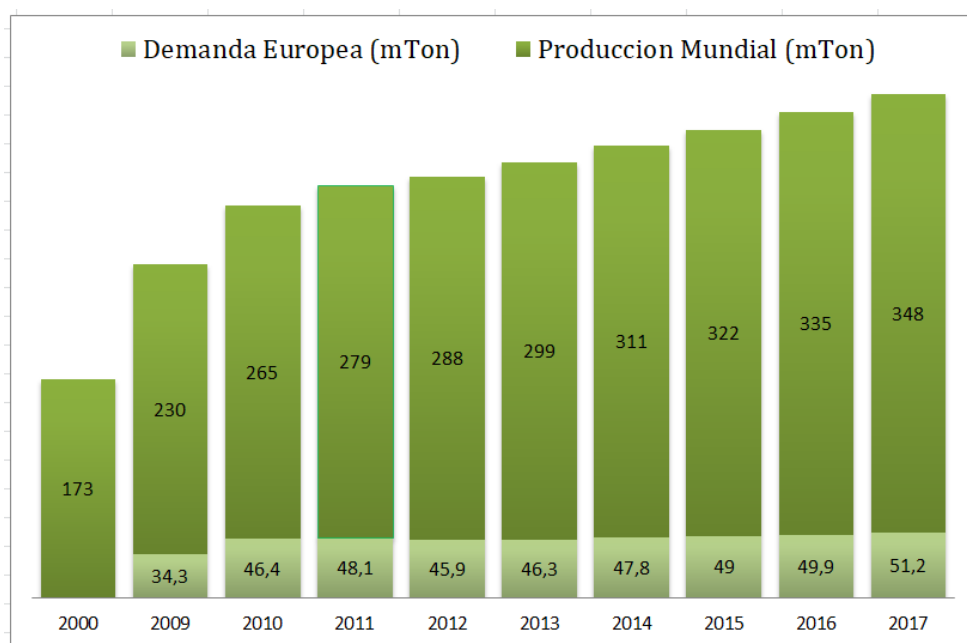


Figura I.2.1 Datos referentes al año 2017 para las cantidades de polímeros producidos a nivel mundial y de polímeros demandados en la Unión Europea en millones de toneladas (Adaptado de European Plastics).

El principal motivo de esta acumulación exagerada de residuos plásticos es el extenso uso y las grandes cantidades que se producen de este tipo de materiales. A nivel global, cada año se producen unos 350 millones de toneladas de materiales poliméricos, siendo China el principal productor con un 29,4% de la producción, seguida por la Unión Europea y Estados Unidos con un 18,5% y un 17,7% respectivamente en el año 2017. La mayor parte de los polímeros que se producen van destinados a su uso en el embalaje, envasado de alimentos y otros bienes de consumo. En el año 2017 en torno al 39,7% del volumen de plásticos producidos en Europa fueron destinados a la industria

del envasado de alimentos [6]. La demanda de grandes cantidades de estos materiales por parte del sector alimentario ha ido en aumento en desde hace unos años, previéndose que siga siendo así en el futuro. En la **Figura I.2.2** se recogen los datos referentes al año 2017 sobre los sectores a los que fueron destinados los materiales plásticos producidos a nivel mundial.

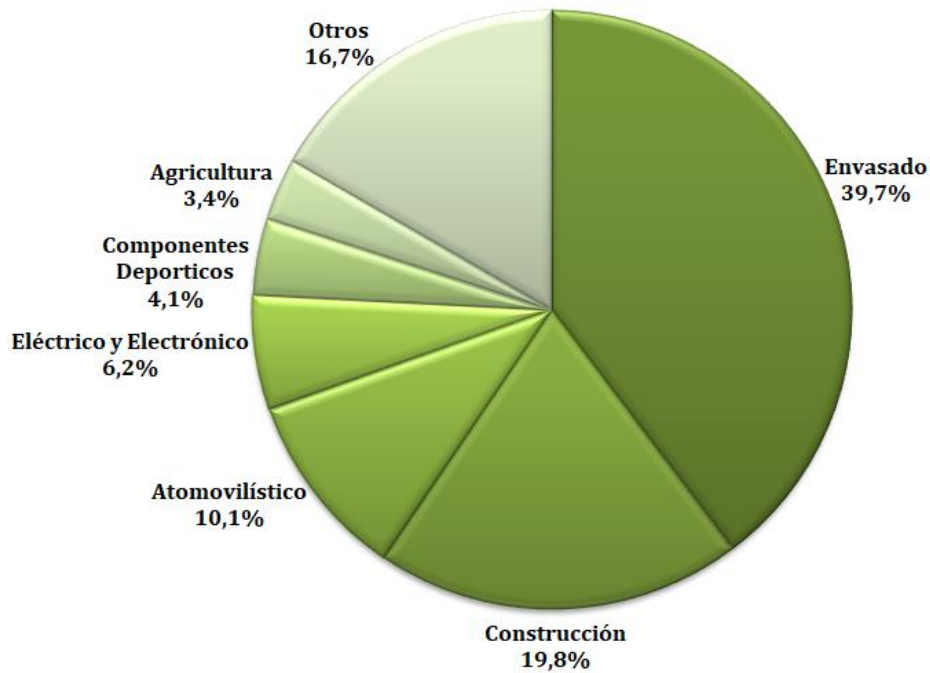


Figura I.2.2 Demanda de polímeros a nivel mundial por sectores (Adaptado de European Plastics).

Junto al papel y el cartón, los plásticos son los materiales más empleados dentro del sector del envasado y el embalaje. El empleo masivo de materiales poliméricos en este sector se debe a la gran versatilidad y abanico de características que estos ofrecen. Los polímeros ofrecen un amplio rango de posibilidades, desde la producción de films o envases rígidos hasta la posibilidad de ser combinados con otros materiales como el papel, el cartón u otro polímero en materiales compuestos o multicapa. Al disponerse de una gran variedad de este tipo de materiales se pueden obtener envases con una ligereza, resistencia, transparencia, propiedades barrera y estabilidad térmica adaptados específicamente al producto a contener, así como a los procesos y situaciones a los que suelen ser sometidos. Por ejemplo, el uso de plásticos en la industria de los alimentos procesados permite que el propio recipiente pueda ser empleado desde el inicio de la

cadena de procesado del alimento, actuando como contenedor donde el alimento es tratado, sellado y finalmente transportado y comercializado.

Destacar que la práctica totalidad de estos plásticos de uso habitual en la industria son de origen petroquímico, por tanto, procedentes de fuentes no renovables y generalmente no degradables. Es decir, los polímeros más empleados en el sector del envasado como son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) o poli(etilentereftalato) (PET) entre otros, presentan esta naturaleza haciendo del reciclado la única vía posible para su reaprovechamiento. El uso de este tipo de polímeros no renovables es tan extenso que a este grupo suele denominársele commodities. En el año 2016 en torno a un 61,6% de los residuos plásticos generados a nivel global provenían de desechos de envases alimentarios, de los cuales se estima que aproximadamente el 40.7% pudo ser reciclado, el 38,9% reaprovechado energéticamente y el 20,4% fue destinado a vertederos [7]. Como se puede observar en la **Figura I.2.3**, los polímeros de origen petroquímico son los más empleados en el sector del embalaje y el envasado.

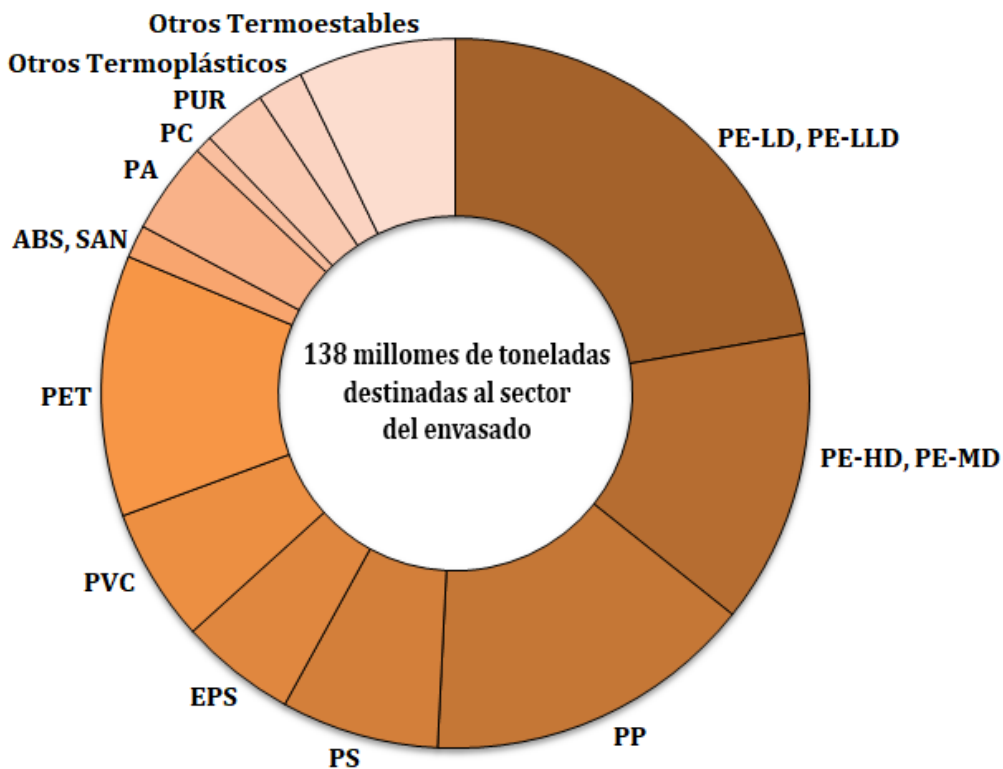


Figura I.2.3 Tipos de polímeros más empleados en el sector del envasado (Adaptado de European Plastics).

Existen varias vías para reducir las cantidades de residuos plásticos. La pirolisis o incineración de residuos es una de las opciones, permitiendo la eliminación de gran parte de las sustancias presentes en los residuos y disminuyendo considerablemente el volumen que estos ocupan. Mediante esta práctica la energía calorífica que se obtiene puede ser empleada como fuente de energía para múltiples actividades. No obstante, durante la degradación térmica de la gran mayoría de las sustancias de origen petroquímico que conforman los residuos plásticos se producen varios compuestos que son liberados a la atmósfera, con las negativas implicaciones que ello conlleva a nivel medioambiental [8]. Por tanto, esta posible solución va en contra de otra gran idea que plantea la sostenibilidad, la de reducir el consumo de fuentes de energía contaminantes. Otra práctica habitual en el tratamiento de residuos actual es el enterramiento y/o acumulación de los residuos no degradables en vertederos o espacios controlados. Aparte del fuerte impacto visual que estos espacios pueden ofrecer y de las grandes extensiones de terreno que ocupan, esta alternativa presenta otro gran inconveniente. Los residuos no son realmente no degradables, sino que lo hacen en un periodo de tiempo muy largo, mostrando con el paso del tiempo cierta interacción con su entorno y desprendiendo las sustancias sintéticas que contienen. Estas sustancias lixiviadas se pueden filtrar y difundir a través del terreno, llegando a provocar la infertilidad del mismo así como la contaminación de las aguas subterráneas [9].

Para evitar que los productos fabricados con materiales plásticos lleguen a convertirse en residuos, el reciclaje es una estrategia bastante recurrente desde hace unas décadas, pero sigue sin resultar una solución definitiva para el tratamiento de desechos. Aunque técnicamente el reciclado de los materiales poliméricos termoplásticos es relativamente sencillo, en ocasiones las legislaciones y regulaciones públicas para el tratamiento de este tipo de residuos hacen que el proceso presente algunas limitaciones. En muchos países, principalmente en aquellos en vía de desarrollo, los sistemas de gestión pública de residuos son relativamente recientes, encontrándose en muchos casos en una fase inicial donde se deben poner en marcha múltiples acciones como la formación del personal, implantación de servicios de recogida, puesta en marcha de centros de tratamientos de residuos, etc [10]. Se podría considerar que, a nivel global, en muchos casos aún no se cuenta con los medios suficientes que permitan la separación de los residuos plásticos para su posterior reciclado. Y aun disponiendo de los sistemas de separación de residuos suficientes, la

cooperación de los consumidores es más que necesaria. Una mala práctica en cuanto al vertido de los residuos por parte del consumidor puede hacer totalmente ineficiente cualquier sistema de gestión y separación de residuos.

Por otro lado, aunque el reciclado y reaprovechamiento de los plásticos es posible, siempre supone un cierto empeoramiento de sus propiedades [11]. Los procesos de transformación mecánicos y térmicos a los que se deben someter los polímeros para poder volver a ser empleados como materiales reciclados afectan negativamente a la estructura interna y composición de éstos, traduciéndose en una disminución de las propiedades del producto final. Es por esta razón por la que habitualmente está limitado el porcentaje de material reciclado que se puede utilizar para una aplicación determinada. En otros casos, los procesos de recogida, tratamiento y reciclado suponen un coste superior a de la utilización de polímero nuevos, haciendo económicamente inviable esta práctica [12].

Estos problemas relacionados con la acumulación de residuos plásticos y las limitaciones que presenta el reciclado como solución, han propiciado que en los últimos años la atención se haya centrado en el uso de polímeros cuya degradación suponga un mínimo impacto medioambiental. Mediante el uso de estos polímeros, al final de su ciclo de vida podrán ser depositados en la naturaleza sin que esto suponga un efecto negativo para el entorno. Esto ha propiciado que conceptos como los de polímeros biodegradables y polímeros compostables hayan tomado gran relevancia en los últimos años.

Del mismo modo, una de las formas más interesantes para conseguir polímeros de bajo impacto medioambiental es a partir de materias primas renovables. Este último hecho toma aún más importancia si se tiene en cuenta el futuro agotamiento de las materias primas no renovables. Los recursos no renovables, fundamentalmente los petroquímicos, no son ilimitados por lo que en algún momento se agotarán. Este planteamiento es la principal razón en la que se basa otra de las tendencias actuales en la ciencia de los materiales, el desarrollo de polímeros obtenidos a partir de fuentes renovables con unas características similares y suficientes como para poder ser empleados en un amplio rango de aplicaciones como sustitutos de los polímeros tradicionales.

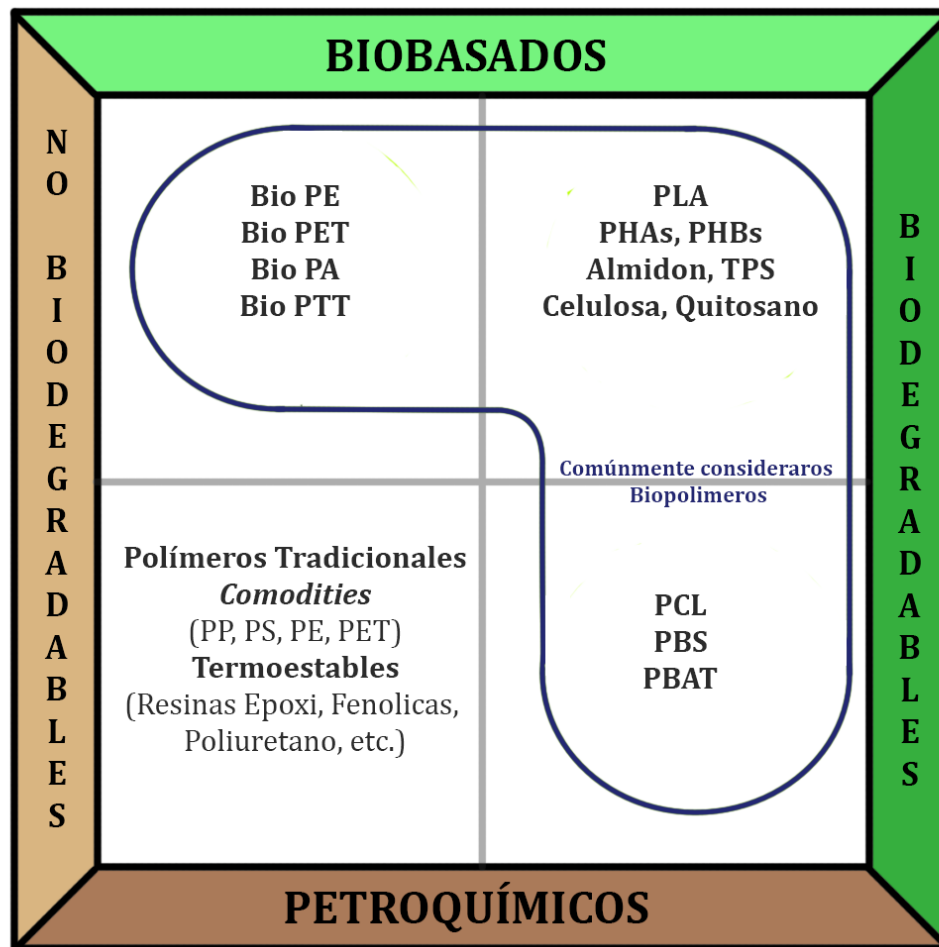


Figura I.2.4 Clasificación de los polímeros según su procedencia y su biodegradabilidad.

Las sustancias de origen natural a partir de las cuales se pueden obtener los biopolímeros se pueden clasificar en tres tipos según su procedencia. Así, las sustancias naturales pueden ser de origen mineral, animal o vegetal. De las tres familias se obtienen en la actualidad una amplia variedad de subproductos que se emplean en la industria. Sin embargo, de los tres tipos, las sustancias de origen vegetal son sin duda las que mayor variedad y por tanto mayor empleabilidad ofrecen. Actualmente en la ingeniería de materiales se emplean sustancias de origen vegetal en multitud de formas y con funciones muy variadas [13, 14]. Desde el uso de aceites vegetales como componentes de resinas termoestables, pinturas y barnices al uso de partículas y moléculas como cargas de refuerzo, aditivos para polímeros, agentes activos o simplemente con funciones estéticas, son algunos claros ejemplos del amplio abanico de aplicaciones en las que se emplean.

I.2.1. RECICLADO DE POLÍMEROS.

Si bien, como se ha comentado anteriormente, el reciclado de los residuos plásticos es una práctica más o menos viable e implantada en la gestión de residuos actual, sigue siendo una actividad que no termina de solucionar la problemática de la acumulación de desechos. En primer lugar, a nivel de gestión, la recogida y separación de los restos de materiales poliméricos dentro del conglomerado que forman los distintos residuos producidos por el consumo, suele requerir unos costes y esfuerzos (operarios, maquinaria y tiempo) considerables. Habitualmente los polímeros durante su procesado son modificados mediante la adición de aditivos, tintes y otras sustancias que permiten cambiar alguna de sus características. En algunos casos es indispensable que estas sustancias deban ser retiradas de la estructura de los polímeros, incrementando aún más los costes de su reciclado [15]. Una muestra del gran inconveniente que suponen estos costes es el precio final que alcanzan los polímeros reciclados. En términos generales, los polímeros reciclados tienen un precio algo inferior a 1 €/Kg, mientras que el precio de los polímeros vírgenes más empleado (como el PP, PS o el PET) oscila en torno a 1,30-1,60 €/Kg. Este margen resulta bastante estrecho, sobre todo si se considera la diferencia en las características que ofrecen los polímeros reciclados frente a los vírgenes. En la **Tabla I.2.1** se recogen los precios aproximados de los polímeros reciclados más empleados, así como el de los correspondientes polímeros vírgenes.

Tabla I.2.1 Precio de los polímeros vírgenes y reciclados más comunes (datos para 2018 según Plasticker).

Polímero	Precio Virgen (€/Kg)	Precio Reciclado (€/Kg)
ABS	1,03	0,89
PA6.6	1,83	1,80
PBT	0,91	1,41
PC	1,55	1,50
HDPE	1,23	0,91
LDPE	1,31	0,80
PET	1,01	0,63
PP	0,89	0,73
PS	1,10	0,67
PVC	0,33	0,21

En cuanto a las pérdidas de características y calidad en los polímeros reciclados, se deben principalmente al deterioro que sufren sus estructuras moleculares al ser sometidos a los distintos procesos que se llevan a cabo para su reaprovechamiento. Los polímeros consisten en macromoléculas con un peso molecular elevado a las que generalmente se la incorporan grupos funcionales y otras moléculas de menor peso en forma de aditivos. Durante los procesos mecánicos a los que son sometidos para su reciclaje, como pueden ser el prensado y la trituración, los grandes esfuerzos a los que son sometidos éstos materiales suele producir daño en sus estructuras moleculares. Del mismo modo, para la eliminación de aditivos o pigmentos se suelen emplear disolventes, cuya reactividad química produce la eliminación de estas sustancias pero también pueden reaccionar con las moléculas poliméricas, debilitando los enlaces que presentan. Finalmente, para la reutilización de los polímeros reciclados es necesaria la aplicación de tratamiento termomecánicos para su procesado. Al introducir las estructuras ya debilitadas de éstos materiales reciclados a procesos como la extrusión, inyección por moldeo, termoconformado y demás proceso típicos para la producción de plásticos, las altas temperaturas y los cambios de fase que ellas producen implican que la estructura resultante sea menos estable que la que ofrecían dichos materiales originalmente.

Tras el reciclado de los polímeros, éstos sufren cambios estructurales que afectan a propiedades como su peso molecular, su índice de cristalinidad o temperatura de transición vítrea, lo que significa una disminución de sus resistencia y un aumento de su fragilidad [16]. Otro dato que hace referencia a esta pérdida en la calidad de los polímeros al ser reciclados es la existencia de normativas europeas que establecen que tipo de polímeros reciclado pueden ser empleados para entrar en contacto con alimentos [17]. Esto se debe principalmente al acortamiento de las cadenas poliméricas que provoca el reciclado, por lo que es más probable que sustancias de bajo peso molecular sean desprendidas por el polímero y lleguen a introducirse en el alimento, provocando su contaminación.

En base a este hecho, es lógico considerar que el reciclado de los residuos plásticos no llega a ser una actividad del todo definitiva dentro de un marco de economía circular. Además, como se ha comentado, el reciclado de un material polimérico no puede llevarse a cabo repetidamente, por lo que la producción de algún

tipo de residuo plástico está asegurada. No obstante, esta práctica no deja de ser positiva, pues al incrementarse el uso de materiales plásticos reciclados permite que la producción de polímeros vírgenes sea menor. Los plásticos reciclados se pueden emplear en contenidos relativamente elevados con plásticos vírgenes sin presentar grandes inconvenientes y resultando un material con características algo menores, pero en la mayor parte de los casos, aceptables. Dicho de otro modo, el reciclado de los polímeros, sin llegar a representar una economía circular total, es una medida que juega un papel importante para poder alcanzar una industria mucho más sostenible. Este planteamiento es compartido por las sociedades internacionales y gobiernos, que desde hace ya décadas incitan a este tipo de prácticas con distintas medidas y leyes, aunque no siempre igual de efectivas y eficaces. Como ejemplo de ello se puede observar la aceptación por parte de la sociedad hacia el reciclado, que se ha visto incrementado considerablemente con el paso de los años. En la **Figura I.2.5** se puede apreciar fácilmente la creciente implicación con el reciclado que ha ido adquiriendo la reutilización de los residuos plásticos, en la cantidad de residuos plásticos que han sido reciclados o empleados para el reaprovechamiento energético.

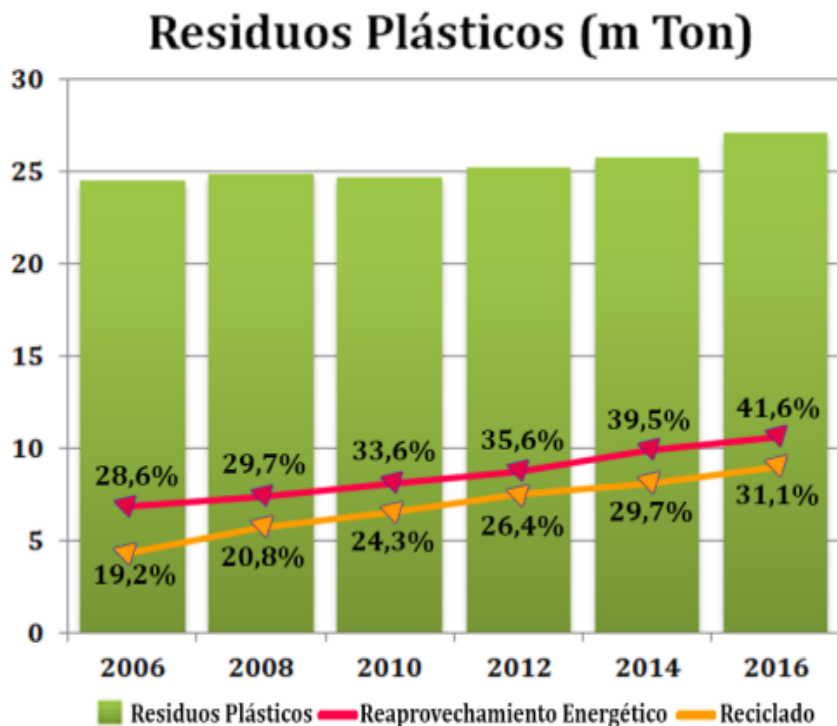


Figura I.2.5 Cantidad de residuos plásticos producidos a nivel mundial en millones de toneladas, porcentaje de residuos reaprovechados energéticamente y reciclados (Adaptado de European Plastics).

I.2.2. BIOPOLÍMEROS ECOLÓGICOS.

Teniendo en cuenta la doble problemática medioambiental en la que se encuentra en el presente el planeta, por un lado, el agotamiento de las fuentes no renovables debido a su explotación, y por otro a la acumulación de desechos o residuos no biodegradables. Los polímeros biobasados y biodegradables resultan realmente interesantes y prometedores.

Polimeros biobasados

Los polímeros obtenidos a partir de fuentes renovables y/o con la característica de ser biodegradables resultan una alternativa totalmente en concordancia con los dos planteamientos principales que establecen las economías circulares y una actividad industrial mucho más sostenible. Al provenir de recursos de origen natural o renovable, su producción además de disminuir la dependencia de fuentes agotables, promueve el reaprovechamiento de biomasa u otro tipo de sustancias que suelen tener poca utilidad a nivel industrial. Además, debido a su biodegradabilidad, se evita contribuir al otro gran problema medioambiental actual, la acumulación de residuos.

Los polímeros que son obtenidos a partir de fuentes naturales renovables, entre las cuales se suele incluir también la producción bacteriana pues los cultivos bacterianos implicados en estos procesos pueden ser conservados, repoblados y reutilizados tras su empleo, son habitualmente designados como biobasados o biopolímeros. Los biopolímeros que se han ido estudiando y desarrollando en los últimos años pueden ser clasificados en cuatro grupos principales, polisacáridos, lípidos, proteínas o poliésteres alifáticos [18].

El grupo de los polisacáridos se encuentra formado principalmente por carbohidratos cuyos monómeros, denominados monosacáridos, están enlazados mediante grupos glicosídicos. Los polisacáridos están constituidos por la repetición de uno o varios tipos de monosacáridos, pudiéndose clasificar por tanto como homopolisacáridos o heteropolisacáridos. Los homopolisacáridos suelen ser producidos por las plantas y animales para llevar a cabo funciones como material estructural o almacenamiento de energías dentro del organismo. Los homopolisacáridos más conocidos y que han encontrado cierta aplicabilidad industrial son el almidón, la celulosa y la quitina. Los heteropolisacárido, en cambio, suelen ser producidos por los

seres vivos para que actúen como sustancias de refuerzo, siendo por ejemplos las gomas naturales (arábica), la pectina, la hemicelulosa, los mucílagos o la heparina algunas de estas sustancias.

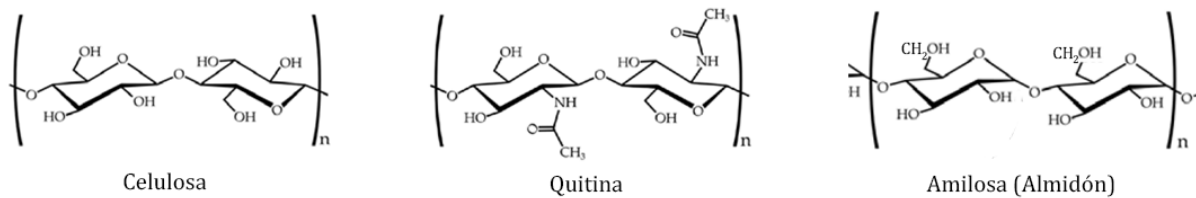


Figura I.2.6 Estructura química de los homopolisacáridos de origen natural más comunes.

La celulosa es el principal constituyente estructural de las plantas, mientras la quitina ejerce una función semejante en el exoesqueleto de ciertos animales artrópodos como los crustáceos, arácnidos y algunos insectos, siendo por tanto muy abundantes en la naturaleza. El empleo de la celulosa en la industria tiene una larga tradición, desde su utilización para la obtención de papel y cartón hasta su uso como fibras textiles para la confección de tejidos. También es una de las sustancias principales que forman las partículas lignocelulósicas como lo son las fibras vegetales, serrín o viruta de madera [19], empleadas como materiales de relleno en el desarrollo de materiales compuestos o conglomerados. En relación a este último tipo de aplicación, debido al incremento en la demanda de materiales con alto contenido en sustancias renovables y puesto que presenta unas características específicas relativamente buenas, la demanda de partículas celulósicas para la producción de materiales compuestos se ha ido viendo incrementada. Esto ha propiciado que se lleve a cabo el desarrollo de diversas celulosas modificadas para su aplicación en ámbitos de ingeniería de materiales. Derivados de la celulosa como el acetato de celulosa (CA), el acetato-butirato de celulosa (CAB), nitrato de celulosa (CN) o los nanocristales de celulosa (CNC) han sido desarrollados y empleados en la producción de materiales compuestos de base polimérica para su aplicación en sectores como el del envasado de alimentos o aplicaciones médicas [20-22]. Por su parte, la quitina es un ingrediente bastante común en el sector alimentario donde se emplea como espesante y estabilizador. También tiene cierta importancia como agente de cicatrización en el sector médico gracias a sus características frente a la actividad bacteriana [23]. Otra aplicación bastante destacable de esta sustancia es su uso para la

obtención de quitosano, producido mediante la desacetilación total o parcial de la quitina [24]. Este material presenta actividad antibacteriana lo que lo ha hecho objeto de estudio y empleo en forma de films o recubrimientos en la conservación de alimentos frescos [25].

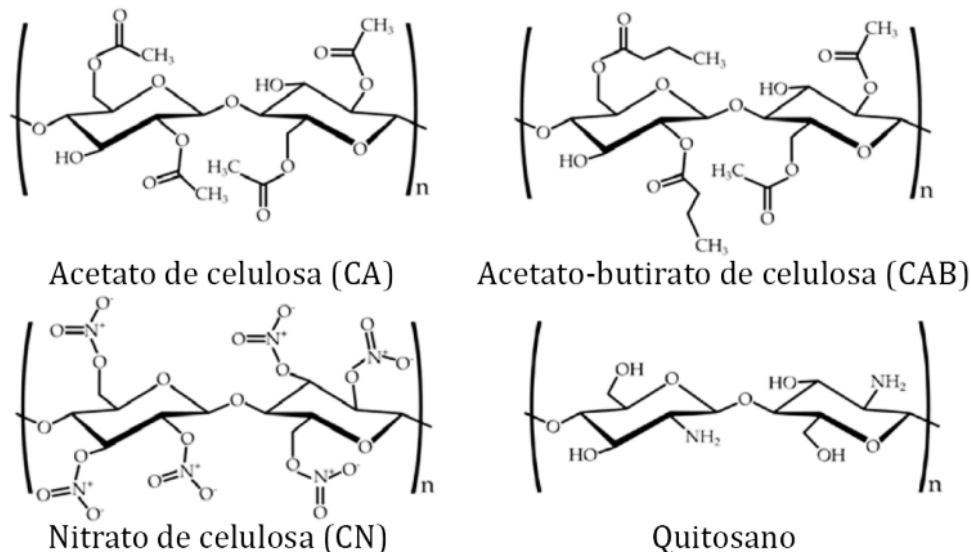


Figura I.2.7 Estructura química de los polímeros derivados de polisacáridos naturales más comunes.

El almidón, en parte, es la forma más habitual en que las plantas almacenan su energía. Esta sustancia puede ser empleada directamente tras su plastificación como material termoplástico. Los plastificantes más utilizados habitualmente son el agua, el glicerol, el sorbitol o el etilén glicol. Los polímeros termoplásticos derivados del almidón se denominan de forma genérica como almidón termoplástico (TPS). Se caracterizan por presentar una rápida biodegradabilidad bajo determinadas condiciones ambientales y ser bastante dúctiles y flexibles. Estas características limitan relativamente su aplicabilidad, aunque los hace bastante idóneos para algunas otras como la producción de recubrimientos para alimentos frescos, utensilios desechables o bolsas plásticas. Al igual que en el caso de la celulosa y la quitina, este polisacárido puede ser empleado para la obtención de otras sustancias que pueden ser polimerizadas para así obtener materiales muy interesantes. De hecho, el ácido poliláctico (PLA), uno de los biopolímeros biodegradables con mayor explotación y más prometedores en la actualidad, se obtiene principalmente partir del almidón.

El otro grupo de biopolímeros que actualmente están recibiendo gran atención son los poliésteres alifáticos. Éstos pueden ser producidos a partir de la síntesis de monómeros naturales como es el caso del PLA, o mediante producción bacteriana destacando la familia de los PHAs. Debido a la importancia que recibe el PLA en el presente tesis doctoral la información relacionada con éste aparecerá de forma más extensa en los apartados posteriores. Los poli(hidroxicarboxilatos) (PHAs) son un grupo de polímeros que se obtienen mediante la fermentación bacteriana bajo condiciones controladas. Estas sustancias poliméricas las produce un tipo específico de bacteria, la *Alcaligenes Eutrophus* de la cual se conocen más de 75 tipos, cuando son sometidas a unas condiciones ambientales determinadas.

El proceso de producción bacteriana consiste generalmente en una primera etapa donde se lleva a cabo el cultivo de las bacterias mediante el aporte de glucosa para que éstas se reproduzcan y multipliquen. Posteriormente se le limitan algunos nutrientes como el nitrógeno, fósforo, azufre o magnesio para provocar un estrés en las bacterias y cesen su reproducción. Una vez alcanzado este estado en el cultivo, se vuelve a suministrar un exceso de carbono que es nuevamente consumido por la bacteria, pero, esta vez, invierten este aporte energético para la generación de sustancias poliméricas [26]. Para suministrar el carbono a estas bacterias durante este proceso se puede emplear glucosa, metanol o sacarosa. Con el empleo de una u otra de estas sustancias se puede influir en el tipo de PHA que se obtiene, así como en el coste del proceso y por tanto el precio final del polímero obtenido.

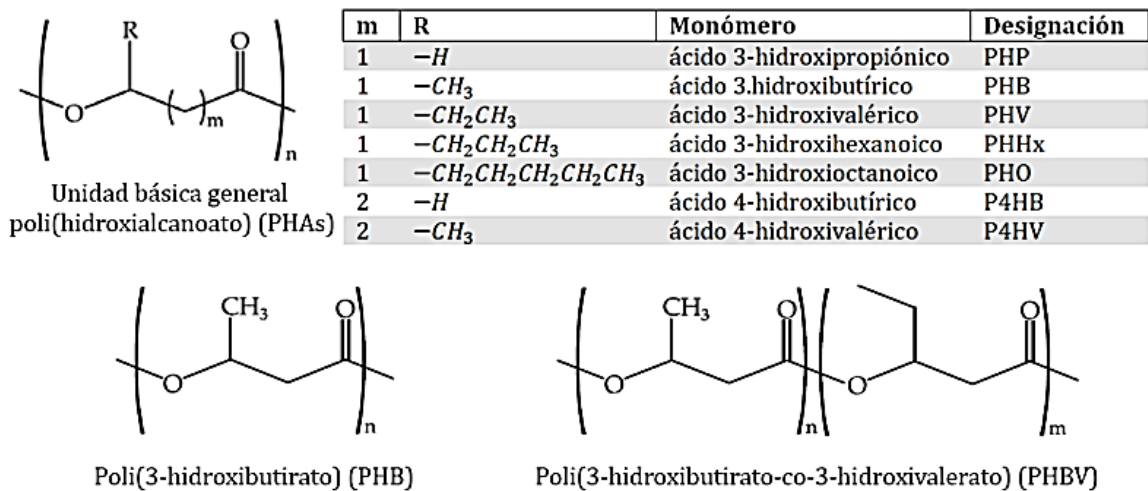


Figura I.2.8 Estructura repetitiva general de los PHAs, tabla con las estructuras de PHAs más comunes, estructura química de los principales PHBs.

Dependiendo de la cepa bacteriana que se emplee, las condiciones en que se lleve a cabo la producción bacteriana así como el tipo de fuente para el suministro alimenticio de éstas, se pueden obtener un amplio rango de poliésteres alifáticos. De estos polímeros de origen bacteriano destacan, principalmente debido a su menor coste de producción, el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) y el copolímero poli(3-hidroxiбутirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV). En términos generales estos materiales poliméricos presentan una T_g relativamente baja, muchas veces por debajo de la temperatura ambiente, lo que hace que estos materiales suelen presentar un envejecimiento físico debido a su cristalización en frío. Este fenómeno supone un incremento en la rigidez y la fragilidad del material a medida que pasa el tiempo, siendo un factor determinante a la hora de seleccionar la aplicación a la que estarán destinados. Aún con estas limitaciones, varias son las aplicaciones relacionadas con el sector médico, la producción de films o incluso de botellas, en la que estos polímeros han sido empleados [27, 28].

Los otros dos grupos de polímeros obtenidos a partir de fuentes renovables, en cambio, presentan una menor aplicabilidad industrial. Los polímeros derivados de proteínas se suelen caracterizar por una compleja estructura química cuya mayor relevancia es la presencia de grupos peptídicos, siendo los más comunes el gluten, la proteína de soja, la caseína o la queratina. El sector más relevante donde estos polímeros han demostrado cierta relevancia es en el de los adhesivos [29-32]. Por último, los lípidos, formados por cadenas alifáticas con o sin anillos aromáticos, pueden ser saturados o insaturados dependiendo de la existencia o no de dobles enlaces en su estructura química. Existe una gran diversidad de este tipo de sustancias, siendo los más importantes las grasas, los cédidos y los aceites vegetales. Aunque la aplicabilidad de lípidos saturados es relativamente escasa, los lípidos insaturados pueden ser modificados mediante la introducción de grupos funcionales a través de sus dobles enlaces. Esto permite la obtención de sustancias de origen renovable con una adecuada reactividad. Mediante la modificación química de lípidos o aceites vegetales con un alto contenido en moléculas insaturadas se pueden obtener varias sustancias que presentan una reactividad suficiente como para poder ser polimerizadas o empleadas como componentes de resinas termoestables. Como se viene comentando, uno de los principales inconvenientes de la generación de residuos plásticos es la imposibilidad de su eliminación sin que se produzca un impacto negativo en el medioambiente. Esto es

debido a la alta concentración de sustancias sintéticas que éstos presentan en su estructura química que suelen resultar tóxicas para muchas formas de vida. También la complejidad y el elevado peso molecular que suelen presentar los polímeros más empleados hacen que su degradación debido a las condiciones ambientales sea extremadamente lenta. La estructura y los fuertes enlaces químicos que caracterizan a las macromoléculas que forman los residuos plásticos impiden que estas puedan ser asimiladas y transformadas por los microorganismos presentes en entornos naturales.

Polimeros biodegradables

En cambio, existen también algunos polímeros, denominados biodegradables, que debido a la acción de microorganismos y el efecto de las condiciones ambientales, se ven sometidos a un proceso de degradación relativamente rápida, que puede llegar a producir su completa desaparición. Los polímeros biodegradables son aquellos que se ven degradados en un corto periodo de tiempo debido a los efectos que causan las condiciones ambientales como la humedad o la radiación solar en su estructura, así como por la acción enzimática y/o reacciones químicas que ciertos organismos vivos (bacterias y hongos principalmente) ejercen sobre ellos [33, 34]. Como se puede comprobar, en esta definición se tienen en cuenta las reacciones abióticas que puede sufrir el polímero, como son la hidrólisis, fotodegradación o la oxidación. Por otro lado, para que la biodegradación de estos materiales pueda ocurrir son necesarias una serie de condiciones para que se pueda producir una proliferación de microorganismo. Factores como la humedad, la cantidad de nutrientes, la acidez, la cantidad de oxígeno o la temperatura, juegan un papel importante para un adecuado desarrollo de la microfauna de un entorno [35, 36].

Dentro de la familia de los polímeros biodegradables se encuentran los polímeros compostables [37, 38]. La designación de un material biodegradable como compostable se rige principalmente por el cumplimiento o no de las especificaciones que establecen las normativas al respecto, siendo la más importante la *EN 13432*. Según esta, para que un material sea certificado como compostable éste debe biodegradarse al menos en un 90% bajo condiciones de compost industrial en un plazo no superior a 6 meses, a una temperatura comprendida entre los 55 y 60 °C y una humedad relativa del 45-50% [39]. Esta normativa también considera la posibilidad de realizar el compostaje a nivel doméstico, donde las especificaciones con respecto a la temperatura y el tiempo de compostaje exigidos al material cambian a 25-30 °C (temperatura ambiente) y un plazo no superior a los 12 meses.

A nivel estructural los polímeros biodegradables presentan un factor común, la presencia de grupos lábiles que reaccionan fácilmente ante sustancias procedentes de agentes externos y producen la rotura de las cadenas poliméricas. Los grupos con esta naturaleza más comunes en las estructuras de la gran mayoría de los polímeros biodegradables son grupos éster, anhídridos o amidas [40-42]. De este modo, no es necesario que el polímero provenga de fuentes renovables o sea producido por algún organismo vivo para que pueda ser biodegradable. De hecho, existen varios polímeros de origen petroquímico, principalmente poliésteres alifáticos y algunos poliésteres alifáticos aromáticos, que presentan esta característica. Realmente, debido al avanzado estado actual en que se encuentra la síntesis de polímeros petroquímicos, mediante la modificación y/o copolimerización de monómeros de origen no renovable se pueden obtener polímeros con características muy concretas, como la biodegradabilidad. Sin embargo, debido a los costes y la complejidad que supondría su síntesis, así como la constante fluctuación en el precio del crudo y los múltiples usos que se le dan a sus derivados, solo algunos polímeros biodegradables procedentes de este recurso se encuentran disponibles.

De los poliésteres alifáticos biodegradables de origen petroquímico merece la pena destacar la poli(caprolactona) (PCL), el ácido poli(glicólico) (PGA) o el poli(butilén succinato) (PBS) los cuales se emplean actualmente para algunas aplicaciones industriales. Estos materiales están aprobados por parte de las legislaciones internacionales para poder ser empleados en productos en contacto con alimentos, siendo esto un requisito indispensable en la industria del envasado por ejemplo [43, 44]. Algunos poliésteres alifático aromático como el poli(butilén succinato-co-adipato) (PBSA) o las poli(amidas) (PA6, PA66 y PA610) o el poli(vinil alcohol) (PVA) muestran una adecuada biodegradabilidad y son empleados en aplicaciones como la fabricación de films con distintas finalidades, tornillos para fijaciones médicas o como matrices para la fabricación de apósitos vasculares [45-47]. También copolímeros alifáticos como el poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) o incluso algunas poliolefinas modificadas como el poli(etilén) modificado con almidón o el poli(etilén glicol) han sido desarrollados como polímeros de origen petroquímico biodegradables [48, 49].

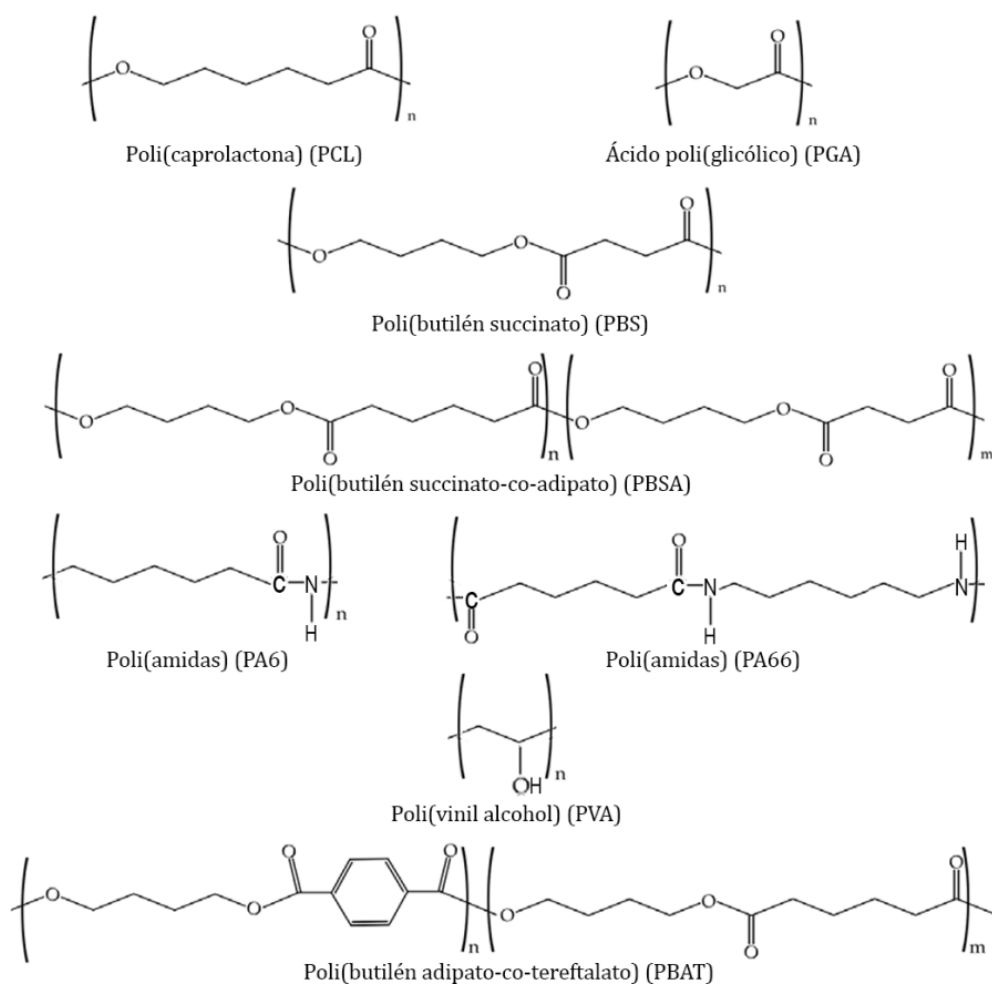


Figura I.2.9 Estructura química de los principales polímeros biodegradables de origen petroquímico

Si bien es cierto que, debido a su buena flexibilidad, la cual los hace más que idóneos para la obtención de films, estos polímeros han encontrado gran aplicabilidad dentro del sector del envasado. Estos además, se emplean en aplicaciones médicas como placas de fijación o suturas [50]. Sin embargo, para que estos materiales puedan ser empleados en el sector médico es necesario que su pureza sea extremadamente alta, por lo que sus precios suelen ser bastante elevados. En cambio, para su empleo en el sector del envasado de alimentos, las exigencias son menos restrictivas. Además, estos materiales suelen ser empleados como componentes en materiales multicapa con otros materiales lo que supone una reducción en el precio del material final mientras se mantienen las características de biodegradabilidad, flexibilidad y propiedades a barrera. En general, los poliésteres son fácilmente absorbibles por el organismo humano. La degradación de estos materiales suele producir compuestos como el ácido láctico, el

ácido glicólico, o el ácido succínico que no suponen ningún inconveniente en cuanto a su ingesta al estar presentes en los alimentos que son envasados.

Si bien estos polímeros presentan una biodegradabilidad que posibilita su total desintegración al final de su ciclo de vida, siguen presentando una desventaja común en relación con una economía circular. Al proceder de fuentes no renovables, proviniendo de sustancias de origen petroquímico, estos materiales de por sí no fomentan uno de los principales conceptos de un sistema totalmente sostenible. La producción de estos materiales no fomenta el uso de energías y materia primas que puedan ser repuestas o cuya disponibilidad no esté limitada. De otro modo, sí que son una adecuada solución al otro problema principal al que se enfrenta la concienciación medioambiental actual, la acumulación de residuos plásticos. Otro factor a considerar es el tiempo relativamente corto que presenta el estudio y desarrollo de este tipo de polímeros, el cual sin ir más lejos se está haciendo a un buen ritmo, gracias en parte a toda la tecnología relacionada con la síntesis y modificación de plásticos tradicionales, la cual también es generalmente aplicable a estos nuevos polímeros biodegradables. De hecho, en este sentido, algunos de estos polímeros, como por ejemplo el PBS, pueden ser sintetizados a partir de subproductos agrícolas [51].

I.2.3. GREEN COMPOSITES.

Desde hace ya varias décadas, el uso de materiales compuestos (composites) a nivel industrial para la producción de un sinnúmero de productos es casi tan habitual como el uso de materiales simples. Es más, existen multitud de sectores donde la selección de composites en lugar de materiales simples es casi obligatoria debido a las exigencias de peso/resistencia, geometría, necesidad de disponer de espacios interiores o por suponer un ahorro significativo en cuanto a costes de producción.

Se considera material compuesto a la combinación de un material que actúa como matriz o fase continua donde otro material es introducido en forma de refuerzo o fase discontinua. Las distintas interacciones que se pueden dar entre ambas fases, produciéndose éstas en las áreas de contacto entre ambos materiales, juegan un papel de vital importancia en el comportamiento del material compuesto [52]. Por tanto, un

composite o material compuesto es el resultado de la combinación de dos materiales cuya interacción resulta positiva, obteniéndose así un material con unas características únicas y diferentes a la de los materiales que lo forman. Esta posibilidad de obtener nuevos materiales con características mejoradas o que muestren una equilibrada combinación de las principales características de los dos materiales que lo forman han hecho que los composites hayan sido tradicionalmente de gran interés en el ámbito de la ingeniería.

Como fase continua o matriz se pueden utilizar materiales de las tres familias principales: cerámicos, metales o polímeros. No obstante, al igual que ocurre en la selección de materiales simples, los polímeros debido a su gran versatilidad, condiciones de procesado, ligereza, etc. son sin duda los más empleados también en la producción de composites a nivel industrial. Dentro de la familia de los polímeros, los termoestables presentan además varias ventajas que los hacen aún más adecuados para su aplicación como matrices de materiales compuestos. Este tipo de polímeros se caracterizan por una propiedades mecánicas, estabilidad térmica y resistencia química superiores a la de los termoplásticos. Además, suele comercializarse en forma de resinas, las cuales permiten la producción de composites mediante procesos de transferencia de resinas líquidas (LCM). Los LCM engloban una gran variedad de procesos (RTM, VARTM, VARI, SCRIMP) mediante los que se obtienen composites de alta calidad, permitiendo controlar características como el espesor, la geometría, la dispersión y orientación del material de refuerzo o la presión y temperatura de procesado. La fabricación de composites mediante procesos LCM es de una de las más habituales, especialmente cuando se trata de piezas de grandes dimensiones. Resinas termoestables como las epoxi, poliuretanos, poliéster insaturado, viniléster o fenólicas son ampliamente utilizadas en la producción de composites [53].

El material de refuerzo que da lugar a la fase discontinua dispersa en la matriz es quien aporta resistencia mecánica y rigidez al composite. Dependiendo de su morfología, el material de refuerzo puede ser añadido en forma de partícula o de fibra. A su vez, las fibras pueden ser cortas o continuas. Las fibras continuas permiten que pueda controlar su disposición en el interior de la matriz, pudiendo ser orientadas o incluso introducirse en forma de tejidos, mientras que las fibras cortas solo pueden ser forzadas a orientarse en cierta dirección, aunque raras veces se consigue la orientación

de la totalidad de ellas. La posibilidad de controlar fácilmente la orientación y la dispersión del material de refuerzo cuando éste está en forma de fibras hace que sea la forma más habitual de introducirlo en el composite. Los refuerzos en forma de fibra se pueden clasificar según su composición en sintéticas, orgánicas o naturales.

Las fibras sintéticas son las que mayores prestaciones mecánicas ofrecen junto a una baja densidad, alta estabilidad térmica y química, siendo así las que más se han empleado tradicionalmente en la industria. El empleo de fibras de carbono y fibras de vidrio en la producción de componentes aeroespaciales, aeronáuticos, material deportivo, cubiertas y elementos arquitectónicos o contenedores para grandes volúmenes es más que habitual en la actualidad [54, 55]. Las fibras orgánicas están constituidas por un material polimérico siendo las más importantes las fibras de aramida y las de polietileno. Las fibras de aramida, siendo la marca comercial más conocida el kevlar, destacan por presentar muy buenas características a tracción y elevada resistencia térmica, haciéndolas comparables con las fibras de vidrio [56]. Este tipo de fibras son bastantes empleadas para la confección de prendas y accesorios de protección gracias a su buen comportamiento a impactos. No obstante, su debilidad a esfuerzos a compresión y a la humedad, junto a una mala compatibilidad con muchas de las resinas termoestables, limitan bastante otras posibles aplicaciones. Por último, las fibras naturales pueden ser subdivididas según su procedencia en minerales, animales o vegetales. De ellas, las fibras vegetales son sin duda las más utilizadas debido a su gran diversidad, buenas prestaciones específicas, ser claramente renovables y su biodegradabilidad. Actualmente su estudio es uno de los objetivos más comunes en la investigación de nuevos materiales para su empleo en sectores como el automovilístico, envasado, elementos decorativos y/o utensilios.

Como se ha podido comprobar, los materiales que más se aprovechan para la obtención de composites son de origen no renovable y generalmente de difícil biodegradabilidad. Casi la totalidad de los polímeros empleados en este tipo de materiales son de naturaleza termoestable, o termoplásticos de origen petroquímico. Mientras, las fibras más empleadas están constituidas por materiales altamente resistentes a la descomposición o degradación, haciendo que su biodegradabilidad sea extremadamente difícil. Esto se traduce en un daño medioambiental cuando se desechan estos composites, o los productos que conforman llegan a su final del ciclo de vida. Por

tanto, al igual que viene ocurriendo en las tecnologías para el desarrollo y síntesis de nuevos materiales, sobre todo los poliméricos, la tendencia y la demanda actual dentro del campo de los composites es el de producirlos intentando reducir al máximo la huella medioambiental negativa que suelen suponer. Por este motivo, hace ya unos años que se viene trabajando intensamente sobre todo a nivel de investigación y diseño de los denominados *green composite*.

Se entiende por *green composite* como aquel material compuesto donde tanto la matriz como el material de refuerzo provienen de fuentes renovables o con un alto porcentaje de sustancias biodegradables [52]. En los últimos años esta definición se ha ido ampliando y para que un composite pueda ser considerado “green”. Así, se deben cumplir con las exigencias y regulaciones medioambientales durante todas las etapas del ciclo de vida, desde la producción de los distintos materiales que lo conforman, a su uso y finalmente su retirada o eliminación. Por otro lado, estos materiales deben de ser viablemente económicos para poder llegar a sustituir a los composites tradicionales.

Tal y como se ha mencionado, el uso de fibras naturales para la producción de composites es algo que se ha llevado a cabo con anterioridad. En el sector del automóvil desde los años 90 se han dado casos del uso de materiales compuestos por matrices termoplásticas reforzadas con fibras de lino, kenaf, yute o sisal [57]. Empresas de gran importancia como Mercedes-Benz, Toyota o Audi han empleado en varias ocasiones este tipo de materiales con cierto carácter renovable en elementos no estructurales de su vehículos como pueden ser paneles interiores, bandejas y acabados decorativos. No obstante, para la fabricación de estos elementos se ha empleado generalmente resinas epoxi como matriz o PP, los cuales no encajan dentro del marco de la sostenibilidad, haciendo que no puedan ser considerados estos ejemplos como *green composites* según los conceptos y la mentalidad actual.

Los materiales de origen vegetal, tanto en forma de fibras cortas, tejidos o como partículas también han sido empleadas desde hace unos años como material de refuerzo/relleno de composites en otras aplicaciones. Una de las aplicaciones más populares es el uso de partículas lignocelulósicas obtenidas a partir de maderas de distintas especies vegetales como el pino, el arce o el roble para ser integradas en matrices poliméricas como el PP, el HDPE, el PVC o el PLA para la obtención de los denominados *Wood Plastic Composites* [58]. Este tipo de materiales surgen con la idea

de poder reemplazar a la madera, principalmente debido a su aspecto y textura, en la fabricación de ornamentos, marcos de ventanas o puertas y utensilios. Sin embargo, una mayor aplicabilidad de las partículas o fibra de origen vegetal como material de refuerzo/relleno de matrices poliméricas no se ha producido principalmente a las características intrínsecas de éstas. Las partículas y fibras de origen vegetal están compuesta en gran parte por estructuras celulósicas con un gran porcentaje de fase amorfa las cuales les otorga un comportamiento altamente hidrofílico y polar. Estas características las hace incompatibles con la gran mayoría de los polímeros, que suelen presentar un carácter hidrófobo y apolar. Esta diferencia entre estas familias de materiales se traduce en un composite con bajas prestaciones mecánicas y bastante propensos al deterioro debido al hinchamiento por la absorción de agua o humedad. La mejora de la interacción/adhesión entre este tipo de partículas y las matrices poliméricas es uno de los campos de estudio más comunes actualmente dentro de la ingeniería de materiales compuestos [59, 60]. Mediante mecanismos relativamente sencillos se puede llevar a cabo la modificación superficial de las fibras vegetales que provoquen un incremento en su rugosidad, hidrofobicidad y por tanto una mejora en la compatibilidad con distintas matrices poliméricas.

Este esfuerzo por incrementar la compatibilidad entre estos tipos de materiales no solo se justifica por el carácter renovable y de biodegradabilidad que implica. Otras características que presentan las fibras vegetales las hacen un material de refuerzo/relleno bastante interesantes para la producción de composites. Las fibras y partículas vegetales pueden ser obtenidas en escalas nanométricas, pudiendo así dar lugar a nanocomposites, los cuales tal y como se ha estudiado ampliamente suelen presentar características algo superiores a los composites. Al reducir el tamaño de las partículas que se emplean como material de refuerzo en la producción de composites, se aumenta considerablemente el área de contacto entre ambos componentes (matriz y refuerzo) lo que se traduce en un mejor comportamiento mecánico en cuanto a rigidez y resistencia [61]. Por otro lado, varios subproductos extraídos de distintas especies vegetales como el orégano o el tomillo han sido estudiados como agentes activos para el control del crecimiento bacteriano o como antioxidantes. Esto ha hecho que en los últimos años varios trabajos de investigación se hayan centrado en el uso de estas sustancias para la producción de nanocomposites para su aplicación en la conservación y envasado de alimentos [62].

I.2.3.1. Fibras naturales.

Como se ha comentado con anterioridad, el uso de fibras naturales como refuerzos en matrices poliméricas es algo que lleva ya décadas presente en la producción de elementos no estructurales para automóviles. En realidad, la introducción de este tipo de materiales se dio hace bastantes años. En los años 40 la empresa automovilística fundada por Henry Ford ya utilizó fibras de cáñamo y lino para reforzar los paneles plásticos del interior de sus vehículos prototipos. Según la literatura los resultados frente a impacto que se obtuvieron con estos materiales era bastante buenos, comparables con algunas aleaciones metálicas [63]. Sin embargo, las limitaciones económicas de la época, junto al creciente éxito que fueron adquiriendo en ese tiempo otros materiales sintéticos como la fibra de vidrio o las resinas epoxy impidieron que proliferara el uso de fibras y materiales naturales. En los años venideros fueron introducidos en el mercado los distintos termoplásticos que hoy en día conocemos y usamos. Estos nuevos materiales ofrecían características que les permitía sustituir a las aleaciones en muchas aplicaciones sin necesidad de refuerzos. Además, al ser obtenidos a partir del petróleo y sus derivados, las tecnologías para su obtención y producción guardaban poca relación con el desarrollo de materiales de origen renovable. Factores como estos afectaron negativamente al uso de fibras naturales, las cuales no han sido consideradas interesantes o idóneas para la producción de materiales hasta hace unos pocos años.

En la actualidad el uso de fibras naturales se ha incrementado considerablemente en el campo de la ingeniería textil y de materiales. En cierto modo, este mayor interés es debido a la urgencia climática en la que se encuentra el planeta. Pero, también es cierto que las fibras de origen natural ofrecen características bastante interesantes y deseables para algunas aplicaciones. Las fibras naturales pueden ser de origen mineral, animal o vegetal, siendo estas últimas las que mayor diversidad ofrecen. La clasificación de los diferentes tipos de fibras/partículas obtenidas a partir de recursos naturales queda reflejada en la **Figura I.2.10**.

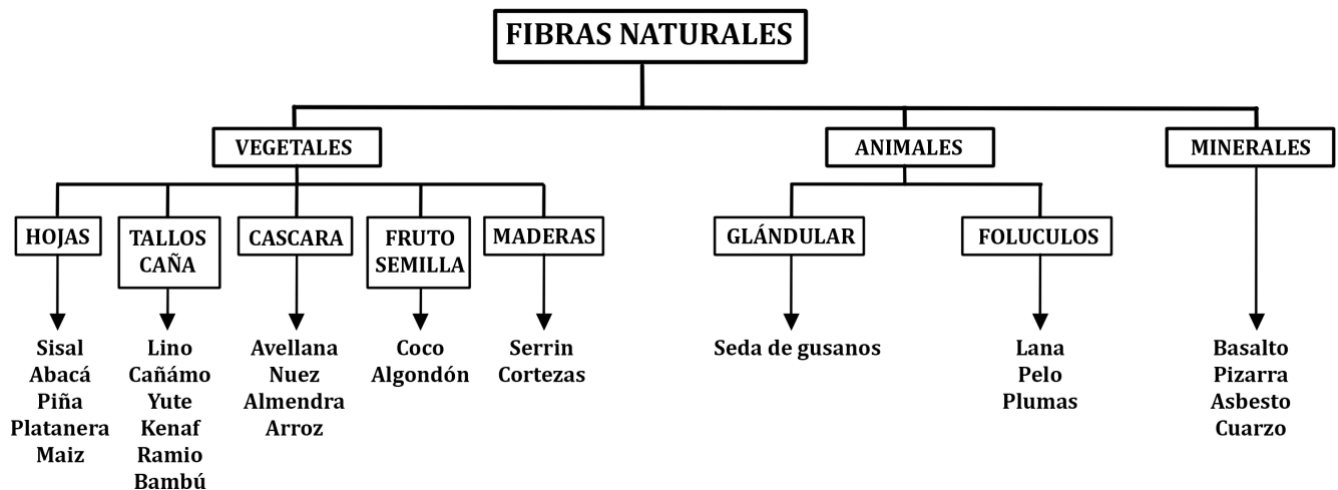


Figura I.2.10 Clasificación de las fibras naturales según su origen.

Las fibras naturales provenientes de animales suelen ser extraídas de sus pelajes o plumas, habiendo alguna excepción como la seda natural, proveniente de los capullos de gusanos. Estas fibras suelen estar compuestas por proteínas, y pocas han sido sus aplicaciones en el ámbito de la ingeniería de materiales. En cuanto a las fibras minerales, éstas son generadas a partir de rocas o minerales y su uso tiene cierta tradición en el sector de la construcción y el aislamiento. Recientemente estas fibras también están empezando a recibir mayor interés, con el objetivo principal de convertirlas en sustitutas de la fibra de vidrio. En este sentido, las fibras de basalto se han empleado para la producción de composite con matrices termoplásticas como el PP o el PLA [64, 65], así como termoestables de origen vegetal [66]. Las fibras de basalto también han sido empleadas en forma de tejido combinadas con otros tejidos de origen natural para la fabricación de composites mixtos [67]. La fibra de pizarra es otro tipo de fibra natural mineral que está recibiendo cierto interés [68], promovido en parte por la gran cantidad de este material que resulta como sobrante en las minas y canteras donde se extrae esta roca.

Los materiales de origen vegetal más empleados como refuerzos se extraen de especies como el cáñamo, el lino, el sisal, el yute, el kenaf o el bambú [57, 59]. Debido al especial interés que se muestra por este tipo de materiales, recientemente también se ha comprobado la viabilidad de emplear fibras extraídas de otras especies como las cascara de frutos como la almendra, la nuez o la avellana [69-71], así como otros

elementos de plantas como la bananera, el bagazo de caña de azúcar, fibras de coco [72], fibras extraídas de la hoja de la piña [73], cascaras de arroz [74] y cañas extraídas también de la planta del arroz [75].

La composición química y la estructura interna de las fibras vegetales varían dependiendo de la especie vegetal de la que se extraiga y de la parte de la planta de donde provenga. Aun así, el componente principal de todas ellas es la celulosa, un polímero natural con alta rigidez y resistencia específica que suele aparecer las fibras en forma de estructura altamente cristalina. Además de celulosa otros componentes como la lignina, hemicelulosa, pectina y ceras suelen formar parte de la estructura de las fibras vegetales. Estas fibras por lo general presentan una buena resistencia eléctrica y un elevado aislamiento acústico debido a su estructura porosa y multicapa [76]. Debido a su estructura también presentan un reducido peso junto a rendimiento mecánico aceptables, lo que se traduce en unas características mecánicas específicas bastante buenas, equiparables a las de las fibras de vidrio. Por otro lado, son poco abrasivas y presentan un escaso o nulo contenido de sustancias tóxicas por lo que las condiciones de trabajo son bastante seguras.

La mayoría de las especies vegetales de las que se extraen este tipo de fibras se caracterizan por ser especies cuyos cultivos tienen una larga tradición. Los tiempos de crecimiento y maduración de muchas de estas plantas son relativamente cortos, por lo que la renovación y disponibilidad de estas materias primas es sencilla de mantener. Su rápido crecimiento, así como los costes necesarios para su manipulación, extracción de subproductos y su procesado hacen que la explotación de recursos vegetales sea una actividad con muy bajo impacto medioambiental. Mediante el cultivo de especies vegetales, la extracción y la exportación de biomasa y subproductos derivados de éstas se contribuye directamente al desarrollo de una economía circular mucho más sostenible. De hecho, esta actividad resulta de gran importancia económica para muchos países en vías de desarrollo.

Otras de las características de este tipo de fibras resultante realmente un gran inconveniente para su uso como materiales de refuerzo. Los compuestos químicos que forman las fibras vegetales no presentan una gran resistencia térmica, haciendo que la temperatura a la que puedan ser sometidas las fibras vegetales sea relativamente baja. Por lo general, al superarse los 200 °C comienzan a darse la degradación térmica de

algunos de los componentes de las fibras vegetales. Esto impide que puedan ser empleadas en combinación de ciertos materiales plásticos, pues estos deben alcanzar temperaturas mayores para poder ser procesados. Otra característica negativa que las caracteriza es su alta absorción de agua y polaridad. En su estructura química, las fibras vegetales presentan una gran cantidad de grupos hidroxilo, los cuales tienen a reaccionar y enlazarse con moléculas de agua. Esto hace que se deba tener especial cuidado a la hora de su almacenaje y transporte. Igualmente, a la hora de fabricar materiales con este tipo de fibras las condiciones de humedad deben ser controladas. La absorción de humedad implica una pérdida en la estabilidad dimensional, y puede ocasionar la podredumbre o proliferación de microorganismos en el interior del material [77]. Este carácter hidrofílico y polar es además la principal razón para la falta de compatibilidad con las matrices poliméricas. Al existir poca compatibilidad entre las partículas vegetales o lignocelulósicas y la matriz polimérica no se llega a producir una buena interacción en las zonas de entrecara del composite. Este fenómeno junto con el cambio dimensional que pueden mostrar las partículas al absorber humedad provocan la aparición de un espacio entre la matriz y el refuerzo, lo que se traduce en una mala transmisión de las tensiones internas y por tanto el composite resultante muestra baja resistencia y ductilidad.

I.2.3.2. Matrices poliméricas.

Tradicionalmente los composites más comunes han basado en matrices poliméricas, siendo los polímeros que se emplean tradicionalmente algunos de los más empleados como materiales simples. Es decir, dentro del ámbito de la fabricación de composites los polímeros de origen no renovable han sido los más empleados. Esta tendencia se ha ido modificando en los últimos años, inicialmente debido al incremento en el precio del petróleo y sus derivados, y más recientemente debido a la concienciación medioambiental que muestra gran parte de la sociedad y la industria. De este modo, a medida que se han ido desarrollando nuevos materiales poliméricos con un mayor rendimiento medioambiental, estos han ido siendo empleados también para la fabricación de materiales compuestos.

Actualmente la gran mayoría de polímeros con carácter renovable o biodegradable para la producción de green composites son principalmente termoplásticos, y en menor medida se han estudiado algunos termoestables. Los termoplásticos biodegradables más utilizados en este campo son el ácido poliláctico (PLA), el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), el poli(3-hidroxiбутirato-co-3-hidroxiуalerato) (PHBV) y la familia de los almidones termoplásticos (TPS). En cuanto a los polímeros termoestables de origen natural o con cierto carácter ecoeficiente son bastante menores en cantidad. En realidad, hasta la fecha no se ha desarrollado ningún polímero termoestable que cumpla con las exigencias medioambientales y que pueda sustituir a las resinas termoestables tradicionales.

No obstante, algunas sustancias como los aceites vegetales modificados han ido adquiriendo en los últimos años cierta importancia. Estas sustancias se obtienen como resultado de la introducción de grupos con alta reactividad en las estructuras de los ácidos grasos que conforman los aceites vegetales. Estos aceites vegetales modificados ofrecen una alta reactividad que permite su polimerización y así obtener polímeros termoestables. Algunos de los aceites vegetales modificados como pueden ser el aceite epoxidado de linaza (ELO), el aceite epoxi-acrilado de linaza (AELO), el aceite epoxidado de soja (ESBO), aceite metacrilatado de soja, o el aceite modificado de ricino, han sido empleados con éxito como matrices termoestables en la fabricación de green composites [78]. Por lo general, los materiales compuestos basados en matrices termoestables de origen vegetal presentan unas características mecánicas inferiores a los fabricados con resinas tradicionales. Esto ha desmotivado que su uso se extienda hasta la producción industrial a gran escala, siendo mucho más habitual el uso de los aceites vegetales modificados combinados con otras resinas petroquímicas para así obtener resinas con un alto contenido renovable, denominadas genéricamente como bioresinas.

I.3. LA TECNOLOGIA DEL ÁCIDO POLILÁCTICO

Dentro de la industria de producción actual, concretamente en el campo del desarrollo y estudio de materiales ecoeficientes, el ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros que mayor atención recibe. Este polímero se obtiene mediante polimerización del ácido láctico presente en multitud de recursos naturales ricos en azúcares como el almidón y la celulosa. Teóricamente, cualquier elemento de la biomasa vegetal del planeta podría ser empleado como fuente de éstos, aunque en la práctica, sobre todo a nivel industrial, se emplean fuentes con alto contenido y de fácil accesibilidad tales como el maíz, el trigo, la tapioca, la patata, la caña de azúcar, la remolacha o la corteza de ciertos árboles [79]. Este material polimérico biobasado es especialmente interesante al ser biodegradable, compostable, biocompatible y además, ofrecer unas características mecánicas, barrera y térmicas aptas para un amplio rango de aplicaciones de uso común para toda la sociedad [80]. Habitualmente, en términos industriales este polímero de origen natural es equiparado con otros de origen petroquímico como el PE, el PP y el PET [81]. Este biopolímero está actualmente presente en el mercado formando parte de productos como envases para alimentos, utensilios como cubertería desechable, vasos, bolsas, componentes no estructurares del sector automovilístico, films con distintas finalidades o artículos empleados en la agronomía [82].

Otro factor que ha propiciado un incremento en el uso de este material es su procesabilidad. Este biopoliéster puede ser procesado mediante las técnicas, con los mismos equipos y parámetros similares, que se suelen emplear generalmente en la industria del plástico. Así, el PLA puede ser procesado mediante termoconformado para obtener productos rígidos o semirrígidos, soplado para la obtención de botellas, moldeo a inyección o extrusión film [83, 84]. Igualmente, también puede ser reciclado siguiendo los métodos actuales que se emplean en la gestión de residuos plásticos, ya mediante procesos mecánicos o químicos para su hidrólisis [85, 86].

Históricamente, el monómero que da lugar al PLA, el ácido láctico, fue descubierto a finales del s XVIII a partir de productos lácteos. Sin embargo no fue hasta mitad del s XX, debido a la alta demanda de materiales plásticos y la fuerte dependencia

del sector petrolero, cuando se comenzó la investigación y producción de polímeros basados en el ácido láctico. En el año 1954 la empresa Dupont fue la primera en producir ácido poliláctico a escala industrial [87].

Actualmente, debido a sus características como las de ser biodegradable y biobasado junto a la relativa facilidad para que sea integrado en la industria, es considerado uno de los biopolímeros más empleado. Una muestra de su creciente demanda es el incremento de la producción anual de este material la cual se ha visto incrementada desde las casi 200.000 toneladas en el año 2014 a las 300.000 producidas en 2019 según los datos de European Bioplastics.

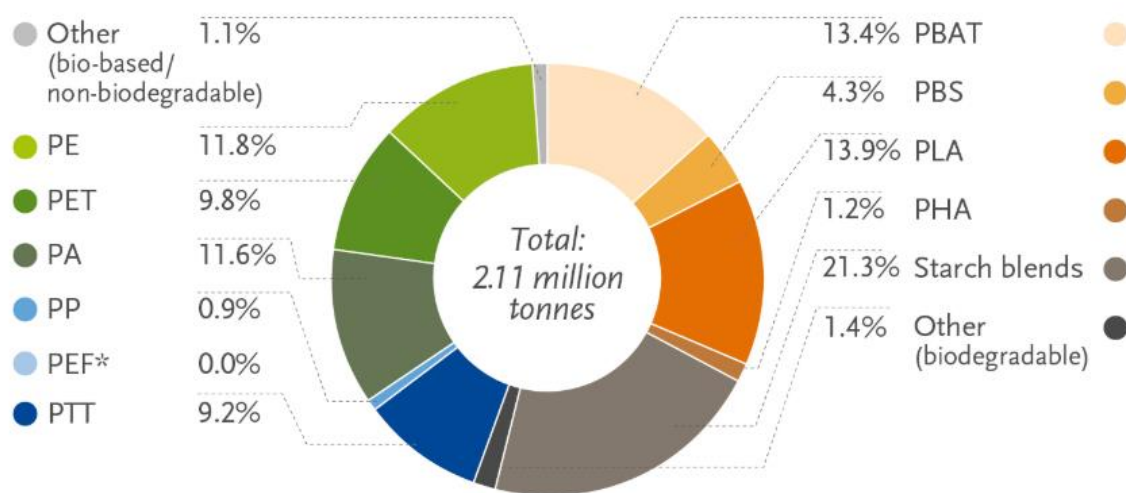


Figura I.3.1 Porcentajes de polímeros biodegradables y polímeros biobasados producidos a nivel mundial en millones de toneladas (Datos para el año 2019 según European Bioplastics).

Además de permitir la fabricación directa de productos, el PLA puede ser combinado con otros materiales para formar composites o materiales multicapa, al igual que ocurre con los polímeros tradicionales. Por otro lado, el considerable coste de producción sigue siendo uno de los principales inconvenientes del PLA frente a los polímeros de origen petroquímico. No obstante, las continuas innovaciones y avances en el optimizado de su obtención hacen que este coste se reduzca año tras año. Estos factores favorecerán al incremento en la producción de este material, que según instituciones como el NOVA-Institute mostrara una tendencia creciente en los próximos años, como se ve reflejado en la **Figura I.3.2**.

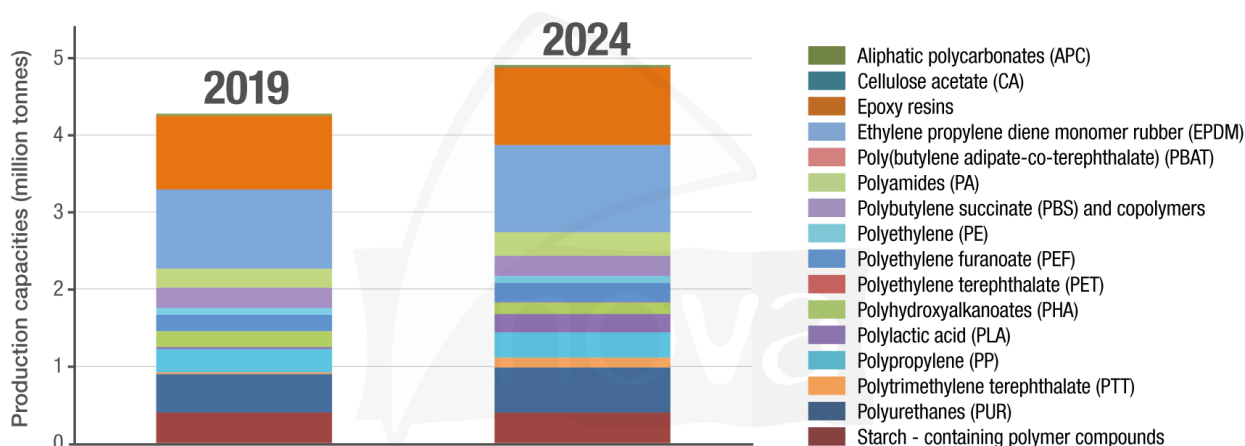


Figura I.3.2 Estimaciones sobre la producción mundial de biopolímeros según NOVA-Institute.

I.3.1. ESTRUCTURA DEL PLA.

El ácido poliláctico es un poliéster alifático resultante de la polimerización del ácido láctido, que se extrae de la fermentación o síntesis química del almidón o la sacarosa [79]. El ácido láctico es una molécula ópticamente activa, enantiómeros, que presenta dos estereoisómeros denominados L(+) y D(-) [88, 89]. Tanto el L-ácido láctico como el D-ácido láctico pueden ser empleado en la producción de polímeros de mayor peso molecular, dando lugar a poli(L-ácido láctico) y poli(D-ácido láctico) respectivamente. Una tercera forma estereoquímica del PLA es la formada por la combinación de los dos isómeros de partida, obteniéndose el poli(D,L-ácido láctico) [90]. Estas tres formas suelen denominarse PLLA, PDLA y PDLLA respectivamente. Los dos polímeros enantioméricamente puros, el PLLA y el PDLA, son semicristalino con un elevado grado de cristalinidad, presentando una temperatura de transición vítrea y de fusión muy similares entorno a los 55 °C y 180 °C respectivamente [91]. Mientras que dependiendo de las cantidades de L-ácido láctico y D-ácido láctico presentes en la formación del poli(D,L-ácido láctico), este será más o menos amorfo.

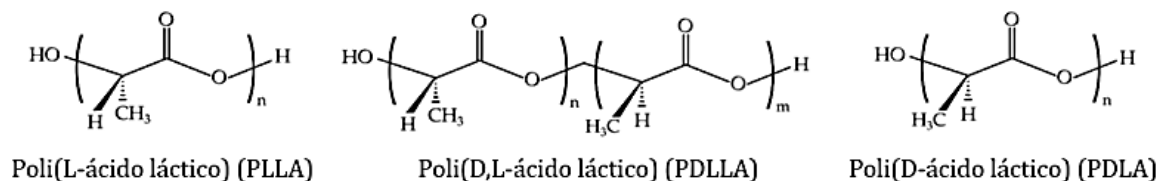


Figura I.3.3 Estructura química de los posibles isómeros del PLA.

Estas tres formas pueden emplearse en conjunto para dar lugar a una amplia variedad de polímeros con diferentes propiedades [92]. De hecho, las características finales del PLA son consecuencia de las proporciones y distribución de sus enantiómeros. A nivel genérico, se obtiene PLA semicristalino cuando el porcentaje de L-ácido láctido es igual o superior al 93%, mientras que si el contenido está comprendido entre el 50-93% es amorfo. El PLA comercializado generalmente como amorfo contiene un 4% de D-ácido láctido. También es posible encontrar PLA amorfo constituido por una mezcla 50-50% de L-ácido láctico y D-ácido láctico [93, 94].

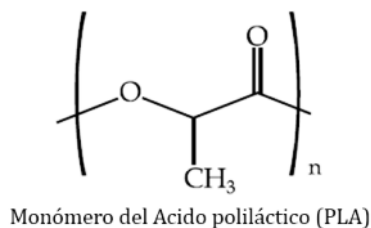


Figura I.3.4 Estructura química del monómero de PLA.

I.3.2. SINTESIS DEL PLA.

La producción de ácido poliláctico a partir de biomasa se lleva a cabo en dos etapas. En la primera se extraen los hidratos de carbono de determinados productos agrícolas, que bien puede ser la dextrosa proveniente del almidón o la sacarosa proveniente de la caña de azúcar o la remolacha. Para ello, el almidón o la sacarosa deben de ser separados previamente del resto de componentes de la biomasa como suelen ser proteínas, grasas, minerales y agua [95]. Una vez extraídos los azúcares, estos pueden ser empleados para producir ácido láctico mediante síntesis química o mediante fermentación. La producción de ácido láctico mediante síntesis química suele ser un

proceso costoso y con menor rendimiento que la fermentación, siendo esta segunda ruta la que habitualmente se emplea en la industria actual [95, 96]. A su vez, la fermentación puede ser heterofermentativa o homofermentativa. Si se lleva a cabo un proceso heterofermentativo suelen producirse junto con el ácido láctico alguno otro metabolitos como el etanol, glicerol, manitol, ácido acético y dióxido de carbono [97]. En cambio, en la fermentación homofermentativa la producción de estos subproductos es menor, obteniéndose una mayor cantidad de ácido láctico. Para la producción de ácido láctico por fermentación homofermentativa suelen emplearse bacterias de la familia *Lactobacillus* y requiere de un tiempo medio de entre dos y cuatro días. Tras este proceso, se obtiene ácido láctido que debe ser separado del resto del cultivo y purificado.

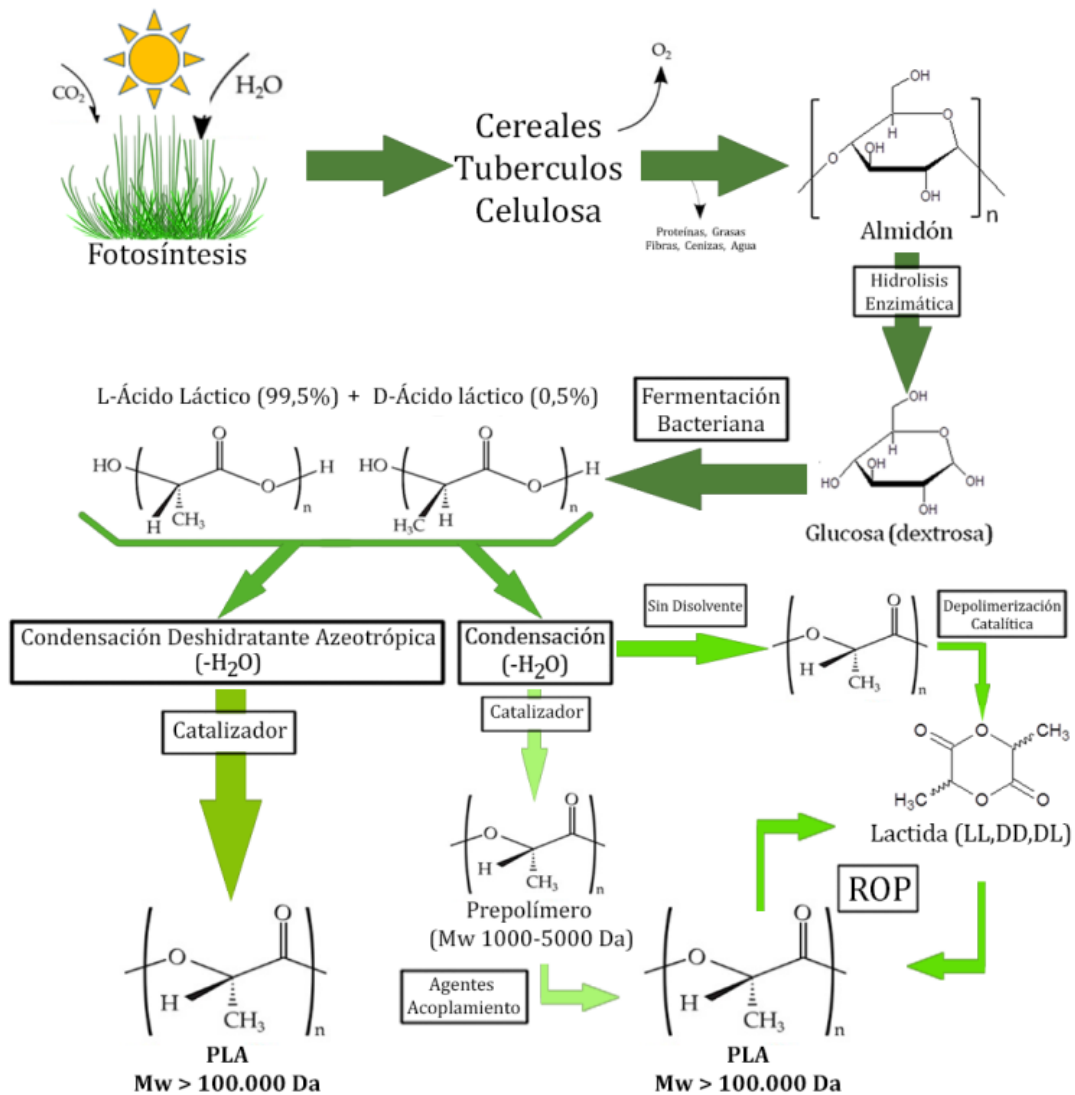


Figura I.3.5 Esquema de los procesos de producción del PLA.

Existen tres procesos para la polimerización del ácido láctico. Dependiendo del peso molecular que se pretenda obtener o de la aplicación a la que vaya a estar destinado el PLA resultante se empleará un proceso u otro. Las posibles vías para la polimerización del PLA son:

- **Condensación directa.**

Empleando un disolvente y un catalizador se puede polimerizar directamente monómeros de ácido láctico, ya sean en su forma L(+) o D(-). En este proceso se forman moléculas de agua debido a la condensación. Éstas provocan la degradación hidrolítica de las cadenas poliméricas de ácido láctico, por lo que es necesaria la aplicación de altas temperaturas y vacío para su eliminación durante el proceso [98]. El PLA que se obtiene puede estar constituido por PLLA, PDLA o una combinación de ellos, dependiendo de los monómeros de partida. Esta ruta es la más económica. Aunque, la constante producción de agua durante el proceso y la necesidad de obtener PLA libre de disolvente conlleva a la utilización de agentes de acoplamiento. Esto aumenta los costes y la complejidad del proceso cuando se pretende producir PLA de alto peso molecular, haciendo que esta ruta suela ser descartada para ello.

- **Policondensación deshidratante en solución azeotrópica.**

Este proceso es similar a la condensación directa, pero algo más complejo y largo. Inicialmente se lleva a cabo la destilación a 130 °C en solución azeotrópica durante 2-3 horas para la eliminación del agua que se forma por condensación. Con el fin de facilitar la eliminación del agua suelen emplearse bajas presiones. Luego, se añade el catalizador y se retícula el disolvente empleando tamices moleculares. Esta segunda etapa suele durar 30-40 horas. Finalmente, el polímero resultante puede ser separado o bien, se puede volver a disolver y precipitar para aumentar su pureza [99]. Este último paso, que permite la producción de PLA con alto índice de pureza, suele ser primordial para obtener PLA de alta pureza destinado a aplicaciones médicas.

- **Polimerización por apertura de anillo.**

En este proceso, patentado por la empresa Cargill Inc. en el año 1992, se parte de los enantiómeros L-láctico y D-lácticos y mediante policondensación se forma un prepolímero de bajo peso molecular. En esta etapa también se produce cierta cantidad de agua, pero es eliminada mediante bajas presiones, sin recurrir al uso de disolventes. Posteriormente, el prepolímero obtenido es depolimerizado catalíticamente, principalmente empleando octato estañoso, tetrafenil de estaño o cloruro estañoso, dando lugar a un dímero cíclico denominado habitualmente láctida. Esta láctida es seguidamente purificada, normalmente mediante destilación, lo que permite que pueda volver a ser depolimerizada y obtenerse un polímero con mayor peso molecular [100]. Esta segunda etapa del proceso se puede repetir hasta obtener el peso molecular requerido sin que se produzca la formación de moléculas de agua, lo que ha propiciado que sea la ruta de producción de PLA más empleada a nivel industrial [101]. Además del peso molecular, controlando las cantidades de L-láctida y D-láctida de partida, se puede generar PLA de diferentes grados. El PLA que se obtiene con este método estará formado por distintas cantidades de PLLA, PDLA, así como la combinación de ambos.

I.3.3. PROCESADO DEL PLA.

Como se ha comentado con anterioridad, el PLA puede ser procesado empleando los mismos equipos, moldes y herramientas que se emplean generalmente en la industria plástica. Al igual que los tradicionales polímeros de origen petroquímico el PLA puede ser transformado mediante extrusión tanto de láminas para termoconformado como films, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoconformado y espumado [102, 103]. Cabe destacar, que debido a la naturaleza altamente higroscópica de este material es necesario su secado antes de ser sometido a procesos de conformado. Para ello el PLA debe someterse a una temperatura comprendida entre los 45 °C y los 60 °C, siempre por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g), durante el tiempo necesario (12-24 h) para eliminar la humedad remanente. La presencia de moléculas de agua durante el conformado provoca la

degradación hidrolítica de las cadenas de PLA, favoreciendo a su degradación térmica y suponiendo una pérdida de masa molecular. Otros factores como el tiempo de residencia a temperatura de trabajo o la velocidad de enfriamiento influyen también en las propiedades finales tras el procesado [104].

En cuanto a la temperatura de procesado, ésta dependerá del grado de cristalinidad que presente el PLA. Si se trata de un PLA totalmente amorfo, éste puede comenzar a procesar a temperaturas superiores a su T_g la cual suele estar entorno a los 55-60 °C [79]. En el caso de un PLA semicristalino, habrá que superar su temperatura de fusión (T_m) comprendida entre los 130 °C y 180 °C [102]. A nivel práctico, la gran mayoría de los grados comerciales de PLA presentan un dominio de ambas fases, tanto amorfa como semicristalina, por lo que es habitual sobrepasar su T_m a la hora de procesarlo.

I.3.4. PROPIEDADES DEL PLA.

El PLA se caracteriza por presentar dos enantiómeros L(+) y D(-) de los que se puede obtener un polímero alto peso molecular ya sea empleándolos de forma individual o combinándolos. Aunque mediante los procesos de fermentación se obtienen mayores cantidades de PLLA, a nivel general el PLA comercializado y empleado en la industria presenta una determinada proporción de sus dos isómeros. Las proporciones y distribución de sus dos enantiómeros juegan un papel importante a la hora de determinar las características mecánicas, a barrera, térmicas y de degradación del PLA. Por otro lado, factores como el peso molecular, el índice de cristalinidad e incluso el procesado también tienen efecto directo sobre las características finales.

Indiferentemente de la forma estereoquímica que presente el PLA, este se caracteriza por una serie de características comunes que limitan su aplicabilidad. Al tratarse de polímero biodegradable es obvio que su uso para la fabricación de cualquier tipo de envase se verá restringido a aquellos donde el producto tenga fechas de caducidad cortas. Por otro lado, debido a su débil acción barrera contra ciertos gases este polímero tampoco puede ser empleado para la fabricación de botellas o recipientes de bebidas carbonatas.

I.3.4.1. Propiedades mecánicas.

Los valores para el comportamiento mecánico del PLA pueden variar en función de su estereoquímica, su peso molecular y su índice de cristalinidad. Dependiendo de la proporción de L y D-láctida, aunque principalmente debido a la estructura interna que se forma, se pueden obtener PLA con distintos comportamientos mecánicos, desde materiales blandos a materiales con mayor resistencia. De hecho, a nivel comercial se pueden encontrar grados de PLA que permiten su procesado para films, inyección de piezas rígidas o filamentos.

El PLA semicristalino presenta una estructura interna mucho más ordenada que el PLA amorfo. Este ordenamiento de la estructura implica un mayor número de enlaces covalentes, por lo que suele traducirse en un material más resistente y rígido [105]. Así, un PLA semicristalino muestra unos valores para el módulo de Young entorno a los 3000-3500 MPa y una resistencia a tracción entre los 50-70 MPa [91]. Mientras, debido a su estructura menos ordenada, el PLA amorfo muestra un comportamiento mucho más dúctil. Esta ductilidad además suele variar bastante al pasar su T_g . En el caso del PDLLA, la combinación de los dos isómeros tiende a formar estructuras estéreo-complejas que permiten la aparición de enlaces intermoleculares entre los cristales [106]. Esto se traduce en una mayor rigidez del PDLLA, el cual es bastante común en las formulaciones que se comercializan de PLA lo que permite que se puedan obtener valores superiores a los 4000 MPa para el módulo de Young y superar los 70 MPa en resistencia a tracción.

Por otro lado, el PLA se caracteriza por presentar una fragilidad superior a la del resto de polímeros usado habitualmente. Dependiendo del grado de PLA su alargamiento a la rotura suele estar comprendido entre el 4% y el 10% [91, 106]. Siendo esta fragilidad una de los grandes inconvenientes del PLA, esta suele ser mejorada mediante la copolimerización con otros polímeros o el uso de plastificantes.

I.3.4.2. Propiedades a barera.

A diferencia de los cerámicos y los metales, los materiales poliméricos son relativamente permeables a moléculas pequeñas tales como gases, vapor de agua, vapores orgánicos y lípidos [107]. Esta permeabilidad es de vital importancia en el

sector del envasado de alimentos, uno de los sectores con mayor uso de los materiales poliméricos. En la conservación del alimentos, las sustancias que más suelen afectar a las propiedades organolépticas del producto son el oxígeno, la humedad y el CO_2 [108]. El oxígeno es el principal causante de la oxidación y deterioro de los alimentos frescos, por lo que debe evitarse el contacto con estos. De la misma forma, el vapor de agua contribuye al crecimiento de microorganismo y mohos dentro de los envase, suponiendo un efecto negativo para la salubridad del producto. Otras sustancias como el CO_2 o el acetato de etilo también contribuyen al deterioro de las propiedades organolépticas de los alimentos, siendo conveniente su control.

La permeabilidad de un material viene determinada por la solubilidad entre éste y las moléculas de permeante, así como del coeficiente de difusión del propio material. El coeficiente de difusión se emplea para expresar la oposición que ofrece una material para que una sustancia penetre hacia su interior. En el caso de los polímeros, este coeficiente dependerá de la estructura interna, teniendo en cuenta su cantidad de volumen libre así como la tortuosidad de la misma [109]. Por tanto, la permeabilidad del PLA al igual que la de cualquier polímero estará claramente relacionada con la disposición de su fase semicristalina, y la cantidad de volumen libre que genere.

En este sentido, varias investigaciones se han centrado en estudiar como al introducir un plastificante en la estructura del PLA, las moléculas de éste se posicionan entre las cadenas poliméricas, haciendo que el volumen libre aumente y con ello se incremente el coeficiente de difusión del PLA. Igualmente, se ha comprobado el incremento de la permeabilidad al oxígeno en muestras de PLA en presencia del agua, que actúa como plastificante. Se comprobó además como este incremento de la permeabilidad es aún mayor cuando se aumenta la temperatura, atribuyéndose al incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas. Sin embargo, en el mismo estudio, las muestras ensayadas a mayores concentraciones de agua ofrecieron un incremento de la permeabilidad mucho menor. El aumento de la cantidad de moléculas de agua propicia que estas ocupen el volumen libre del interior del PLA, impidiendo que las moléculas de oxígeno lo atraviesen [108].

Otros autores han centrado su estudio en la dependencia entre la permeabilidad del PLA y su índice de cristalinidad. En este aspecto hay un poco más de controversia, pero generalmente no se han encontrado relaciones directas. Más bien al contrario.

Estudios sobre la permeabilidad de films de PLA han obtenido que esta no varía cuando se incrementa el índice de cristalinidad a temperaturas bajas. Sin embargo, si se incrementa el índice de cristalinidad a temperaturas entre los 110-125 °C, la permeabilidad se ve claramente reducida con aumentos muy pequeños del índice de cristalinidad [110]. En este rango de temperaturas el PLA presenta una cristalización polimórfica, formándose cristales α y α' , relacionándose el mayor empaquetamiento de los cristales α con una reducción del volumen libre y por tanto del coeficiente de difusión.

I.3.4.3. Propiedades térmicas.

El PLA, debido a su comportamiento térmico, entra dentro de los denominados polímeros termoplásticos. Estos polímeros se caracterizan por pasar a un estado más fluido cuando se sobre pasa su temperatura de fusión (T_m). Una vez superada este punto, si el material es enfriado su estructura vuelve un estado muy similar al que tenía antes, volviéndose solido de nuevo. Las diferencias que aparecen entre la estructura que se forma tras el enfriamiento y la original suelen significar un empeoramiento de las propiedades del material. Además, estas diferencias son prácticamente inevitables, sobre todo en el caso de los poliésteres (como el PLA), puesto que sus enlaces tienden a degradarse con la temperatura [111]. Por tanto, el igual que ocurre con la gran mayoría de polímeros, al aplicar tratamientos térmicos sobre el PLA se contribuye a la pérdida de masa molar por degradación de sus cadenas poliméricas, lo que afectará a las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas del material.

De otro modo, como se viene comentando, las propiedades iniciales del PLA están determinadas por la relación en peso de los dos isómeros que le pueden dar forma. La posibilidad de controlar las cantidades de D- y L-ácido láctico durante la síntesis del PLA permite que se controlen factores como la velocidad de cristalización y por tanto el índice de cristalinidad. Como se ha recogido anteriormente, los dos enantiómeros presentan una alta cristalinidad y unos valores térmicos determinados. Para la obtención de PLA con cierto grado de cristalinidad es necesaria una concentración de al menos un 72-75% de uno de sus isómeros [91]. Dependiendo de los porcentajes de D- y L-ácido láctico presentes en el PLA, este será amorfo, semicristalino o altamente cristalino y presentará unos valores térmicos determinados. No obstante, los distintos grados de

PLA comercializados actualmente presentan una T_g entorno a los 55-70 °C y una T_m entre los 165-190 °C.

La temperatura de transición vítrea es un parámetro bastante importante del PLA, si este presenta fase amorfa. Por encima de esta temperatura las propiedades del material cambian considerablemente debido al incremento de la movilidad de sus cadenas poliméricas. Esto significa un reblandecimiento del material, mostrando un comportamiento más viscoso. El PLA presenta una T_g relativamente próxima a la temperatura ambiente. Este dato es bastante relevante a la hora del almacenaje de productos fabricados con PLA. A temperaturas inferiores a la T_g las cadenas termodinámicamente inestables tienden a un estado de equilibrio, reordenándose por segmentos, provocando cambios notables en el comportamiento del PLA [112]. Este fenómeno se conoce como envejecimiento y se desarrolla de forma más rápida cuanto más próximo a su T_g está el material.

Entrando un poco más en detalle, los cristales homopoliméricos pueden desarrollarse formando tres estructuras distintas dependiendo de las condiciones de cristalización. Estas tres estructuras suelen denominarse α , β y γ . Cada una de estas tres estructuras presenta un índice de empaquetamiento distinto y por tanto una estabilidad térmica también distinta [113, 114]. Durante la producción del PLA los distintos defectos estereoquímicos que se vayan formando, es decir la incorporación del otro isómero o la combinación de ambos, disminuirán la temperatura de fusión, velocidad de cristalización e índice de cristalinidad del polímero final, mientras que los valores de T_g se verán poco afectados [89]. De esta manera, dependiendo de cómo y dónde se den dichos defectos, el material cristalizará de un modo u otro, produciéndose no obstante una estructura polimórfica en el PLA final. Este polimorfismo suele hacerse evidente en la aparición de varios picos de fusión en ensayos como el DSC. En cambio, cuando la producción del PLA consiste en el mezclado en fundido de PLLA y PDLA al 50% se obtiene una estructura racémica donde ambos monómeros se empaquetan y estabilizan mediante enlaces débiles [115]. En este caso, la formación de la fase cristalina ocurre siguiendo una estructura distinta, denominada η . Esta fase cristalina es mucho más estable que las otras tres y da lugar a un PLA con mayor estabilidad térmica y mayor resistencia mecánica.

En los polímeros, la cristalinidad influye directamente sobre propiedades del material como la dureza, la rigidez, el modulo elástico y la resistencia. Para el PLA esta cristalinidad suele expresarse en relación a la cristalinidad máxima teórica del PLA 100% cristalino. Generalmente, para esta cristalinidad máxima teórica se tomó un valor de entalpia de fusión de 93 J g^{-1} [116].

I.3.4.4. Propiedades ópticas.

Al igual que ocurre con otras características, las propiedades ópticas de los materiales poliméricos vienen determinadas por la estructura interna de éstos. Así, cuanto mayor sea el porcentaje de fase amorfa en un polímero, mayor será su transparencia. Al ser el envasado de alimentos unas de las principales aplicaciones actuales del PLA, propiedades como la transparencia y la coloración son puntos de especial interés. La fabricación de film de PLA es bastante habitual debido a las interesantes características que presenta este biopolímero, junto a una transparencia adecuada, similar a la del LDPE y el PS. Por otro lado, mediante estudios colorimétricos del PLA se ha comprobado que este presenta una apariencia y un amarillamiento por envejecimiento también muy parecidos al LDPE y PS [117].

El comportamiento frente a la luz por parte de un envase también es fundamental para la conservación del alimento que contiene. Tanto la luz visible como la radiación ultravioleta pueden dañar las características del alimento, como pueden ser el aspecto, sabor, olor o pérdida de propiedades nutricionales [118]. Del espectro electromagnético, las longitudes de onda de interés para el envasado de alimentos son las que van desde la radiación ultravioleta (100-400 nm) hasta el infrarrojo cercano (700-2200 nm), incluyendo estas al espectro visible (400-700 nm). La radiación ultravioleta es la más energética de las mencionadas y la que llega a nuestro planeta es en gran parte retenida por la capa de ozono. Pero esta radiación también es producida en las fuentes de luz artificial, estando estas presentes casi en cualquier instalación o establecimiento. En este sentido, se ha observado que el PLA bloquea mejor que el LDPE este tipo de radiación, pero es menos eficaz que otros polímeros como el PS o el PET [119]. Esto hace que en la fabricación de envases para alimentos sensibles a los rayos UV sea necesaria la adición de aditivos en la formulación del PLA para que absorban esta radiación.

Por último, las propiedades ópticas y de apariencia del PLA pueden ser también modificadas mediante su teñido o impresión. La polaridad y la hidrofobicidad que presenta el PLA hacen posible que sea teñido o impregnado con relativa facilidad.

I.3.4.5. Degradación.

El ácido poliláctico, al igual que el resto de polímeros, es susceptible a degradarse bajo condiciones de altas temperaturas así como por la exposición a fuente lumínicas. Pero, además es también biodegradable, característica que ha hecho que en los últimos años se haya incrementado el estudio y uso del PLA (y otros biopolímeros biodegradables). A diferencia de los polímeros empleados en la industria tradicionalmente, los polímeros biodegradables son susceptibles a degradarse en un periodo relativamente corto de tiempo, principalmente debido a la hidrólisis de su estructura, para transformarse en compuestos y oligómeros de bajo peso molecular que pueden ser fácilmente metabolizados por microorganismos.

Analizando la degradación térmica del PLA, múltiples investigaciones han procedido a su estudio, observándose siempre que ésta se debe a una serie de reacciones complejas que se producen simultáneamente. La energía que se aporta a medida que se incrementa la temperatura promueve varios fenómenos, como el intercambio de grupos éster a nivel intra e intermolecular, el cizallamiento de las cadenas poliméricas o ciertas reacciones químicas como la oxidación del carbono o la formación de grupos reactivos (hidroxilos y carboxílicos) que además suelen contribuir a catalizar la degradación del material [120]. Como resultado de estos procesos de degradación se forman moléculas de CO , CO_2 , acetaldehído y metilceteno. Los factores que afectan directamente al proceso de degradación térmica del PLA son la cantidad de impurezas de bajo peso molecular, la presencia de aditivos que puedan ejercer una función catalítica, así como la temperatura y el tiempo de exposición a ésta [121]. En términos generales, la degradación térmica del PLA comienza al sobrepasarse los 200 °C. También se ha determinado la completa desintegración del PLA cuando se superan los 365 °C.

En lo referente a la fotodegradación, éste fenómeno no llega a provocar la calcinación o eliminación del PLA, pero sí puede provocar modificaciones en su estructura interna que se verán claramente reflejadas en las propiedades físicas del material. Bajo la influencia de fuentes lumínicas, la energía aportada por estas es

absorbida por los enlaces químicos presentes en el polímero. Esto puede generar reticulaciones, oxidaciones o escisiones de las cadenas poliméricas [122].

La biodegradabilidad se entiende como la capacidad de un material para ser fragmentado y descompuesto en los elementos químicos que lo componen debido a la acción microbiana. En base a esto, las normativas internacionales suelen exigir algo más, estableciendo como biodegradables a aquellos materiales que debido a la acción microbiana y en condiciones ambientales son descompuestos en elementos de menor peso molecular en un periodo no superior a un año. Además, esta descomposición del material no debe suponer la formación y/o emisión de sustancias tóxicas o residuo nocivo [123]. La degradación por acción biológica del PLA puede ser aeróbica o anaeróbica, aunque generalmente ocurre de forma simultánea cuando está se lleva a cabo en terrenos o medios de compostaje [117].

La biodegradabilidad del PLA implica procesos abióticos como la degradación térmica y fotodegradación, así como bióticos como la escisión por hidrólisis de sus cadenas poliméricas [124]. Cuando el PLA se degrada en condiciones de compostaje, esta degradación suele producirse en dos etapas consecutivas.

En una primera, tiene lugar la absorción de agua a través de la superficie y su consiguiente difusión hacia el interior del material, provocando la escisión aleatoria de las cadenas poliméricas a través de los grupos éster [125]. De este modo, la estructura interna va quedando descompuesta en oligómeros y ácido láctico. Como ocurre en procesos degradativos del PLA, la hidrólisis de los grupos éster se autocataliza al producirse grupos carboxílicos durante dicho proceso. Esto se traduce en una fragmentación superficial del material que termina provocando su erosión, suponiendo un incremento considerable de la fragilidad y pérdida de cohesión. De hecho, el primer síntoma que muestra las muestras de PLA al biodegradarse es la disminución del tamaño, ángulos y esquinas erosionadas y drástico cambio de la textura y color superficial.

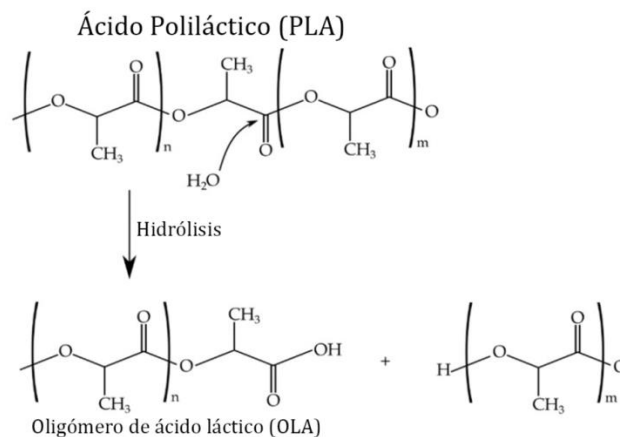


Figura I.3.6 Representación esquemática de la hidrólisis autocatalítica del PLA.

La degradación hidrolítica del PLA se ve afectada por la presencia de ácidos o bases, así como por la temperatura y el nivel de humedad a la que se produzca. En referente a la acidez del compostaje, la velocidad de degradación se ve aumentada en presencia de bases. Es más, en compostajes con un pH considerablemente ácido se puede inhibir el desarrollo de microorganismos, impidiendo que se produzca la biodegradación completa del material. En lo referente a las características específicas de la masa a biodegradar, el peso molecular, la orientación y cantidad de fase cristalina, así como la pureza o la presencia de refuerzos o aditivos son factores que afectan directamente en la descomposición [126].

Una vez avanzado la degradación por hidrólisis de la estructura del PLA, se da lugar la asimilación de los productos de ésta por parte de microorganismos. Estos microorganismos, principalmente bacterias, emplean sus enzimas digestivas para transformar los componentes de bajo peso molecular en nutrientes, dióxido de carbono y agua. Como es lógico, cualquier factor que afecte a la proliferación y desarrollo de estas bacterias influirá directamente en el tiempo necesario para la completa degradación del PLA. Estos factores son la humedad, la temperatura, el pH, la disponibilidad de oxígeno y otros nutrientes en el medio, la cristalinidad y la composición del material (presencia de impurezas metálicas, cerámicas o aditivos sintéticos), así como el tipo de microorganismo en sí. En términos generales, condiciones ambientales de temperatura a 40-50 °C y una humedad elativa del 40-50% suelen ser las más idóneas para una adecuada proliferación de microorganismos [127].

En cuanto al tipo de microorganismo o bacterias implicadas en la biodegradación del PLA, éstas son las encargadas últimas de transformar mediante actividad enzimática los productos resultantes de la descomposición hidrolítica. Dependiendo de los grupos funcionales y estructura de los monómeros que se deben asimilar, algunas enzimas serán más eficaces que otras, determinando la velocidad de degradación de un material biodegradable.

I.3.5. TECNOLOGÍA DE TRANSFORMACIÓN DEL PLA

Analizando las propiedades que presenta el ácido poliláctico es razonable considerarlo un polímero bastante interesante para ser empleado en un amplio rango de aplicaciones. De hecho, como se ha comentado, así sucede actualmente, siendo uno de los biopolímeros más presentes en el mercado y la industria. Sin embargo, no todas sus características son positivas, especialmente aquellas relacionadas con el comportamiento mecánico. El PLA es un polímero que muestra buenos valores de resistencia y rigidez, pero su fragilidad y ductilidad suelen ser inferiores en comparación con los otros polímeros con los que suele competir. Se podría considerar que existe cierto desbalance en las propiedades generales del PLA; se trata de un polímero biodegradable y biocompatible con unos parámetros térmicos adecuados pero cuyo rendimiento mecánico debería ser mejorado.

Esta problemática no es algo nuevo dentro del campo de la ingeniería de materiales, y mucho menos en la industria plástica. Existen múltiples estrategias o tecnologías que permiten obtener un material con propiedades mejoradas partiendo de otro (u otros) que presentaba cierta desventaja. Las propiedades de un polímero pueden ser optimizadas mediante el empleo de aditivos, como son los plastificantes y los extensores de cadena, así como mediante la combinación con otro polímero, ya sea mediante mezclado físico (blending) o copolimerización. El PLA es un polímero de origen totalmente natural que puede ser sometido a estas técnicas de modificación que habitualmente se emplean en la industria plástica.

I.3.5.1. Mezclas físicas del PLA

El blending consiste en el mezclado físico de dos o más polímeros que han sido llevados a temperaturas superiores a su punto de fusión. Al superarse el punto de fusión de un polímero termoestable, éste pasa a un estado más fluido. Esto permite que sea mezclado con otro polímero en el mismo estado, con el fin de obtener una mezcla homogénea que al enfriarse dará lugar a un sólido constituido por ambos polímeros. Esta técnica es relativamente sencilla de llevar a cabo, siendo un método económico y muy empleado a nivel industrial cuando se pretende obtener una mejora de las propiedades de un polímero. Dependiendo de las características de los constituyentes, así como de las proporciones en que se mezclen, se puede llegar a obtener un material que ofrezca, en cierto modo, las características positivas de cada uno de los polímeros iniciales. Como es lógico, para poder realizar el mezclado en fundido de varios polímeros es necesaria conocer bien sus parámetros térmicos. Los materiales constituyentes deben estar a una temperatura elevada, por encima de su T_m , pero sin alcanzar valores que supongan su degradación térmica.

El blending puede ser una mezcla binaria (constituida por dos polímeros) o una mezcla ternaria (constituida por tres polímeros). A nivel práctico no suelen producirse blendings de más de tres polímeros puesto que resulta un proceso demasiado complejo, al entrar muchos parámetros en juego, y requerir de maquinaria más avanzada.

Por otro lado, las características de la mezcla resultante dependerán de la miscibilidad que exista entre los constituyentes. La miscibilidad entre dos polímeros hace referencia a la afinidad que existe entre éstos, atendiendo a factores como la polaridad o estructura química. De este modo, dos polímeros con total miscibilidad entre ellos darán lugar a una mezcla que mostrará un comportamiento mejorado, resultado de la combinación de características de los materiales de partida. Si la miscibilidad entre ambos es parcial los resultados suelen ser algo inferiores, quedándose a medio camino de los que se obtendrían con una mayor miscibilidad. Esta situación no es del todo indeseable, pues partiendo de un polímero con un coste elevado este se puede abaratar añadiendo un contenido considerable de otro polímero. Obteniéndose como resultado una mezcla con propiedades muy similares al polímero de partida y un coste menor. En cambio, si la miscibilidad entre los polímeros es mala o nula, esto suele

suponer una separación de fase. Esto significa que realmente lo que se obtiene es un material formado por el polímero en mayor proporción, hallándose el otro polímero dispersado en éste. En este caso las propiedades de la mezcla resultante pueden llegar a ser incluso peores que las de los polímeros de partida. La inexistente interacción molecular entre los constituyentes suele provocar efecto negativo en la mezcla, principalmente en su comportamiento frente a impactos.

Al tratarse de un material con una relativa fragilidad y un coste considerable en comparación con los polímeros tradicionales, el PLA se ha empleado en mezclas físicas con otros polímeros. Sin olvidar que se trata de un biopolíéster reciclable y biodegradable, como es de esperar, los polímeros más adecuados para la obtención de una mezcla interesante serán los que compartan estas características. Destacan las mezclas con almidones termoplásticos (TPS), los cuales suelen presentar un precio inferior al PLA. Las mezclas de PLA-TPS muestran una mayor biodegradabilidad y ductilidad en comparación con el PLA puro [128]. En otras ocasiones los aspectos económicos no son los objetivos principales, y lo que se busca es obtener un blend de PLA con propiedades mejoradas. En este sentido se han estudiado por ejemplo mezclas físicas de PLA con alguno de sus copolímeros, como es el caso del termoplástico elastómero de ácido (poliláctico) (PLAE) [129]. Se comprobó como la dispersión de las fases juega un papel crucial en el rendimiento mecánico de la mezcla y como la combinación entre ambos polímeros es adecuada y muy interesante, obteniéndose valores de alargamiento a la rotura y resistencia mecánica muy superiores a los del PLA virgen.

Los casos anteriores son algunos ejemplos de la efectividad de esta solución para obtener materiales derivados del PLA. La mezcla física de polímeros es un proceso rápido y económico, que permite el estudio y desarrollo de materiales cuyas características pueden modificarse sencillamente variando los contenidos constituyentes. Además, no exige técnicas muy complejas, pudiéndose llevar a cabo en cualquier planta de producción. Esto permite que empresas que trabajen con varios tipos de polímeros puedan desarrollar nuevos blends que se adapten mejor a una aplicación específica. La posibilidad de emplear el PLA dentro de esta tecnología claramente ha contribuido al incremento de su uso a nivel industrial.

I.3.5.2. Copolimerización del PLA.

Siguiendo un razonamiento al anterior de combinar dos sustancias distintas para obtener una nueva con propiedades distintas a las de partida, y aplicándolo a los monómeros, se da lugar a la copolimerización. La copolimerización consiste en la síntesis de nuevos polímeros mediante la polimerización simultánea de dos o varios monómeros distintos [130]. Aunque se trata de método algo más complejo que el mezclado físico de polímeros, en cuanto a procedimientos y equipos necesarios, ha ido adquiriendo a lo largo de los años bastante relevancia debido principalmente a las excelentes prestaciones que se pueden obtener. La copolimerización puede llevarse a cabo empleando dos o varios tipos de monómeros. Al igual que ocurre en el mezclado físico, el uso de más de tres monómeros resulta demasiado complejo y con multitud de factores a controlar, por lo que se llevan a cabo.

Dependiendo de la forma en que se dé lugar al copolímero, estos se pueden clasificar en tres tipos:

- **Lineales.** Las cadenas de estos copolímeros están formadas de manera conjunta por los dos tipos de monómeros empleados. Los dos monómeros se pueden repetir a lo largo de la cadena de una forma aleatoria (al azar), siguiendo cierta secuencia o en bloques.
- **Injertos.** Estos copolímeros se forman a partir de un monómero principal que dispone de puntos específicos con alta reactividad sobre los que se hace crecer otro monómero.
- **Entrecruzados.** Consisten en estructuras tridimensionales formada por la unión de cadenas de monómeros a través de sus grupos funcionales laterales.

Tanto la selección de los monómeros de partida, así como la secuencia y estructura en que se combinen determinaran la propiedades y características del copolímeros resultante. Así, manipulando la arquitectura y las proporciones en que se usen los monómeros se pueden modificar características como la resistencia a impacto o la temperatura de transición vítrea de un copolímero [131]. En este sentido, el copolímero resultante puede presentar características de ambos monómeros simultáneamente, pudiéndose complementar y dar lugar a unas propiedades que no presentaban los homopolímeros de partida. Esto convierte a la copolimerización en una estrategia más que interesante para obtener materiales poliméricos con prestaciones optimizadas.

Respecto al ácido láctico, éste puede ser polimerizado con otros monómeros a través de dos vías. Por un lado, puede ser mediante policondensación con otros monómeros, obteniéndose copolímeros con bajo peso molecular. Y por otro, mediante apertura de anillo (ROP) de la lactida con otros monómeros cíclicos, pudiéndose controlar de forma más efectiva la composición y peso molecular, haciendo de esta ruta la más utilizada. Aun así, la copolimerización del ácido láctico, debido a su coste, con otros monómeros, que generalmente son otros biopolímeros con un precio similar, hacen inviable industrialmente la producción de copolímeros para aplicaciones de uso general [87].

Aunque la producción de copolímeros a partir de ácido láctico con varios monómeros está lejos de ser aplicables a industrias como la del envasado de alimentos, fabricación de productos, etc. Hay otras en la que debido a algunas de sus características específicas, como su biocompatibilidad, si han despertado un gran interés. Principalmente, el ácido láctico se ha combinado con monómeros de ácido glicólico y policaprolactona para obtener copolímeros potencialmente aplicables en cirugías médicas [132].

I.3.5.3. Uso de plastificantes en formulaciones de PLA.

La incorporación de plastificantes es una técnica bastante sencilla y extensamente empleada para mejorar características de un polímero. En este caso el objetivo no es combinar varios polímeros (o monómeros) para dar lugar a un tercero con propiedades mejoradas. Más bien, se trata de añadir pequeñas cantidades del plastificante (un 10-15 % como máximo, según el caso) para promover cierta modificación en la estructura final que tomara el polímero y con ello obtener un cambio en algunas de sus características, principalmente relacionadas con la procesabilidad del material.

Una sustancia plastificante se define como aquella que al ser incorporada en la formulación de un material polimérico provoca un aumento de su flexibilidad. Esta modificación suele ir acompañada con una reducción de la temperatura de transición vítrea y de la viscosidad del fundido [133]. Dicho de otro modo, un plastificante reduce la rigidez de un polímero y aumenta su ductilidad cuando se encuentra es estado sólido, y aumenta su índice de fluidez cuando pasa a estado fundido. A nivel productivo, este

cambio en el comportamiento del polímero favorece su transformado, requiriendo un coste energético menor.

Los plastificantes suelen aplicarse en pequeñas cantidades puesto que el objetivo es que las moléculas de éste se dispersen por el interior de la estructura polimérica, posicionándose entre las cadenas y así provocando un debilitamiento de las interacciones entre ellas. Al introducirse moléculas de plastificante entre las cadenas poliméricas, se facilita el movimiento de éstas debido a una mayor separación entre cadenas, evitando la formación de enlaces atómicos débiles. Aunque el efecto sobre la interacción de las cadenas que produce un plastificante es bien reconocido y compartido por la sociedad investigadora, existen varias causas a las que se le atribuye. En algunos casos las moléculas de plastificante se enlazan en los grupos reactivos de las cadenas poliméricas, evitando que estos formen enlaces con los de otra cadena. Por otro lado, también se puede dar la situación en que las moléculas de plastificante situadas entre las cadenas solo puedan reaccionar con otras moléculas de plastificante, dejando a las cadenas poliméricas aisladas y reduciendo la posible fricción entre ellas [134]. Independientemente de la situación que se dé, existe un fenómeno común, que es la disminución o debilitamiento en las interacciones que se dan entre las cadenas poliméricas.

De la función que se espera que cumpla un plastificante se desprende una serie de características que debería presentar a nivel molecular. El peso molecular o la longitud de las cadenas del plastificante deben ser lo suficientemente pequeños como para poder garantizar su difusión y posicionamiento entre las cadenas del polímero a modificar. Sin embargo, si son demasiado pequeños supondrá un aumento de su volatilidad y tendencia a la migración, suponiendo ambas una pérdida del plastificante. Para controlar esta integridad de la molécula de plastificante suelen introducirse grupos éster en su formulación, que debido a su reactividad pueden formar enlaces en el interior del polímero. Por otro lado, las moléculas de plastificante deben presentar también un componente que asegure la separación entre las cadenas del polímero plastificado, siendo los grupos alifáticos los más usados para esto. Y finalmente, si el plastificante presenta grupos polares se favorecerá la compatibilidad con el polímero plastificado.

La eficiencia de una plastificante dependerá de su estructura molecular, pero además de la compatibilidad con el polímero que se desee plastificar. Debe darse una miscibilidad adecuada entre ambos, siendo necesario para ello que ambos presenten fuerzas intermoleculares similares. Es decir, cuanto más se asemeje el plastificante al polímero y la solubilidad que presenten ambos sean del mismo orden, mayor será su efectividad [135]. Para que el plastificante se mezcle adecuadamente con el polímero, la cohesión de cada uno debe ser lo más próxima posible. De lo contrario, el que muestre una cohesión mayor, evitara la formación de enlaces con el otro, provocando una separación de fase. Al formarse una nueva fase no bien cohesionada con la matriz, se favorece a la disminución de las propiedades mecánicas de un material.

La aparición de una fase dispersa también puede darse debido a un exceso de plastificante. Aunque el plastificante muestra buena afinidad con el polímero, si se sobrepasa la cantidad admisible, las moléculas de plastificante excedentes tenderán a agruparse entre ellas. Este fenómeno culminar en la formación de pequeñas esferas ricas en plastificante que no se cohesionan con la matriz polimérica. Esto se suele denominar “anti-plastificación”, siendo el principal inconveniente de un exceso de plastificante ya que dicha fase dispersa actúa como concentrador de tensiones internas, disminuyendo la flexibilidad, resistencia a impacto y dureza del material resultante.

Genéricamente, los plastificantes más empleados en la industria del procesado de termoplásticos son ftalatos, fosfatos, adipatos o epoxídicos. Estos se emplean en forma moléculas de bajo peso molecular y alta volatilidad. Sin embargo, en relación al PLA y las aplicaciones donde más uso se hace de este biopolímero (sector alimentario y medico), se deben imponer nuevas exigencias a los plastificantes a emplear. Como se ha descrito anteriormente, el PLA es un material de origen natural, biocompatible y totalmente biodegradable. Además, la gran parte de su producción actual está destinada a la producción de envases para alimentos y productos biomédicos. Por tanto, las sustancias que se empleen como plastificantes del PLA no deberían afectar negativamente a estas características, siendo sobre todo las principales ventajas que presenta este polímero. Dicho de otro modo, una sustancia plastificante idónea para emplearse en formulaciones de PLA deberá ser atóxica, biodegradable y con poca tendencia a migraciones.

En este sentido, se ha demostrado la eficacia como plastificante de algunos monómeros y oligómeros como el monoéster de glucosa, ésteres de ácidos grasos, oligómeros de ácido láctico (OLA), ésteres de glicerol o algunos adipatos, tales como el 2-etilhexil adipato (DOA) y el diisododecil adipato (DIDA) [136]. De la familia de los citratos, los cuales debido a los grupos ésteres que presentan suelen promover una mayor movilidad de las cadenas del PLA y con ello disminuir la T_g , se han empleado con éxito el citrato de acetiltrietilo (ATEC), el citrato de trietilo (TEC), citrato de tributilo (TBC) y citrato de acetil-tri-n-butilo (ATBC) [137]. Otros monómeros a los que se les atribuye cierto efecto plastificante al introducirse en formulaciones de PLA son el metil metacrilato (MMA), el glidicil metacrilato (GMA) y el octil timellitato (TMO) [138].

También se han empleado plastificantes de mayor peso molecular, cuya resistencia a migraciones suele ser mayor que la de los monómeros u oligómeros. Plastificantes poliméricos como el polietilén glicol (PEG), el poliéster alifático de ácido carboxílico, el polipropilén glicol (PPG), el almidón termoplástico (TPS) o la policaprolactona (PCL) se han ido testando y demostrando su efecto positivo en la plastificación del PLA [139]. Como factor común estos polímeros presentan grupos polares como ésteres, carbonilos o hidroxilos que permiten la formación de enlaces con las cadenas de ácido poliláctico, favoreciendo a la miscibilidad.

I.3.5.3.1. Plastificantes de origen natural.

Una familia de plastificantes que suscita especial interés son los obtenidos de fuentes naturales. Debido a su origen estos están totalmente en concordancia con el PLA, manteniendo su biodegradabilidad, procedencia renovable, no toxicidad y biocompatibilidad. Por otro lado, ya que por lo general suelen ser extraídos de biomasa vegetal que puede ser considerada desecho de la industria agroalimentaria, el coste de estos suele ser bastante competitivo. Estas sustancias de origen natural suelen presentar una estabilidad térmica inferior a las sintéticas, parámetro bastante relevante a la hora de introducirlos en la cadena de procesamiento de materiales poliméricos. Las temperaturas que suelen emplearse para el fundido y procesamiento de polímeros puede provocar pérdidas considerables de las sustancias naturales añadidas, debido a la alta volatilidad de éstas. Sin embargo, el constante desarrollo de biopolímeros como el PLA, el TPS o el PHB favorece a la investigación y descubrimiento de nuevas sustancias naturales aplicables a la industria plástica. Por regla general los biopolímeros presentan unos parámetros

térmicos relativamente bajos, y junto a la necesidad por parte de esto de ser plastificados para poder ofrecer un rendimiento mecánico competitivo en comparación con los polímeros tradicionales, hace que la investigación de aditivos renovables y biodegradables se haya visto incrementada en los últimos años. Por otro lado, algunas sustancias de origen vegetal presentan cierta actividad antimicrobiana y antioxidante. Esto implica que al incorporarse estas sustancias en formulaciones de biopolímeros, éstos adquieran nuevas funcionalidades muy prometedoras en sectores como el envasado de alimentos.

Como ejemplo de sustancias de origen vegetal cuya aplicabilidad al procesado de biopolímeros ha sido investigada recientemente se puede citar el D-limoneno [140], el extracto de bergamota [141] o aceites esenciales de ajo, canela y clavo [142]. En los correspondientes estudios se ha podido comprobar como concentraciones relativamente pequeñas de estas sustancias se consigue cierta disminución de la T_g . Estas sustancias se han empleado con anterioridad debido a su acción antioxidante y antibacteriana en la industria alimentaria. Al introducirse en una matriz polimérica las moléculas de estos derivados naturales de bajo peso molecular tienden a migrar y ser desprendidos. Este fenómeno puede ser aprovechable, siendo de hecho la base sobre la que se sustenta una de las tendencias actuales más prometedoras de la industria plástica, los envases activos.

Las sustancias naturales pueden ser de muy diversos tipos, pero en lo referente a la eficacia como agentes plastificantes destacan los aceites de origen vegetal. Estos pueden ser extraídos de semillas o de ciertas moléculas anfipáticas de algunas plantas y están compuestos químicamente por triglicéridos. Estos triglicéridos, formados por tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerina, forman cadenas oligoméricas con una longitud y peso molecular relativamente alto otorgándoles cierta resistencia a migraciones. Los aceites vegetales se han utilizado tradicionalmente como alternativa renovable de plastificantes tradicionales como los ftalatos, los cuales son altamente tóxicos, en industrias como la del PVC por ejemplo [143]. A nivel industrial el aceite de linaza, de colza, de ricino o de semilla de soja han sido empleados en la producción de plásticos debido a su abundancia y naturaleza eco eficiente. Esta última característica, como ocurre con el caso de los biopolímeros, ha sido una de las principales causas de que su uso y estudio se haya incrementado en los últimos años, propiciado por las exigencias de la sociedad de una industria mucho más responsable y sostenible.

Otro factor que ha ayudado a que estos aceites estén cada vez más presentes en la industria plástica es la posibilidad de modificarlos químicamente. Las insaturaciones (doble enlaces entre dos de sus átomos de carbono) presentes en los triglicéridos permiten su modificación, permitiendo la introducción de distintos grupos funcionales como los grupos epoxi, maleicos o acrílicos. La gran mayoría de los aceites vegetales empleados en la industria son aptos para ser modificados e introducir alguno de estos grupos reactivos. Los distintos aceites vegetales modificados que se pueden obtener son una interesante familia de sustancias que se suelen emplear en la industria de los materiales como resinas termoestables, aditivos, lubricantes, propulsores para el fotocurado, etc. Sin embargo, en cuanto a su uso como plastificantes los aceites vegetales epoxidados son los más ampliamente utilizados. Los aceites epoxidados de palma (EPO), el aceite soja (ESBO) y la combinación de ambas son algunos de los estudiados para su empleo como plastificantes de PLA [144-146].

Los ejemplos citados dan una clara imagen de lo recurrente que se han vuelto los aceites vegetales epoxidados (EVOs) en los últimos años. Esto se debe a la reactividad que presentan los grupos epoxi introducidos mediante modificación en estas sustancias de origen vegetal. Concretamente, cuando se plastifica el PLA con algún EVO, la eficacia de este viene determinada por la buena miscibilidad que suele darse. Las interacciones entre los grupos hidroxilo terminales de las cadenas de PLA con los grupos epoxi dan lugar a enlaces mediante puente de hidrogeno, pudiendo llegar a formarse incluso nuevos grupos éster. La concentración de grupos epoxi en la estructura del EVO determinara la cantidad de enlaces que se pueden formar entre las cadenas oligoméricas y las del PLA. Esta concentración puede expresarse también mediante el contenido en oxígenos oxiránicos (OOC). Los aceites vegetales epoxidados con mayor índice OOC mostrarán mayor reactividad, y por tanto ejercerán una función plastificante mayor.

Los aceites vegetales modificados por otros métodos que no sean la epoxidación también han sido foco de estudio como plastificantes para algunos polímeros. De este modo, el Aceite de linaza maleinizado (MLO) ha sido estudiado como posible plastificante del PLA [147]. Los resultados de la caracterización mecánica de PLA con un contenido variable de MLO mostraron que la adición de este aceite vegetal modificado ofrece una considerable disminución del módulo elástico, junto a un incremento del alargamiento a la rotura, para contenidos inferiores al 10% de MLO. Al superarse dicho contenido la tendencia en la modificación de los valores se invertía, atribuyéndose esto a una sobresaturación por parte del PLA.

I.3.6. APLICACIONES DEL PLA.

Teniendo en cuenta la evolución histórica de los materiales poliméricos derivados de fuentes petroquímicas, iniciada hace un siglo aproximadamente, es obvio considerar tanto al PLA como al resto de biopolímeros y polímeros biodegradables como materiales noveles. Aunque su descubrimiento fue a mediados del siglo pasado, la presencia generalizada de artículos fabricados con PLA se ha empezado a dar en la última década. Incluso así, actualmente el uso del PLA es bastante inferior en comparación con los polímeros tradicionales. La situación del resto de polímeros procedentes de fuentes renovables y/o biodegradables es semejante, aunque también es cierto que en términos generales su importancia y empleo muestra una tendencia creciente. Como se ha expuesto en este trabajo, una de las principales causas para el incremento de su uso es la preocupación medioambiental que se observa por gran parte de la sociedad, principalmente en los países más desarrollados. A lo largo de la historia los países más desarrollados han sido los mayores consumidores y demandantes de materiales plásticos, por lo que este hecho tiene un valor bastante positivo. En el campo de la investigación científica también se puede apreciar este incremento en el interés en materiales como el PLA, siendo éste uno de los objetos de estudio más habituales en el sector de la ingeniería de materiales. Este dato también es de vital importancia, pues la actividad investigadora siempre tiende a culminar en una implementación industrial a favor del abaratamiento y optimización de cualquier tecnología.

Actualmente el PLA es uno de los biopolímeros más empleados a nivel industrial. Es relativamente sencillo encontrar aplicaciones donde este material ha conseguido ser introducido con éxito. No obstante, una de los hechos más interesantes de este material, al igual que ocurre con otros materiales novedosos y eco eficientes, es el aparente potencial que ofrece para dar lugar a una evolución inmediata en varios sectores como la medicina, la agricultura y el embalaje o empaquetado de productos.

Una de las primeras aplicaciones para este polímero biodegradable fue en aplicaciones biomédicas, debido principalmente a su alta compatibilidad con nuestro organismo. En cambio, la capacidad de poder fabricar fibras con este material es la que mayores aplicaciones ha propiciado. En la industria textil se emplea la fibra de PLA para la confección de ropa de hogar, tapicerías y prendas de vestir [148], también

algunos productos de higiene personal y pañales son fabricados con PLA [149]. Otro sector que en los últimos años está comenzando a emplear este polímero es el automovilístico, donde se está empleando en forma de fibra para la fabricación de tapicerías [150] así como para la producción de piezas inyectadas que formen parte del interior de vehículos [151].

Un caso destacable sobre las aplicaciones del PLA es la referente al sector médico. La introducción de este material en el sector ha permitido avances muy importantes en actividades como las cirugías o la implantación de prótesis. Por lo general los elementos, herramientas, prótesis y accesorios que se emplean en intervenciones médicas son fabricadas en aleaciones metálicas. Las aleaciones metálicas han ido evolucionando con el tiempo, disponiéndose actualmente de aleaciones de Ti, CoCr, CoCrMo, Mg y acero inoxidable que presentan una adecuada biocompatibilidad. Sin embargo, en términos generales, la implantación de prótesis metálicas suele requerir intervenciones posteriores, bien sea para su sustitución, rechazo por parte del organismo o por poner en riesgo la salud del paciente debido a la difusión de partículas metálica. El PLA es totalmente biocompatible y permite obtener piezas que soporten las exigencias mecánicas del cuerpo humano sin problemas. Al ser producido por la polimerización del ácido láctico, el cual también se produce en pequeñas cantidades por nuestro organismo, el PLA resulta ser un material que no provoca rechazo, llegando a ser incluso bioadsorbible [152]. Estas características han hecho del PLA un material más que idóneo para la fabricación de material médico que va desde prótesis fijas a suturas reabsorbibles, incluyendo tornillos de fijación o incluso tejidos promotores del crecimiento muscular [153]. También dentro del campo de la medicina, en farmacología varias investigaciones proponen el PLA como un interesante material para la producción de encapsulamientos para medicamentos. La tendencia a degradarse que muestra el PLA puede ser aprovechada para una liberación progresiva y controlada de medicamentos como la insulina, antiinflamatorios, vitaminas, inhibidores, etc. [154]

La impresión 3D por su parte, también una tecnología relativamente novedosa y en constante crecimiento, se vale de las prestaciones que ofrece el PLA. Tecnológicamente hablando es bastante interesante como esta tecnología ha servido para un mayor aprovechamiento del PLA en el sector anteriormente mencionado, la biomedicina. Los parámetros térmicos del PLA son adecuados para poder ser empleado

con facilidad en la impresión 3D [155]. La adaptabilidad de la impresión 3D junto a las características del PLA hacen que aplicaciones como la fabricación de prótesis adaptadas a un caso particular sean a día de hoy factible [152].

La buena biodegradabilidad del PLA, tanto en terreno natural como en compostaje, es una de sus características que ha propiciado su introducción en ciertos sectores. Productos de consumo habitual como cubertería de un solo uso, vasos desechables, pañales, bolsas o films de embalaje (que habitualmente tienen ciclo de servicio muy corto tras el que son desechados) son actualmente fabricados con PLA [119, 156]. De hecho, es relativamente sencillo encontrar en el mercado actual empresas como PapStar o Ecoologic, las cuales ofrecen algunas gamas de productos desechables fabricados con PLA, o Green Umbrella que emplea el PLA en varios de sus productos destinados a la higiene personal. El sector agrícola es otro donde el uso de materiales plásticos tiene cierta importancia. Generalmente los films para la protección de cultivos, accesorios de jardinería o recubrimientos para retener la humedad del terreno suelen ser fabricados con polietileno. Este polímero de origen petroquímico puede ser sustituido por el PLA, según las exigencias de este sector. Al sustituir el PE por polímeros biodegradables se consigue cubrir las necesidades exigidas mientras se introduce una novedosa solución a uno de los grandes inconvenientes de estas prácticas, la acumulación de residuos en terrenos cultivables [157]. Al emplear materiales biodegradables, estos acabaran pasando a ser parte del terreno, contribuyendo a la proliferación de microorganismo, lo que además favorece a la fertilidad del terreno [158].

Como se ha venido comentando, la importancia del PLA en distintos sectores ha ido creciendo en los últimos años. A medida que se vaya extendido su uso y vaya produciendo una reducción en su coste de producción junto con el desarrollo de nuevos materiales derivados de éste es de esperar que su empleo se siga extendiendo. Sin embargo, uno de los sectores que más uso hace de este biopolímero es el del envasado de alimentos [119]. Es de destacar que este sector con una demanda global muy grande, tanto que ha terminado siendo como algo cotidiano que cualquier alimento que se comercializa viene envasado. Para el envasado de alimentos se emplean materiales metálicos, cerámicos o cartón, pero principalmente plásticos. Como viene ocurriendo en los demás sectores, el uso de polímeros potencialmente dañinos para el medio ambiente

es la solución más recurrente en la actualidad para el envasado de alimentos. Afortunadamente la concienciación medioambiental que viene dándose en los últimos años está exigiendo un cambio en esta práctica, siendo cada vez mayor la demanda de materiales que tras su ciclo de vida puedan ser fácilmente reciclados, reutilizados o eliminados sin suponer un daño medioambiental. Uno de los materiales que más se está aprovechando gracias a esta tendencia dentro de este sector es el PLA. El aprovechamiento de PLA como material para el envasado de alimentos es uno de los temas principales de este trabajo, por lo que se expone más detalladamente.

I.3.6.1. Aplicación del PLA en envases de alimentos.

El envasado de alimentos es una práctica que se lleva a cabo desde los inicios de la humanidad. Inicialmente, el envasado de alimentos se llevaba a cabo con el fin de protegerlo de contaminaciones externas, retardar su caducidad y poder transportarlo fácilmente. A medida que la sociedad ha ido avanzando se han ido añadiendo funcionalidades al envase. Hoy en día los envases y embalajes además de permitir proteger, conservar, almacenar, transportar, y distribuir el alimento cumplen funciones como la de ser vía informativa del producto con respecto a sus ingredientes, fecha de caducidad, empresa productora y distribuidora, información nutritiva, etc. Por otro lado, el marketing y la diferenciación empresarial es algo más que arraigado en cualquier ámbito industrial actual. Esto ha hecho que los envases también sean una herramienta para captar la atención del consumidor. En productos que se encuentran extensamente comercializados como alimentos frescos, carnes o panadería, el envase debe ofrecer el aspecto, color, transparencia y forma que lo haga destacar sobre la competencia.

Los primeros materiales que se emplearon para el envasado de alimentos fueron de naturaleza cerámica, siendo posteriormente introducidas las aleaciones metálicas debido a la industrialización que permitieron dentro de este sector. Sin embargo, desde el descubrimiento de los materiales plásticos estos fueron introducidos como la familia de materiales más idónea para el envasado de alimentos. Los materiales poliméricos insertados en la industria alimentaria rápidamente debido a su gran versatilidad, fácil disponibilidad, bajo coste de producción, ligereza y la amplia posibilidades estética que ofrecen [159]. Por otro lado, estos materiales han propiciado una serie de mejoras como la posibilidad de ser introducidos directamente en cadenas de producción y envasado de

alimentos procesados, disminuyendo costes y agilizando los procesos. Con el paso del tiempo esto se ha traducido en un amplio y extendido consumo de este tipo de materiales. En la actualidad se estima que aproximadamente el 50% de los productos plásticos están destinados al empaquetado y embalaje de alimentos. Los materiales plásticos que más se vienen utilizando desde su introducción en el sector del envasado son el polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(etilentereftalato) (PET) y el poliestireno (PS). Estos polímeros se producen a partir de fuentes petroquímicas no renovables y suponen un impacto medioambiental negativo, siendo esto el mayor de los inconvenientes que presentan, más aun en la actualidad cuando la preocupación medioambiental es tan necesaria y está más presente que nunca. De hecho, dentro del marco europeo de iniciativas para reducir el deterioro medioambiental que se está llevando a cabo, se han creado normativas para disminuir el consumo de estos polímeros no renovables [160]. La gran mayoría de los residuos plásticos que se producen a nivel mundial provienen de envases o desechos del sector alimentario, de los cuales solo una pequeña parte llegan a ser reciclados. Otras de las características de estos materiales que se suele considerar negativa es la interacción que presentan con el alimento que contienen. Por este motivo estos materiales no son admisibles para el envasado de conservas, así como la necesidad de cierto control por parte de las autoridades sanitarias internacionales sobre qué tipo de polímero (y sus aditivos) pueden ser empleados para la fabricación de envases alimentarios.

Puesto que el sector del envasado de alimentos está bastante extendido a nivel global, el constante desarrollo de nuevas técnicas e innovaciones es algo más que habitual. En relación con el uso de polímeros y sustentándose en una de las características de éstos que tradicionalmente se ha considerado negativa, una de las más recientes y prometedoras innovaciones en este sector es el envasado activo. Un envase activo es aquel que aprovechando la interacción entre contenedor, producto y entorno contribuye a conservar la salubridad del alimento, mejorando sus propiedades sensoriales y manteniendo la calidad del producto [161]. Para ello el envase puede actuar de dos modos, absorbiendo sustancias del interior del envase que tienden a deteriorar el alimento, o bien desprendiendo compuestos beneficiosos para evitar la proliferación de microorganismos o compuestos indeseables que igualmente afectan negativamente al alimento. La presencia de moléculas de agua, oxígeno, dióxido de carbono y etileno en el interior del envase es la principal causa del deterioro del

alimento. Al emplearse sistemas que disminuyan la concentración de estas sustancias, como puede ser mediante el uso de envases activos, se contribuye directamente en ampliar el tiempo de vida de los alimentos envasado. Por otro lado, la introducción de compuestos activos con funciones antimicrobianas, antioxidantes, nutracéuticos o aromas también permiten que se conserven por un periodo de tiempo mayor las propiedades nutricionales del alimento [162]. Este novedoso concepto de envasado va ganando importancia año tras año, llevándose constantemente a cabo, tanto a nivel científico como industrial, investigaciones sobre nuevos materiales orientados a la fabricación de envases activos. En cuanto al consumidor final, también es un demandante constante sobre este tipo de envasados. La cultura de consumo actual de compras, el incremento en el consumo de alimentos precocinados o listos para comer, el estilo de vida de las familias actuales donde se tiende a comprar menores cantidades, pero realizando más compras periódicamente, así como la tendencia hacia seleccionar alimentos frescos, más saludables y mejor conservados, son factores que van a favor del concepto del envasado activo.

Los polímeros son prácticamente la única familia de materiales que permiten la fabricación de envases activos. De hecho, la posibilidad de incorporar directamente sustancias activas como agentes antimicrobianos o antioxidantes en la propia matriz polimérica durante la fabricación del envase es a día de hoy una de las principales ventajas de los polímeros [163]. Obviamente la incorporación de estas sustancias se lleva a cabo con el fin de que estas sean transmitidas hacia el alimento, como consecuencia de la migración de éstas desde el envase polimérico. La liberación de sustancias depende de la composición del polímero, su índice de cristalinidad, su masa molar, la relación entre superficie y volumen, así como las características del entorno [161]. La liberación de sustancia es consecuencia de la difusión de moléculas de bajo peso molecular a través de la estructura interna del polímero, pudiendo ser moléculas potencialmente beneficiosas para el alimento, pero también pueden ser subproductos del polímero y sus aditivos, los cuales pueden inducir toxicidad. En consideración a esto, y con el fin de garantizar una práctica industrial que no ponga en riesgo la salud de los consumidores, existen varias legislaciones internacionales al respecto (como la EC 1935/2004 o la EC 1895/2005 a nivel europeo) sobre que polímeros pueden ser empleados para aplicaciones en contacto con alimentos [164]. También los aditivos que

se pueden emplear en la producción de polímeros destinados al contacto con alimentos están legislados, por la European Food Safety Authority (EFSA) en este caso.

Teniendo en cuenta las exigencias que impone la situación actual de la industria alimentaria, es bastante coherente que sea en el sector del envasado de alimentos donde más empleo se haga del PLA. Características como las de ser un polímero de origen natural totalmente biodegradable con una excelente biocompatibilidad y aceptables propiedades mecánicas han permitido que este material este cada vez más presente en este sector. Aunque bien es cierto que también presenta algunas restricciones, principalmente con respecto a las propiedades a barrera, protección UV y su fragilidad, éstas son objeto constante de estudios e investigaciones para su mejora cuyos resultados suelen ser positivos.

Como se ha descrito anteriormente la fragilidad del PLA puede ser disminuida al combinarlo con otro polímero, ya sea mediante mezclas físicas o copolimerización, o bien mediante la introducción de plastificantes en su formulación. Algunas de las sustancias cuyo efecto plastificante para el PLA también han sido aprobadas para aplicaciones alimentarias, como es el caso de algunos citratos como el ATBC, el poli(etilén glicol) (PEG) o el TPS. El efecto positivo que ejerce un plastificante en las características mecánicas de un polímero se debe al incremento del espacio entre sus cadenas poliméricas. No obstante, como se ha descrito, las propiedades como barrera de un polímero están directamente relacionadas con la cantidad de volumen libre que este presenta en su estructura interna. Es decir, en términos generales el empleo de plastificantes para mejorar las propiedades mecánicas del PLA conlleva un incremento en su permeabilidad, siendo algo negativo para su aplicación en envases alimentarios. Además, al incrementarse el volumen libre también se facilita la captación de moléculas de agua, favoreciendo la degradación por hidrólisis, afectando también negativamente a su aplicabilidad.

De partida, la permeabilidad del PLA ante ciertos gases como el oxígeno, el CO_2 y el vapor de agua es algo inferior a la necesaria para poder aplicarlo con seguridad en el envasado de alimentos [107]. Esta desventaja se acentúa aún más cuando se plastifica el PLA, pero sin embargo existen algunas estrategias para suplir este inconveniente. Una de ellas es la formación de envases multicapa. El PLA como cualquier polímero termoplástico puede ser fácilmente combinado con otros materiales como el papel,

cartón u otros polímeros para así obtener materiales multicapa. Puesto que uno de las principales ventajas del PLA es su biodegradabilidad, el resto de materiales empleados para formar un material multicapa deberán ser biodegradables también. Materiales biodegradables obtenidos a partir de gelatina animal, caseinatos o gluten han sido estudiados como recubrimientos complementarios para el PLA en materiales multicapa [165].

Por otro lado, la permeabilidad de un material también viene determinada por su índice de cristalinidad, la distribución de la fase cristalina o la presencia de partículas de refuerzo que entorpezcan la difusión de moléculas a través de su estructura interna. Siguiendo este planteamiento, otra estrategia para mejorar la permeabilidad del PLA es mediante la obtención de polímeros altamente cristalinos. Para ello se ha probado incrementando la cantidad de L-ácido láctico o introduciendo cantidades de otros polímeros como el PHB [166]. En cuanto al refuerzo con nanopartículas para inducir una mejora en la permeabilidad del PLA, mejorando en ocasiones también otras propiedades como la estabilidad térmica, se han propuesto varios tipos de nanoarcillas, silicatos o nanocristales de celulosa [167].

Con respecto a las posibles migraciones, los productos fabricados con PLA están permitidos para ser aplicados en contacto con alimentos, aunque si se da lugar se degradación se pueden desprender sustancias que pueden afectar negativamente las características organolépticas de los alimentos [168]. Dependiendo del tipo de degradación, térmica o hidrolítica, y en función de cómo esta se dé en la estructura de las cadenas poliméricas del PLA, se pueden producir moléculas de láctida, anillos oligoméricos y mezclas de acetaldehído y CO₂ [169]. El acetaldehído y el CO₂ son sustancias que deterioran la composición de muchos alimentos, siendo sustancias indeseables en el envasado. Por este motivo, algunos otros estudios se han centrado en mejorar la estabilidad térmica del PLA.

Por último, el PLA también está teniendo una importante relevancia en el desarrollo de nuevos materiales para envases activos. La gran mayoría de las modificaciones que requiere el PLA pueden ser llevadas a cabo mediante la aportación de otras sustancias de origen natural, las cuales suelen ejercer además cierta actividad antimicrobiana.

I.4. SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL LINO.

Como se está comentando en este trabajo, la importancia de las sustancias de origen natural en la ingeniería de materiales es cada vez más importante. La presión que ejerce la actual concienciación medioambiental por parte de la gran mayoría de la sociedad está propiciando que este tipo de materias primas se tengan cada vez más en cuenta, hasta el punto de llegar a ser un objetivo a nivel global el que éstas acaben sustituyendo a las materias primas tradicionales no renovables. Sin embargo, la preocupación medioambiental no es el único respaldo que tiene esta tendencia hacia el mayor uso de sustancias naturales. La amplia disponibilidad a nivel global y su carácter renovable junto a factores como la posibilidad de introducir nuevas funcionalidades en el material que conforman (cierto carácter antimicrobiano, por ejemplo) y el hecho de ser una práctica que favorece al mantenimiento y crecimiento de sectores tradicionales como la agricultura o la minería, hacen que el empleo de sustancias naturales sea una tendencia muy positiva para toda la sociedad a nivel global. Tanto a nivel económico, tecnológico y principalmente medioambiental, una economía circular se presenta como una magnífica solución para asegurar una muy buena calidad de vida a nivel mundial. Con la introducción de sustancias de origen natural en la industria, se promueve el consumo de materia orgánica, que habrá sido producida-cosechada con anterioridad, podrá ser aprovechada en forma de producto de consumo, y finalmente reintegrada en el ecosistema ya sea mediante incineración no contaminante o mejor aún, mediante su compostaje e integración en suelos que posteriormente podrán volver a ser utilizados para volver a producir-cultivar nuevas materias primas.

Estas sustancias, además, gracias a la multitud de familias que engloban, son aplicables en múltiples sectores y de muy diversas formas. El uso de elementos de origen natural permite innovaciones técnicamente sencillas como la introducción de partículas, tratadas o sin tratar, en materiales compuestos, pudiendo suponer esto una disminución del peso final del producto, una mejora de en las propiedades, reducción de costes de producción o favoreciendo su biodegradabilidad. Pero también permiten innovaciones más complejas e interesantes como la producción de resinas termoestable a partir de aceites vegetales o la síntesis de nuevos polímeros termoplásticos que pueden

ser empleados directamente por la industria o combinarse con otros materiales para obtener materiales por lo general biodegradables y biocompatibles.

Dentro de la familia de las sustancias naturales, las de origen vegetal son las que mayor diversidad presentan y por tanto a las que mayor número de aplicaciones y funcionalidades se les ha ido encontrando con el tiempo. Teóricamente, cualquier planta del planeta supone una fuente para algún tipo de sustancia con potencial aplicabilidad en la industria. En cambio, como es lógico, solo algunas especies han ido siendo seleccionadas y cultivadas para principalmente su explotación como recurso natural para la industria, no así como para ser consumidas como alimentos. Especies como el algodón, el lino, el sisal, el yute, el cáñamo, el ramio o el kenaf han sido tradicionalmente las más empleadas por diversos sectores de la industria [170, 171]. Algunas de estas plantas se han empleado desde los inicios de la humanidad. Como es de esperar, inicialmente éstas eran usadas principalmente para confeccionar tejidos y artesanías, aunque a medida que se fue integrando la industrialización y el conocimiento científico se fueron encontrando cada vez más aplicaciones a diversos subproductos de estas plantas.

I.4.1. LA PLANTA DEL LINO.

El lino (*Linum usitatissimum*) es una planta de la familia de las lináceas cuyo cultivo se lleva realizando desde los inicios de la humanidad. Se trata de una especie herbácea de tallo grueso, con unos 90 mm de media, alargado y ramificado en su parte superior. Sus hojas de forma lanceolada crecen de forma alterna con un tamaño variable en función del tallo del que surjan. Sus flores suelen presentar un color azul intenso y tienden a agruparse en la propia planta en forma de ramos y sus frutos consisten en capsulas globosas achatadas que contienen pequeñas semillas de forma aplastada y alargada de color rojizo [172]. Las semillas de la planta del Lino suelen denominarse Linaza.



Figura I.4.1 Fotografía de la planta del lino (*Linum usitatissimum*).

Su cultivo se extiende por todo el mundo, aunque su hábitat más idóneo es en climas templados o moderadamente fríos. Es una planta que se da mejor en terrenos arcillosos y cuyo crecimiento se ve afectado negativamente por el exceso de humedad, así como por largos periodos de sequía. Esta planta se cultiva anualmente, alcanzando hasta los 80-90 cm de altura. Presenta un tiempo de maduración de 100 a 125 días, con un periodo de vegetativo de 45-60 días, una floración de entorno a los 15-25 días y una maduración de sus frutos de entre 30 y 40 días tras la floración [173]. Aunque su origen se atribuye a Asia Central, en la región entre los ríos Nilo, Éufrates y Tigris, actualmente se ha extendido por varias regiones como Europa, el norte de África, Rusia, China, Canadá, Estados Unidos y Suramérica.

La tradición de su cultivo se remonta a las primeras civilizaciones como la egipcia, la babilónica la mesopotámica o la china, por lo que su uso y propiedades son bien conocidos. Una muestra de su importancia es su aparición en varias leyendas y fabulas a lo largo de la historia, así como el origen de su nombre científico *Linum Usitatissimum*, el cual significa “rojo” y “de mucha utilidad” en la lengua celta y latín respectivamente. Otros términos más modernos como lencería o lienzo también encuentran su origen en el nombre de esta planta, de las que se obtenían las fibras para producir los distintos productos relacionados con estos términos. Por otro lado, en la actualidad existen varias organizaciones internacionales, como la European

Confederation of Flax and Hemp (CELC) o el Flax Council of Canada, que promueven el uso, investigaciones y desarrollo de los subproductos que se obtienen de esta planta.

Con el paso del tiempo, las distintas variedades que presenta esta planta, aproximadamente unas 180, se han ido diferenciando entre las destinadas a la obtención de sus fibras o sus semillas. Las fibras de lino se han empleado tradicionalmente en el sector textil para su hilatura y la confección de prendas de vestir y ropa para el hogar. Las telas de lino son consideradas de muy alta calidad debido a su resistencia, flexibilidad y la frescura característica de las prendas que se confeccionan con ella. Estudios relativamente modernos también han demostrado que las telas de lino son las mejores para la confección de ropa de hospital gracias a su frescura, suavidad y excelente cualidades hipoalérgicas [174]. Históricamente a nivel comercial, estas fibras han sido durante muchos años las más comercializadas a nivel mundial. Sin embargo, esto dejó de ser así a principios del siglo XIX debido al auge de las telas de algodón. Los países europeos han sido históricamente los mayores productores de fibra de lino, cuya comercialización se realizaba tanto a nivel europeo como con países como China, Japón y Estados Unidos.

En cuanto a la linaza, el cultivo de estas variedades y su posterior recolección están orientados a la extracción del aceite que estas semillas contienen. El aceite de linaza es de los aceites vegetales el que mayor contenido en ácidos grasos insaturados presenta. Estos ácidos grasos insaturados suelen denominarse en nutrición como ácidos grasos esenciales, debido a la necesidad que presenta el ser humano a ingerirlo, ya que no se producen en nuestro organismo [175]. El aceite de linaza se caracteriza por presentar aproximadamente un 50% en contenido de ácido linolénico (el cual presenta una insaturación), entorno a un 20% de ácido graso oleico (con dos insaturaciones) y un 15% de ácido graso linoleico (con tres insaturaciones) [176]. Nutricionalmente, estos son más conocidos por la sociedad como ácidos grasos omega 3, 6 y 9 respectivamente, haciendo referencia al número de insaturaciones. El aceite de linaza se ha destinado generalmente a su uso en la industria, aunque también, aunque en una menor cantidad con finalidades médicas, preventivas o como complemento alimenticio. Su aplicabilidad industrial se ha debido principalmente a su acción secante, siendo esta una característica deseada en pinturas y recubrimientos[177]. Otro de sus principales usos ha sido para producir ELO (aceite de linaza epoxidado) el cual se ha empleado principalmente en la

industria del PVC como plastificante y más actualmente en la formulación de resinas termoestables con alto contenido “Bio” [178].

Según los datos de la Organización de Alimentos y Agricultura de la Unión Europea (FAOSTAT 2017), la plantación de lino destinado a la obtención de fibras fue de aproximadamente 780 mil toneladas, ocupando un área de unas 216 mil hectáreas en el año 2017, siendo principalmente cultivada en Kazajistán, Rusia, Canadá, China o India. Por su parte, el cultivo de lino para la obtención de linaza fue de 2,8 millones de toneladas, ocupando un área de cultivo de 2,7 millones de hectáreas.

I.4.2. COSECHA Y PROCESADO DEL LINO.

Como se ha descrito, los tiempos vegetativos y de maduración de la planta del lino permiten que su cosecha y recolección se pueda llevar a cabo de forma anual. Esta práctica también es llevada a cabo en periodos de un año para un payo aprovechamiento de las estaciones climatológicas del planeta. Aunque esto hace referencia al cultivo de esta planta de forma tradicional, existen algunos trabajos de investigación biogenética para el aceleramiento de la eficiencia en su producción [179]. También existen ciertos tratamientos para el cultivo que pueden acelerar su ciclo de maduración y por tanto de cosecha, uno de los más empleados es el tratamiento con glifosato.

Dependiendo de la región geográfica, la tradición y la especie de lino a cultivar, so siembre puede ser al inicio de la primavera, como ocurre en gran parte de los países europeos, o bien antes del invierno, como se lleva a cabo en los países del hemisferio sur. En cuanto a la cosecha de este cultivo, suele realizarse a finales de la época de verano de la región. La cosecha del lino se realiza mediante maquinaria agrícola como ocurre con la gran mayoría de los cultivos. La recolección mecánica de un cultivo suele producir ciertos daños en éste, pero la recolección manual es totalmente inviable. Por regla general, en la cosecha del lino se emplea maquinaria equipada con peines que permiten la separación de las semillas al mismo tiempo que se produce el arrancado de la planta. Este método de recolección se denomina ripeado.

Una vez realizado la cosecha y el ripeado se dispone de tallos de lino por un lado y de las semillas extraídas por otro. La linaza se emplea principalmente para la

extracción de aceite de lino, aunque también es habitual su empleo para la obtención de harina de lino o su descascarado y posterior uso como ingrediente alimenticio [180]. Para la extracción del aceite de lino, las semillas son lavadas y posteriormente pasadas por molinos de rodillos que permiten la extracción de aproximadamente el 50% del aceite que contienen [181]. Tras una primera molienda de la semilla se obtiene el denominado “cake”, el cual es nuevamente procesado para la extracción del aceite restante. El procesado del “cake” suele consistir en el prensado en continuo o el prensado con disolventes [182]. Al final del proceso de extracción del aceite, el material remanente suele denominarse “presscake” y suele destinarse a la alimentación de ganado.

Por otro lado, el tallo del lino es procesado para la extracción de la fibra de lino. El primer paso consiste en la separación de los paquetes de fibras del resto de material leñoso del tallo, conociéndose este paso como enriado. Para ello la forma más sencilla y tradicional es dejar los tallos a la intemperie o sumergidos en agua para que la pectina que mantiene unidas las fibras se acabe degradando debido a la acción de microorganismos. Este proceso suele llegar a durar hasta 15 días por lo que varias técnicas alternativas se pueden llevar a cabo para acelerarlo. Al introducir los tallos en baños de enzimas como la pectinasa en solución acuosa se puede reducir el tiempo de enriado a 8-24 horas. Si se lleva a cabo el enriado a la intemperie los tallos las fibras pueden resultar dañadas por microorganismos o las condiciones climatológicas. Los baños tanto en agua como en solución enzimática acuosa también tienden a deteriorar la fibra. Como resultado del enriado se obtienen tallos con un aspecto deshilachado que posteriormente son sometidos a un agramado. El agramado consiste en la extracción de la basta fibra del tallo mediante el golpeo o majado de éstos. Empleando rastrillos, mazos “espadilla” se consigue separar el material leñoso de las fibras, produciéndose además ciertas cantidades de estopa (fibras cortas y otros trozos del tallo a modo de residuo). Las fibras que se obtienen tienen una longitud de aproximadamente unos 20-30 cm. Estas fibras son luego peinadas para asegurar la completa eliminación de rastros de estopa o suciedad, así como para poder igualar o emparejar las fibras resultantes. Las fibras una vez peinadas y con emparejadas a una longitud determinada se le conoce como hilaza y está totalmente lista para el hilado.

La estopa que se ha producido durante los procesos anteriores también es procesada y comercializada. Para ello se somete a una operación de cardado, donde empleando cilindros cardadores la estopa se abre, tomando un aspecto más encrespado donde la gran mayoría del material leñoso, suciedad y paja han sido desprendidos. En ocasiones esta estopa también es peinada e hilada, como ocurre con las fibras, aunque el resultado es de menor calidad.

I.4.3. LA FIBRA DE LINO.

El tallo de la planta del lino, muy similar a otros tallos como los de la planta del cáñamo, por ejemplo, se caracteriza por una sección transversal tubular. Estos tallos consisten en un núcleo leñoso denominado *xylem*, el cual rodea un espacio hueco interior denominado *lumen*. Este núcleo hueco hace de estructura principal ofreciendo la flexibilidad y resistencia necesaria para dar sostén a la planta. Directamente a continuación de esta capa leñosa del tallo aparecen las fibras, las cuales están cementadas en pectina que mantiene la conexión entre fibras, así como con el núcleo leñoso. Aunque la pectina se encuentra repartida entre todas las fibras y partes del tallo, siempre se forman puntos donde la concentración de fibras unidas es mayor, formándose grupos o paquetes de varias fibras muy próximas entre sí. Estos paquetes se denominan *bundles* y generalmente se mantienen formados una vez las fibras han sido retiradas del tallo. Esta pectina también sirve de unión con la capa más exterior del tallo que consiste en la corteza de la planta [183].

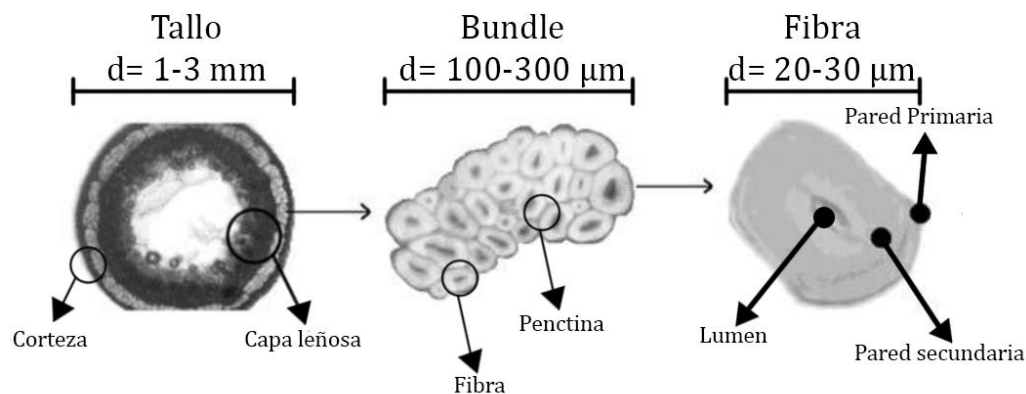


Figura I.4.2 Esquema de la sección de la fibra de lino a partir del tallo de la planta.

Una vez extraídas las fibras estas suelen consistir realmente en paquetes o *bundles* y suelen ser las denominadas fibras técnicas. Estas fibras técnicas pueden también pueden ser procesadas para conseguir la completa separación de las fibras individuales a las cuales se les hace referencia como fibras elementales o ultimas. Los bundles suelen estar formados por gran número de fibras elementales, llegando a las 400-500 fibras. Dependiendo del número de fibras elementales que lo formen los bundles tiene una sección entre los 100 y los 300 μm . las fibras elementales presentan una sección poligonal irregular con 5-7 lados y un diámetro medio de unos 20-30 μm [184]. Las fibras elementales tienen una longitud bastante corta, entorno a los 5-50 μm , por lo que debe enrollar una cantidad considerable de estas para dar lugar a los hilos de fibras que se emplean. Para la formación de estos hilos no es necesaria la aportación de alguna sustancia que mantenga su integridad, pues el bajo peso de las fibras y la fricción entre ellas es suficiente para mantenerlas unidas. Dependiendo de la aplicación a la que estén destinados lo hilos de fibra suelen ser de entre 300 y 2.000 μm de grosor. En el esquema siguiente se puede apreciar cada uno de los elementos comentados.

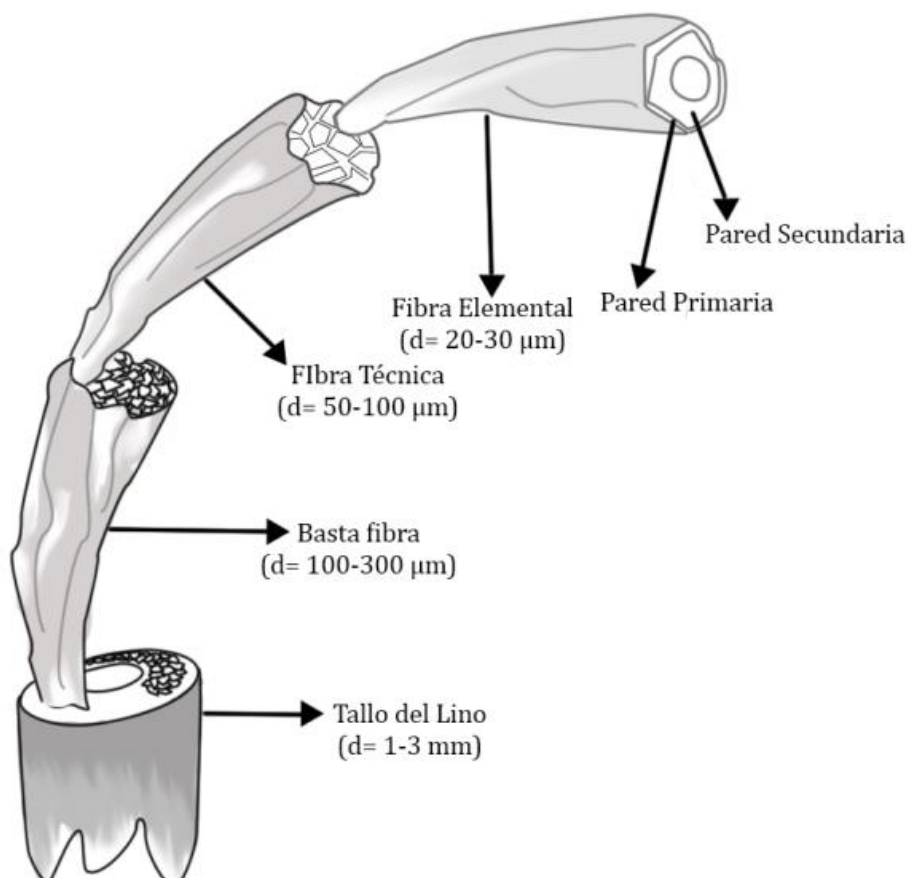


Figura I.4.3 Esquema de la relación entre tallo, basta fibra, fibra técnica y la fibra elemental de lino.

I.4.3.1. Composición y estructura de la fibra de lino.

Las fibras elementales del lino, al igual que el resto de fibras vegetales, consisten en células individuales con una composición lignocelulósica. Las fibras vegetales están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina junto con otras sustancias de bajo peso molecular como son ceras, esteroides, cetonas aromáticas, ácidos grasos libres y taninos [170, 185]. Los principales constituyentes de las fibras vegetales son de naturaleza polimérica los cuales se organizan en una estructura común independientemente de la planta de la que procedan. La distribución de los principales componentes se puede considerar como la de un material compuesto donde microfibrillas de celulosa cristalina están embebidas en una matriz amorfa formada por hemicelulosa y lignina.

La celulosa es un polisacárido lineal con una gran longitud y sin ramificaciones. La estructura cristalina de las microfibrillas de celulosa le confiere unas propiedades mecánicas muy buenas, con una tensión de rotura estimada en unos 7.5 GPa y un módulo elástico de 140 GPa [186]. Las microfibrillas de celulosa son los principales encargados de resistir los esfuerzos a tracción que recibe la fibra. La matriz formada por la hemicelulosa y la lignina que embebe las microfibrillas de celulosa es la encargada de mantener la integridad de la fibra. La hemicelulosa consiste en cadenas cortas y ramificadas de celulosa que forman una estructura amorfa que presenta un comportamiento bastante hidrofílico. La hemicelulosa es la responsable de la capacidad para retener humedad que presentan las fibras vegetales, así como de su biodegradabilidad y degradación térmica. La lignina es un compuesto aromático con estructura tridimensional amorfa, siendo el constituyente que otorga rigidez a la matriz [187]. Estos tres compuestos constituyen la gran parte de la fibra, varían su cantidad presente de cada uno de ellos según la especie de la planta e incluso dentro de una misma planta de unas fibras a otras. En términos generales la celulosa supone el 60-80% de la fibra, mientras la hemicelulosa y la lignina el 20-25%. Por otro lado, la pectina es un heteropolisacárido que sirve para dar cohesión a la fibra, así como formar una fase intermedia cuando varias fibras se unen. El resto de sustancias de bajo peso molecular son las encargadas de dar olor, color y protección contra patógenos a la planta.

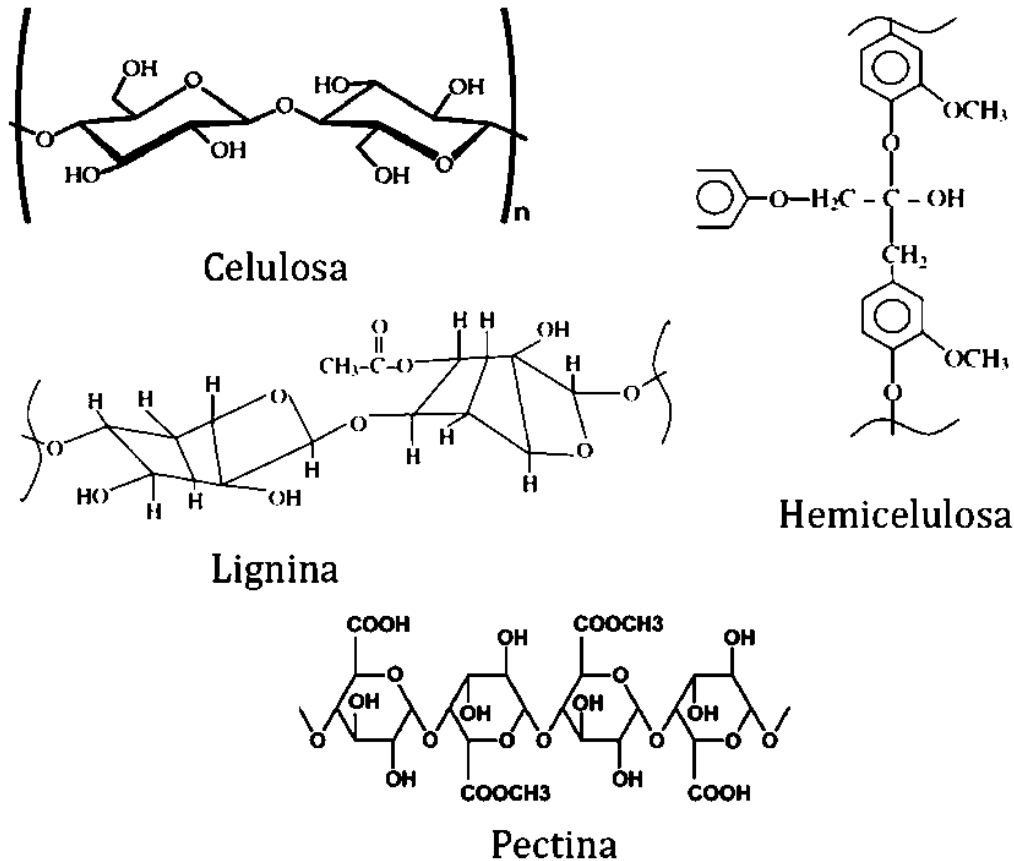


Figura I.4.4 Estructura química de los principales componentes de las fibras vegetales.

A nivel estructural, las fibras elementales o celulares muestran una sección cilíndrica, guardando cierto paralelismo con la estructura del tallo. De este modo, el cuerpo de la fibra se organiza en torno a un lumen interior y se divide en dos paredes celulares. Una primera pared celular, la más externa y fina presenta un espesor de aproximadamente 200 nm y asegura la continuidad longitudinal de la célula. En esta capa el contenido en pectina es algo superior, además de presentar una superficie porosa que es la primera vía para la difusión de moléculas de agua hacia el interior de la fibra. La segunda pared es la que representa la mayor parte de la fibra y se subdivide a su vez en tres subcapas. Estas capas se denominan S1, S2 y S3, siendo la denominada S1 la más exterior, en contacto con la pared primaria. Estas presentan distintos grosores, siendo la subcapa intermedia (S2) la más gruesa (5-10 μm) y las dos restantes algo más finas (0.5-2 μm). Cada pared está formada tal y como se ha comentado previamente, consistiendo en microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz amorfa de

hemicelulosa-lignina. Las microfibrillas de celulosa son cadenas helicoidales de gran longitud formadas por unas 30-100 moléculas de celulosa, con un diámetro medio de 10 nm. Estas cadenas celulósicas se mantiene conectada a la matriz amorfa de hemicelulosa-lignina mediante enlaces de hidrogeno.

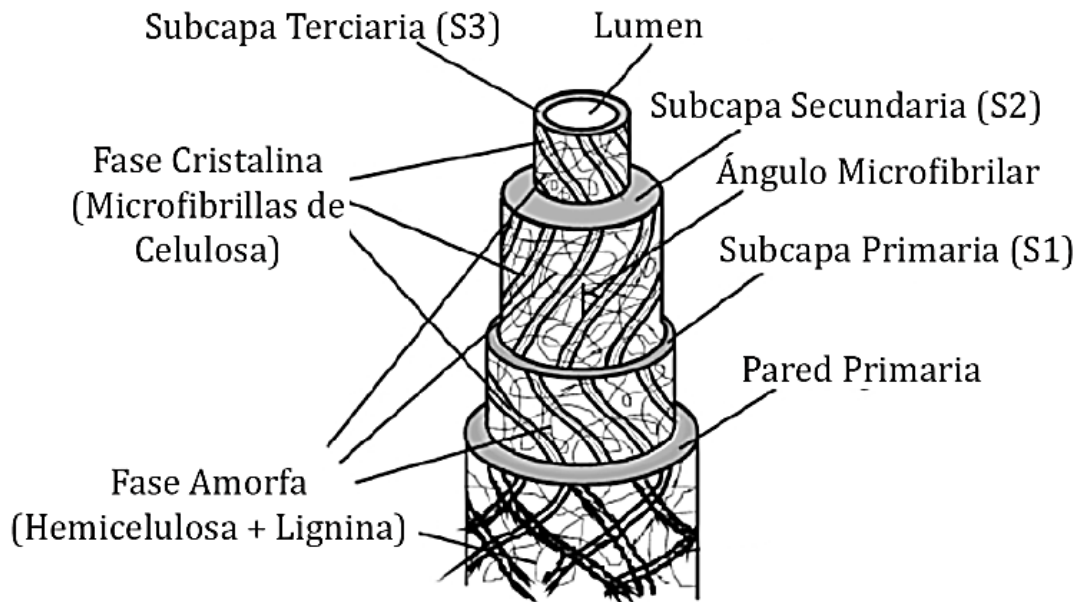


Figura I.4.5 Esquema de la estructura general de las fibras vegetales.

La pared primara suele presentar una disposición aleatoria de sus microfibrillas. En cambio, en la pared secundaria, las microfibrillas se distribuyen prácticamente de forma paralela y con una orientación determinada con referencia al eje de la fibra. En las dos capas más finas (S1 y S3) la celulosa suele orientarse en un ángulo relativamente amplio con respecto al eje de la fibra, mientras que en la subcapa intermedia (S2) el ángulo es mucho menor, llegando a ser casi paralelo al eje de la fibra. Este ángulo es característico para las fibras de distintas plantas, denominándose ángulo microfibrillar, y está directamente relacionado con la resistencia a tracción que presenta cada tipo de fibra vegetal. Cuanto más numerosas sean la microfibrillas y con una orientación más paralelas al eje longitudinal de la fibra, mejor resistirá a los esfuerzos a tracción [188]. A continuación queda recogido el contenido de cada uno de los constituyentes principales de una fibra vegetal, junto con el ángulo microfibrillar de la subcapa S2, que suelen presentar los tipos de fibras vegetales con mayor uso.

Tabla I.4.1 Concentraciones de los principales componentes, contenido en humedad y ángulo microfibrillar de las fibras vegetales más empleadas en ingeniería.

Fibras naturales	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cera (%)	Ángulo Microfibrilar (°)	Contenido humedad (%)
Lino	71	18,6-20,6	2-3	2,3	1,5-1,7	10	10
Cáñamo	70-74	17,9-22,4	3,7-5,7	0.9	0.8	6,2	10-12
Yute	61-71,5	13,6-20,4	12-13	0,2	0,5	8	12,5-13,7
Kenaf	31-72	20,3-21,5	8-18	3-5	-	-	-
Ramio	68,6-76	13,1-16,7	0,6-0,7	1,9	0,3	7,5	7,5-10
Sisal	66-78	10-14,2	8-14	10	2	10-20	10-11
Algodón	82,7-90	5,7	0,7-1,6	0-1	0,6	20-30	7,85-8,5

I.4.3.2. Características y comportamiento de la fibra de lino.

Como se puede observar en la tabla anterior las fibras de lino son unas de las que mayor contenido en celulosa presenta. Este alto contenido en celulosa, lo que es equivalente a un mayor número de microfibrillas, junto con un ángulo microfibrillar inferior al resto de fibras vegetales son las principales causas de las mejores prestaciones mecánicas que las fibras de lino presentan en comparación con las de otras plantas. La rigidez y resistencia de cualquier fibra vegetal están estrechamente relacionadas con el ángulo microfibrillar de éstas. Ángulos más pequeños (microfibrillas más paralelas al eje longitudinal de la fibra) inducen a una resistencia a tracción mayor, mientras que ángulos grandes otorgan mayor flexibilidad y ductilidad a la fibra. Esto se puede ver reflejado por ejemplo al comparar la fibra de lino con la de algodón, estas últimas muestran un contenido en celulosa algo superior a las de lino (un 82-90% frente a un 71% respectivamente), pero también un ángulo microfibrillar mucho mayor (20-30° frente a los 10° de las fibras de lino), traduciéndose en una resistencia específica y un módulo por debajo de las fibras de lino.

La larga tradición en el empleo de la fibra del lino ha propiciado numerosos estudios sobre sus características y comportamiento. De este modo, el comportamiento de las fibras elementales de lino bajo esfuerzos a tracción ha sido estudiado en detalle [189]. El comportamiento de la fibra elemental del lino se puede dividir en tres partes.

Una primera parte con un comportamiento no lineal, donde la fibra sufre una deformación de hasta un 0.3%, se ha atribuido a la deformación que los esfuerzos a tracción provocan en cada una de la capas de la fibra. Seguidamente, se produce una deformación no lineal que supone un incremento longitudinal de entorno al 1.5% y es atribuido a la deformación de la matriz de hemicelulosa-lignina a medida que las microfibrillas se alinean con el eje longitudinal de la fibra debido a la tensión aplicada. Finalmente, se obtiene de nuevo un comportamiento lineal, relacionado con la respuesta elástica de las microfibrillas.

Aunque el comportamiento de las fibras de lino ha sido estudiado con detenimiento, una de las principales características en su comportamiento es la disparidad en los valores que se obtienen. Esta variación significativa de los resultados entre unas muestras y otras suele cumplirse en todas las fibras de origen vegetal. Esto es debido a que la composición química y la distribución de los constituyentes de las fibras vegetales no es fija, variando dentro de una misma planta en función del tallo donde se haya formado, e incluso dentro de una misma zona de la planta se dan diferencias de una fibra a otra. Además, el lumen interior en las fibras, al igual que ocurre con las paredes celulares, no muestra un grosor constante a lo largo de longitud de la fibra, provocando variación en la sección sobre la que recaen las sollicitaciones mecánicas. Por otro lado, la longitud de las fibras suele estar segmentada, presentando defectos puntuales conocidos como *kink band* repartidos irregularmente a lo largo de la fibra. Estos defectos suelen ser provocados durante la cosecha y procesado de la planta del lino, pero también se producen de forma natural en la propia planta durante su crecimiento. Pero además, a la viabilidad que se puede observar a nivel micro, a escalas mayores aparecen también otros factores difíciles de caracterizar con precisión. En este sentido, dependiendo del número de fibras que formen un bundle, o bien un hilo de fibra confeccionado, así como las características propias de la interface de pectina que se forme entre ellos varía de un caso a otro.

Esta variabilidad intrínseca en las fibras vegetales provoca que los valores que se obtienen para su comportamiento a distintos ensayos muestren una gran dispersión. Este factor es negativo para la aplicabilidad industrial de las fibras vegetales, puesto que al no disponerse de valores precisos sobre su comportamiento resulta poco fructífero el cálculo y predicciones para sistemas donde hayan sido integradas. Esto se ha podido

corroborar en diversos estudios que se han llevado a cabo con el fin estudiar las diferencias existentes entre fibras de lino con distintas procedencias. Por ejemplo, estudios centrados en la obtención de las propiedades a tracción de fibras de lino pertenecientes a distintas variedades [190, 191]. Los resultados mostraron como el rendimiento mecánico de las fibras varía entre las variedades estudiadas, observándose valores mayores para la resistencia y el modulo cuando el contenido en celulosa era mayor. También la parte del tallo donde se formó la fibra puede influir en los valores para su comportamiento a tracción. Charlet, Gomina y sus colaboradores [192] realizaron exhaustivo estudio sobre el comportamiento mecánica de las fibras extraídas de la variedad Agatha. En este estudio se analizó el comportamiento a tracción, morfología y composición bioquímica de un número considerable de fibras extraídas de la parte inferior del tallo, la intermedia y la superior. Los resultados mostraron que, incluso procediendo de la misma zona del tallo, la dispersión media en los resultados obtenidos rondaba el 30%. En cuanto a lo referente a las zonas del tallo, las fibras que se habían formado en la parte más baja de éste presentan un diámetro (23,5 μm) y una porosidad (2%) algo mayor a las pertenecientes a la parte intermedia y superior (21 μm de diámetro y 1,8% de porosidad). Sin embargo, las propiedades mecánicas de las fibras de la parte intermedia del tallo resultan superiores, con valores para el modulo y la resistencia de aproximadamente 57 GPa y 865 MPa respectivamente frente a los 51 GPa y 770 MPa de las fibras de la zona inferior y superior.

En cuanto a las propiedades térmicas, las fibras vegetales por lo general sufren degradación térmica a partir de los 240 °C [193]. Los compuestos que constituyen las fibras presentan una temperatura de degradación térmica algo distinta. La lignina comienza a degradarse una vez sobre pasados los 200 °C, mientras que la celulosa y la hemicelulosa pueden alcanzar temperaturas algo superiores antes de comenzar a degradarse. Esta diferencia en la estabilidad térmica se atribuye al índice de cristalinidad, así como a las moléculas que las forman, característico de cada componente.

I.4.3.3. Modificaciones y tratamientos de la fibra de lino.

Como se ha descrito, morfológicamente hablando, las fibras vegetales están constituidas por una fase cristalina (celulosa) distribuida de una forma determinada en

una matriz amorfa compuesta por hemicelulosa y lignina. Esta matriz amorfa predominante otorga la flexibilidad al conjunto, pero también hace que presente un comportamiento hidrofílico. Mientras las microfibrillas altamente cristalinas ofrecen un empaquetamiento suficiente como para impedir la penetración de otras moléculas, la fase amorfa presenta un mayor volumen libre que permite que sustancias como el agua, tintes o resinas puedan penetrar y difundirse en su interior. La fase amorfa de las fibras vegetales, constituidas mayormente por hemicelulosa y lignina, presentan una abundante concentración de grupos hidroxilo (OH) que tienden a enlazarse fácilmente con las moléculas de agua, otorgándole a la fibra vegetal un marcado carácter hidrofílico y polar. Las matrices poliméricas que constituyen a casi la totalidad de los materiales compuestos se caracterizan por presentar un carácter hidrófobo y apolar. Estos distintos comportamientos entre las fibras vegetales y las matrices poliméricas es uno de los principales contratiempos que surgen cuando estos dos tipos de sustancias intentan combinarse para formar un material compuesto. Debido a la naturaleza de estos dos tipos de sustancias, cuando se combinan entre ellas no se produce una interfase o conexión química entre ambas, obteniéndose un material compuesto con una marcada separación de fase y por tanto unas características mecánicas pobres.

Cuando un material es empleado en forma de partícula de refuerzo de otro es necesario que la adhesión entre ambos sea buena, produciéndose una interfase entre ambos que permita una adecuada transferencia de las cargas y tensiones internas. Cuando se introducen fibras vegetales como refuerzo en matrices poliméricas esta interfase no llega a darse debido a la poca reactividad que muestran los grupos hidroxilos con la matriz. Además, por otro lado, la presencia de pectina y otros componentes de bajo peso molecular en la fibra suelen enlazarse con los grupos funcionales de la matriz que la forma, impidiendo que estos se enlacen con grupos funcionales de las macromoléculas del polímero. Esto se traduce en una poca compatibilidad entre las fibras vegetales y los polímeros.

Por tanto, para mejorar la compatibilidad entre las fibras vegetales y una matriz polimérica se hace necesario la modificación de la fibra que disminuya la presencia de grupos hidroxilo, y con ello su carácter hidrofílico, o bien, eliminar las sustancias que bloquean los grupos funcionales de estas. Para ello es posible someter a la fibra a ciertos tratamientos químicos o físicos para mejorar su compatibilidad con una matriz

polimérica. Una vez realizada la modificación en la fibra, también es habitual introducir sustancias que presenten grupos funcionales que puedan reaccionar tanto con la fibra como con el polímero y contribuir a la formación de una interface que mejore las características del compuesto.

Tratamientos físicos.

Este tipo de tratamientos no provocan modificaciones significativas en la estructura química de la fibra, sin embargo, contribuyen a mejorar la compatibilidad entre la fibra y una matriz mediante conexiones mecánicas.

Uno de las técnicas más interesantes para la modificación física de las fibras es mediante el tratamiento con descarga eléctricas (tratamiento por corona, plasma frío). Al someter fibras vegetales a este tratamiento se activa la oxidación de sus componentes estructurales, modificando la energía superficial de las fibras. Este tipo de tratamientos también puede provocar la conexión intermolecular en la superficie o activar grupos reactivos y radicales libres presentes en ella [194].

Este tratamiento ha sido aplicado, por ejemplo, en fibras de yute las cuales mostraron un comportamiento altamente polar, las cuales al introducirse como partículas de refuerzo de una matriz epoxi ofrecieron propiedades mecánicas superiores, en comparación con los materiales con fibras sin tratamiento [195]. Por otro lado, otro estudio se ha centrado en la determinación del tiempo de exposición para unos resultados óptimos. De este modo, fibras de lino y cáñamo sometidas a este tratamiento durante distintos periodos fueron empleadas como partículas de refuerzo en matrices termoestables. Se comprobó que los mejores resultados en cuanto a la resistencia a impacto de los materiales resultantes correspondían a aquellos con fibras que no habían sido expuestas durante más de 5 minutos al tratamiento de corona. Los resultados de este estudio además permitieron comprobar como para tiempos de exposición superiores las propiedades mecánicas del compuesto resultante resultaban inferiores, atribuyéndose a la degradación de la fibra debido a un excesivo tiempo de exposición.

El tratamiento por plasma es muy similar al tratamiento por corona. En este caso la modificación superficial provocada sobre la fibra dependerá del tipo y naturaleza del gas empleado. Dependiendo de los parámetros del plasma, pueden llegar a producirse grupos reactivos o radicales libres en la estructura de la fibra, disminuirse o

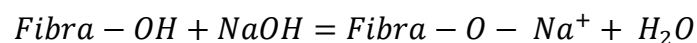
incrementarse la energía superficial de la misma o incluso provocar conexiones intermoleculares.

Matrices de poliéster reforzadas con fibras de lino tratado bajo plasma de helio han demostrado una menor permeabilidad y un moderado incremento en la resistencia que las muestras reforzadas con fibras sin tratar [196]. Mientras que al someterse fibras de yute a plasma de oxígeno a una potencia de 60 W durante 15 minutos e incorporarlas como refuerzo a una matriz de HDPE se consiguió un claro incremento en la adhesión fibra/matriz [197].

Tratamientos químicos.

- **Tratamiento alcalino (mercerización).**

Tratamiento bastante empleado para el tratamiento superficial de fibras vegetales debido a su simplicidad y buenos resultados. La mercerización se lleva a cabo introduciendo las fibras vegetales en un baño alcalino, consistiendo este generalmente en una solución acuosa con un 0.5-5% de hidróxido de sodio, NaOH (sosa caustica). La causa principal del marcado comportamiento hidrófilo de las fibras es la predisposición de los grupos hidroxilos presentes en su estructura a enlazarse con las moléculas de agua mediante puentes de hidrogeno. Al sumergir la fibra en el baño alcalino, los grupos OH de la sosa reaccionan con los grupos hidroxilo de la fibra, produciendo moléculas de agua que son retiradas de la fibra. La reacción que se induce con este tratamiento sigue el esquema:

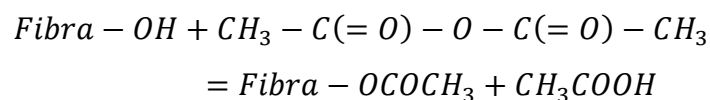


Esto produce una modificación en la estructura de las paredes celulares de la fibra, reorientando la fase cristalina (celulosa) y con ello incrementando la cantidad de fase amorfa. Este tratamiento también produce la disolución de componentes como la hemicelulosa, lignina, pectina, ceras e impurezas. Como consecuencia del tratamiento, se reduce la capacidad hidrofílica de la fibra, se incrementa el volumen libre de su estructura y se consigue una superficie más rugosa y porosa en la misma. Al incrementarse la superficie efectiva de la fibra se favorece la mojabilidad así como su adhesión a otras sustancias.

Varios estudios han demostrado como distintos materiales poliméricos reforzados con mediante fibras de lino, sisal, de hojas de piña o yute, por ejemplo, ven incrementada sus propiedades mecánicas (modulo y resistencia atracción) debido a una mejora en la adhesión entre las partículas y la matriz [195]. Al incrementarse la porosidad y rugosidad de la fibra se favorece a la penetración de resinas o moléculas poliméricas en su estructura, lo que se traduce en una mejorada conexión entre la matriz y las partículas de refuerzo lo que se traduce en una mejor distribución de las tensiones internas del material compuesto.

- **Acetilación.**

Este tratamiento supone la plastificación de las fibras vegetales mediante la introducción de grupos funcionales acetilo (CH_3CO) que reaccionan con los grupos hidroxilo en su pared celular. Al entrar en contacto con los grupos acetilo, generalmente sumergiendo la fibra en ácido acético o anhídrido acético durante 2-5 horas, los grupos OH presentes en la pared celular quedan enlazados y se evita que puedan entrar en contacto con moléculas de agua, recudiendo el carácter hidrofílico de la fibra. Además, este tratamiento modifica la superficie de la fibra, volviéndola más áspera [198]. La acetilación con anhídrido acético de la fibra sigue el siguiente esquema:



La efectividad de este tratamiento se ha comprobado sobre la absorción de humedad en fibras de lino [199]. Se obtuvo que a medida que se incrementaba el grado de acetilación de la fibra (desde un 3.6% a un 34%) mayor era la cantidad de humedad absorbida por la misma (reduciéndose hasta un 42%). Por otro lado, resinas termoestables reforzadas con fibras de abacá tratadas con acetilación mostraron una resistencia a tracción, modulo y resistencia a impacto superiores a aquellas con fibras sin tratamiento alguno [200]. Esta mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto resultante se debe principalmente a la mejor adhesión entre la resina y las fibras, debido al incremento de la rugosidad de estas últimas.

- **Otros tratamientos.**

Aunque existes varios tratamientos químicos más que permiten disminuir el carácter hidrofílico de las fibras y con ellos mejorar la compatibilidad con matrices poliméricas, no se haya en la literatura su aplicación a fibras de lino. Sin embargo, puesto que en cuanto a estructura y composición todas las fibras vegetales son muy similares estos tratamientos resultan potencialmente aplicables también a la fibra de lino.

En el sector textil, se emplean compuestos con cierto contenido en grupos metanol en forma estable. Estos grupos forman enlaces covalentes con las moléculas de celulosa, disminuyendo su capacidad de absorción de humedad. Este tratamiento es habitual en materiales compuestos poliéster insaturado y fibras celulósicas con buena resistencia a la humedad [194].

Por otro lado, algunos tratamientos complementarios a la alcalinización de las fibras también se pueden llevar a cabo. La benzoilización consiste en el uso de cloruro de benzoílo que reacciona con los grupos hidroxilo activados, incrementando aún más la hidrofobicidad de la fibra y mejorando su estabilidad térmica [198]. El tratamiento enzimático de la superficie de la fibra es otra vía que está siendo objeto de estudio en los últimos años. Estos tratamientos presentan la ventaja de suponer un mínimo daño medioambiental debido al uso de microorganismos de origen natural. La acción enzimática sobre la superficie de la fibra consigue la eliminación de ceras e impurezas mediante la digestión natural de estos compuestos. Estas sustancias suelen afectar negativamente a la unión entre las fibras y una matriz, por lo que su eliminación supone cierto incremento de la compatibilidad [201].

Agentes compatibilizantes.

Introduciendo una tercera sustancia, cuya estructura química presente varios grupos funcionales, ésta puede reaccionar y enlazarse con los dos materiales constituyentes de un material compuesto, pudiendo ser estos una matriz polimérica de carácter hidrofílico y fibras vegetales hidrofílica. Por tanto, la aportación de un agente de acoplamiento o compatibilizante permite que se desarrolle una adecuada interface, lo que suele suponer una mejora en las propiedades mecánicas del compuesto, así como inducir ciertas modificaciones en las características de la fibra, alterando su resistencia ante la humedad y su acidez.

- **Tratamiento con silanos.**

Los silanos son una familia química con una estructura general tipo SiH_4 , usados ampliamente como agentes compatibilizantes en materiales compuestos basados en matrices poliméricas y fibras vegetales como refuerzos. Al entrar en contacto con la superficie de la fibra provocan una disminución del número de grupos hidroxilo. Ante la presencia de humedad los grupos alquilo hidrolizable presentes en el silano reaccionan formando silanol, el cual reacciona con los grupos OH de las fibras formando fuertes enlaces covalentes [202]. Por otro lado, los silanos pueden penetrar en la fibra debido a su superficie porosa, formando así un recubrimiento que actúa como refuerzo de la misma.

Algunos silanos como los uretanos o epoxi pueden contribuir a incrementar la capacidad hidrofílica de las fibras debido a la presencia de aminas. En cambio, silanos como el feniltrimetoxisilano, el vinil trimetoxisilano (VTMO), el anhídrido maleico (MA) o el copolímero de anhídrido maleico-polipropileno (MAPP) han sido empleados con éxito como agentes compatibilizantes en materiales compuestos de PP y fibras de lino [203]. Los resultados mostraron como indiferentemente del silano empleado el material resultante ofrecía un módulo, resistencia a tracción y resistencia a flexión superiores a los del compuesto sin compatibilizar.

- **Otros agentes compatibilizantes.**

Aunque la familia de los silanos son la principal herramienta empleada como agente compatibilizante para materiales compuestos por una matriz poliméricas y fibras vegetales, existen otras sustancias que también han sido exitosamente empleadas con este fin.

Una de las opciones más efectiva, aunque algo compleja, para mejorar la compatibilidad entre las fibras vegetales y un matriz polimérica mediante la aportación de una sustancia intermedia, es el injerto de copolímeros. Este tratamiento consiste en la modificación superficial de la fibra y posteriormente la introducción de un monómero o copolímero con una adecuada compatibilidad tanto con la fibra como con la matriz polimérica a reforzar. La eficacia de este tratamiento radica en la adaptabilidad que presenta, pues la selección del copolímero a injertar puede ser adaptada al tipo de materiales a compatibilizar. Para la radicalización de las fibras éstas son tratadas en

solución acuosa ionizante y posteriormente expuestas a radiación altamente energética. Este paso produce la rotura de las moléculas de celulosa, así como la formación de radicales libres. Estos radicales son a continuación enlazados con el copolimero seleccionado, como pueden ser monómeros de vinilo, acrilonitrilos o metil metacrilatos [194]. Como resultado de este tratamiento la fibra queda recubierta por el copolimero, mostrando una energía superficial mucho más próxima a la de la matriz a reforzar, favoreciendo la adhesión interfacial entre ambas.

Recientemente, agentes maleados también han ido tomando cierta importancia como sustancias complementarias para mejorar la compatibilidad entre matrices poliméricas y fibras vegetales. Estas sustancias provocan una modificación superficial tanto en la fibra vegetal como en la matriz polimérica, comprobándose su eficacia en estudios sobre las propiedades mecánicas en compuestos reforzados con fibras de sisal, cáñamo o abacá [195].

I.4.4. EL ACEITE DE LINAZA.

El aceite que se extrae de las semillas de la planta del lino, al igual que el resto de aceites de origen vegetal, están compuestos principalmente por triglicéridos. Un triglicérido consiste en una macromolécula formada por la unión de tres ácidos grasos a una molécula de glicerina. Los ácidos grasos por su parte, son cadenas lineales de hidrocarburos con una longitud de entre 14 y 22 átomos de carbono con enlaces simples, aunque en determinados tipos de ácidos grasos aparecen uno, dos o tres enlaces dobles. Los enlaces dobles que presentan los ácidos grasos se denominan insaturaciones, dando así lugar a la denominación ácido graso insaturado.

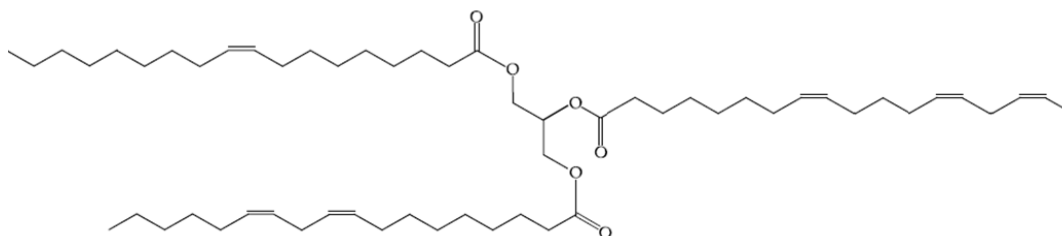


Figura I.4.6 Estructura química del aceite de linaza.

La longitud de la cadena junto con la presencia o no de insaturaciones, así como el número de éstas, determina el tipo de ácido graso. En la imagen se puede apreciar la representación de la estructura química de los ácidos grasos que suelen formar parte de los aceites vegetales.

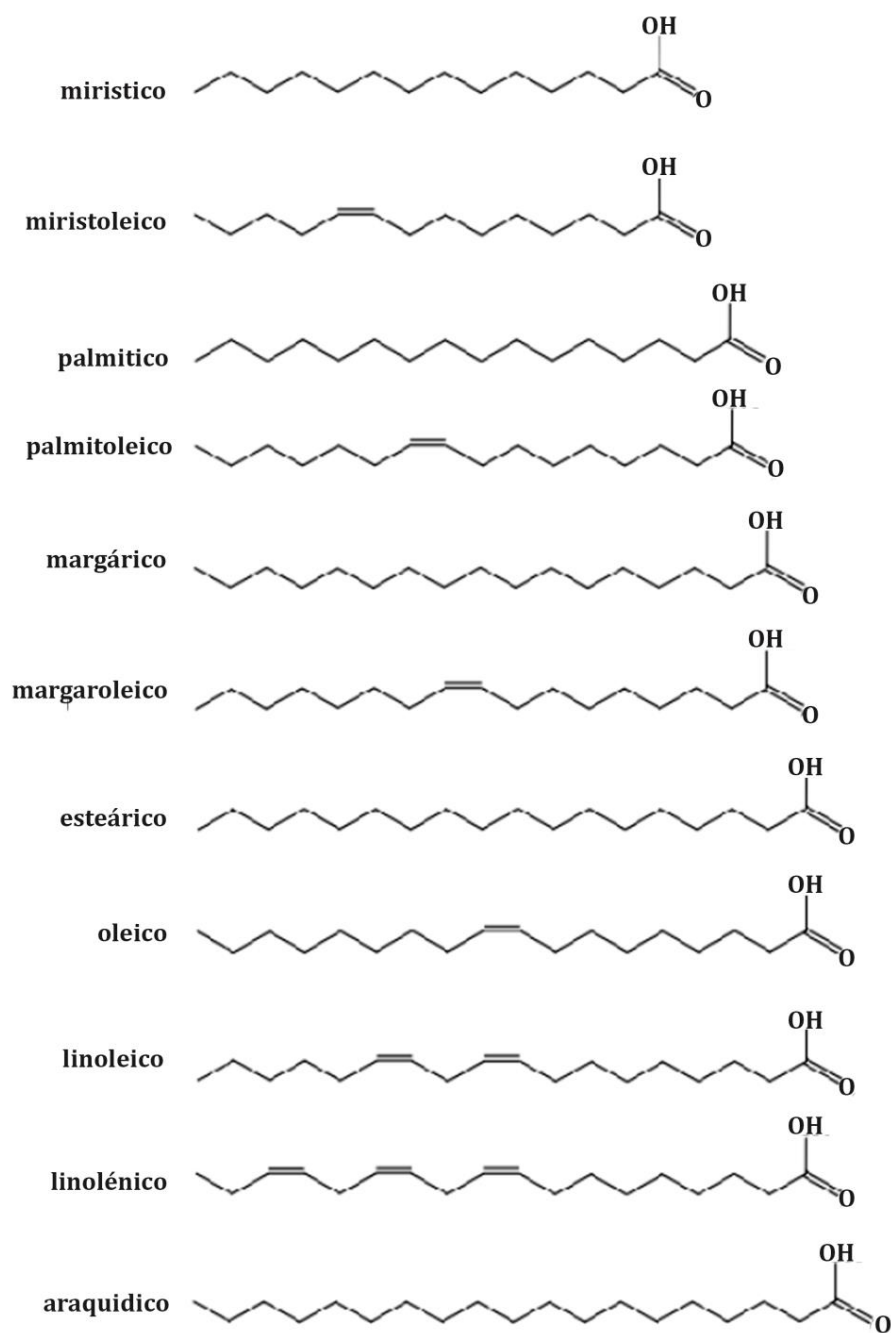


Figura I.4.7 Estructura química de los distintos ácidos grasos presentes en los aceites vegetales

Durante los últimos años el uso de aceites vegetales en la industria para la producción de resinas termoestables con alto contenido “Bio”, o como plastificante para polímeros biodegradables se ha visto incrementado debido a su amplia disponibilidad y bajo coste. Además, ofrecen un serie de características positivas como una nula o baja toxicidad, una masa molecular adecuada que propicia una baja migración y la posibilidad de ser modificados químicamente para mejorar su reactividad o su índice de yodo [178]. Para poder llevarse a cabo la modificación química de un aceite vegetal es necesario que sus ácidos grasos sean susceptibles a ser modificados, es decir, deben presentar algún doble enlace. A través de los dobles enlaces se pueden introducir en el ácido graso grupos polimerizables que permitirán el empleo del aceite vegetal modificado para la obtención de materiales siguiendo las técnicas sintéticas habituales. Por tanto, desde el punto de vista químico, los aceites vegetales más interesantes son los que presentan mayor contenido de ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos: oleico, linoleico y linolénico; presentan un mayor número de insaturaciones, por lo que aceites con alto contenido de estos ácidos grasos serán los más adecuados para ser modificados. La composición oleoquímica de los principales aceites vegetales se muestran en la **Tabla I.4.2.**

Tabla I.4.2 Contenido en ácidos grasos de los aceites vegetales más comunes.

Ácido graso	Linaza	Canola	Maíz	Algodon	Oliva	Palma	Colza	Soja
Mirístico	0,0	0,1	0,1	0,7	0,0	1,0	0,1	0,1
Miristoleico	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmítico	5,5	4,1	10,9	21,6	13,7	44,4	3,0	11
Palmitoleico	0,0	0,3	0,3	0,6	1,2	0,2	0,2	0,1
Margárico	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
Margaroleico	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Esteárico	3,5	1,8	2,0	2,6	2,5	4,1	1,0	4,0
Oleico	19,1	60,9	25,4	18,6	71,1	39,3	13,2	23,4
Linoleico	15,3	21,0	59,6	54,4	10,0	10,0	13,2	53,2
Linolénico	56,6	8,8	1,2	0,7	0,6	0,4	9,0	0,0
Araquídico	0,0	0,7	0,4	0,3	0,9	0,3	0,5	0,3
Gadoleico	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0
Eicosadienoico	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
Behénico	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,1	0,5	0,1
Erúcico	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	49,2	0,0
Lignocérico	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0

Como se comentó anteriormente, el aceite de linaza destaca por ser uno de los aceites vegetales con mayor contenido en ácidos grasos insaturados. Como se puede observar en la **Tabla I.4.2**, el aceite de linaza presenta un contenido en ácido linolénico del 56,6%, un 15,3% de linoleico y un 19,1% de ácido graso oleico. Estos ácidos grasos presentan tres, dos y una insaturación correspondientemente. El grado de insaturación de un aceite vegetal también se puede expresar mediante el número medio insaturaciones por triglicérido que muestra. EL aceite de linaza presenta una media de 6,6 insaturaciones por ácido graso. Esto ha propiciado que su modificación para obtener distintas sustancias como el aceite epoxidado de linaza (ELO), el aceite acrílico-epoxidado de linaza (AELO) o el aceite maleinizado de linaza (MLO) sea una actividad bastante habitual en la industria química y en la ingeniería de materiales.

I.4.4.1. El aceite de linaza epoxidado (ELO).

Los dobles enlaces presentes en algunos ácidos grasos pueden ser empleados para funcionalizar el aceite vegetal que forman. Para ello se puede introducir en el triglicérido grupos maleatos, o bien, transformar estos enlaces en grupos epoxi o hidroxilo. En el caso del aceite de linaza, de estas posibles modificaciones la epoxidación es la más interesante y extensamente practicada para comercialización de la sustancia resultante, el ELO. Si bien los triglicéridos presentan en su origen grupos éster, pudiendo ser considerados triésteres de ácidos grasos, la posición de los mismos le confiere baja reactividad a la macromolécula.

En la actualidad el proceso de epoxidación de los aceites vegetales es más que conocido y extendido, pudiéndose encontrar con facilidad varias empresas que suministren aceites vegetales epoxidados (EVOs), siendo los más comunes el ELO, el aceite epoxidado de soja (ESBO) y el aceite epoxidado de ricino (ECO), aunque algunos otros como el aceite epoxidado de semilla de algodón han sido desarrollados con éxito en algunos trabajos de investigación [204]. Debido al alto grado de insaturación que presenta el aceite de linaza, el ELO suele presentar un elevado grado de epoxidación en comparación con los otros EVOs.

La producción del ELO puede ser llevada a cabo siguiendo varios métodos como la epoxidación con catalizadores heterogéneos o la epoxidación quimio-enzimática, la más habitual a nivel industrial es la epoxidación *in situ* mediante el empleo de

peroxiácidos. El esquema que se sigue con este método queda reflejado en la **Figura I.4.8**.

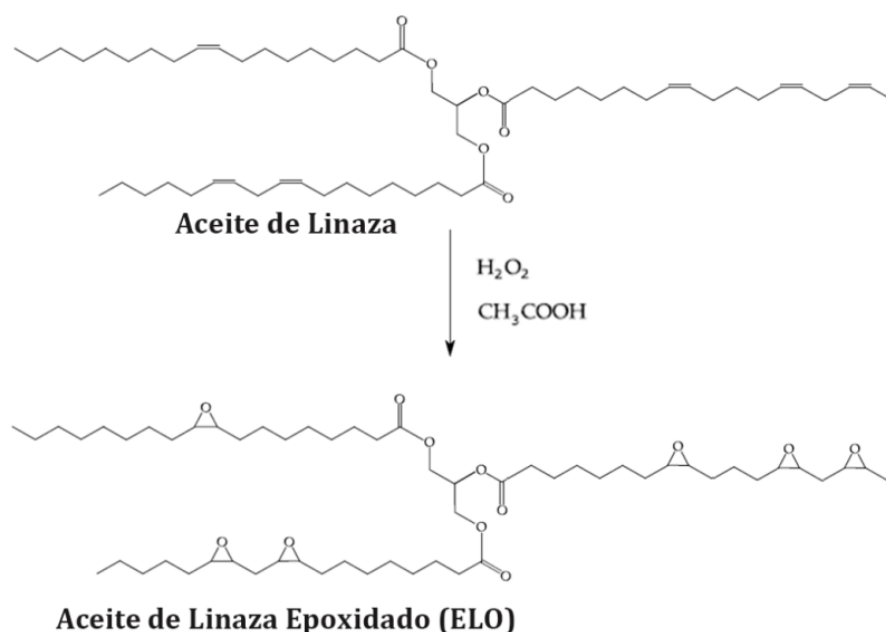


Figura I.4.8 Esquema de la epoxidación del aceite de linaza.

En cuanto a sus aplicaciones, tradicionalmente el ELO se ha empleado como diluyente de pinturas, ingrediente en la industria cosmética o productos para el recubrimiento de maderas, así como sustituto de plastificantes tipo ftalatos, los cuales son altamente tóxicos, principalmente en la fabricación de elementos de PVC. Por otro lado, en los últimos años debido a la creciente demanda de materiales y aditivos que supongan un menor daño medioambiental tras su utilización, e incluso durante la producción de los mismos, el desarrollo de resinas termoestables con alto contenido “eco” o “bio” se ha visto incrementado. Esto ha favorecido al uso del ELO, el cual puede ser fácilmente combinado con otros EVOs u otras sustancias de origen petroquímico para obtener resinas termoestables con un alto contenido renovable. Actualmente varias resinas comerciales cuentan con un considerable contenido en ELO en su composición.

El ELO también puede ser empleado como base única para la obtención de resinas termoestables cuyo curado se puede llevar a cabo mediante el empleo de anhídridos, ácido anhídrido policarboxílico o anhídrido metiltetrahidroftálico [205]. Varios son los trabajos sobre el estudio de materiales compuestos donde se emplea el

ELO como matriz termoestable reforzada con algún tipo de fibra o tejidos, generalmente también de naturaleza renovable o de origen natural para así obtener *green composites* [206, 207].

I.4.4.2. El aceite de linaza acrílico-epoxidado (AELO).

Otra modificación química que se puede llevar a cabo, en este caso complementaria tras la epoxidación del aceite de linaza, es mediante la incorporación de grupos acrílicos en la estructura del ELO. Como resultado se obtiene un aceite epóxido acrilado con una mayor reactividad, muy similar a la que muestran las resinas de vinil éster (VE). Para ello se pueden emplear monómeros acrílicos como el ácido acrílico (AA) o el metil metacrilato (MMA) entre otros. El esquema de la reacción que se lleva a cabo mediante este método queda resumido en la **Figura I.4.9**.

Una vez que se han introducido grupos epoxi en la estructura de un ácido graso, estos grupos pueden hacerse reaccionar con monómeros acrílicos para así obtener una estructura con varios dobles enlaces en posiciones muy reactivas. La reactividad que presenta el AELO resultante es muy similar a la que muestran otras resinas como la de poliéster insaturado. Esto permite que se pueda llevar a cabo la reticulación de la resina resultante con monómeros vinílicos como el poliestireno (PS) o el divinil benceno (DVB).

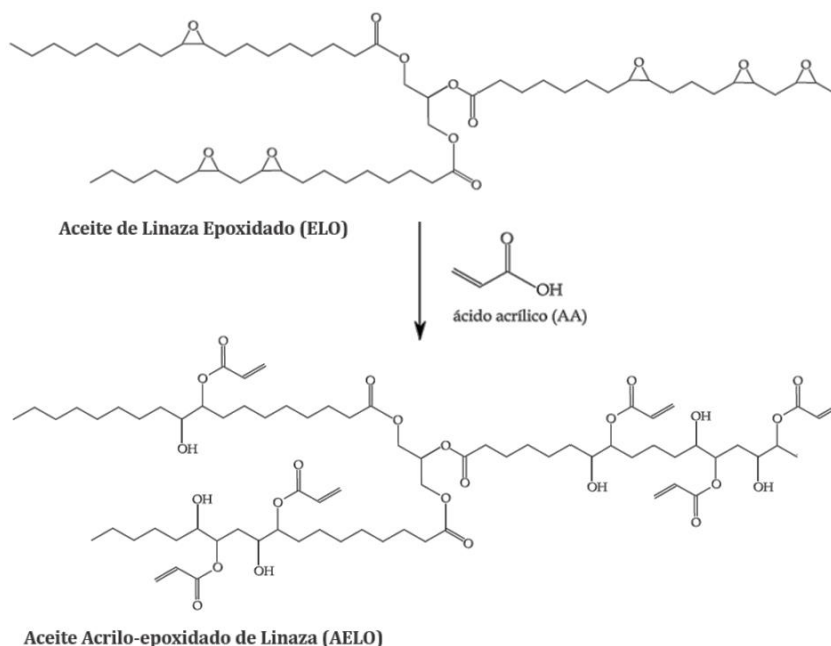


Figura I.4.9 Esquema de la acrilación del aceite epoxidado de linaza.

Por otro lado, la introducción de grupos acrílicos, y el incremento de la reactividad del triglicérido, permite la introducción de otros grupos funcionales como los maleicos, al emplear anhídrido maleico, lo que se traduce en la obtención de un derivado acrílico maleico del aceite vegetal epoxidado, el cual presente una doble funcionalidad química en su estructura [208].

El AELO, debido a su alta reactividad y polaridad, puede ser aplicado como plastificante o bien como resina base para la obtención de polímeros termoestables. En cambio, otros estudios se han centrado en el empleo de AELO como recubrimiento fotocurable para maderas, cuyas características como la rugosidad, resistencia a la fricción, resistencia a disolventes y adhesión superficial fueron estudiadas [209].

I.4.4.3. El aceite de linaza maleinizado (MLO).

Partiendo del aceite de linaza sin modificar químicamente, otra opción bastante empleada para el incremento de su reactividad, es la incorporación de grupos maleicos en su estructura. Para ello el método más viable industrialmente es mediante el empleo de anhídrido maleico, que se hace reaccionar mediante adición “eno” o por condensación Diels-Alder [210]. Durante el proceso reactivo entre el anhídrido maleico y los ácidos grasos, dependiendo de la temperatura y de la propia estructura de los ácidos grasos, se puede dar condensaciones (ciclación) entre los dobles enlaces. El esquema típico de la modificación provocada por la adición de anhídrido maleico a partir del aceite de linaza se muestra en la **Figura I.4.10**.

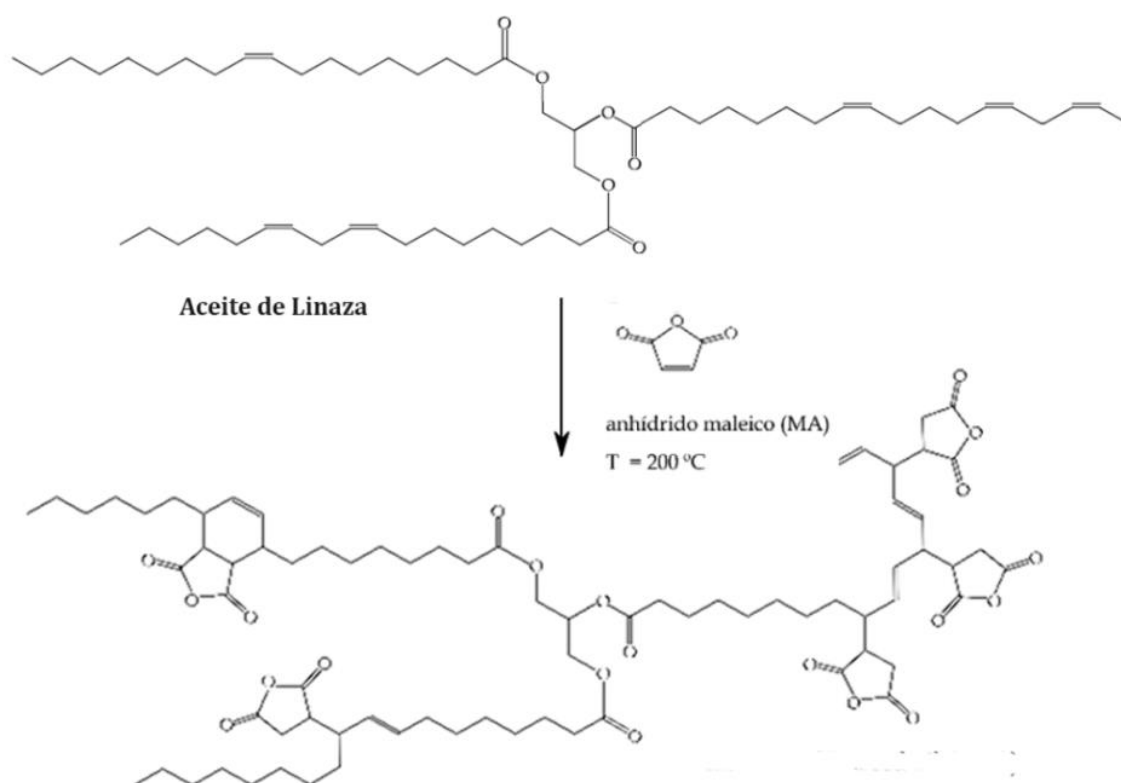


Figura I.4.10 Esquema de la maleinización del aceite de linaza.

Los grupos maleicos presentan una elevada polaridad, por lo que los aceites vegetales maleinizado son bastantes adecuados para su uso en la lubricación industrial [211]. También se ha comprobado como los grupos anhídrido maleicos pueden reaccionar con grupos hidroxilo presentes en la estructura de algunos polímeros como el PLA, ejerciendo una función de entrecruzamiento o extensión de las cadenas, indicando una adecuada efectiva por parte del MLO como plastificante de éstos [147, 212].

I.5. ECONOMIA CIRCULAR.

Desde hace ya unas décadas, es sabido que el estilo de vida que lleva la gran parte de la sociedad de este planeta presenta una serie de inconvenientes que si no se mantienen bajo control pueden llegar a volver la situación insostenible. Algunas de las causas negativas provocadas por el ritmo de vida globalizado y consumista están alcanzando situaciones críticas. Problemáticas como la acumulación de residuos, el agotamiento de fuentes de energías fósiles o el cambio climático inducido por la actividad humana han alcanzado una situación preocupante desde hace ya varios años. Por otro lado, factores como la constante aumento en la demografía mundial, el rápido crecimiento tanto en extensión como en población de los grandes núcleos urbanos o la participación cada vez mayor por parte de países en vías de desarrollo solo empeoraran la situación si los actuales sistemas económico-sociales siguen manteniéndose. Además, si esta situación se alargará mucho más en el tiempo algunos otros riesgos podrían ir apareciendo. Una mayor demanda de materias primas y alimentos por parte de una sociedad global mucho mayor pueden provocar un considerable encarecimiento de los bienes básicos, lo que significaría una creciente brecha económica entre las clases sociales. Luego, las estructuras y sistemas sociales actuales gozan de una complejidad y rigidez que dificultan bastante los cambios o adaptaciones rápidas para poder tomar el control de una situación. Al incrementarse el volumen humano implicado en estos sistemas, así como los problemas en la materia que se trata (acumulación residuos, agotamiento fuentes de energía, etc.), harán cada vez más complicada la búsqueda de soluciones duraderas y viables que permitan la relación entre el crecimiento de nuestra sociedad y la naturaleza.

La forma de vida global actual provoca una tensión medioambiental que poco a poco ha ido imponiendo la necesidad de introducir tecnologías y sistemas avanzados para poder seguir llevándose a cabo y no se vuelva insostenible. Concretizando, en cuanto a la explotación de materias primas y el consumo de alimentos, según informes internacionales, entorno al 80% de los residuos provenientes de alimentos, envases, ropa y zapatos no reciben ningún uso económico posterior, transformándose automáticamente en materia sin valor que se acumulará en algún lugar de este planeta. Sin llegar a entrar en muchos detalles, observando datos como los citados en este trabajo, es fácil intuir que el modelo actual de “fabricar-usar-tirar” no resultará

sostenible por mucho más tiempo. Dicho de otro modo, considerando el crecimiento constante de la población mundial, el ritmo de consumo de las fuentes de energía agotables y las consecuencias ambientales que esto provoca se hace cada vez más necesario un cambio en el modelo socio-económico del planeta. Este es el pensamiento que tienen las grandes organizaciones internacionales, como la Unión Europea o la Organización de las Naciones Unidas por ejemplo, las cuales mantienen que el actual modelo lineal de utilizar los recursos naturales para producir, usar y desechar bienes de consumo, debe sustituirse por otro circular donde el concepto de “desecho” no exista y la idea de residuo sea en gran medida sustituida por la de “materia prima secundaria”.

El modelo de la economía circular está diseñado para ser sostenible y regenerativo por definición. La economía circular propone mantener el valor de los productos y los materiales el mayor tiempo posible, sustentándose en la reutilización inteligente de los desperdicios y el continuo aprovechamiento de éstos dentro de un modelo cíclico que pretende asemejarse a la naturaleza. En un modelo de economía circular ideal el concepto de residuo desaparece, e incluso el concepto de producto se ve modificado, pasando a considerarse como un estado puntual de la materia para cumplir una funcionalidad, y tras la cual será transformado para ser introducido en la siguiente etapa de dicho modelo circular. Las bases de este modelo se establecieron con el objetivo alcanzar un sistema de constante desarrollo positivo, preservando y aumentando el capital natural, optimizando el rendimiento de los procesos y recursos, así como minimizando los riesgos del propio sistema [213]. Las bases de la economía circular se apoyan en tres principios generales:

- **Preservar y provocar el aumento del capital natural.** La utilización y explotación de los recursos naturales, tanto para la obtención de materias primas como para la producción energética, debe hacerse de la forma más adecuada posible. El aprovechamiento de recursos finitos y no renovables debe reducirse al máximo. En cambio, se debe intentar sacar el máximo partido de los recursos naturales renovables mediante el empleo de tecnologías adecuadas y rentabilizando al máximo la materia que se extrae de la naturaleza. Con la rentabilización de los recursos naturales se hace referencia al total reaprovechamiento de éste, encontrándole aplicabilidad una vez su primer ciclo de vida haya concluido, y finalmente reintegrándolo en la naturaleza sin que

suponga un daño para ésta. La final reintegración de la materia en los ciclos naturales supone un flujo de nutrientes que fortalece a los sistemas naturales, permitiendo su conservación e incluso fomentando su crecimiento.

- **Optimizar el diseño y rendimiento de los recursos.** Para permitir un adecuado flujo de la materia y fácil revalorización de los productos desechados, a nivel de diseño, éstos deben estar concebidos para poder ser reelaborados, reparados, reciclados o desmontados para el aprovechamiento de sus componentes. La producción de bienes debe basarse en la circulación de recursos y componentes, donde se preserve la materia y energía incorporada a un producto.
- **Eliminar las externalidades negativas.** Para que un modelo pueda perdurar en el tiempo es necesario que los efectos que provoque en su entorno no terminen imposibilitando la continuidad de dicho sistema. El control y la disminución de las emisiones de sustancias tóxicas y la contaminación del aire, la tierra y el agua, son actividades primordiales para poder salvaguardar el capital natural del que se nutre la economía circular. Pero, además, un modelo circular considera factores sociales como la integración de minorías, el bien estar laboral o el comercio justo, junto a otros como el uso de sustancias altamente nutritivas, materiales con altos rendimientos ecológicos o servicios más duraderos gracias a los sistemas de reparación y sustitución de componentes, por ejemplo. Esto hace que las externalidades que provoca un cambio hacia una economía circular no solo reduzcan su negatividad, sino que tornarían a ser positivas, contribuyendo al avance de la sociedad.

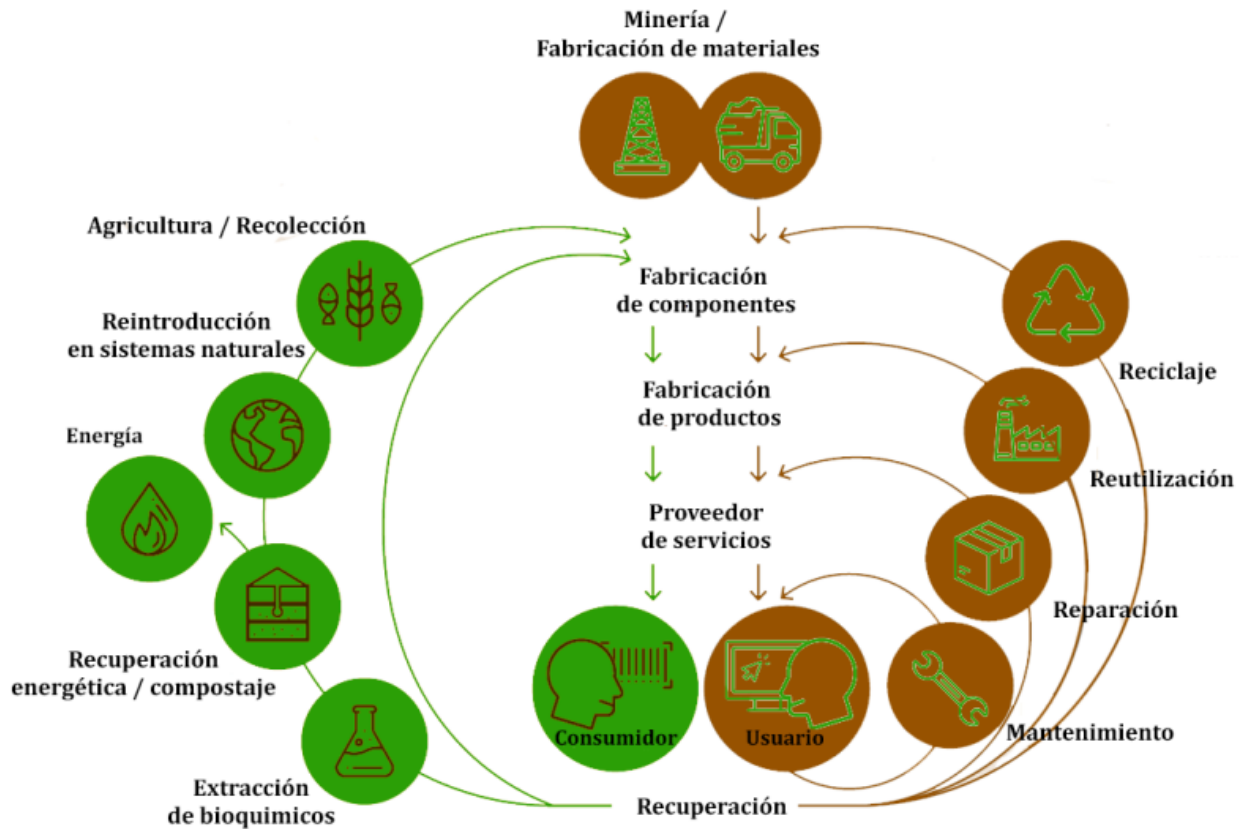


Figura I.5.1 Representación esquemática del modelo de economía circular.

El modelo de economía circular es relativamente novedoso y ha ido tomando forma poco a poco a medida que se iban introduciendo conceptos y planteamientos sobre la necesidad de una conducta global más responsable tanto a nivel social como medioambiental. El primer hito histórico en este sentido fue la Cumbre de Río de 1992, donde representantes de 180 países se reunieron para abordar las variables medioambientales que afectan a los sistemas económico-sociales. En este encuentro se definió el concepto de desarrollo sostenible como un enfoque para los sistemas socio-económicos donde se tuvieron en cuenta las repercusiones medioambientales, la cultura, el bienestar del trabajador, los procesos de producción, los materiales, su uso y el tratamiento que recibirán tras su vida útil [214]. En esa misma década empezaron a tomar formas otras filosofías similares, como el planteamiento del diseño de la cuna a la cuna que defiende el uso de materiales de alta pureza y alto rendimiento medioambiental para que puedan ser devueltos a la naturaleza cuando su empleabilidad concluya [215]. Esto dio lugar a varias tendencias como el diseño regenerativo, la

bionímesis o el ecodiseño los cuales fueron introduciendo en la actividad industrial factores como la imitación de los sistemas naturales, la explotación de los recursos teniendo en cuenta su disponibilidad y renovabilidad o la concepción del diseño de productos atendiendo a toda las fases de su vida, desde la producción hasta su eliminación o reutilización tras su uso [216].

Al inicio del presente siglo la economía basada en el consumo de fue perdiendo importancia frente a la basada en los servicios, con una percepción del valor de los bienes como la continua satisfacción de calidad, utilidad y funcionalidad. Esta transición se mantuvo, haciéndose cada vez más importante y propiciando la aparición de modelos innovadores de negocios que hoy en día son prácticamente más habituales como los más tradicionales. Sistemas como la venta de productos-servicios (como por ejemplo dispositivos electrónicos con software específico y actualizables), la venta de productos fabricados con componentes ya utilizados y recuperados (grandes ejemplos son la mayor compañía automovilística de la India, Tata Motors, o la potente empresa aeroespacial SpaceX), o el consumo colaborativo (flotas de vehículos de alquiler público en grandes ciudades, servicios online compartibles entre varios usuarios, etc) son modelos de negocios a los que estamos más que habituados en la actualidad.

Como se ha comentado, esta transición ha sido desde los inicios apoyada y fomentada por los gobiernos y grandes organizaciones internacionales. Dicho respaldo a un cambio hacia la economía circular se ha llevado a cabo a través de una serie de normativas o directrices para facilitar una exitosa práctica de una economía sostenible, así como con varias reformas para permitir la evolución de algunos sectores como el del tratamiento de los residuos. Una de las primeras medidas tomadas por la Unión Europea fue la reforma del Reglamento 2003/2003 sobre abonos y fertilizantes. Esta reforma tiene especial importancia pues en ella se pretende que gran parte de los residuos orgánicos sean transformados en recursos para la elaboración de abonos y fertilizantes. Se introduce así en la legislación internacional el concepto de materia prima secundaria como aquel residuo que se puede emplear como materia prima para cualquier otra actividad y sin necesidad de tratamiento alguno [217]. En 2011, se publica la norma *ISO 14006:2011* “directrices para la incorporación de ecodiseños”, siendo la primera norma internacional que trata y fomenta la gestión medioambiental en los procesos industriales.

Unos años más tarde la Unión Europea deja bastante claro la confianza que se ha depositado en un modelo de economía circular como solución a la casi crítica situación medioambiental del planeta. En Diciembre del 2015 se adopta un paquete de medidas para impulsar la transición hacia una economía circular, fijando una serie de objetivos específicos dentro del denominado Horizonte 2020. Dichas medidas han sido tomadas debido, según la Comisión de la EU, a la insostenibilidad de nuestro sistema económico en un planeta de recursos limitados y donde el impacto de nuestra actividad económica y social es más que evidente. Según indica el Comunicado: Si se pretende mantener la soberanía económica, los derechos sociales y el bienestar social dentro de la Unión Europea, se debe transformar la forma en que se explotan los recursos naturales para reducir la vulnerabilidad a un sistema económico globalizado [218].

I.5.1. SUBPRODUCTOS DEL LINO DENTRO DE UNA ECONOMÍA CIRCULAR.

En este mismo trabajo se ha hablado extensamente de la planta del lino, de los distintos subproductos que se obtienen de ella y la larga tradición que hay en sus usos. A nivel general los productos o materiales derivados de las plantas suelen provenir de las fibras o los aceites de éstas. Como se ha documentado, tanto las fibras como el aceite que se extrae de la planta del lino presentan una composición y características que las posicionan entre las especias más interesantes para su explotación en la obtención de materias primas. La explotación de recursos renovable, como son los derivados de las plantas, es uno de los pilares fundamentales de la economía circular. La presencia del lino en industrias como la textil, la oleica o el uso de sus derivados en la industria plástica es un factor positivo según el marco de la economía circular. Pero además, con el actual interés que se muestra por los modelos ciclos de producción, esta empleabilidad de subproductos del lino se vuelve aún más deseable y positivo. El lino, al estar presente en distintos procesos industriales, también forma parte de varios residuos o desechos industriales. Obviamente estos residuos conservan su origen renovable, y generalmente también algunas de sus más interesantes como la

biodegradabilidad, no toxicidad o buenas características físico-químicas, lo que hace se consideren una prometedora fuente de materias primas secundarias.

El uso del aceite de linaza en la industria química para la producción de lubricantes, recubrimiento para maderas, resinas o plastificantes del PVC se ha llevado a cabo desde hace décadas. Como ya se ha citado, la empleabilidad que se le ha dado al aceite de lino es tal que incluso con el tiempo se han ido distinguiendo y seleccionando las distintas variantes del lino con mejores rendimientos grasos, llegándose a considerar una subespecie (linseed en inglés, diferenciada del flax que es como se denominan las destinadas a la obtención de fibras). Sin embargo, el residuo resultante tras la extracción del aceite no recibe ninguna revalorización específica. Se intuye éste ha de ser tratado como residuo agroindustrial, mezclado y tratados con otros desechos similares, dando lugar a biomasa la cual es incinerada o se destina biorefinerías. Dentro del marco de la economía circular la destinación de la biomasa a su tratamiento en biorefinerías no significa una actividad negativa. Pues, una biorefinería consiste en una instalación industrial donde mediante distintos procesos biológicos, químicos y termoquímicos se generan productos químicos, biocombustibles, biomateriales, fertilizantes o alimentos para ganado a partir de distintas fuentes de biomasa [219]. Aunque bien es cierto que el número de biorefinerías a nivel mundial es ínfimo (entorno a unas 20) estas se consideran como uno de los modelos de planta industrial que más proliferará en el futuro.

No obstante, a pesar del adecuado tratamiento que se le da a la semilla de lino triturada (de donde se extrae el aceite) cuando son integradas en la biomasa para su tratamiento en biorefinerías, éste desecho podría ser revalorizado de alguna otra forma. Al tratarse de partículas lignocelulósicas cuya composición es relativamente sencilla pues durante la extracción del aceite se eliminan multitud de componentes químicos, éstas son potencialmente aplicables para la fabricación de green composites. Este concepto es uno de los puntos principales de la presente tesis.

En cuanto a la fibra de lino, es el principal motivo por el que esta planta lleva cultivándose desde hace milenios, siendo el elemento de la planta que más se emplea, principalmente en el sector textil. Para la confección de prendas con múltiples finalidades se suele recurrir a menudo a la fibra de lino, aunque esta está lejos de ser el tipo de fibra más común quedando muy por debajo del algodón o las fibras sintéticas. A

nivel general, la actividad de la industria textil es una de las que más debe modificarse para que un modelo socio-económico circular sea posible. Indistinguiblemente del origen de las fibras que se empleen para la confección de prendas, solo un 25% de éstas son recicladas o reutilizadas a nivel mundial [220]. Por otro lado, la producción textil requiere de enormes cantidades de energía, agua, tintes y otros productos químicos lo que la transforma en una de las industria con mayor huella ecológica negativa [221].

Como es lógico, en la actualidad las prácticas en el sector textil al igual que en el resto de ámbitos económicos de la sociedad la situación está cambiando hacia un modelo mucho más respetuoso y sostenible. Los conceptos de la economía circular que se están aplicando al sector textil van desde el reciclaje para la producción de fibras sintéticas o tejidos mixtos, hasta la proliferación de negocios basados en la venta de prendas de segunda mano, incluyendo un constante esfuerzo en innovaciones y optimizaciones de los procesos de producción y tinte de las prendas. En este último caso, en la optimización de los recursos y procesos de confección de fibras y prendas, es donde el lino está ganando cierta relevancia. La fibra por excelencia más empleada para la confección de prendas es el algodón debido a su tacto, frescura y elasticidad. Pero presenta un gran inconveniente, su cultivo es uno de los que más impacto medioambiental provoca debido a las grandes cantidades de agua que requiere y a las zonas geográficas donde se realiza. Por este motivo varias son las líneas de investigación sobre tejidos innovadores sostenibles que se han llevado a cabo en los últimos años, siendo una de las más exitosas la de la marca CRAiLAR. Esta empresa canadiense, abalada por Consejo Canadiense de Innovación, ha desarrollado una tecnología propia para la confección de tejidos de lino cuyo consumo de agua por cantidad de fibra terminada es un 99% menor al de los tejidos de algodón [222].

Continuando con la utilización de los tejidos de lino, estos también están ganando poco a poco mayor importancia en aplicaciones técnicas. En el campo de los materiales compuestos, varias son las investigaciones sobre el empleo de tejidos de lino con distintos materiales como resinas termoestables y termoplásticas [185] o cementos [223]. Otro ejemplo del interés que despierta el lino para la fabricación de materiales con alto rendimiento medioambiental es el tejido Biotex, comercializado por la empresa británica Composites Evolutions [224]. Dicho material está diseñado para ser empleado en la fabricación de materiales compuestos con los que se pueden obtener elementos

semiestructurales o decorativos, siendo un buen ejemplo de total aprovechamiento de los recursos vegetales.

Los ejemplos citados demuestran el gran potencial que tiene la planta del lino como recurso natural para la obtención de múltiples subproductos con muy variadas aplicaciones. Algunos de los derivados del lino se vienen empleando desde hace unos años en la industria lo que significa la producción de residuos procedentes de esta planta que probablemente irán encontrando nuevas aplicaciones para su reaprovechamiento, algo que en cierta parte ya ocurre. Una transición hacia un modelo circular y sostenible requiere de una explotación inteligente y eficiente de los recursos naturales, algo que hace del lino un muy buen candidato para la obtención de materias primas debido a las buenas características que muestran sus elementos, pero además dichos recursos deben ser reaprovechados o reintegrados en la naturaleza sin implicar daño alguno, algo que también se puede aplicar al lino pues de la obtención de algún elemento se produce cierto residuo totalmente utilizable en otras tecnologías.

I.6. REFERENCIAS.

- [1] P. E. y. C. d. I. U. Europea, "DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE," 2009.
- [2] P. E. y. C. d. I. U. Europea, "DIRECTIVA (UE) 2019/904 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO relativa a la reducción del impacto de determinados productos de plástico en el medio ambiente," 2019.
- [3] G. Suaria, C. G. Avio, A. Mineo, G. L. Lattin, M. G. Magaldi, G. Belmonte, *et al.*, "The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters," *Sci Rep*, vol. 6, p. 37551, Nov 23 2016.
- [4] D. Briassoulis and C. Dejean, "Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part I. Biodegradation in Soil" *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 18, pp. 384-400, 2010.
- [5] S. R. a. S. H. Gheewala, "Environment impacts assessment of petroleum plastic and bioplastic carrier bags in Thailand" *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 2019.
- [6] P. Europe, "Plastics – the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data" 2019.
- [7] P. Europe, "Plastics – the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data" 2017.
- [8] A. S. Martin Koller, Miguel Dias, Angelika Reiterer and Gerhart Brauneegg, "Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review" *Food Technology and Biotechnology*, 2010.
- [9] N. V. Mdlovu, K.-S. Lin, S. S. Dwitya, C.-Y. Chen, and C.-L. Chiang, "Decontamination of 1,2-Dichloroethane DNAPL in Contaminated Groundwater by Polymer-Modified Zero-Valent Iron Nanoparticles" *Topics in Catalysis*, vol. 61, pp. 1653-1664, 2018.
- [10] N. C. K. de Araujo and T. O. Sato, "A Descriptive Study of Work Ability and Health Problems Among Brazilian Recyclable Waste Pickers" *J Community Health*, vol. 43, pp. 366-371, Apr 2018.
- [11] F. A. Cruz Sanchez, H. Boudaoud, S. Hoppe, and M. Camargo, "Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: Mechanical issues" *Additive Manufacturing*, vol. 17, pp. 87-105, 2017.
- [12] R. D. a. E. K. Jefferson Hopewell, "Plastics recycling: challenges and opportunities" *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, 2009.
- [13] B. Doshi, M. Sillanpaa, and S. Kalliola, "A review of bio-based materials for oil spill treatment" *Water Res*, vol. 135, pp. 262-277, May 15 2018.
- [14] O. Onuaguluchi and N. Banthia, "Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review" *Cement and Concrete Composites*, vol. 68, pp. 96-108, 2016.
- [15] V. Ambrogi, C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano, "Additives in Polymers" pp. 87-108, 2017.
- [16] J. J. R. N. TORRES, B. BOUTEVIN, "Chemical Modification of Virgin and Recycled Poly(ethylene terephthalate) by Adding of Chain Extenders during Processing" *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, 2001.

- [17] "Scientific Opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food" *EFSA Journal*, vol. 9, 2011.
- [18] O. Olatunji, "Classification of Natural Polymers" in *Natural Polymers: Industry Techniques and Applications*, O. Olatunji, Ed., ed Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1-17.
- [19] J. Cai, Y. He, X. Yu, S. W. Banks, Y. Yang, X. Zhang, *et al.*, "Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 309-322, 2017.
- [20] S. Mondal, "Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials" *Carbohydrate polymers*, vol. 163, pp. 301-316, 2017.
- [21] A. Kaboorani, N. Auclair, B. Riedl, and V. Landry, "Mechanical properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposite coating for wood furniture" *Progress in Organic Coatings*, vol. 104, pp. 91-96, 2017.
- [22] D. J. Gardner, G. S. Oporto, R. Mills, and M. A. S. A. Samir, "Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose" *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, pp. 545-567, 2008/01/01 2008.
- [23] F. I. Khan, S. Rahman, A. Queen, S. Ahamad, S. Ali, J. Kim, *et al.*, "Implications of molecular diversity of chitin and its derivatives" *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 101, pp. 3513-3536, 2017.
- [24] H. Hernández Cocoltzi, E. Águila Almanza, O. Flores Agustin, E. Viveros Nava, and E. Ramos Cassellis, "Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón" *Superficies y vacío*, vol. 22, pp. 57-60, 2009.
- [25] N. Sudarshan, D. Hoover, and D. Knorr, "Antibacterial action of chitosan" *Food Biotechnology*, vol. 6, pp. 257-272, 1992.
- [26] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. A. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging" 2014.
- [27] S. F. Williams and D. P. Martin, "Applications of PHAs in medicine and pharmacy" *Biopolymers*, vol. 4, pp. 91-127, 2002.
- [28] Z. A. Raza, S. Abid, and I. M. Banat, "Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications" *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 126, pp. 45-56, 2018.
- [29] M. Guo and G. Wang, "Milk protein polymer and its application in environmentally safe adhesives" *Polymers*, vol. 8, p. 324, 2016.
- [30] R. Kumar, V. Choudhary, S. Mishra, I. K. Varma, and B. Mattiason, "Adhesives and plastics based on soy protein products" *Industrial crops and products*, vol. 16, pp. 155-172, 2002.
- [31] J. R. Barone, W. F. Schmidt, and C. F. Liebner, "Thermally processed keratin films" *Journal of applied polymer science*, vol. 97, pp. 1644-1651, 2005.
- [32] H. Lei, A. Pizzi, P. Navarrete, S. Rigolet, A. Redl, and A. Wagner, "Gluten protein adhesives for wood panels" *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, pp. 1583-1596, 2010.
- [33] R. J. M. J. H. Song, R. Narayan and G. B. H. Davies, "Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics" *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 2009.
- [34] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. E. Nava-Saucedo, "Polymer biodegradation: mechanisms and estimation technique" *Chemosphere*, vol. 73, pp. 429-42, Sep 2008.

- [35] K. K. t. Maria Rutkowska , Aleksandra Heimowska l , Maria gmiechowskal and Helena Janik, "The Influence of Different Processing Additives on Biodegradation of Poly(E-caprolactone)" *Iranian Polymer Journal /*, vol. 9, 2000.
- [36] V. B.-M. Sophie Grima, Pierre Feuilleley, and Franc_oise Silvestre, "Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations" *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 8, 2000.
- [37] M. S. Ibrahim, Hamza, M. Y, M. Fazal-ur-Rehman, Zaharadeen I. M, Sirajo I. I, "Biopolymer Materials, an Alternative to Synthetic Polymer Materials" *International Invention of Scientific Journal*, vol. 2, pp. 286-295, 2018.
- [38] N. Institute, "Market study and Database on Bio-based Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020" 2012.
- [39] R. B. T. Ts. Bozhkova, I. T. Spridonov, J. Sapkota, Y. V. Nedelchev, N. Kašiković, S. Dedijer, M. Pal, "Improvement of physical-mechanical and optical properties of the packaging production through coating with aqueous polymer dispersions in accordance with the environmental protection requirements" *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 49, pp. 169-173, 2017.
- [40] L. M. C. Rivard, K. Roberts, J. Brigham and S. Kelley, "Starch esters as biodegradable plastics: Effects of ester group chain length and degree of substitution on anaerobic biodegradation" *Enzyme and Microbial Technology* vol. 17, pp. 848-852, 1995.
- [41] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, and V. Sedlařík, "Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA" *Polymer Testing*, vol. 54, pp. 19-28, 2016.
- [42] M. Deng, J. Wu, C. A. Reinhart-King, and C. C. Chu, "Biodegradable functional poly(ester amide)s with pendant hydroxyl functional groups: synthesis, characterization, fabrication and in vitro cellular response" *Acta Biomater*, vol. 7, pp. 1504-15, Apr 2011.
- [43] R. R.-S. G. E. R.-M. R. M.-R. H. H. P.-R. B. R.-V. H. V.-H. y. M. d. l. C. Cong-Hermida, "SMART PACKAGING FOR FOOD PRESERVATION" *Ra Ximhai*, vol. 10, 2014.
- [44] M. S. Shoichet, "Polymer Scaffolds for Biomaterials Applications" *Macromolecules*, vol. 43, pp. 581-591, 2010.
- [45] L. V. Thomas, U. Arun, S. Remya, and P. D. Nair, "A biodegradable and biocompatible PVA-citric acid polyester with potential applications as matrix for vascular tissue engineering" *J Mater Sci Mater Med*, vol. 20 Suppl 1, pp. S259-69, Dec 2009.
- [46] B. Su, X. Peng, D. Jiang, J. Wu, B. Qiao, W. Li, *et al.*, "In vitro and in vivo evaluations of nano-hydroxyapatite/polyamide 66/glass fibre (n-HA/PA66/GF) as a novel bioactive bone screw" *PLoS One*, vol. 8, p. e68342, 2013.
- [47] T. Messin, N. Follain, A. Guinault, C. Sollogoub, V. Gaucher, N. Delpouve, *et al.*, "Structure and Barrier Properties of Multinanolayered Biodegradable PLA/PBSA Films: Confinement Effect via Forced Assembly Coextrusion" *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, pp. 29101-29112, Aug 30 2017.
- [48] J. Ulbricht, R. Jordan, and R. Luxenhofer, "On the biodegradability of polyethylene glycol, polypeptoids and poly(2-oxazoline)s" *Biomaterials*, vol. 35, pp. 4848-61, Jun 2014.
- [49] X. Lin, X. Fan, R. Li, Z. Li, T. Ren, X. Ren, *et al.*, "Preparation and characterization of PHB/PBAT-based biodegradable antibacterial hydrophobic nanofibrous membranes" *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, pp. 481-489, 2018.
- [50] E. Bressan, V. Favero, C. Gardin, L. Ferroni, L. Iacobellis, L. Favero, *et al.*, "Biopolymers for Hard and Soft Engineered Tissues: Application in Odontoiatric and Plastic Surgery Field" *Polymers*, vol. 3, pp. 509-526, 2011.

- [51] T. M. Yuya Tachibana, Masahiro Funabashi, and Masao Kunioka, "Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio" *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 2760-2765, 2010.
- [52] G. Koronis, A. Silva, and M. Fontul, "Green composites: A review of adequate materials for automotive applications" *Composites Part B: Engineering*, vol. 44, pp. 120-127, 2013.
- [53] C. D. Rudd, A. C. Long, K. Kendall, and C. Mangin, "Liquid moulding technologies: Resin transfer moulding, structural reaction injection moulding and related processing techniques": Elsevier, 1997.
- [54] J. M. Stickel and M. Nagarajan, "Glass Fiber-Reinforced Composites: From Formulation to Application," *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 3, pp. 122-136, 2012.
- [55] S. Chand, "Review carbon fibers for composites," *Journal of materials science*, vol. 35, pp. 1303-1313, 2000.
- [56] R. Park and J. Jang, "Impact behavior of aramid fiber/glass fiber hybrid composite: Evaluation of four-layer hybrid composites," *Journal of materials science*, vol. 36, pp. 2359-2367, 2001.
- [57] J. Holbery and D. Houston, "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications," *Jom*, vol. 58, pp. 80-86, 2006.
- [58] M. J. Schwarzkopf and M. D. Burnard, "Wood-plastic composites—Performance and environmental impacts," in *Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts*, ed: Springer, 2016, pp. 19-43.
- [59] J. Yang, Y. C. Ching, and C. H. Chuah, "Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review," *Polymers*, vol. 11, p. 751, 2019.
- [60] M. Sood and G. Dwivedi, "Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review," *Egyptian journal of petroleum*, vol. 27, pp. 775-783, 2018.
- [61] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities," *Materials Research*, vol. 12, pp. 1-39, 2009.
- [62] H. M. De Azeredo, "Nanocomposites for food packaging applications," *Food research international*, vol. 42, pp. 1240-1253, 2009.
- [63] S. V. Joshi, L. Drzal, A. Mohanty, and S. Arora, "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?," *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, vol. 35, pp. 371-376, 2004.
- [64] T. Czigány, J. Vad, and K. Pölöskei, "Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites," *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, vol. 49, pp. 3-14, 2005.
- [65] X. Chen, Y. Li, and N. Gu, "A novel basalt fiber-reinforced polylactic acid composite for hard tissue repair," *Biomedical Materials*, vol. 5, p. 044104, 2010.
- [66] M. Samper, R. Petrucci, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, and J. Kenny, "Properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils," *Materials & Design*, vol. 72, pp. 9-15, 2015.
- [67] R. Petrucci, C. Santulli, D. Puglia, F. Sarasini, L. Torre, and J. Kenny, "Mechanical characterisation of hybrid composite laminates based on basalt fibres in combination with flax, hemp and glass fibres manufactured by vacuum infusion," *Materials & Design*, vol. 49, pp. 728-735, 2013.
- [68] A. Carbonell-Verdú, D. García-García, A. Jordá, M. Samper, and R. Balart, "Development of slate fiber reinforced high density polyethylene composites for injection molding," *Composites Part B: Engineering*, vol. 69, pp. 460-466, 2015.

- [69] J. Balart, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, and L. Sánchez-Nacher, "Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO)," *Composites Part B: Engineering*, vol. 86, pp. 168-177, 2016.
- [70] N. Ayırlımis, A. Kaymakci, and F. Ozdemir, "Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 908-914, 2013.
- [71] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, C. Sammon, R. Balart, and S. Torres-Giner, "Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil," *Industrial crops and products*, vol. 111, pp. 878-888, 2018.
- [72] N. G. Jústiz-Smith, G. J. Virgo, and V. E. Buchanan, "Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials," *Materials characterization*, vol. 59, pp. 1273-1278, 2008.
- [73] S. Mishra, M. Misra, S. Tripathy, S. Nayak, and A. Mohanty, "Potentiality of pineapple leaf fibre as reinforcement in PALF-polyester composite: Surface modification and mechanical performance," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 20, pp. 321-334, 2001.
- [74] B. S. Ndazi, S. Karlsson, J. Tesha, and C. Nyahumwa, "Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels," *Composites Part A: applied science and manufacturing*, vol. 38, pp. 925-935, 2007.
- [75] H.-S. Yang, D.-J. Kim, and H.-J. Kim, "Rice straw-wood particle composite for sound absorbing wooden construction materials," *Bioresource technology*, vol. 86, pp. 117-121, 2003.
- [76] M. J. John and S. Thomas, "Biofibres and biocomposites," *Carbohydrate polymers*, vol. 71, pp. 343-364, 2008.
- [77] D. B. Dittenber and H. V. GangaRao, "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, pp. 1419-1429, 2012.
- [78] C. Zhang, T. F. Garrison, S. A. Madbouly, and M. R. Kessler, "Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites," *Progress in Polymer Science*, vol. 71, pp. 91-143, 2017.
- [79] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies," *Comprehensive reviews in food science and food safety*, vol. 9, pp. 552-571, 2010.
- [80] M. Murariu and P. Dubois, "PLA composites: From production to properties," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 107, pp. 17-46, 2016.
- [81] S. Farah, 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*, vol. 107, pp. 367-392, 2016.
- [82] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal, and M.-C. Heuzey, "Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications," *International journal of biological macromolecules*, vol. 125, pp. 307-360, 2019.
- [83] W. Chinsirikul, J. Rojsatean, B. Hararak, N. Kerddonfag, A. Aontee, K. Jaieau, *et al.*, "Flexible and tough poly (lactic acid) films for packaging applications: property and processability improvement by effective reactive blending," *Packaging Technology and Science*, vol. 28, pp. 741-759, 2015.
- [84] L. As'habi, S. Jafari, H. Khonakdar, R. Boldt, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence," *Express Polymer Letters*, vol. 7, 2013.

- [85] F. Gironi, S. Frattari, and V. Piemonte, "PLA chemical recycling process optimization: PLA solubilization in organic solvents," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 24, pp. 328-333, 2016.
- [86] R. Scaffaro, M. Morreale, F. Mirabella, and F. P. La Mantia, "Preparation and recycling of plasticized PLA," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, pp. 141-150, 2011.
- [87] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 338-356, 2010.
- [88] M. Koller, A. Salerno, M. Dias, A. Reiterer, and G. Brauneegg, "Modern biotechnological polymer synthesis: a review," *Food Technol Biotechnol*, vol. 48, pp. 255-269, 2010.
- [89] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, "Polylactic acid technology," *Advanced materials*, vol. 12, pp. 1841-1846, 2000.
- [90] R. A. Auras, L.-T. Lim, S. E. Selke, and H. Tsuji, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications* vol. 10: John Wiley & Sons, 2011.
- [91] A. Södergård and M. Stolt, "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition," *Progress in polymer science*, vol. 27, pp. 1123-1163, 2002.
- [92] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research," *Bioresource technology*, vol. 101, pp. 8493-8501, 2010.
- [93] E. T. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," *Polymer Degradation and stability*, vol. 80, pp. 403-419, 2003.
- [94] F. Carrasco, L. A. Pérez-Maqueda, P. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, O. Santana, and M. L. Maspoch, "Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly (lactic acid) driven by random scission," *Polymer testing*, vol. 32, pp. 937-945, 2013.
- [95] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, and R. Ruan, "Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review," *Frontiers of chemistry in China*, vol. 4, pp. 259-264, 2009.
- [96] E. Castro-Aguirre, F. Iniguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, "Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 107, pp. 333-366, 2016.
- [97] A. J. Lasprilla, G. A. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini, and R. Maciel Filho, "Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review," *Biotechnology advances*, vol. 30, pp. 321-328, 2012.
- [98] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, "Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 68, pp. 2125-2131, 1995.
- [99] K. W. Kim and S. I. Woo, "Synthesis of High-Molecular-Weight Poly (L-lactic acid) by Direct Polycondensation," *Macromolecular chemistry and physics*, vol. 203, pp. 2245-2250, 2002.
- [100] K. Masutani and Y. Kimura, "PLA synthesis. From the monomer to the polymer," 2014.
- [101] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, and X. Chen, "Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization," *Biotechnology Journal*, vol. 5, pp. 1125-1136, 2010.
- [102] L.-T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly (lactic acid)," *Progress in polymer science*, vol. 33, pp. 820-852, 2008.
- [103] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. Santana, and M. L. Maspoch, "Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties," *Polymer Degradation and stability*, vol. 95, pp. 116-125, 2010.

- [104] F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, O. Santana, and M. L. Maspoch, "Processing of poly (lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition," *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, pp. 451-460, 2011.
- [105] O. Martin and L. Avérous, "Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer*, vol. 42, pp. 6209-6219, 2001.
- [106] S. Inkinen, M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, and A. Södergård, "From lactic acid to poly (lactic acid)(PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors," *Biomacromolecules*, vol. 12, pp. 523-532, 2011.
- [107] R. A. Auras, S. P. Singh, and J. J. Singh, "Evaluation of oriented poly (lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers," *Packaging Technology and Science: An International Journal*, vol. 18, pp. 207-216, 2005.
- [108] R. A. Auras, "Solubility of gases and vapors in polylactide polymers," in *Thermodynamics, solubility and environmental issues*, ed: Elsevier, 2007, pp. 343-368.
- [109] C. Courgneau, S. Domenek, A. Guinault, L. Avérous, and V. Ducruet, "Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly (lactic acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, pp. 362-371, 2011.
- [110] M. Cocca, M. L. Di Lorenzo, M. Malinconico, and V. Frezza, "Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly (1-lactic acid)," *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 1073-1080, 2011.
- [111] G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, and D. N. Bikiaris, "Production of bio-based 2, 5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties," *European Polymer Journal*, vol. 83, pp. 202-229, 2016.
- [112] J. Cailloux, O. O. Santana Pérez, E. A. Franco Urquiza, J. Bou, F. Carrasco, J. Gamez-Perez, *et al.*, "Sheets of branched poly (lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis," 2013.
- [113] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A. J. Domb, "Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 1352-1357, 2008.
- [114] J. Sarasua, A. L. Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, "Crystallization and thermal behaviour of optically pure polylactides and their blends," *Journal of materials science*, vol. 40, pp. 1855-1862, 2005.
- [115] H. Tsuji, "Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications," *Macromolecular bioscience*, vol. 5, pp. 569-597, 2005.
- [116] A. Cuadri and J. Martín-Alfonso, "Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 150, pp. 37-45, 2018.
- [117] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: a comprehensive review," *Biotechnology advances*, vol. 26, pp. 246-265, 2008.
- [118] H. A. A. y. R. J. V. Héctor S. Villada, "BIOPOLYMERS NATURALS USED IN BIODEGRADABLE PACKAGING," *TEMAS AGRARIOS*, vol. 12, 2006.
- [119] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromolecular bioscience*, vol. 4, pp. 835-864, 2004.
- [120] I. McNeill and H. Leiper, "Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer," *Polymer degradation and stability*, vol. 11, pp. 309-326, 1985.

- [121] J. Ahmed, J.-X. Zhang, Z. Song, and S. Varshney, "Thermal properties of polylactides," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 95, pp. 957-964, 2009.
- [122] L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus, and R. Alamo, "Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates," *Polymer degradation and stability*, vol. 98, pp. 771-784, 2013.
- [123] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, "Biodegradability of plastics," *International journal of molecular sciences*, vol. 10, pp. 3722-3742, 2009.
- [124] A. Mohanty, M. a. Misra, and G. Hinrichsen, "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview," *Macromolecular materials and Engineering*, vol. 276, pp. 1-24, 2000.
- [125] I. Armentano, N. Bitinis, E. Fortunati, S. Mattioli, N. Rescignano, R. Verdejo, *et al.*, "Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, pp. 1720-1747, 2013.
- [126] C. Migliaresi, L. Fambri, and D. Cohn, "A study on the in vitro degradation of poly (lactic acid)," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 5, pp. 591-606, 1994.
- [127] R. Chandra and R. Rustgi, "Biodegradable polymers," *Progress in polymer science*, vol. 23, pp. 1273-1335, 1998.
- [128] M. Akrami, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi, and M. Seyedabadi, "A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends," *Carbohydrate polymers*, vol. 144, pp. 254-262, 2016.
- [129] S. Cai, C. Zeng, N. Zhang, J. Li, M. Meyer, R. H. Fink, *et al.*, "Enhanced mechanical properties of PLA/PLAE blends via well-dispersed and compatilized nanostructures in the matrix," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 25531-25540, 2016.
- [130] R. Balart, J. López, L. Sánchez, and A. Nadal, "Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros," *Alfagràfic SA: Alcoy*, 2001.
- [131] H. Liu and J. Zhang, "Research progress in toughening modification of poly (lactic acid)," *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*, vol. 49, pp. 1051-1083, 2011.
- [132] M.-H. Huang, S. Li, and M. Vert, "Synthesis and degradation of PLA-PCL-PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of ϵ -caprolactone and dl-lactide," *Polymer*, vol. 45, pp. 8675-8681, 2004.
- [133] M. Rahman and C. S. Brazel, "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges," *Progress in polymer science*, vol. 29, pp. 1223-1248, 2004.
- [134] G. Wypych, *Handbook of plasticizers*: ChemTec Publishing, 2004.
- [135] I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, "Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?," *Polymer*, vol. 47, pp. 4676-4682, 2006.
- [136] N. Ljungberg and B. Wesslén, "Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films," *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 1789-1796, 2005.
- [137] L. Labrecque, R. Kumar, V. Dave, R. Gross, and S. McCarthy, "Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, pp. 1507-1513, 1997.
- [138] C.-Y. Hung, C.-C. Wang, and C.-Y. Chen, "Enhanced the thermal stability and crystallinity of polylactic acid (PLA) by incorporated reactive PS-b-PMMA-b-PGMA and PS-b-PGMA block copolymers as chain extenders," *Polymer*, vol. 54, pp. 1860-1866, 2013.

- [139] V. Mittal, T. Akhtar, and N. Matsko, "Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of binary and ternary blends of PLA, TPS and PCL," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, pp. 423-435, 2015.
- [140] M. P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, and M. A. Peltzer, "Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications," *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 760-768, 2013.
- [141] H. Chi, S. Song, M. Luo, C. Zhang, W. Li, L. Li, *et al.*, "Effect of PLA nanocomposite films containing bergamot essential oil, TiO₂ nanoparticles, and Ag nanoparticles on shelf life of mangoes," *Scientia horticultrae*, vol. 249, pp. 192-198, 2019.
- [142] J. Ahmed, N. Hiremath, and H. Jacob, "Antimicrobial, rheological, and thermal properties of plasticized polylactide films incorporated with essential oils to inhibit *Staphylococcus aureus* and *Campylobacter jejuni*," *Journal of food science*, vol. 81, pp. E419-E429, 2016.
- [143] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, J. Lopez, and R. Balart, "Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 4406-4413, 2010.
- [144] E. A. J. Al-Mulla, W. M. Z. W. Yunus, N. A. B. Ibrahim, and M. Z. A. Rahman, "Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid)," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 1942-1946, 2010.
- [145] F. Ali, Y.-W. Chang, S. C. Kang, and J. Y. Yoon, "Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends," *Polymer Bulletin*, vol. 62, pp. 91-98, 2008.
- [146] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, Y. Y. Then, and Y. Y. Loo, "Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties," *Molecules*, vol. 19, pp. 16024-38, Oct 8 2014.
- [147] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations," *Polymer International*, vol. 66, pp. 882-891, 2017.
- [148] J. Lunt and A. L. Shafer, "Polylactic acid polymers from com. Applications in the textiles industry," *Journal of Industrial textiles*, vol. 29, pp. 191-205, 2000.
- [149] O. Avinc and A. Khoddami, "Overview of Poly (lactic acid)(PLA) Fibre," *Fibre Chemistry*, vol. 41, pp. 391-401, 2009.
- [150] S. Ghosh and S. Krishnan, "Application of poly (lactic acid) fibres in automotive interior," 2007.
- [151] A. M. Harris and E. C. Lee, "Injection molded polylactide (PLA) composites for automotive applications," *SPE ACCE Paper Draft*, vol. 62906, 2006.
- [152] R. Miclaus, A. Repanovici, and N. Roman, "Biomaterials: Polylactic acid and 3D printing processes for orthosis and prosthesis," *Materiale Plastice*, vol. 54, pp. 98-102, 2017.
- [153] P. Saini, M. Arora, and M. R. Kumar, "Poly (lactic acid) blends in biomedical applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 47-59, 2016.
- [154] B. Tyler, D. Gullotti, A. Mangraviti, T. Utsuki, and H. Brem, "Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 163-175, 2016.
- [155] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective," *Composites Part B: Engineering*, vol. 110, pp. 442-458, 2017.
- [156] A. M. Harris and E. C. Lee, "Heat and humidity performance of injection molded PLA for durable applications," *Journal of applied polymer science*, vol. 115, pp. 1380-1389, 2010.

- [157] F. Touchaleaume, L. Martin-Closas, H. Angellier-Coussy, A. Chevillard, G. Cesar, N. Gontard, *et al.*, "Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 433-439, 2016.
- [158] V. L. Finkenstadt and B. Tisserat, "Poly (lactic acid) and Osage Orange wood fiber composites for agricultural mulch films," *Industrial crops and products*, vol. 31, pp. 316-320, 2010.
- [159] R. Tharanathan, "Biodegradable films and composite coatings: past, present and future," *Trends in food science & technology*, vol. 14, pp. 71-78, 2003.
- [160] C. Bastioli, *Handbook of biodegradable polymers*: iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [161] P. Suppakul, J. Miltz, K. Sonneveld, and S. W. Bigger, "Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications," *Journal of food science*, vol. 68, pp. 408-420, 2003.
- [162] L. Vermeiren, F. Devlieghere, M. van Beest, N. de Kruijf, and J. Debevere, "Developments in the active packaging of foods," *Trends in food science & technology*, vol. 10, pp. 77-86, 1999.
- [163] L. Sánchez-González, M. Vargas, C. González-Martínez, A. Chiralt, and M. Chafer, "Use of essential oils in bioactive edible coatings: a review," *Food Engineering Reviews*, vol. 3, pp. 1-16, 2011.
- [164] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, *et al.*, "Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics," *Food Additives and Contaminants*, vol. 22, pp. 73-90, 2005.
- [165] S.-W. Cho, M. Gallstedt, and M. S. Hedenqvist, "Properties of wheat gluten/poly (lactic acid) laminates," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 58, pp. 7344-7350, 2010.
- [166] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, and J. M. Kenny, "Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties," *Carbohydrate polymers*, vol. 107, pp. 16-24, 2014.
- [167] Q. Zhou and M. Xanthos, "Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides," *Polymer degradation and stability*, vol. 93, pp. 1450-1459, 2008.
- [168] M. S. Dopico-García, A. Ares-Pernas, M. V. González-Rodríguez, J. M. López-Vilariño, and M. J. Abad-López, "Commercial biodegradable material for food contact: methodology for assessment of service life," *Polymer international*, vol. 61, pp. 1648-1654, 2012.
- [169] M. Hakkarainen, "Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products," in *Degradable aliphatic polyesters*, ed: Springer, 2002, pp. 113-138.
- [170] K. Oksman, M. Skrifvars, and J.-F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites," *Composites science and technology*, vol. 63, pp. 1317-1324, 2003.
- [171] A. Magurno, "Vegetable fibres in automotive interior components," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 272, pp. 99-107, 1999.
- [172] Y. Coşkuner and E. Karababa, "Some physical properties of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.)," *Journal of food Engineering*, vol. 78, pp. 1067-1073, 2007.
- [173] M. Vaisey-Genser and D. H. Morris, "Introduction: history of the cultivation and uses of flaxseed," in *Flax*, ed: CRC Press, 2003, pp. 13-33.
- [174] S. Maity, D. P. Gon, and P. Paul, "A review of flax nonwovens: Manufacturing, properties, and applications," *Journal of Natural Fibers*, vol. 11, pp. 365-390, 2014.
- [175] P. Kolodziejczyk, L. Ozimek, and J. Kozłowska, "The application of flax and hemp seeds in food, animal feed and cosmetics production," in *Handbook of natural fibres*, ed: Elsevier, 2012, pp. 329-366.

- [176] A. Diederichsen and J. Raney, "Seed colour, seed weight and seed oil content in *Linum usitatissimum* accessions held by Plant Gene Resources of Canada," *Plant Breeding*, vol. 125, pp. 372-377, 2006.
- [177] G. Rowland, A. McHughen, L. Gusta, R. Bhatti, S. MacKenzie, and D. Taylor, "The application of chemical mutagenesis and biotechnology to the modification of linseed (*Linum usitatissimum* L.)," *Euphytica*, vol. 85, pp. 317-321, 1995.
- [178] J. M. Pin, N. Sbirrazzuoli, and A. Mija, "From epoxidized linseed oil to bioresin: an overall approach of epoxy/anhydride cross-linking," *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 1232-1243, 2015.
- [179] A. Kulma, M. Zuk, S. Long, C. Qiu, Y. Wang, S. Jankauskiene, *et al.*, "Biotechnology of fibrous flax in Europe and China," *Industrial Crops and Products*, vol. 68, pp. 50-59, 2015.
- [180] O. M. y. A. M. E. I. Fernando Figuerola, "LA LINAZA COMO FUENTE DE COMPUESTOS BIOACTIVOS PARA LA ELABORACIÓN DE ALIMENTOS," *AGRO SUR*, vol. 36, pp. 49-58, 2008.
- [181] D. M. Kasote, Y. S. Badhe, and M. V. Hegde, "Effect of mechanical press oil extraction processing on quality of linseed oil," *Industrial Crops and Products*, vol. 42, pp. 10-13, 2013.
- [182] C. Gros, J.-L. Lanoisellé, and E. Vorobiev, "Towards an alternative extraction process for linseed oil," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 81, pp. 1059-1065, 2003.
- [183] X. Zeng, S. J. Mooney, and C. J. Sturrock, "Assessing the effect of fibre extraction processes on the strength of flax fibre reinforcement," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 70, pp. 1-7, 2015.
- [184] M. Rask, B. Madsen, B. F. Sørensen, J. L. Fife, K. Martyniuk, and E. M. Lauridsen, "In situ observations of microscale damage evolution in unidirectional natural fibre composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, pp. 1639-1649, 2012.
- [185] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites—A review," *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 296-317, 2014.
- [186] C. T. Brett and K. W. Waldron, *Physiology and biochemistry of plant cell walls* vol. 2: Springer Science & Business Media, 1996.
- [187] S. Eichhorn, C. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Mwaikambo, M. Ansell, A. Dufresne, *et al.*, "Current international research into cellulosic fibres and composites," *Journal of materials Science*, vol. 36, pp. 2107-2131, 2001.
- [188] H. Wang, J. Drummond, S. Reath, K. Hunt, and P. Watson, "An improved fibril angle measurement method for wood fibres," *Wood Science and Technology*, vol. 34, pp. 493-503, 2001.
- [189] K. Charlet, S. Eve, J. Jernot, M. Gomina, and J. Breard, "Tensile deformation of a flax fiber," *Procedia Engineering*, vol. 1, pp. 233-236, 2009.
- [190] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perre, and C. Baley, "Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers," *Industrial Crops and Products*, vol. 44, pp. 343-351, 2013.
- [191] C. Baley, "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [192] K. Charlet, J. Jernot, M. Gomina, J. Bréard, C. Morvan, and C. Baley, "Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1399-1403, 2009.

- [193] B. Wielage, T. Lampke, G. Marx, K. Nestler, and D. Starke, "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene," *Thermochimica Acta*, vol. 337, pp. 169-177, 1999.
- [194] A. Bledzki and J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres," *Progress in polymer science*, vol. 24, pp. 221-274, 1999.
- [195] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Progress in polymer science*, vol. 37, pp. 1552-1596, 2012.
- [196] S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, *et al.*, "Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 975-986, 2005.
- [197] Y. Seki, K. Sever, M. Sarikanat, H. A. Güleç, and I. H. Tavman, "The influence of oxygen plasma treatment of jute fibers on mechanical properties of jute fiber reinforced thermoplastic composites," in *Proceedings of the 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09)*, 2009.
- [198] K. Jha, R. Kataria, J. Verma, and S. Pradhan, "Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review," *AIMS Materials Science*, vol. 6, pp. 119-138, 2019.
- [199] A. Bledzki, A. Mamun, M. Lucka-Gabor, and V. Gutowski, "The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites," *Express Polymer Letters*, vol. 2, pp. 413-422, 2008.
- [200] S. Joseph, P. Koshy, and S. Thomas, "The role of interfacial interactions on the mechanical properties of banana fibre reinforced phenol formaldehyde composites," *Composite Interfaces*, vol. 12, pp. 581-600, 2005.
- [201] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, and K. Erdmann, "Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 854-860, 2010.
- [202] Y. Xie, C. A. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, pp. 806-819, 2010.
- [203] G. Cantero, A. Arbelaiz, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites," *Composites science and technology*, vol. 63, pp. 1247-1254, 2003.
- [204] T. Saurabh, M. Patnaik, S. Bhagt, and V. Renge, "Epoxidation of vegetable oils: a review," *Int. J. Adv. Eng. Technol*, vol. 2, pp. 491-501, 2011.
- [205] M. Fejős, J. Karger-Kocsis, and S. Grishchuk, "Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 32, pp. 1879-1886, 2013.
- [206] N. Supanchaiyamat, A. J. Hunt, P. S. Shuttleworth, C. Ding, J. H. Clark, and A. S. Matharu, "Bio-based thermoset composites from epoxidised linseed oil and expanded starch," *RSC advances*, vol. 4, pp. 23304-23313, 2014.
- [207] M. Samper, R. Petrucci, L. Sánchez-Nacher, R. Balart, and J. Kenny, "New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics," *Composites Part B: Engineering*, vol. 71, pp. 203-209, 2015.
- [208] J. Lu and R. P. Wool, "Sheet molding compound resins from soybean oil: Thickening behavior and mechanical properties," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, pp. 1469-1479, 2007.

- [209] A. R. Mahendran, G. Wuzella, N. Aust, A. Kandelbauer, and U. Müller, "Photocrosslinkable modified vegetable oil based resin for wood surface coating application," *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, pp. 697-704, 2012.
- [210] C. Liu, Z. Liu, B. H. Tisserat, R. Wang, T. P. Schuman, Y. Zhou, *et al.*, "Microwave-assisted maleation of tung oil for bio-based products with versatile applications," *Industrial Crops and Products*, vol. 71, pp. 185-196, 2015.
- [211] L. Quiles-Carrillo, M. Blanes-Martínez, N. Montanes, O. Fenollar, S. Torres-Giner, and R. Balart, "Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil," *European Polymer Journal*, vol. 98, pp. 402-410, 2018.
- [212] J. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends," *Carbohydrate polymers*, vol. 147, pp. 60-68, 2016.
- [213] E. C. y. A. KHALILOVA, "ECONOMÍA CIRCULAR, ESTRATEGIA Y COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL, Cap 2," pp. 11-20, 2018.
- [214] E. Manzini and J. Bigues, *Ecología y democracia: de la injusticia ecológica a la democracia ambiental* vol. 25: Icaria Editorial, 2000.
- [215] M. Braungart, W. McDonough, and A. Bollinger, "Cradle-to-cradle design: creating healthy emissions—a strategy for eco-effective product and system design," *Journal of cleaner production*, vol. 15, pp. 1337-1348, 2007.
- [216] C. H. B. C. y. M. D. Somonte, "Economía circular como marco para el ecodiseño: el modelo ECO-3," *Informador Técnico*, vol. 78, pp. 82-90, 2014.
- [217] P. E. y. C. d. I. U. Europea, "COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL CONSEJO Y AL PARLAMENTO EUROPEO Comunicación interpretativa sobre residuos y subproductos," 2007.
- [218] P. E. y. C. d. I. U. Europea, "COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL EUROPEO Y AL COMITÉ DE LAS REGIONES. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular," 2015.
- [219] M. Sillanpää and C. Ncibi, "Biomass: The Sustainable Core of Bioeconomy," in *A Sustainable Bioeconomy*, ed: Springer, 2017, pp. 55-78.
- [220] G. H. a. A. S. Hole, "Recycling as the way to greener production: A mini review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 212, pp. 910-915, 2019.
- [221] B. Zamani, "Carbon footprint and energy use of textile recycling techniques," 2011.
- [222] P. Lacy and J. Rutqvist, *Waste to wealth: The circular economy advantage*: Springer, 2016.
- [223] O. A. C. a. A. C. R.S. Olivito "Materials and Design," vol. 57, pp. 258-268, 2014.
- [224] M. I. M. K. a. H.M.Akila, "Application of Design of Experiment (DoE) for Parameters Optimization in Compression Moulding for Flax Reinforced Biocomposites," *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 433-440, 2016.

OBJETIVOS Y

PLANIFICACIÓN

**II. OBJETIVOS Y
PLANIFICACIÓN**

II.1. HIPÓTESIS.

Actualmente el cambio en el paradigma general de la actividad socioeconómica de nuestro planeta hacia una conducta mucho más responsable y respetuosa con nuestro entorno es un hecho irrefutable. Desde hace ya varios años, la eco eficiencia, el reciclaje, el aprovechamiento de energías renovables, la producción y gestión de residuos o la eficiencia energética, por ejemplo, son conceptos a considerar, incluso obligatoriamente en algunos casos, para cualquier actividad industrial o económica que se quiera llevar a cabo. En términos generales, la sociedad viene percatándose y concienciándose desde hace tiempo de que cualquier actividad que se lleve a cabo (considerando los recursos empleados, la energía invertida y la fuente de donde se obtuvo) tiene repercusiones directas sobre nuestro planeta. Esto es debido en gran parte a que algunas de estas repercusiones son más que evidentes y en algunas ocasiones están provocando problemas difíciles de solucionar.

También, mas actualmente, poco a poco han ido apareciendo y estableciéndose con éxito nuevos modelos de negocios y planteamientos empresariales en los cuales la responsabilidad hacia nuestro entorno parece tener gran importancia. Cada vez son más comunes estos modelos de negocios innovadores, como la puesta en marcha de flotas de vehículos de uso compartido, la reutilización de componentes usados para la reparación y fabricación de nuevos productos, el aprovechamiento de los subproductos y/o residuos de algunas industrias o el desarrollo de productos donde el ciclo de vida del mismo es considerado por completo.

Dicho de otro modo, la sociedad está tendiendo hacia un modelo de economía circular donde se procure el máximo aprovechamiento de los materiales y fuentes de energía, hasta llegar a situaciones como el hecho de compartirlo entre varios usuarios, así como una gestión adecuada de los residuos y las consecuencias medioambientales que estos producen. Por otro lado, las grandes organizaciones internacionales y demás instituciones pública, a sabiendas de esta situación y de la positividad de este cambio, están constantemente trabajando para que las distintas legislaciones fomenten y ayuden a consolidar este tipo de planteamientos.

Obviamente estas innovaciones y evolución de los sistemas económicos y sociales están directamente relacionados con el mundo de la investigación. Dentro de

este campo, y concretizando en la investigación en ingeniería de materiales: el estudio, desarrollo y optimización de materiales respetuosos con el medio ambiente es uno de los temas más recurrente en la actualidad. A grandes rasgos, la preocupación por el impacto medioambiental que supone la utilización de los recursos como materiales se traduce en dos planteamientos: La sustitución de materiales de origen no renovable, y el desarrollo de materiales cuya transformación en residuo contaminante pueda ser evitada.

El primer planteamiento está prácticamente centrado en el excesivo uso que se hace de los polímeros de procedencia petroquímica. Esto ha propiciado grandes avances en la obtención y desarrollo de materiales poliméricos a partir de polisacáridos como el almidón, la celulosa o la quitina, o de proteínas como el gluten, la proteína de soja o la caseína, así como derivados de la fermentación bacteriana como son los poli(hidroxicarbonatos) – PHAs y los poli(hidroxi-butaratos) – PHBs. Por otro lado, la sobre explotación forestal también tiene cabida en este planteamiento. La constante demanda de productos realizados con madera puede desembocar en un problema de escasez de materias primas si llega a descontrolarse. Para evitar llegar a esta situación, también se están llevando a cabo investigaciones generalmente centradas en disminuir los volúmenes de recursos vegetales consumidos, combinándolos con polímeros para obtener materiales compuestos. Además, en este sentido también son bastantes los trabajos que se realizan con el fin de estudiar subproductos y/o desechos agroalimentarios y forestales (cascaras de frutos como la almendra, la avellana o la nuez, fibras procedentes de árboles frutales como la piña o la platanera, etc.) como posibles materias primas para la fabricación de materiales.

En cuanto al segundo planteamiento, las formas más efectivas de evitar la acumulación de residuos son mediante el uso de materiales fácilmente reciclables o que éstos ofrezcan una adecuada biodegradabilidad. Esta segunda opción resulta mucho más interesante desde el punto de vista práctico, sobre todo en el caso de los polímeros, los cuales sufren un considerable deterioro de sus características al ser reciclados. Los materiales poliméricos por lo general no son biodegradables, más precisamente, no son desintegrables bajo condiciones de compostaje. No obstante, la presión ejercida por la concienciación medioambiental general ha impulsado a que se obtengan polímeros que si presenten esta característica. La gran mayoría de los polímeros que muestran una

buena biodegradabilidad pertenecen al grupo de los poli(éster), los cuales pueden ser de origen petroquímico como la poli(caprolactona) – PCL. El poli(butilén succinato) – PBS, el poli(butilén succinato-co-adipato) – PBSA, el ácido poli(glicólico) – PGA, o el poli(butilén adipato-co-tereftalato) – PBAT. Sin embargo, algunos otros como el ácido poliláctico – PLA puede ser obtenido también mediante la fermentación de almidones.

Este último, el PLA, es uno de los materiales más prometedores e investigados en la actualidad debido a su alto rendimiento medioambiental (al ser de origen natural y biodegradable). No obstante, la gran parte de las investigaciones llevadas a cabo con este polímero son con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas, las cuales están algo en desventaja frente a los polímeros tradicionales.

De este modo, en la presente tesis doctoral se plantea la hipótesis sobre la revalorización de algunos subproductos de la industria del lino mediante su empleo para la obtención de una serie de materiales compuestos potencialmente aplicable al sector del envasado, con un alto rendimiento medioambiental y un coste competitivo. Para ello, dichos subproductos serán empleados tanto en forma de partículas y fibras que actúen como refuerzo de una matriz polimérica de ácido poliláctico - PLA, como en forma de aditivos para modificar el comportamiento del material. No obstante, debido a la posible falta de compatibilidad entre la matriz polimérica y los materiales lignocelulósicos, se plantea seguir distintas estrategias que promuevan una mejora en la interacción entre los distintos constituyentes de los compuestos. Siguiendo un planteamiento similar, para poder realizar un estudio comparativo de la eficacia de los aditivos procedentes del lino, se considerará el empleo de aditivos de origen no renovable pero con eficacia comprobada.

II.1.1. Objetivos generales.

El objetivo principal del presente trabajo es el desarrollo y la caracterización de materiales compuestos empleando subproductos procedentes de la planta del lino, con un alto rendimiento ecológico y propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y de apariencia que permitan su potencial uso en el sector del envasado.

Los subproductos de la industria del lino seleccionados son la borra de lino (fibra corta) y la harina obtenida a partir del triturado de las semillas de dicha planta. Ambos han sido empleados para la obtención de materiales compuestos con matriz de ácido poliláctico – PLA. Debido a la baja compatibilidad entre los constituyentes del compuesto, se seguirán diversas técnicas de compatibilización, incluyendo el uso de dos sustancias procedentes también de la misma planta: el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de linaza maleinizado (MLO).

II.1.2. Objetivos particulares.

Para alcanzar el objetivo general propuesto, se plantearon y siguieron una serie de objetivos particulares:

- 1.** Formular y desarrollar materiales compuestos potencialmente aplicables en el envasado activo de alimentos mediante la combinación de una matriz de PLA con tierra de diatomeas (DE). Analizar la influencia en las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y de biodegradabilidad del compuesto al llevar a cabo varias técnicas de compatibilización, entre ellas, el uso de aceite de linaza maleinizado (MLO).
- 2.** Analizar la eficacia del MLO como compatibilizante y/o plastificante del compuesto PLA/DE, con el fin de determinar la concentración óptima para obtener una resistencia a impacto y capacidad de deformación mejorada, manteniendo unas prestaciones globales también adecuadas.
- 3.** Analizar y determinar la reciclabilidad de los materiales compuestos desarrollados durante la ejecución de la investigación estudiando la influencia del reprocesado del PLA en sus propiedades finales.
- 4.** Formular y desarrollar compuesto con un elevado contenido en material lignocelulósico procedente de la industria del lino, la harina de semilla de lino (FSF), y una matriz renovable de PLA. Analizar la influencia de las partículas en

las características mecánicas, térmicas, termomecánicas e hidrofobicidad del material.

- 5.** Estudiar los cambios en las características del compuesto PLA/FSF al emplear como plastificantes / compatibilizantes distintas sustancias también procedentes del lino, el ELO y el MLO. Comprobar la eficacia y miscibilidad de cada uno de ellos variando la cantidad en la que son empleados.
- 6.** Formular y desarrollar compuestos con un alto contenido en fibra corta de lino (FF) y una matriz de PLA. Analizar las características mecánicas, térmicas y termodinámicas del compuesto resultante.
- 7.** Estudiar la efectividad de varias estrategias para incrementar la compatibilidad entre el PLA y la FF. Se llevará a cabo un pretratamiento alcalino de la fibra para posteriormente analizar la efectividad de un tratamiento con silanos, concretamente, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, la extrusión reactiva empleando dos sustancias de origen petroquímica (un oligómero epoxídico – ESAO y un copolímero estireno-metacrilato – PS-co-GMA), y el empleo una sustancia de origen renovable, el MLO.

II.2. PLANIFICACIÓN.

Este trabajo de investigación se desarrolló siguiendo una planificación estructurada en 5 grandes etapas, las cuales a su vez fueron llevadas a cabo mediante la realización de las tareas correspondientes. De forma esquemática, la estructura de la planificación seguida en este trabajo se muestra en la **Figura II.2.1.**

Etapa 1. Desarrollo y caracterización de compuestos de PLA/DE con un contenido fijo de DE y distintas estrategias de compatibilización.

Tarea 1.1. Fabricación de los compuestos PLA/DE compatibilizados.

Actividad 1.1.1. Procesado mediante extrusión de los distintos compuestos, con un contenido fijo de DE al 10% en peso, y siguiendo diferentes técnicas de compatibilización: tratamiento con silanos en solución acuosa de la DE e incorporación directa de un oligómero epoxídico - ESAO y de una sustancia de origen renovable (MLO).

Actividad 1.1.2. Obtención de probetas normalizadas de los compuestos de PLA/DE compatibilizados mediante inyección por moldeo.

Tarea 1.2. Caracterización mecánica de los compuestos PLA/DE compatibilizados.

Actividad 1.2.1. Realización de ensayos a tracción de probetas normalizadas para la obtención de los parámetros: módulo de tracción (E), tensión de rotura (σ_b) y alargamiento a la rotura (ϵ_b).

Actividad 1.2.2. Obtención de la resistencia a impacto mediante ensayos de impacto Charpy de probetas normalizadas.

Actividad 1.2.3. Obtención de la dureza (Shore D) de probetas normalizadas.

Tarea 1.3. Caracterización morfológica de la superficie de fractura y evaluación de interacción matriz/partícula de los compuestos PLA/DE compatibilizados.

Actividad 1.3.1. Estudio de imágenes de la superficie de fractura obtenidas mediante técnicas de microscopía electrónica por emisión de campo (FESEM).

Actividad 1.3.2. Evaluación cualitativa de la interacción en la entrecara matriz/partícula mediante la observación de imágenes FESEM.

Tarea 1.4. Caracterización térmica y termo-mecánica de los compuestos PLA/DE compatibilizados

Actividad 1.4.1. Obtención de las temperaturas correspondientes a las transiciones térmicas de los compuestos de PLA/DE compatibilizados mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC). Estudio del efecto la cantidad fija de DE y las distintas estrategias de compatibilización en la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), la temperatura de fusión (T_m) y el índice de cristalinidad (χ_c) del PLA.

Actividad 1.4.2. Estudio del efecto de la cantidad fija de DE y las distintas estrategias de compatibilización sobre la estabilidad térmica a altas temperaturas del PLA mediante análisis termogravimétrico (TGA). Evaluación e identificación de las etapas de la degradación térmica de los compuestos. Cuantificación de la cantidad de ceniza residual y de las temperaturas características del proceso de degradación térmica: $T_{5\%}$, correspondiente a una pérdida del 5% del peso, y T_{max} , referente a la máxima velocidad en la pérdida de peso.

Actividad 1.4.3. Estudio del efecto de la cantidad fija de DE y las distintas estrategias de compatibilización sobre las propiedades mecánico-

dinámicas del PLA en función de la temperatura mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Estudio de la evolución del módulo de alargamiento (G') y del factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Estimación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los compuestos y la influencia de las partículas de DE y las distintas estrategias de compatibilización seguidas.

Actividad 1.4.4. Estudio del efecto de la cantidad fija de DE y las distintas estrategias de compatibilización sobre la estabilidad dimensional de los compuestos PLA/DE compatibilizados mediante análisis termomecánicos (TMA). Determinación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) antes y después de la T_g , así como su estudio en función de la composición del compuesto.

Tarea 1.5. Estudio de la degradación en condiciones de compostaje controlado de los compuestos de PLA/DE compatibilizados.

Actividad 1.5.1. Estudio del efecto de la cantidad fija de DE y las distintas estrategias de compatibilización sobre la resistencia a la degradación por acción de microorganismos en condiciones de compostaje controlado del PLA. Evaluación de la pérdida de masa de los compuestos en función del tiempo enterrados en el compost. Evaluación cualitativa del aspecto de las muestras tras periodos de tiempo determinados.

Tarea 1.6. Análisis y síntesis de resultados.

Tarea 1.6.1. Análisis de los resultados obtenidos, seguido de la validación de éstos mediante la comparación con otros trabajos publicados. Síntesis de los resultados mediante la determinación de valores

promedios y desviaciones estándar, así como la redacción del documento científico pertinente para su publicación/divulgación.

Etapa 2. Optimización del contenido de agente compatibilizante de origen renovable (MLO) en compuestos PLA/DE.

Tarea 2.1. Fabricación de compuestos PLA/DE con cantidades variables del compatibilizante de origen renovable (MLO).

Actividad 2.1.1. Determinación de las cantidades de MLO a emplear para la obtención de compuestos de PLA/DE, con un contenido fijo del 10% en peso de DE, buscando estudiar un rango lo suficientemente amplio como para poder observar tendencia en la variación de los parámetros mecánicos, térmicos y termomecánicos.

Actividad 2.1.2. Procesado mediante extrusión de los distintos compuestos PLA/DE, con un contenido fijo de DE al 10% en peso, y cantidades variables de MLO (0, 1, 2,5, 5, 10 y 15 phr).

Actividad 2.1.3. Obtención de probetas normalizadas de los compuestos de PLA/DE compatibilizados mediante inyección por moldeo.

Tarea 2.2. Caracterización térmica y termo-mecánica de los compuestos PLA/DE con cantidades variables de MLO.

Actividad 2.2.1. Obtención de las temperaturas correspondientes a las transiciones térmicas de los compuestos de PLA/DE, con cantidad variable de MLO mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC). Estudio del efecto de la cantidad de MLO en los valores de las temperaturas de las transiciones térmicas del compuesto PLA/DE.

Actividad 2.2.2. Estudio del efecto de la cantidad de MLO sobre la estabilidad térmica a altas temperaturas de los compuestos PLA/DE mediante análisis termogravimétrico (TGA). Cuantificación de la cantidad de ceniza residual, así como de las temperaturas características del proceso de degradación térmica

Actividad 2.2.3. Estudio del efecto de la cantidad de MLO sobre las propiedades mecánico-dinámicas de los compuestos PLA/DE en función de la temperatura mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Estudio de la evolución del módulo de alargamiento (G') y del factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Estimación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los compuestos y la influencia de la cantidad de MLO en los valores obtenidos para este parámetro.

Tarea 2.3. Caracterización mecánica de los compuestos PLA/DE con cantidades variables de MLO.

Actividad 2.3.1. Obtención y estudio de los parámetros correspondientes al comportamiento a tracción (E , σ_b y ϵ_b) de los compuestos PLA/DE con un contenido variable de MLO.

Actividad 2.3.2. Obtención y estudio de la resistencia a impacto mediante ensayo de impacto Charpy de los compuestos PLA/DE con un contenido variable de MLO.

Actividad 2.3.3 Obtención de los valores para la dureza (Shore D) de los compuestos PLA/DE con un contenido variable de MLO.

Tarea 2.4. Caracterización de la morfología de fractura y evaluación de la interacción matriz/partícula en los compuestos PLA/DE con cantidades variables de MLO.

Actividad 2.4.1. Estudio de imágenes de la superficie de fractura obtenidas mediante técnicas de microscopía electrónica por emisión de campo (FESEM).

Actividad 2.4.2. Evaluación cualitativa de la interacción en la entrecara matriz/partícula en función del contenido de MLO mediante la observación de imágenes FESEM.

Tarea 2.5. Análisis y síntesis de resultados.

Actividad 2.5.1. Análisis de los resultados obtenidos, seguido de la validación de éstos mediante la comparación con otros trabajos publicados. Síntesis de los resultados mediante la determinación de valores promedios y desviaciones estándar, así como la redacción del documento científico pertinente para su publicación/divulgación.

Etapa 3. Estudio de la reciclabilidad de compuestos con matriz de PLA.

Tarea 3.1. Fabricación de probetas normalizadas de PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesado.

Actividad 3.1.1. Partiendo de granza de PLA virgen, éste se procesó hasta un total de 6 veces mediante extrusión. Cada una de las veces que se concluyó el proceso de extrusión, se empleó cierta cantidad de PLA procesado para obtener las distintas muestras.

Actividad 3.1.2. Fabricación mediante moldeo por inyección de probetas normalizadas de PLA virgen y PLA sometido varios ciclos de procesado por extrusión.

Tarea 3.2. Caracterización mecánica de probetas normalizadas de PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesados.

Actividad 3.2.1. Obtención de los parámetros correspondientes al comportamiento a tracción (E , σ_b y ϵ_b) de las probetas normalizadas de PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesados. Estudio de la influencia del número de reprocesados del PLA en los resultados para estos parámetros.

Actividad 3.2.2. Ensayo de impacto Charpy de las probetas normalizadas de PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesados. Estudio de la influencia del número de reprocesados del PLA sobre este parámetro.

Actividad 3.2.3 Obtención de los valores de dureza (Shore D) de las probetas normalizadas de PLA y PLA sometido a un número variable de reprocesados. Estudio de la influencia del número de reprocesados del PLA sobre dicho parámetro.

Tarea 3.3. Caracterización morfológica de la superficie de fractura del PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesado.

Actividad 3.3.1. Estudio de imágenes de la superficie de fractura obtenidas mediante técnicas de microscopía electrónica por emisión de campo (FESEM).

Tarea 3.4. Caracterización térmica de muestras de PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesado.

Actividad 3.4.1. Obtención de las temperaturas correspondientes a las transiciones térmicas del PLA y de muestras de PLA sometido a un número variable de reprocesados. Estudio de la influencia del número de

reprocesados sobre los valores de la T_g , la T_{cc} , la T_m y el χ_c del PLA.

Actividad 3.4.2. Estudio del efecto que produce el reprocesado sobre la estabilidad térmica a altas temperaturas del PLA mediante análisis termogravimétrico (TGA). Evaluación, identificación y cuantificación de las etapas características ($T_{5\%}$ y T_{max}) de la degradación térmica del PLA y el PLA sometido a un número variable de reprocesados.

Tarea 3.5. Caracterización termo-mecánica de muestras de PLA y PLA sometido a varios ciclos de reprocesado.

Actividad 3.5.1. Estudio del efecto del número de reprocesados sobre las propiedades mecánico-dinámicas del PLA en función de la temperatura mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Estudio de G' y la $\tan \delta$ en función de la temperatura. Estimación de la T_g del PLA y el PLA sometido a un número variable de reprocesados.

Actividad 3.5.2. Estudio del efecto del número de reprocesados sobre la estabilidad dimensional del PLA mediante análisis termomecánicos (TMA). Determinación del CDTL antes y después de la T_g , tanto para el PLA como para el PLA reprocesado.

Actividad 3.5.3. Obtención del índice de fluidez (MFI) para muestras de PAL y de PLA sometido a un número variable de reprocesados. Estudio del efecto del número de reprocesados sobre la fluidez del PLA.

Tarea 3.6 Análisis y caracterización del aspecto visual del PLA y el PLA sometido varios ciclos de reprocesado.

Actividad 3.6.1. Obtención de las coordenadas colorimétricas (L^* , representando la luminosidad, a^* la variación de color desde el azul al rojo, b^* la variación de color desde azul a amarillo, y YI, el índice de amarillamiento) del PLA virgen y de piezas de PLA reprocesadas varias veces. Estudio en la diferencia en las coordenadas colorimétricas de las piezas de PLA en función del número de ciclos de reprocesados llevados a cabo.

Actividad 3.6.2. Evaluación cualitativa del aspecto visual en general de las piezas de PLA y de PLA sometido a varios ciclos de reprocesado.

Tarea 3.7. Análisis y síntesis de resultados.

Actividad 3.7.1. Análisis de los resultados obtenidos, seguido de la validación de éstos mediante la comparación con otros trabajos publicados. Evaluación mediante un análisis de la varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos para la caracterización mecánica y térmica del PLA sometido a un número variable de ciclos de reprocesado. Redacción del documento científico pertinente para su publicación/divulgación.

Etapa 4. Desarrollo y caracterización de compuestos PLA/FSF con contenido fijo de FSF y dos aceites vegetales modificados, en dos cantidades diferentes.

Tarea 4.1. Obtención y caracterización de la harina de semilla de lino (FSF).

Actividad 4.1.1. Triturado de semillas de lino dorado. Obtención de una granulometría uniforme y con un tamaño controlado mediante el empleo de maquinaria de molienda ultracentrífuga.

Actividad 4.1.2. Análisis cualitativo de la morfología y la distribución granulométrica de las partículas de FSF mediante imágenes FESEM.

Actividad 4.1.3. Estudio de la estabilidad térmica a altas temperaturas de la FSF mediante análisis termogravimétrico (TGA). Evaluación, identificación y cuantificación de las etapas características ($T_{5\%}$ y T_{max}) de la degradación térmica, así como de la masa residual.

Tarea 4.2. Fabricación de los compuestos PLA/FSF y distintas cantidades de dos aceites vegetales modificados.

Actividad 4.2.1. Procesado mediante extrusión de los distintos compuestos, con un contenido fijo de FSF al 30% en peso, y empleando como compatibilizante/plastificante dos sustancias distintas de origen renovable (ELO y MLO) en dos cantidades diferentes: 2,5 y 5 phr.

Actividad 4.2.2. Obtención de probetas normalizadas de los compuestos de PLA/FSF con distintas sustancias de origen renovable.

Tarea 4.3. Caracterización mecánica de los compuestos PLA/FSF/ELO y PLA/FSF/MLO con contenido variable de los aceites vegetales modificados.

Actividad 4.3.1. Obtención de los parámetros correspondientes al comportamiento a tracción (E , σ_b y ϵ_b). Estudio de los resultados obtenidos en función del aceite vegetal modificado empleado y de la cantidad del mismo.

Actividad 4.3.2. Ensayo de impacto Charpy de las probetas normalizadas de los compuestos PLA/DE/ELO y PLA/FSF/MLO. Estudio de los resultados obtenidos en función del aceite vegetal modificado empleado y de la cantidad del mismo.

Actividad 4.3.3 Obtención de los valores de dureza (Shore D) de las probetas normalizadas de los compuestos PLA/DE/ELO y PLA/FSF/MLO. Estudio de los resultados obtenidos en función del aceite vegetal modificado empleado y de la cantidad del mismo.

Tarea 4.4. Caracterización de la morfología de fractura y evaluación de la interacción matriz/partícula en los compuestos PLA/FSF/ELO y PLA/FSF/MLO.

Actividad 4.4.1. Estudio de imágenes de la superficie de fractura obtenidas mediante técnicas de microscopía electrónica por emisión de campo (FESEM).

Actividad 4.4.2. Evaluación cualitativa de la interacción en la entrecara matriz/partícula en función del aceite vegetal modificado empleado y su concentración.

Tarea 4.5. Caracterización térmica y termo-mecánica de los compuestos PLA/FSF/ELO y PLA/FSF/MLO con contenido variable de los aceites vegetales modificados.

Actividad 4.5.1. Obtención de las temperaturas correspondientes a las transiciones térmicas de los compuestos de los PLA/FSF/ELO y PLA/FSF/MLO mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC). Estudio del efecto producido por los dos aceites vegetales modificados, así como la cantidad de éstos, sobre los valores de

las temperaturas de las transiciones térmicas del compuesto PLA/FSF.

Actividad 4.5.2. Estudio del efecto de las dos cantidades de aceites vegetales modificados sobre la estabilidad térmica a altas temperaturas de los compuestos PLA/FSF mediante análisis termogravimétrico (TGA). Cuantificación de la cantidad de ceniza residual, así como de las temperaturas características del proceso de degradación térmica

Actividad 4.5.3. Estudio del efecto de las dos cantidades de aceites vegetales modificados sobre las propiedades mecánico-dinámicas de los compuestos PLA/FSF en función de la temperatura mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Estudio de la evolución de G' y de la $\tan \delta$ en función de la temperatura. Estimación de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Tarea 4.6. Estudio de la hidrofobicidad de los compuestos PLA/FSF/ELO y PLA/FSF/MLO con contenido variable de los aceites vegetales modificados.

Actividad 4.6.1. Determinación del incremento en peso que experimenta cada compuesto PLA/FSF/ELO y PLA/FSF/MLO al estar sumergido en agua.

Actividad 4.6.2. Obtención de la masa de saturación y tiempo de saturación para el cálculo del coeficiente de difusión, debido al comportamiento muy próximo al descrito por las Leyes de Fick.

Tarea 4.7. Análisis y síntesis de resultados.

Actividad 4.7.1. Análisis de los resultados obtenidos, seguido de la validación de éstos mediante la comparación con otros trabajos publicados.

Síntesis de los resultados mediante determinación de valores promedios y desviaciones estándar, así como la redacción del documento científico pertinente para su publicación/divulgación.

Etapa 5. Desarrollo y caracterización de compuestos PLA/FF con contenido fijo de FF y distintos agentes compatibilizantes.

Tarea 5.1. Fabricación de los compuestos compatibilizados PLA/FF.

Actividad 5.1.1. Pretratamiento de las fibras de lino (FF) en solución acuosa alcalina.

Actividad 5.1.2. Procesado mediante extrusión de los compuestos PLA/FF, con un contenido fijo del 20% en peso de FF y distintos agentes compatibilizantes: tratamiento con silanos de la FF, empleo de aditivos reactivos de origen petroquímico (un oligómero epoxídico - ESAO y un copolímero de estireno-metacrilato – PS-co-GMA) y un aceite vegetal modificado (MLO).

Actividad 5.1.3 Fabricación de probetas normalizadas mediante moldeo por inyección.

Tarea 5.2. Caracterización mecánica de los compuestos compatibilizados PLA/FF.

Actividad 5.2.1. Obtención de los parámetros correspondientes al comportamiento a tracción (E , σ_b y ϵ_b). Estudio de los resultados obtenidos en función del compatibilizante.

Actividad 5.2.2. Ensayo de impacto Charpy de las probetas normalizadas de los compuestos compatibilizados PLA/FF. Estudio de los resultados obtenidos en función del compatibilizante.

Actividad 5.2.3 Obtención de los valores de dureza (Shore D) de las probetas normalizadas de los compuestos compatibilizados PLA/FF. Estudio de los resultados obtenidos en función del compatibilizante.

Tarea 5.3. Caracterización de la morfología de fractura y evaluación de la interacción matriz/partícula en los compuestos compatibilizados PLA/FF.

Actividad 5.3.1. Estudio de imágenes de la superficie de fractura obtenidas mediante técnicas de microscopía electrónica por emisión de campo (FESEM).

Actividad 5.3.2. Evaluación cualitativa de la interacción en la entrecara matriz/partícula, así como del aspecto superficial de la FF provocado por cada agente compatibilizante.

Tarea 5.4. Caracterización térmica y termo-mecánica de los compuestos compatibilizados PLA/FF.

Actividad 5.4.1. Obtención de las temperaturas correspondientes a las transiciones térmicas de los compuestos compatibilizados PLA/FF mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC). Estudio del efecto producido por los distintos agentes compatibilizantes en los valores de las temperaturas de las transiciones térmicas del compuesto PLA/FSF.

Actividad 5.4.2. Estudio del efecto producido por los distintos agente compatibilizantes sobre la estabilidad térmica a altas temperaturas de los compuestos compatibilizados PLA/FF mediante análisis termogravimétrico (TGA). Cuantificación de la cantidad de ceniza residual, así como de las temperaturas características del proceso de degradación térmica

Actividad 5.4.3. Estudio del efecto producido por los distintos agente compatibilizantes sobre las propiedades mecánico-dinámicas de los compuestos compatibilizados PLA/FF en función de la temperatura mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Estudio de la evolución de G' y de la $\tan \delta$ en función de la temperatura. Estimación de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Tarea 5.5. Análisis y síntesis de resultados

Actividad 5.5.1. Análisis de los resultados obtenidos, seguido de la validación de éstos mediante la comparación con otros trabajos publicados. Síntesis de los resultados mediante determinación de valores promedios y desviaciones estándar, así como la redacción del documento científico pertinente para su publicación/divulgación.

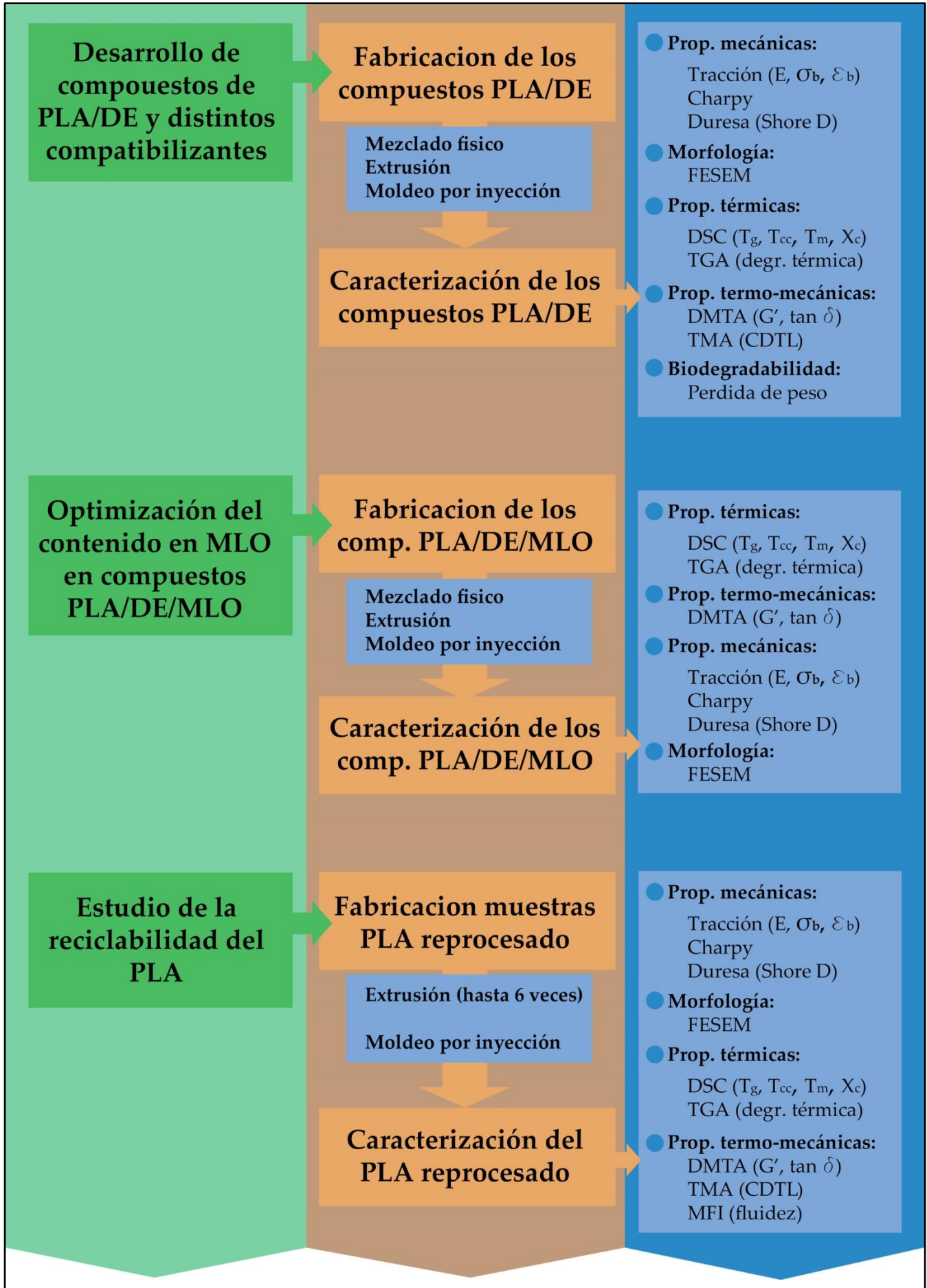




Figure II.2.1 Flujograma de trabajo seguido para la consecución de los objetivos planteados

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

**III. RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

RESUMEN

En este capítulo se muestran los resultados más relevantes obtenidos de la ejecución de este trabajo de investigación. Tal como ha quedado reflejado en el apartado anterior, el presente trabajo se estructuró en cinco bloques o etapas principales en los cuales se han estudiado una serie de materiales compuestos en los que se han empleado una o varias sustancias procedentes de la industria del lino. En cada uno de los bloques en los que se ha estructurado este trabajo aborda un tema en concreto, siendo éstos:

- Estudio de distintos compatibilizantes sobre las propiedades de un material compuesto de ácido poli(láctico) – PLA y tierra de diatomeas – DE.
- Definición del contenido óptimo del compatibilizante con resultados más interesantes en el compuesto PLA/DE.
- Estudio de la reciclabilidad de compuestos basados en matrices de PLA.
- Estudio del efecto compatibilizante y/o plastificante de dos tipos de aceite de linaza modificado en compuestos de PLA y harina de semilla de lino.
- Estudio de las características de un compuesto de PLA y fibra corta de lino y distintas estrategias de compatibilización.

La conclusión de cada uno de estos bloques permitió la elaboración de una publicación científica con los contenidos correspondientes, tal y como se resume a continuación:

Capítulo III.1. *“Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth”*

En este primer bloque se abordó el estudio de la eficacia de diferentes familias de agentes compatibilizantes para mejorar la interacción entre una matriz de PLA y partículas de tierra de diatomeas, empleando en un contenido fijo del 10% en peso. Los tres tipos de agentes compatibilizantes empleados correspondían con un tratamiento con silanos, empleando (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, el uso de un oligómero epoxídico de origen petroquímico, y un aceite vegetal modificado, aceite de linaza maleinizado (MLO).

La eficacia de cada uno de los agentes compatibilizantes empleados se evaluó a través de la caracterización de los compuestos resultantes correspondientes, en base a la obtención de sus propiedades mecánicas, térmicas, termo-mecánicas, así como el estudio de su biodegradabilidad en condiciones de compostaje. También se analizaron cualitativamente los fenómenos de entrecara mediante microscopía electrónica. Los resultados mostraron que el aceite de linaza modificado (MLO) era el que ofrecía una mayor mejora en el comportamiento del material, principalmente en términos de ductilidad y resistencia a impacto.

Capítulo III.2. *“Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites”*

El Segundo bloque de esta investigación corresponde con la investigación sobre la cantidad óptima de MLO a emplear en el compuesto de PLA/DE para un mayor rendimiento del material. Esta sustancia resultó la que ofrecía resultados más interesantes en el primer bloque. No obstante, la cantidad empleada fue arbitraria para poder llevar a cabo el estudio comparativo con los demás tipos de agentes compatibilizantes.

Por tanto, el segundo trabajo consistió en el estudio de compuestos de PLA/DE con distintos contenidos de MLO. Para ello se evaluaron las propiedades mecánicas, térmicas, termo-mecánicas y morfológicas de los compuestos con un contenido en MLO desde 0 hasta un 15% phr. Con este trabajo se pudo comprobar la doble funcionalidad del MLO en el compuesto, permitiendo una mejor interacción entre las partículas arcillosas y el PLA, así como actuando como plastificante de la matriz. También se observó como la presencia del MLO provoca la aparición de una nueva fase indiferentemente de la cantidad añadida, aunque a mayores cantidades las mejoras en la ductilidad y resistencia a impacto del material son bastante destacables.

Capítulo III.3. *“Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding”*

Debido a la naturaleza de esta investigación, enmarcada dentro del concepto de la economía circular, resultaba interesante comprobar la reciclabilidad de los materiales desarrollados durante la misma. Todos los materiales estudiados en este trabajo están constituidos por una matriz de PLA, además es uno de los polímeros biodegradables con más uso en la actualidad.

De este modo, en el tercer bloque se estudió el efecto sobre las características mecánicas, térmicas, termo-mecánicas, morfológicas y de apariencia que suponía el reprocesado del PLA. Para ello, muestras de PLA fueron procesadas mediante extrusión hasta un total de seis veces. Tras el estudio del rendimiento general de las muestras y probetas normalizadas ensayadas, se pudo comprobar como el PLA puede ser reprocesado hasta en tres ocasiones sin que el efecto negativo sea significativo.

Capítulo III.4. *“Valorization of linen processing by-product for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance”*

Siguiendo con el estudio de la revalorización de sustancias procedentes de la planta del lino, en un cuarto bloque se desarrollaron y analizaron materiales compuestos de PLA con harina de semilla de lino (FSF). En este mismo bloque se estudió también el efecto plastificante y/o compatibilizante que ejercen dos tipos de aceites de linaza modificados: el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el ya estudiado MLO.

Para esta parte de la investigación se fabricaron materiales compuestos de PLA y un contenido fijo del 30% en peso de FSF. Además, para poder analizar y comparar el efecto de los dos aceites modificados (ELO y MLO) se emplearon por separado y en dos cantidades diferentes (2,5% phr y 5% phr). Los materiales obtenidos fueron caracterizados en términos mecánicos, térmicos, termo-mecánicos, morfológicos, así como un estudio de su hidrofobicidad. Los resultados muestran como ambas sustancias naturales producen una mejora en el comportamiento mecánico del compuesto PLA/FSF. No obstante, el MLO parece mostrar una mayor miscibilidad, así como

nuevamente una doble funcionalidad, lo que se traduce en un incremento de la ductilidad y la resistencia a impacto mucho mas notoria que en el caso del ELO.

Capítulo III.5. *“Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with shot flaxseed fibers”*

Por ultimo, en un quinto bloque se estudio el uso de otro subproducto de la industria del lino como material de refuerzo de una matriz de PLA. En este caso se fabricaron compuestos de PLA con fibra corta (borra) de lino (FF). Debido a la baja compatibilidad que suelen mostrar las matrices poliméricas con las partículas lignocelulósicas se llevaron acabo además varias estrategias para incrementar la interaccion matriz/particula.

Para esta parte ultima parte del trabajo de fabricaron compuestos de PAL con un contenido fijo del 20% de FF, las cuales fueron tratadas superficialmente mediante un baño alcalino. Por otro lado, a partir de la fibras pretratadas, varias técnicas de compatibilización fueron llevadas a cabo: tratamiento con silanos ((3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano), uso de reactivos petroquímicos (un oligómero epoxídico y un copolimero estireno-metacrilato) y la adición de un aceite vegetal modificado (MLO). La eficacia de las distintas estrategias se estudio mediante la caracterización mecánica, térmica, termo-mecanica y morfológica de los distintos ocmpuestos obtenidos. Todas las estrategias resultaron efectivas para mejorar el rendimiento mecanico del PLA/FF, algunas promoviendo una mejor adherencia entre la fibra y la matriz, otras dedibo a la modificación estructural del polímero, e interesantemente el MLO produciendo en cierto modo ambos efectos.

III. 1. Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth.

A. Agüero¹, L. Quiles-Carrillo¹, A. Jorda-Vilaplana¹, O. Fenollar¹ and N. Montanes¹

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

Polymer International **2019**, 68:5, 893-903

DOI: 10.1002/pi.5779

“Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth.”

Abstract

Environmentally friendly composites from poly(lactic acid) (PLA) and diatomaceous earth (DE) were successfully manufactured by extrusion, followed by injection moulding. DE was used as a filler; several compatibilizer/coupling agents, namely (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, epoxy styrene acrylic oligomer and maleinized linseed oil, were used to improve polymer–filler interactions. Mechanical characterization was carried out by standard tensile, impact and hardness tests while morphological characterization of the fractured surfaces was conducted by field emission scanning electron microscopy. The effect of DE was evaluated by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal behavior. The results show that the addition of DE provides an improved tensile modulus and induces more brittle composites due to stress concentration phenomena. The addition of compatibilizers in PLA-DE positively contributes to improve ductile properties, thus leading to high environmental efficiency materials with balanced mechanical properties. Specifically, the compatibility improvement between the PLA and DE was good with maleinized linseed oil and contributed to improving the impact strength, which is a key factor in PLA-based composites due to the intrinsic brittleness of neat PLA.

Keywords

Poly(lactic acid); diatomaceous earth; composites; natural fillers.

III.1.1. Introduction.

Currently, so-called active packaging is becoming very important in the packaging industry. An active packaging system does not act only as a container/protective barrier of the food, but also can provide additional features such as increased shelf-life, improved integrity and increased product quality. But the most important thing is that all these features can be provided without adding any substance to the food. According to Tornuk *et al.* active packaging is made with materials that incorporate specific components that provide some antimicrobial and/or antioxidant activity, which lengthens the foodstuff shelf-life [1]. Packaging must prevent the entry or exit of moisture, prevent contamination by microbial growth and act as a barrier against the diffusion of oxygen, carbon dioxide etc [2-4]. Active packaging systems use active components which are embedded into the polymer matrix or encapsulated into different particles/microcapsules to control their release during the storage time of food. In addition, in the last decade, the food packaging industry has progressively introduced the use of biopolymers that contribute to minimizing the environmental damage caused by petrochemical polymers. Nowadays, containers and plastic packaging represent around 39.9% of the total domestic waste [5]. To overcome this problem, one interesting approach is the use of biodegradable/disintegrable polymers and fully or partially biobased polymers. Biopolymers, besides being respectful to the environment, minimize the carbon footprint and represent high environmental efficiency materials for industry. One of the most used biopolymers is poly(lactic acid) (PLA) [6]. PLA is an aliphatic polyester obtained from the bacterial fermentation of vegetable biomass, rich in starch such as corn, wheat, sugar cane etc. [7].

The functional properties of some biopolymers can be improved by the incorporation of particles, which has led to the so-called biocomposites [8]. Basically, a biocomposite is composed of a biopolymer matrix with particles, usually in the micro or nano scale range. This new generation of functional materials shows improved properties compared to the base biopolymers, due to the high surface area that microparticles and nanoparticles can provide. In general, these materials show better mechanical, thermal, rheological and barrier properties [9,10]. Nanoparticles have been successfully introduced into polymer matrices in the form of platelets, nanowires, nanorods, nanotubes, whiskers etc. and they are mainly formed by nanoclays, silicates,

carbon, cellulose crystals etc. Biodegradable polycaprolactone-based (PCL) films with organo-modified Algerian montmorillonite have shown enhanced mechanical, barrier and antimicrobial properties [11]. Sodium montmorillonite has been incorporated in a thermoplastic starch/PLA blend, obtaining a mechanically improved composite since nanoclay acts as compatibilizer between the two matrices [11]. Summarizing, several research studies have documented that silicates and nanoclays offer high relevance to this technology due to their abundance, low cost, natural origin and good processability, and, which is more important for the packaging industry, according to the US Food and Drug Administration and the European Food Safety Authority they are suitable to be used in food packaging [12,13].

Another interesting characteristic of the clays is the possibility of using them as carriers for the controlled release of active agents during food packaging, extending the shelf-life. Some research groups have analyzed the proper use of nanoclays in active packaging for various purposes. Montmorillonite and halloysite nanotube (HNT) particles have been loaded with different active compounds and successfully added to films of linear low density polyethylene. These nanofillers showed good dispersion in the polymeric matrix and contributed to improving the barrier properties of the material, thus allowing the shelf-life of packaged fresh food to be extended [14]. HNTs, at 1–7 wt%, have also been successfully incorporated into polyethylene terephthalate as nanocontainers of antimicrobial agents for active packaging [15]. PLA nanocomposites with 5 wt% HNTs showed an increase of 43% in the tensile strength of PLA due to the formation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of PLA chains and the outer-surface siloxane groups of the HNTs [16]. Bendahou et al [17]. used zeolites as nanofillers in a PLA matrix, obtaining important improvements in barrier and antimicrobial characteristics as well as improved mechanical behavior (high modulus and high tensile strength). PLA/nanoclay composites are interesting materials for active packaging with environmentally friendly performance, as reported by Lorite et al. [18] Jampilek and Králová [4] suggested that bio-nanocomposites, using SiO_2 , offer good packaging properties due to their fine dispersion, increased mechanical strength, reduced gas permeability and improved water resistance.

Another source of silica is diatomaceous earth (DE). Its size and geometry, characterized by the presence of a complex 3D-porous structure, make it a good

candidate to be loaded with active compounds that can provide antimicrobial or antioxidant properties. DE, or diatomite, is composed mainly of amorphous silica SiO_2 . It is made by sedimentation of the ‘micro-shells’ of marine eukaryotic unicellular organisms that form phytoplankton. These silica shells have a series of porous patterns in their structure, and it is this which makes them suitable to carry low molecular weight substances. Their nanoporous structure gives them a high surface area, above $200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Some of their features are low density, porous structure, abrasive character, chemical inertness, biocompatibility, good absorption capacity, low thermal conductivity, high resistance to acids and permeability. Diatomites are a natural, abundant and cost-effective product. Currently, diatomite has applications as a filtration element, absorbent, natural pesticide, functional additive, dental filling, membrane or chemical sensor, among others. Diatomites can act as inorganic fillers with dual functions in a biocomposite: as reinforcement component hampering gas diffusion through the material and as a carrier/ container for controlled release of active substances [19-23].

However, a possible structural limitation of biocomposites is the poor (or lack of) particle–polymer interaction. Some investigations have been developed in this regard, which have optimized the addition of coupling agents and/or compatibilizers that improve the formation of an interface between particles and the polymeric matrix, with a subsequent positive effect on mechanical properties [24,25].

In this work, biocomposites based on a PLA matrix and DE were manufactured by injection moulding. The effect of different coupling agents/compatibilizers on the mechanical, thermal, thermomechanical and biodegradation (disintegration in controlled compost) properties of PLA-DE biocomposites was studied. The efficiency of a glycidyl silane, i.e. (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, was compared with a petroleum-derived compatibilizer, i.e. epoxy styrene acrylic oligomer (ESAO), and a vegetable-oil-derived compatibilizer obtained from linseed oil, i.e. maleinized linseed oil (MLO).

III.1.2. Materials and Methods.

Materials.

A PLA, aliphatic polyester grade Ingeo Biopolymer 6201D from Nature Works LLC (Minnetonka, Minnesota, USA), was used as the matrix for the biocomposites. This grade has a melt flow rate between 15 and 30 g (10min)⁻¹ (measured at 210 °C) which makes it suitable for injection moulding.

DE was supplied by Sigma-Aldrich Quimica S.L. (Madrid, Spain), CAS 68855-54-9, with chemical composition 89% SiO_2 , 1.88% $Na_2O + K_2O$, 6.73% CaO , 1% Al_2O_3 and 0.46% Fe_2O_3 . This type of DE is characterized by a wide variety of particle sizes and geometric shapes, predominantly disc and tubular forms, as well as a high characteristic porosity (**Figure III.1.1**).

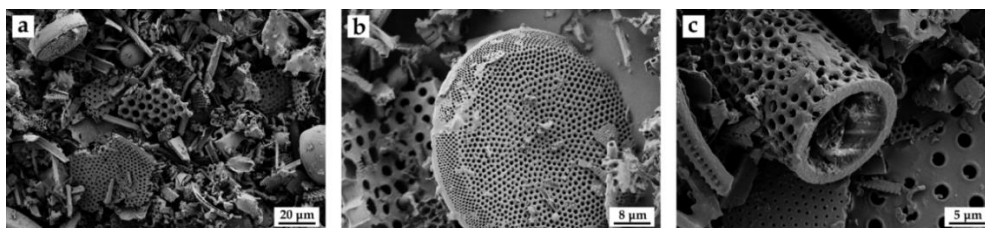


Figure III.1.1. Images FESEM of diatomaceous earth (DE) (a) shapes dispersion, 700X ; (b) disc shape detail, 2000X; (c) tubular shape detail, 3000X.

Different strategies were followed to improve particle–polymer interactions. The first was a previous treatment of DE with a coupling agent. A glycidyl silane (GLYMO), namely (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, CAS 2530-83-8, supplied by Sigma-Aldrich with a molecular weight of 236.34 g mol⁻¹ and a density of 1.07 g cm⁻³ was used at a concentration of 1.3 wt% in aqueous solution. In addition to the silanization approach, two compatibilizers were used during the extrusion/compounding process. The first was a petroleum-derived compatibilizer, consisting of an ESAO, Joncryl ADR 4368-C, provided by BASF S.A. (Barcelona, Spain) in the form of solid flakes. Its molecular weight is 680 g mol⁻¹, glass transition temperature (T_g) 54 °C and epoxy equivalent weight 285 g mol⁻¹. The recommended dosage by the manufacturer is 0.1–1 wt% for appropriate processability with biodegradable polyesters. The second

compatibilizer was a vegetable-oil-derived compound, MLO, from Traquisa S.L. (Barcelona, Spain). This maleinized oil possesses an iodine index between 109 and 120 g (100g)⁻¹ and a density of 0.92 g cm⁻³.

Samples Preparation.

PLA pellets and DE were dried at 60 °C for 18 h to remove the residual moisture. **Table III.1.1** summarizes the compositions and coding of the developed formulations. The selected amounts of the different compatibilizing systems are not arbitrary. Regarding silanization with GLYMO ((3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane), a typical concentration of the silane in solution is between 1 and 1.5 wt% to obtain the best polymer–particle interaction [26,27]. Concerning the use of ESAO a 1 wt% was added, the manufacturer recommends an amount between 0.1–1 wt% since higher loadings lead to undesired effects such as gel formation which, in turn, leads to a decrease in mechanical properties. This behavior has also been reported by Torres-Giner et al. [24]. Finally, regarding MLO, it is a relatively new compatibilizer and previous results suggest 5 wt% offers comparable results to the other compatibilization systems [28,29].

Table III.1.1. Composition and code of the different PLA-DE composite formulations

Sample	PLA (wt%)	DE (wt%)	GLYMO pretreatment	ESAO ^b (phr)	MLO ^b (phr)
PLA	100	0	-	-	-
PLA-DE	90	10	-	-	-
PLA-DE-GLY	90	10	Yes	-	-
PLA-DE-ESAO	90	10	-	1	-
PLA-DE-MLO	90	10	-	-	5

a. Silanization was carried out on DE in an aqueous solution containing 1.3 wt% GLYMO. The solution was subjected to stirring for 1 h and filtered. After filtration, DE was subjected to a drying process at 40 °C for 24 h.

b. Both ESAO and MLO were added during the extrusion/compounding process at the recommended dosage in phr (parts of compatibilizer per hundred parts of PLA/DE composites).

All four compositions were extruded in a twin screw co-rotating extruder from Dupra S.L. (Castalla, Spain). The temperature profile in the extruder was set to 165, 170, 175 and 180 °C (from the hopper to the die) and the rotating speed was set to 40 rpm.

After extrusion, the different compounds were pelletized for further processing by injection moulding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The profile temperature, from the feeding zone to the injection nozzle, was set as follows: 170–180–190–200 °C. Testing pieces with a thickness of 4mm were obtained for further characterization.

Mechanical Testing.

The tensile properties of PLA-DE biocomposites were obtained as indicated in ISO 527-1 using a universal test machine ELIB 30 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain). The selected load cell was 5 kN and the crosshead speed was set to 2 mm min⁻¹. The main parameters obtained from the tensile tests were the tensile modulus (E_t), the tensile strength (σ_t) and the elongation at break as a percentage (ϵ_b). The impact strength was tested with a 6 J Charpy pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) following the guidelines of ISO 179. Finally, the hardness of the PLA-DE biocomposites was measured in a Shore D durometer mod. 673-D from J. Bot S.A. (Barcelona, Spain) following ISO 868. At least five different samples were tested for each mechanical property and the average values of the different properties were calculated.

Microscopic Characterization.

Fractured surfaces from the impact tests of PLA-DE biocomposites were observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a Zeiss Ultra 55

FESEM microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK), working at an acceleration voltage of 2 kV. Sample surfaces were coated, prior to analysis, with a gold–palladium alloy in a Quorum Technologies Ltd EMITECH model SC7620 sputter coater (Lewes, UK).

Thermal Characterization.

Thermal transitions of PLA-DE biocomposites were obtained by DSC in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with an average weight of 5–8 mg were subjected to a three-step program with an initial heating cycle from 25 °C to 200 °C at 10 °C min⁻¹ to remove thermal history, followed by cooling to 0 °C at -10 °C min⁻¹. Finally, a second heating cycle from 0 °C to 350 °C at 10 °C min⁻¹ was used to evaluate all thermal transitions. All tests were run in a nitrogen atmosphere at a constant flow of 30 mL min⁻¹. Standard aluminum sealed crucibles with a total volume of 40 μL were used to place the samples. In addition to the above-mentioned temperatures, the degree of crystallinity (χ_c) was calculated by using the equation

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

Where ΔH_m and ΔH_{CC} (J g⁻¹) correspond to the melt and cold crystallization enthalpy respectively. ΔH_m^0 (J g⁻¹) is a theoretical value that corresponds to a fully crystalline PLA. This has been taken as 93.0 J g⁻¹ as reported in literature [30], and w indicates the weight fraction of total additives and/or fillers in PLA formulations.

TGA was used to evaluate thermal stability of PLA/DE bio-composites at high temperatures. The selected thermal program consisted on a single heating from 30 °C to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C min⁻¹ in air atmosphere. TGA characterization

was carried out in a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Switzerland).

Thermomechanical Characterization.

Dimensional stability was assessed by obtaining the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) in a thermomechanical analyzer (TMA) mod. Q400 from TA Instruments (New Castle, USA). Squared samples ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) and a thickness of 4 mm were subjected to a temperature sweep from $0 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $140 \text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ with a constant applied force of 20 mN.

Dynamic-mechanical thermal characterization (DMTA) was carried using an AR-G2 oscillatory rheometer from TA Instruments (New Castle, USA), equipped with a clamp system for solids working in a combination of torsion and shear. Rectangular samples ($10 \times 40 \text{ mm}^2$), with average thickness of 4 mm, were subjected to a temperature sweep from $30 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $140 \text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The maximum shear deformation percentage ($\% \gamma$) was set to 0.1%. The storage modulus (G') and the dynamic damping factor ($\tan \delta$) were obtained as a function of increasing temperature at a constant frequency of 1 Hz.

Disintegration Test.

Disintegration in simulated composting conditions (controlled compost soil) was conducted at a temperature of $58 \text{ }^\circ\text{C}$ and a relative humidity (RH) of 55% as indicated in ISO 20200. Injection-molded pieces sizing $4 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ were placed in a carrier bag and buried in a controlled compost soil made of sawdust (40 wt%), rabbit-feed (30 wt%), ripe compost (10 wt%), corn starch (10 wt%), saccharose (5 wt%), cornseed oil (4 wt%), and urea (1 wt%). Samples were periodically unburied from the composting

facility, washed with distilled water, dried and subsequently weighed in an analytical balance. The percentage mass loss during disintegration was calculated following

$$\text{Weight loss (\%)} = \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) \cdot 100 \qquad \text{Equation III.1. 2}$$

Where W_0 is the initial dry weight of the sample and W_t is the weight of the sample after a bury time t . All tests were carried out in triplicate to ensure reliability. The reported values correspond to the average.

III.1.3. Results and Discussion.

Mechanical Properties of PLA-DE Composites.

Figure III.1.2 shows the stress–strain curves and **Table III.1.2** shows the changes in the mechanical behaviour of PLA-DE biocomposites with different coupling agents. Neat PLA, used as matrix, is a brittle biopolymer with low elongation at break, 6.4%. Adding DE as filler, the biocomposite presents a more rigid behaviour. The PLA-DE elastic modulus increases by 7.2%, while a slight decrease in the tensile strength and elongation at break is observed, which is due to the stiffening caused by the DE filler [9].

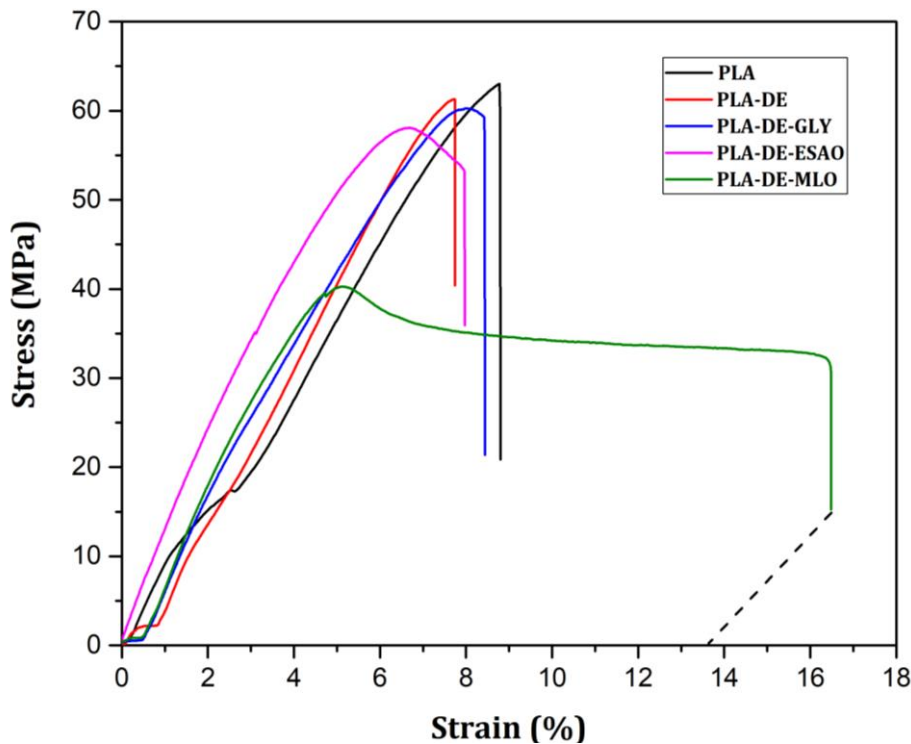


Figure III.1.2. Typical stress-strain curves of PLA and uncompatibilized and compatibilized PLA-DE composites.

If DE is previously subjected to a silanization process (PLA-DE-GLY), the elastic modulus increases by 28% [31]. A slight coupling effect can be observed for these composites as the elongation at break increases from 4.9% (PLA-DE) up to 5.7%

(PLA-DE-GLY), indicating a slightly decrease in brittleness. The addition of the ESAO as coupling agent has, practically, the same effect on the tensile properties of PLA-DE. Nevertheless, the use of the maleinized linseed oil (MLO), allows obtaining a much more ductile material due to several overlapping processes such as PLA plasticization, chain extension and compatibilization. Tensile strength decreases from 62.5 MPa of PLA-DE, without any coupling agent/compatibilizer, to 40 MPa for PLA-DE-MLO bio-composite. This is a direct consequence of the plasticization effect MLO can provide. Accordingly, the elongation at break increases up to 13.8%, which is almost triple of PLA-DE value. PLA-DE-MLO bio-composite shows a less fragile behavior. Some investigations have shown that this effect is a consequence of the maleinized vegetable oil dual function: on one hand, MLO acts as a compatibilizer between the polymeric matrix and the silica DE filler. This compatibilization effect is directly related to the reaction/interaction between the maleic anhydride pendant groups in MLO and the hydroxyl groups contained in both PLA (end-chains) and siloxane/silanol groups in DE as observed in other polyester composites [28]. On the other hand, MLO provides a plasticizing effect that allows chain motion with a slight decrease in T_g [29-32].

Table III.1.2 shows the results obtained by the Charpy impact test and Shore D hardness tests for PLA/DE biocomposites. The intrinsic PLA fragility is responsible for its low impact strength. The addition of diatomaceous earth particles reduces impact strength by 12%, which indicates an embrittlement of the composite. This is in total agreement with the tensile results as DE in uncompatibilized PLA-DE composite does not interact in a great extent with PLA. Generally, the addition of particle fillers in a thermoplastic matrix means a remarkable embrittlement in the composite due to poor particle/polymer interactions. These particles form a dispersed phase in the polymer matrix, PLA in this case, with a weak particle/matrix interaction. This lack of interaction, justifies the embrittlement in PLA-DE biocomposite. A previous treatment with glycidyl silane (PLA-DE-GLY), slightly improves the impact strength, reaching values of 30.3 kJ m^{-2} . Meanwhile, the use ESAO as compatibilizer achieved an interesting increase in the impact strength, superior to 35%, as compared to uncompatibilized PLA-DE composite. The ESAO (and, particularly, the glycidyl group contained in this oligomer) can chemically react with the end-chain hydroxyl groups of PLA, as well as with the hydroxyl groups in silica surface, thus favoring a compatibilizing effect [24,32]. As suggested by results, both GLYMO pre-treatment and

use of ESAO give an improvement on ductility on PLA-DE composites; these results agree with the previous characterization by tensile test. However, the addition of MLO does not improve the impact strength on PLA-DE composite; in fact, the impact strength is slightly reduced. Although MLO provides an important increase in ductile properties (elongation at break), the impact strength is not only related to ductile properties but also on resistant properties such as tensile strength. As it has been described previously, the tensile strength decreases in a moderate way by the MLO addition. So that, the overall effect on impact strength is a slight decrease. Addition of MLO to PLA-DE bio-composite increases its ductile behavior with a remarkable increase in elongation at break, but the overall performance regarding impact strength is lower than that observed for PLA-DE-GLY and PLA-DE-ESAO which offer a better balance between both ductile and resistant properties and, consequently, they provide higher impact strength.

Table III.1.2. Mechanical properties, tensile modulus (E_t), tensile strength (σ_t) and elongation at break (ϵ_b) of PLA-DE composites with different compatibilization systems.

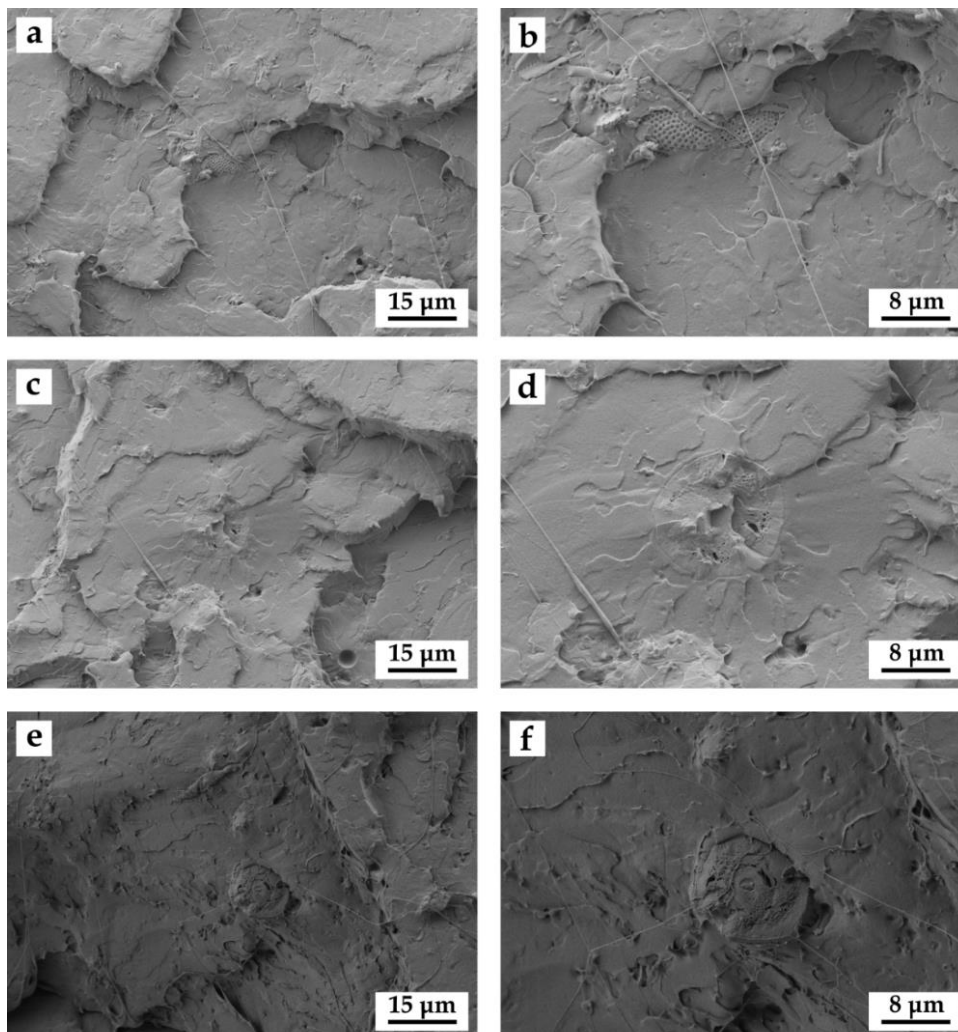
Samples	Tensile			Impact Strength (kJ m^{-2})	Hardness (Shore D)
	E_t	σ_t	ϵ_b		
	(MPa)	(MPa)	(%)		
PLA	891 ± 76	65.8 ± 0.4	6.4 ± 1.1	28.1 ± 3.4	80.0 ± 3.8
PLA-DE	955 ± 90	62.5 ± 0.7	4.9 ± 1.7	24.7 ± 1.1	82.4 ± 1.2
PLA-DE-GLY	1222 ± 59	60.8 ± 1.1	5.7 ± 0.7	30.3 ± 2.9	81.0 ± 0.8
PLA-DE-ESAO	1222 ± 54	59.3 ± 3.3	5.3 ± 1.4	33.5 ± 1.9	83.0 ± 2.7
PLA-DE-MLO	1122 ± 55	40.0 ± 0.8	13.8 ± 2.6	21.9 ± 1.2	82.0 ± 1.2

With regard to Shore D hardness, the results obtained show no significant variation, with values about 80 Shore D. Although slightly higher Shore D values can be observed for the uncompatibilized PLA-DE composite, the variation is within the standard deviation and so is not significant.

The results obtained by mechanical tests, suggest that MLO is suitable as a compatibilizer in PLA-DE composites since it improves the ductility of these materials. The addition of MLO, increases the ductility (measured through ϵ_b) of PLA-DE

composites, with a good balance on other mechanical resistant properties (E_t , σ_t , HS_D). This good mechanical performance can be due to the reaction of the hydroxyl groups on PLA end-chains and hydroxyl groups on DE silica with the anhydride groups contained in MLO that lead to several overlapping effects such as chain extension, branching and/or crosslinking [28.33]. In addition to this phenomenon, MLO can also provide slight plasticization effects on PLA-DE composites as observed in other polyester composites [28.34].

Morphology of PLA-DE Composites.



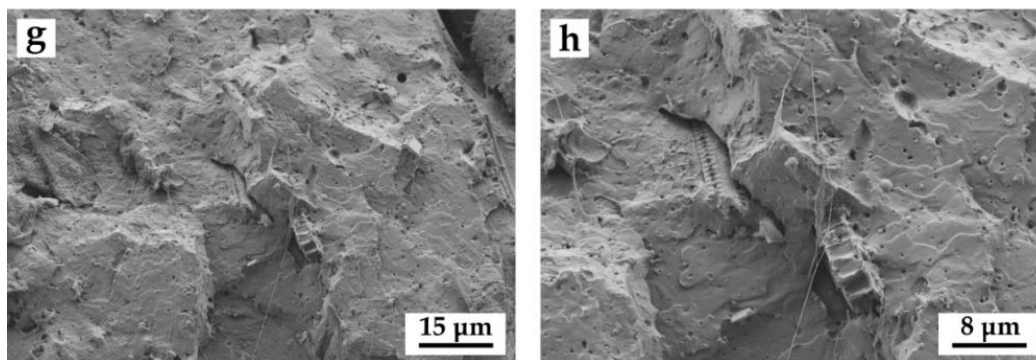


Figure III.1.3. FESEM images at different magnifications (left column, 1000 \times ; right column, 2000 \times) corresponding to PLA-DE (a), (b), PLA-DE-GLY (c), (d), PLA-DE-ESAO (e), (f), and PLA-DE-MLO (g), (h). The images correspond to impact fractured surfaces.

The impact fracture surfaces of the samples are shown in **Figure III.1.3**, in which the effect of the different compatibilization systems, *i.e.* previous silanization, addition of ESAO or MLO, on PLA-DE bio-composites is analyzed. In **Figure III.1.3(a)** and **(b)**, the surface morphology of the uncompatibilized PLA-DE composite is observed at different magnifications. This fracture is characterized by a biphasic structure with a predominant matrix phase corresponding to PLA and a dispersed phase of embedded diatomite particles. The topography of the PLA matrix is characterized by a smooth and homogeneous morphology, typical of a brittle material. Diatomite particles appear embedded in the matrix. Somewhat lack of particle/matrix continuity is evidenced by the micro-gap existing around DE particles surroundings. **Figure III.1.3(c)** and **(d)**, corresponding the silanized DE particles (PLA-DE-GLY) also shows a fracture morphology with two phases. PLA matrix seems to be smooth and homogeneous as well as in PLA-DE composites; nevertheless, a little better adherence between diatomite particles and the PLA matrix is observed, since the surrounding micro-gap has practically disappeared, thus indicating a more intense particle/matrix interaction. This same effect can be observed in **Figure III.1.3(e)** and **(f)**, corresponding to bio-composite compatibilized with 1 phr ESAO (PLA-DE-ESAO). There is some interaction between the PLA matrix and the DE particles, with a smaller interface gap compared to uncompatibilized PLA-DE composites. These results corroborate those obtained in the mechanical characterization. The smaller micro-gap surrounding the diatomite particles indicates an improvement in the particle/matrix interaction. This phenomenon enables load transfer between the matrix and the reinforcement filler, so

that PLA-DE-GLY and PLA-DE-ESAO bio-composites offer a slight improvement on their elongation at break and an interesting increase in impact resistance, compared to uncompatibilized PLA-DE. Regarding the effect of the incorporation of MLO, in **Figure III.1.3(g)** and **(h)**, a change in the PLA matrix morphology can be clearly distinguished. In this case, the matrix shows a high density of spherical cavities/voids. These microvoids are due to the formation of a new dispersed phase, rich in MLO, embedded in the PLA matrix. This is a consequence of the restricted miscibility between the maleinized vegetable oil and the polymer. This new phase has spherical shapes and it shows a droplike morphology with scattered spherical domains. Some of these microvoids correspond to MLO-rich zones that are pulled off during the deformation/fracture process. MLO can remain as a "dispersed phase" in the PLA matrix, affecting its homogeneity and, therefore, decreasing its impact resistance. This "dispersed phase" is formed as a consequence of plasticizer saturation as observed in similar systems. Some research works show that the addition of natural-derived maleinized oils (MLO, for example) reach plasticizer saturation in PLA and other polyesters at a relatively low oil concentration. This leads to phase separation, which is visible as rounded shapes and hollows [33,35,38-41]. In addition, a certain decrease in the gap size between the PLA matrix and diatomite particles can be observed. This phenomenon positively contributes to improve the elongation at break as compared to uncompatibilized PLA-DE composite. Regarding some previous studies, it has been observed that epoxidized or maleinized vegetable oils, such as palm oil, cottonseed oil, flaxseed oil, among others, produce a plasticizing effect in thermoplastic matrices at relatively low concentrations [36,40,42,43].

In an unexpected way, on incorporating 5 phr MLO the PLA-DE biocomposite, an improvement of the impact resistance is not obtained. As indicated previously, the impact strength is not only linked to ductile properties (elongation at break) but also on mechanical strength (tensile strength). By analyzing in detail the internal structure of PLA-DE-MLO composites, and mainly due to the highly porous structure of diatomite particles, it can be observed that some part of the added MLO has been trapped inside the diatomite porous structure and, therefore, some MLO is not available as plasticizer/compatibilizer. This phenomenon is observed in **Figure III.1.4**, in which, spherical shapes correspond, as previously indicated, to a MLO-rich phase, and are located in the interior of the diatomaceous shell.

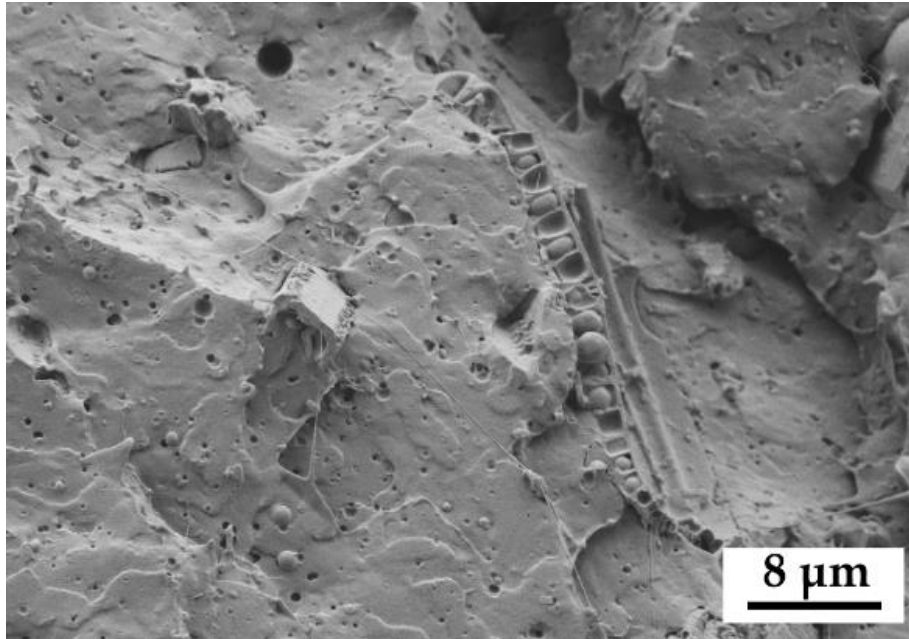


Figure III.1.4. FESEM image at 2000 \times corresponding to PLA-DE-MLO. The image corresponds to an impact fractured surface.

Thermal Properties of PLA-DE Composites.

Thermal characterization by DSC allowed the characteristic thermograms to be obtained, as shown in **Figure III.1.5** for neat PLA, uncompatibilized PLA-DE and compatibilized PLA-DE with different strategies (silanization or compatibilization with ESAO or MLO). All the thermograms show the same thermal behavior. At moderate temperatures between 60-70 °C temperatures, the a step change in the baseline can be detected, which corresponds to the PLA glass transition temperature (T_g); the exothermic peak located between 110 and 130 °C is attributable to the cold crystallization temperature of PLA (T_{cc}), and finally the endothermic peak comprised between 160 and 175 °C stands for the melting process of crystalline PLA domains (T_m).

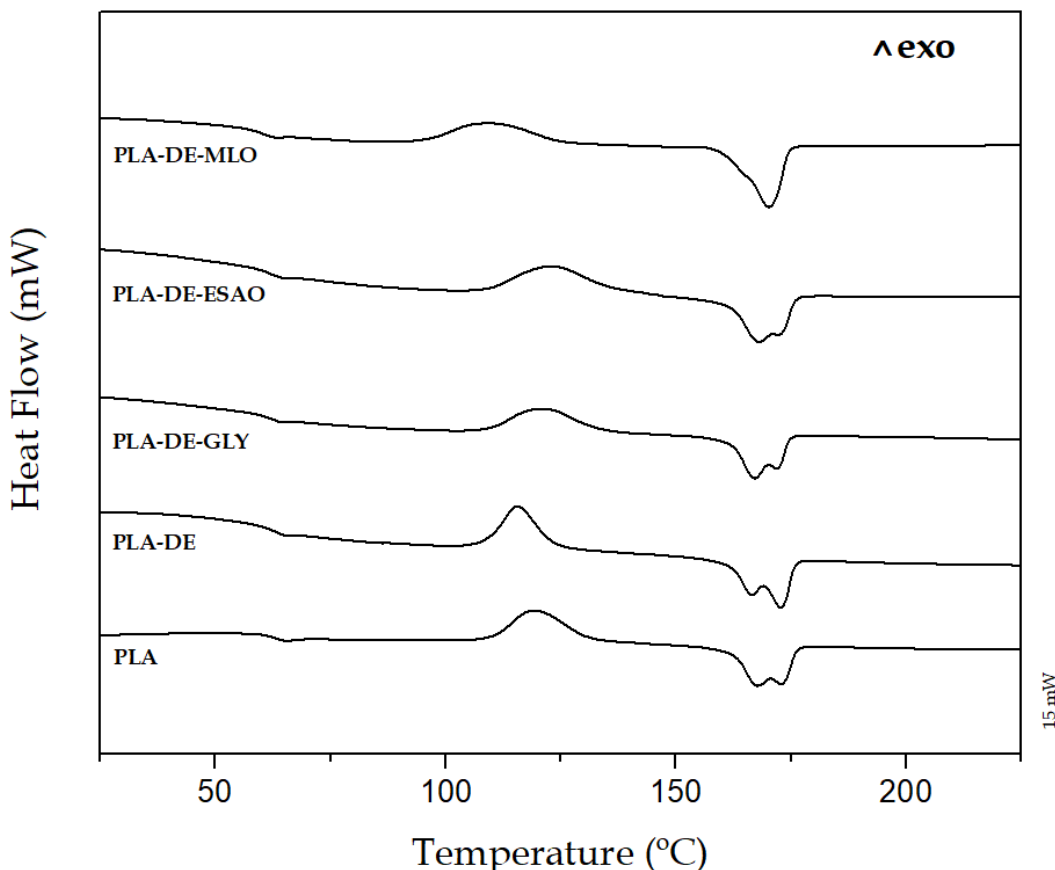


Figure III.1.5. DSC thermograms corresponding to PLA-DE composites with different compatibilization systems.

Table III.1.3 gives the main results obtained by DSC for PLA and its biocomposites with DE. First, it can be observed that the addition of diatomaceous earth does not change the T_g of neat PLA, which remains at around 63 °C as reported by Cacciotti *et al.* in PLA with functional diatomite loaded with coffee ground extracts [19]. The T_g of the compatibilized PLA-DE biocomposites, does not show any relevant changes. In fact, the T_g changes in the 60.4-62.4 °C range for all composites. Nevertheless, the plasticization effect of MLO is clearly evidenced by the highest T_g decrease to values of 60.4 °C. With regard to the cold crystallization process, neat PLA shows a peak (maximum crystallization rate) at 119.4 °C. The addition of only diatomite, gives a slight decrease in T_{cc} down to 115.6 °C which indicates a nucleation effect of diatomite particles. PLA-DE-GLY and PLA-DE-ESAO show a crystallization peak almost identical to neat PLA thus giving evidence of some particle-polymer interaction that affects the crystallization process (related to chain mobility). Once again, the effect of MLO is quite different as the PLA-DE-MLO composite shows a T_{cc}

of 108.9 °C which is in total agreement with the above-mentioned MLO plasticizing effect. MLO molecules provided improved mobility to PLA polymer chains and can crystallize at lower temperature. In general, a plasticizer increases the free volume and subsequently reduces polymer-polymer interactions, thus providing increased chain mobility and decreasing T_{cc} values [36,44].

Table III.1.3. Thermal properties obtained by DSC of PLA-DE composites with different compatibilization systems

Reference	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
PLA	63.1±0.6	119.4±1.0	27.4±0.6	167.6±0.9	172.2±0.7	36.5±0.3	9.8±0.6
PLA-DE	62.9±0.7	115.6±1.4	26.5±0.7	164.8±1.0	172.4±1.2	32.7±0.5	7.3±0.7
PLA-DE-GLY	62.4±1.0	120.4±0.9	21.6±0.4	166.8±0.7	172.4±1.1	30.1±0.4	10.2±0.4
PLA-DE-ESAO	61.9±0.9	122.2±1.4	20.9±0.6	167.7±0.9	170.5±0.7	30.5±0.4	11.4±0.8
PLA-DE-MLO	60.4±0.8	108.9±1.2	20.7±0.7	--	169.7±1.1	35.6±0.5	17.7±0.7

The DSC thermograms also show that neat PLA has two endotherm peaks for its melting, T_{m1} and T_{m2} , which correspond to a difference in the morphology of the PLA crystallites. These different crystalline structures differ, mainly, in the width of the sheets and size of the spherulites [19,45]. The addition of 10 wt% diatomaceous earth to the PLA matrix (PLA-DE), practically does not modify T_{m1} and T_{m2} values, retaining the peak values at 165 °C and 172 °C respectively. Both the silane pretreatment on DE (PLA-DE-GLY) and the use of 1 phr ESAO have the same effect with not relevant change in the melting process (peaks, and shape). Nevertheless, once again, the use of MLO as compatibilizer in PLA-DE-MLO composites shows a different melting process, characterized by a single melting peak located at 170 °C, meaning that all crystalline zones have the same geometrical shape and melt temperature range.

The normalized enthalpies corresponding to the cold crystallization and melting processes, ΔH_{cc} and ΔH_m , respectively, allowed estimating the degree of crystallinity of the PLA phase in PLA-DE composites. **Table III.1.3** shows that the PLA has a degree of crystallinity of 9.8%, which is reduced down to 7.3% by the addition of 10 wt% diatomaceous earth. The DE particles embedded in the PLA matrix hinders the formation of crystallites. On the other hand, bio-composites with any compatibilization process show increased crystallinity. Firstly, both silanized (PLA-DE-GLY) and ESAO-

compatibilized (PLA-DE-ESAO) composites exhibit a considerable increase in crystallinity, up to 39% and 55% respectively compared to the uncompatibilized PLA-DE composite. Regarding MLO-compatible composites (PLA-DE-MLO), it is worthy to note a decrease in crystallinity regarding the previous compatibilizing approaches but the overall degree of crystallinity is still higher than neat PLA, with a value of 17.7%. This greater crystallinity of the PLA-DE-MLO composite is due to the improved chain mobility caused by the addition of MLO, which enables crystallization.

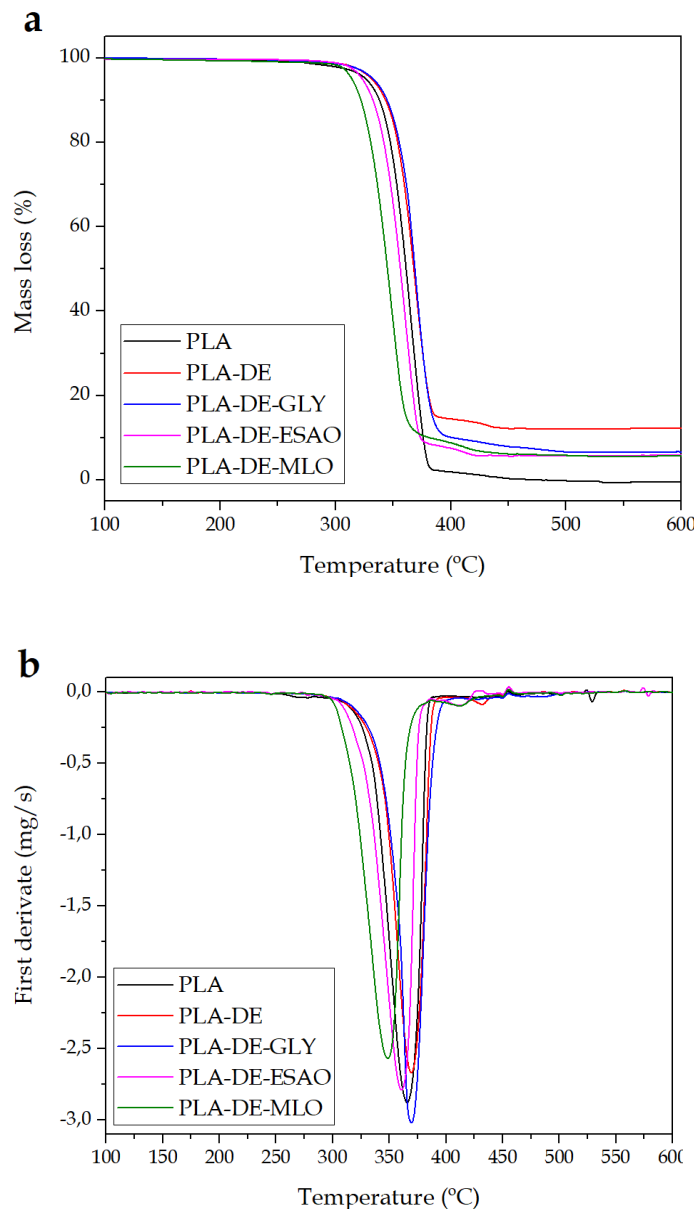


Figure III.1.6. Thermogravimetric analysis of PLA-DE composites with different compatibilization systems: **(a)** TGA thermograms; **(b)** first derivative TGA thermograms (DTG).

The results obtained by the TGA analysis are gathered in **Figure 6** for neat PLA, PLA with diatomaceous earth and PLA-DE with different compatibilizing systems. The TGA thermograms indicate that all the developed materials undergo degradation/decomposition in a single step process. **Table III.1.4** shows how the beginning of thermal degradation process, $T_{5\%}$ (temperature measured for a mass loss of 5%) is slightly retarded with the addition of diatomites, as well as the maximum degradation temperature, T_{\max} .

Table III.1.4. TGA properties of PLA-DE composites with different compatibilization systems

Reference	$T_{5\%}$ (°C)	T_{\max} (°C)	Residual mass (%)
PLA	336.8±1.3	365.3±1.0	1.5±0.2
PLA-DE	342.3±0.9	368.4±1.1	14.4±0.5
PLA-DE-GLY	332.7±1.1	370.7±1.3	9.4±0.7
PLA-DE-ESAO	333.4±1.3	360.4±0.9	7.8±0.4
PLA-DE-MLO	325.1±0.8	346.1±1.2	7.6±0.5

Thermomechanical Properties of PLA-DE Composites.

The variation of the storage modulus (G') and the damping factor ($\tan \delta$) as a function of temperature for neat PLA, PLA with diatomites and PLA-DE with different compatibilizing systems, can be seen in **Figure III.1.7(a)**, and in **Figure III.1.7(b)**, respectively.

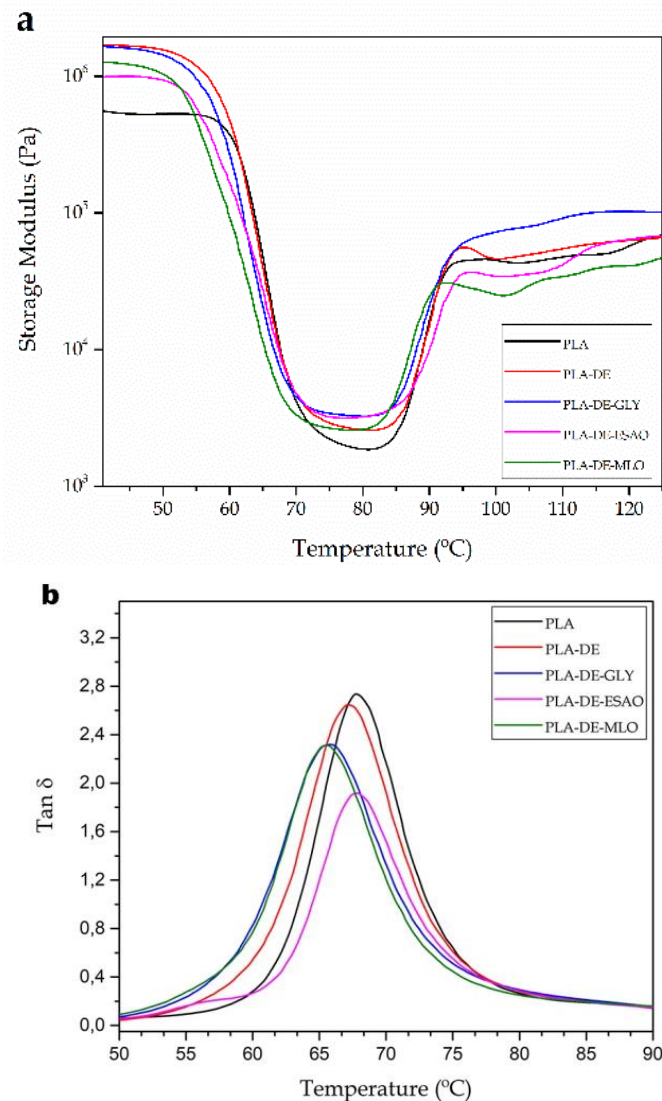


Figure III.1.7. Comparative plot of dynamic mechanical thermal properties of PLA-DE composites with different compatibilization systems as a function of temperature: (a) storage modulus G' ; (b) dynamic damping factor $\tan \delta$.

The G' values obtained for neat PLA and, in particular, with the incorporation of diatomaceous earth, indicate high stiffness at moderate temperatures. This high storage modulus decreases rapidly when temperature increases, specifically when approaching T_g (around 65 $^{\circ}\text{C}$). This is due to the change in the vitreous-plastic behavior of the polymer. The low values of storage modulus (around 2 MPa, between 70 and 90 $^{\circ}\text{C}$) correspond to the visco-plastic behavior of PLA.

Table III.1.5 shows the T_g and storage modulus (G') values at different temperatures. With regard the storage modulus, it can be observed that adding diatomaceous earth (PLA-DE) provides increased stiffness. In particular, G' changes

from 604 MPa (neat PLA) up to 1733 MPa by the only addition of 10 wt% DE to PLA. This represents a percentage increase of 287% in the overall stiffness at moderate temperatures of 40 °C. Singh *et al.* have shown that increasing nanoclay loading on PLA, gives an increase in the storage modulus throughout the temperature range [46]. However, in this work, nanoclay particles did not provide any significant change in damping factor curves. This increased rigidity may occur due to the reinforcing effect that stiffer clay silicate layers produce in nanocomposites [47].

Table III.1.5. Summary of glass transition temperature T_g and storage modulus G' , values obtained from solid samples by dynamic mechanical thermal characterization of PLA-DE composites with different compatibilization systems.

Reference	T_g (°C)	Storage modulus (MPa) (40 °C)	Storage modulus (MPa) (110 °C)
PLA	68.1±1.2	604±25	42.6±2.1
PLA-DE	67.1±1.4	1733±21	49.1±1.7
PLA-DE-GLY	65.8±0.9	1687±14	79.2±1.2
PLA-DE-ESAO	67.8±1.3	978±17	35.3±1.4
PLA-DE-MLO	65.4±1.2	1293±15	29.5±1.0

The different compatibilizing systems used in this work, show a remarkable change in the thermomechanical behavior. There is a clear decrease in the stiffness, as a consequence of the ductility improvement that ESAO and MLO provide to PLA-DE composites. This same behavior is observed for the silanized approach (PLA-DE-GLY), nevertheless, this decrease is slightly more pronounced in the case of MLO and ESAO. Pluta *et al.* suggested how the incorporation of a compatibilizer improves the compatibility between PLA and an organic clay, thus reducing the rigidity of the composite and increasing the ductility [48]. As it can be seen in **Table III.1.5**, G' changes from 1733 MPa (PLA-DE) to 1293 and 978 MPa for PLA-DE-MLO and PLA-DE-ESAO respectively. Note that at temperatures above 100 °C, ESAO and MLO contribution allows composites with lower storage modulus (G'), even below PLA characteristic values. In all samples, the increase in G' in the 75-90 °C range is due to the cold crystallization process in the biopolymer [40].

Biodegradability characterization of PLA-DE Composites.

Finally, disintegration tests in controlled compost soil were carried out in order to ascertain the effect of diatomaceous earth and different compatibilizers on PLA compostability. The weight loss of the injection-molded pieces during the disintegration process can be observed in **Figure III.1.8**. In addition, **Figure III.1.9** shows the visual aspect of the samples during the disintegration process.

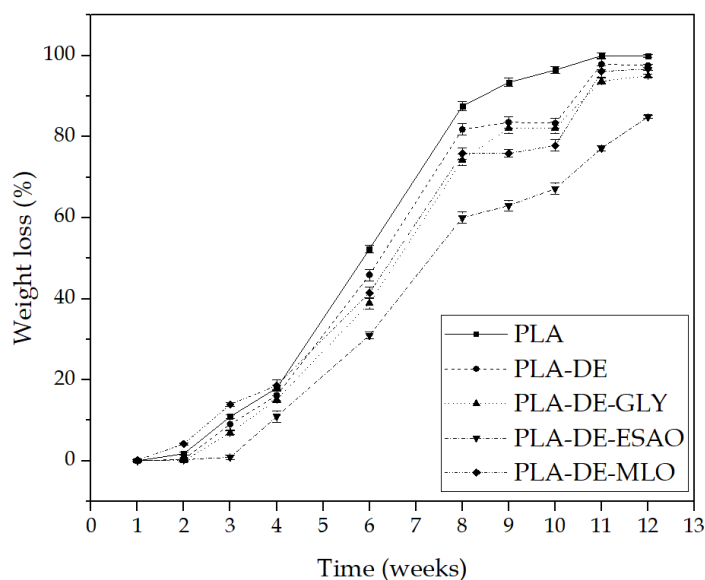


Figure III.1.8. Percentage weight loss as a function of the elapsed time during the disintegration test in a controlled compost soil of PLA-DE composites with different compatibilization systems.

It can be seen that, until week 2-3, the weight loss is constant as this is the induction period. In particular, sample PLA-DE-MLO reaches a weight loss of 12%, while the PLA-DE-ESAO sample loses almost no mass. This factor is closely related to the difference between the MLO and the ESAO. The MLO, due to the plasticizing effect, facilitates the disintegration of the sample. In contrast, the ESAO, since it is a chain extender, allows the sample to maintain a greater stability against degradation.

Over 3 weeks, all the materials undergo a fast mass loss and a clear embrittlement in their structure. Neat PLA disintegrates faster than its composites with

DE. The incorporation of diatomite delays the degradation rate. Paul et al. reported that the addition of nanoclays to PLA led to higher disintegration rates of PLA in compost, which was attributed to the high relative hydrophilicity of the clays, allowing an easier permeability of water into the polymer matrix and activating the hydrolytic degradation process [49]. DE seems to delay the degradation due to its structure and adherence, thus avoiding hydrolytic degradation more directly. With the use of the different compatibilizers (ESAO and MLO), this degradation is further reduced. In particular, ESAO-compatible PLA-DE composites show the lowest disintegration rate among all the developed composites. This reduction in the biodegradability of the material is due to the chain extender, which in general is due to the more complex structure which delays the degradation [50]. The improved polymer-particle interactions that can be achieved by the different compatibilizing systems lead to a delayed disintegration process.

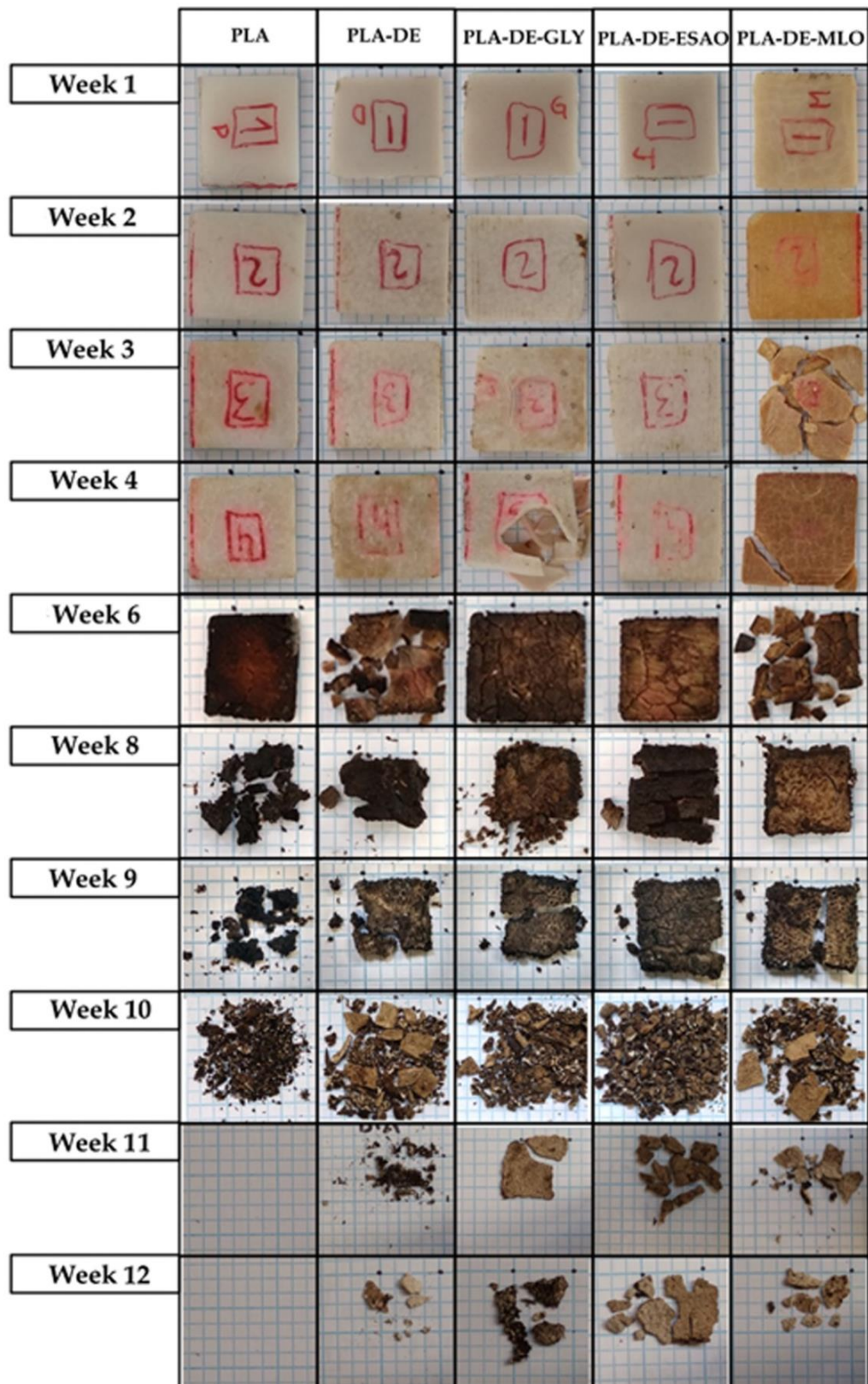


Figure III.1.9. Visual aspect during the disintegration test in a controlled compost soil of PLA-DE composites with different compatibilization systems.

III.1.4. Conclusions.

Injection-molded composites based on PLA and 10 wt% DE with different compatibilizers present a potential solution for active packaging, due to the porosity and cavities of the DE particles, and show interesting mechanical behavior and good biodegradability.

On subjecting the DE particles to a silanization process (PLA-DE-GLY), an increase in stiffness and hardness are achieved, gently reducing tensile and impact strength compared to uncompatibilized PLA-DE. The silanized DE particles show greater adherence to the PLA matrix, thus indicating a better matrix–particle interaction, enabling better internal load transfer. This is reflected in an improvement in ductility and impact strength. In addition to the silanization process, a petroleum-derived additive (ESAO) and a vegetable-oil-derived compatibilizer (MLO) were used. Compatibilized PLA-DE-ESAO shows similar tensile results, but on impact test a remarkable impact resistance increase is obtained, 35% higher than PLA-DE. Regarding the use of linseed oil as a compatibilizer, the most interesting results are obtained on adding MLO. PLA-DE-MLO biocomposite presents an elongation at break of 13.8%, almost triple that of PLA-DE. The addition of MLO also has a thermal effect, decreasing T_g and T_{cc} values by 3 °C and 11 °C respectively. The results obtained corroborate the dual effect exerted by MLO: on the one hand, the maleic acid reacts with the hydroxyl and silanol groups present on PLA and DE performing as a compatibilizing agent and, on the other hand, performing as a plasticizer by increasing the free volume and mobility of PLA chains. This is reflected in the thermal behavior, as well as in a crystallinity increase. By increasing the free volume the hydrophobicity is affected, favoring hydrolytic degradation, and consequently PLA-DE-MLO shows a similar biodegradability to neat PLA. In conclusion, compatibilizing PLA-DE with MLO leads to a good mechanical balance, offering improved ductility and a slight resistance loss without compromising the good environmental performance of the biocomposite.

Acknowledgements.

This research was supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) program number MAT2017-84909-C2-2-R. L. Quiles-Carrillo wants to thank GV for his FPI grant (ACIF/2016/182) and the MECED for his FPU grant (FPU15/03812).

References.

- [1] Tornuk F, Hancer M, Sagdic O and Yetim H, *LWT Food Sci Technol* **64**:540–546 (2015).
- [2] Kuswandi B, Restyana A, Abdullah A, Heng LY and Ahmad M, *Food Control* **25**:184–189 (2012).
- [3] Kuswandi B, *Environ Chem Lett* **15**:205–221 (2017).
- [4] Jampilek J and Krařlova K, *Ecol Chem Eng S* **22**:321–361 (2015).
- [5] Horodytska O, Valdes FJ and Fullana A, *Waste Manag* **77**:413–425 (2018).
- [6] Trongsatitkul T and Chaiwong S, *Polym Int* **66**:1456–1462 (2017).
- [7] Sanyang M, Sapuan S, Jawaid M, Ishak Mand Sahari J, *Carbohydr Polym* **146**:36–45 (2016).
- [8] Brandelli A, Brum LFW and dos Santos JHZ, *Environ Chem Lett* **15**:193–204 (2017).
- [9] Rhim J-W, Park H-M and Ha C-S, *Prog Polym Sci* **38**:1629–1652 (2013).
- [10] Kumar S and Maiti P, *Polymer* **76**:25–33 (2015).
- [11] Yahiaoui F, Benhacine F, Ferfera-Harrar H, Habi A, Hadj-Hamou AS and Grohens Y, *Polym Bull* **72**:235–254 (2014).
- [12] Ibarguren C, Naranjo PM, Stotzel C, Audisio MC, Sham EL, Torres EMF *et al.*, *Appl Clay Sci* **90**:88–95 (2014).
- [13] Kuswandi B, *Nanoscience in Food and Agriculture I* **20**:151–183 (2016).
- [14] Wroblewska-Krepsztul J, Rydzkowski T, Borowski G, Szczypiński M, Klepka T and Thakur VK, *Int J Polym Anal Ch* **23**:383–395 (2018).
- [15] Gorrasi G, Tortora M, Vittoria V, Pollet E, Lepoittevin B, Alexandre M *et al.*, *Polymer* **44**:2271–2279 (2003).
- [16] Pasbakhsh P, De Silva R, Vahedi V and Churchman GJ, *Clay Miner* **51**:479–487 (2016).
- [17] Bendahou D, Bendahou A, Grohens Y and Kaddami H, *Ind Crop Prod* **72**:107–118 (2015).
- [18] Lorite GS, Rocha JM, Miilumaki N, Saavalainen P, Selkala T, Morales-Cid G *et al.*, *LWT Food Sci Technol* **75**:305–315 (2017).

- [19] Cacciotti I, Mori S, Cherubini V and Nanni F, *Int J Biol Macromol* **112**:567–575 (2018).
- [20] Davoudizadeh S, Ghasemi M, Khezri K and Bahadorikhalili S, *J Therm Anal Calorim* **131**:2513–2521 (2018).
- [21] Aw MS, Simovic S, Yu Y, Addai-Mensah J and Losic D, *Powder Technol* **223**:52–58 (2012).
- [22] Medarević, D, Lošić D and Ibrić SR, *Hemijska industrija* **70**:69–69 (2016).
- [23] Ozen I, Simsek S and Okyay G, *Appl Surf Sci* **332**:22–31 (2015).
- [24] Torres-Giner S, Montanes N, Boronat T, Quiles-Carrillo L and Balart R, *Eur Polym J* **84**:693–707 (2016).
- [25] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Lagaron JM, Balart R and Torres-Giner S, *PolymInt* **67**:1341–1351 (2018).
- [26] Samper M, Petrucci R, Sanchez-Nacher L, Balart R and Kenny J, *Polym Compos* **36**:1205–1212 (2015).
- [27] Khan MA and Hassan MM, *J Appl Polym Sci* **100**:4142–4154 (2006).
- [28] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Sammon C, Balart R and Torres-Giner S, *Ind Crop Prod* **111**:878–888 (2018).
- [29] Ferri J, Garcia-Garcia D, Sanchez-Nacher L, Fenollar O and Balart R, *Carbohydr Polym* **147**:60–68 (2016).
- [30] Tabi T, Egerhazi AZ, Tamas P, Czigany T and Kovacs JG, *Compos A Appl SciManuf* **64**:99–106 (2014).
- [31] Re GL, Benali S, Habibi Y, Raquez J-M and Dubois P, *Eur Polym J* **54**:138–150 (2014).
- [32] Garcia-Campo MJ, Quiles-Carrillo L, Masia J, Reig-Perez MJ, Montanes N and Balart R, *Materials (Basel)* **10**:1339 (2017).
- [33] Mauck SC, Wang S, Ding W, Rohde BJ, Fortune CK, Yang G *et al.*, *Macromolecules* **49**:1605–1615 (2016).
- [34] Ferri JM, Garcia-Garcia D, Montanes N, Fenollar O and Balart R, *Polym Int* **66**:882–891 (2017).
- [35] Silverajah V, Ibrahim NA, Zainuddin N, Yunus WMZW and Hassan HA, *Molecules* **17**:11729–11747 (2012).
- [36] Chieng BW, Ibrahim NA, Then YY and Loo YY, *Molecules* **19**:16024–16038 (2014).
- [37] Liu H and Zhang J, *J Polym Sci B* **49**:1051–1083 (2011).
- [38] Carbonell-Verdu A, Bernardi L, Garcia-Garcia D, Sanchez-Nacher L and Balart R, *Eur Polym J* **63**:1–10 (2015).
- [39] Carbonell-Verdu A, Samper MD, Garcia-Garcia D, Sanchez-Nacher L and Balart R, *Ind Crop Prod* **104**:278–286 (2017).
- [40] Quiles-Carrillo L, Duart S, Montanes N, Torres-Giner S and Balart R, *Mater Des* **140**:54–63 (2018).
- [41] Ali F, Chang Y-W, Kang SC and Yoon JY, *Polym Bull* **62**:91–98 (2009).
- [42] Xu YQ and Qu JP, *J Appl Polym Sci* **112**:3185–3191 (2009).
- [43] Garcia-Garcia D, Ferri JM, Montanes N, Lopez-Martinez J and Balart R *PolymInt* **65**:1157–1164 (2016).

- [44] Arrieta MP, Castro-Lopez M d M, Rayon E, Barral-Losada LF, Lopez-Vilarino JM, Lopez J *et al.*, *J Agric Food Chem* **62**:10170–10180 (2014).
- [45] Pilla S, Kramschuster A, Yang L, Lee J, Gong S and Turng L-S, *Mater Sci Eng C* **29**:1258–1265 (2009).
- [46] Singh S, Ghosh AK, Maiti SN, Raha S, Gupta RK and Bhattacharya S, *PolymEng Sci* **52**:225–232 (2012).
- [47] Ayana B, Suin S and Khatua B, *Carbohydr Polym* **110**:430–439 (2014).
- [48] Pluta M, Jeszka J and Boiteux G, *Eur Polym J* **43**:2819–2835 (2007).
- [49] Paul M-A, Delcourt C, Alexandre M, Degee P, Monteverde F and Dubois P, *Polym Degrad Stab* **87**:535–542 (2005).
- [50] Palsikowski PA, Kuchnier CN, Pinheiro IF and Morales AR, *J Polym Environ* **26**:330–341 (2018).

Research Article

Received: 21 November 2018

Revised: 27 December 2018

Accepted article published: 22 January 2019

Published online in Wiley Online Library:

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/pl.5779

Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth

Angel Agüero, Luis Quiles-Carrillo,*  Amparo Jorda-Vilaplana, Octavio Fenollar and Nestor Montanes

Abstract

Environmentally friendly composites from poly(lactic acid) (PLA) and diatomaceous earth (DE) were successfully manufactured by extrusion, followed by injection moulding. DE was used as a filler; several compatibilizer/coupling agents, namely (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, epoxy styrene acrylic oligomer and maleinized linseed oil, were used to improve polymer–filler interactions. Mechanical characterization was carried out by standard tensile, impact and hardness tests while morphological characterization of the fractured surfaces was conducted by field emission scanning electron microscopy. The effect of DE was evaluated by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal behaviour. The results show that the addition of DE provides an improved tensile modulus and induces more brittle composites due to stress concentration phenomena. The addition of compatibilizers in PLA-DE positively contributes to improve ductile properties, thus leading to high environmental efficiency materials with balanced mechanical properties. Specifically, the compatibility improvement between the PLA and DE was good with maleinized linseed oil and contributed to improving the impact strength, which is a key factor in PLA-based composites due to the intrinsic brittleness of neat PLA.

© 2019 Society of Chemical Industry

Keywords: poly(lactic acid); diatomaceous earth; composites; natural fillers

INTRODUCTION

Currently, so-called active packaging is becoming very important in the packaging industry. An active packaging system does not act only as a container/protective barrier of the food, but also can provide additional features such as increased shelf-life, improved integrity and increased product quality. But the most important thing is that all these features can be provided without adding any substance to the food. According to Tomuk *et al.* active packaging is made with materials that incorporate specific components that provide some antimicrobial and/or antioxidant activity, which lengthens the foodstuff shelf-life.¹ Packaging must prevent the entry or exit of moisture, prevent contamination by microbial growth and act as a barrier against the diffusion of oxygen, carbon dioxide etc.^{2–4} Active packaging systems use active components which are embedded into the polymer matrix or encapsulated into different particles/microcapsules to control their release during the storage time of food. In addition, in the last decade, the food packaging industry has progressively introduced the use of biopolymers that contribute to minimizing the environmental damage caused by petrochemical polymers. Nowadays, containers and plastic packaging represent around 39.9% of the total domestic waste.⁵ To overcome this problem, one interesting approach is the use of biodegradable/disintegrable polymers and fully or partially biobased polymers. Biopolymers, besides being respectful to the environment, minimize the carbon footprint and represent high environmental efficiency materials for industry. One of the most used biopolymers is poly(lactic acid) (PLA).⁶ PLA is an aliphatic polyester obtained from the bacterial fermentation

of vegetable biomass, rich in starch such as corn, wheat, sugar cane etc.⁷

The functional properties of some biopolymers can be improved by the incorporation of particles, which has led to the so-called biocomposites.⁸ Basically, a biocomposite is composed of a biopolymer matrix with particles, usually in the micro or nano scale range. This new generation of functional materials shows improved properties compared to the base biopolymers, due to the high surface area that microparticles and nanoparticles can provide. In general, these materials show better mechanical, thermal, rheological and barrier properties.^{9,10} Nanoparticles have been successfully introduced into polymer matrices in the form of platelets, nanowires, nanorods, nanotubes, whiskers etc. and they are mainly formed by nanoclays, silicates, carbon, cellulose crystals etc. Biodegradable polycaprolactone-based (PCL) films with organo-modified Algerian montmorillonite have shown enhanced mechanical, barrier and antimicrobial properties.¹¹ Sodium montmorillonite has been incorporated in a thermoplastic starch/PLA blend, obtaining a mechanically improved composite since nanoclay acts as compatibilizer between the two matrices.¹¹ Summarizing, several research studies have

* Correspondence to: L. Quiles-Carrillo, Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Alcoy, Alicante, Spain. E-mail: luquile1@epsa.upv.es

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Alcoy, Spain

III. 2. Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites.

L. Gonzalez¹, A. Agüero¹, L. Quiles – Carrillo¹, D. Lascano² and N. Montanes¹.

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

² Escuela Politécnica Nacional, Quito 17-01-2759, Ecuador,

Materials **2019**, 12, 1627

DOI: 10.3390/ma12101627

“Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites.”

Abstract

Maleinized linseed oil (MLO) has been successfully used as biobased compatibilizer in polyester blends. Its efficiency as compatibilizer in polymer composites with organic and inorganic fillers, compared to other traditional fillers, has also been proved. The goal of this work is to optimize the amount of MLO on poly(lactic acid)/diatomaceous earth (PLA/DE) composites to open new potential to these materials in the active packaging industry without compromising the environmental efficiency of these composites. The amount of DE remains constant at 10 wt% and MLO varies from 1 to 15 phr (weight parts of MLO per 100 g of PLA/DE composite). The effect of MLO on mechanical, thermal, thermomechanical and morphological properties is described in this work. The obtained results show a clear embrittlement of the uncompatibilized PLA/DE composites, which is progressively reduced by the addition of MLO. MLO shows good miscibility at low concentrations (lower than 5 phr) while above 5 phr, a clear phase separation phenomenon can be detected, with the formation of rounded microvoids and shapes which have a positive effect on impact strength.

Keywords

Maleinized linseed oil MLO; poly(lactic acid); diatomaceous earth; biocomposites; active containers.

III.2.1. Introduction.

Natural oils and, in particular, vegetable oils, are currently being widely investigated as they could be a source of a wide variety of new environmentally friendly materials from renewable resources that could positively contribute to sustainable development. In addition, some of these natural vegetable oils cannot be used in the food industry because of regulation restrictions due to their composition and other components. For this reason, some of these vegetable oils are obtained as by-products from other industries, and this contributes to their high worldwide availability, together with their cost-effective price. Recently, selectively modified vegetable oils have been proposed as interesting materials for compatibilization of polymer blends. Other applications of these modified vegetable oils include partially biobased thermosetting resins as an alternative to petroleum-derived resins such as epoxies, which can also be used as matrices in high environmental efficiency green composites. In addition to this, modified vegetable oils are widely used as secondary plasticizers in poly(vinyl chloride)-PVC to provide increased thermal stability. To tailor the desired functionality of a vegetable oil, different chemical modifications have been proposed, including epoxidation, maleinization, acrylation, and hydroxylation, among others.

Vegetable oils are interesting from a chemical point of view because of their triglyceride structure, which consists of a glycerol basic structure which is chemically bonded to different fatty acids through ester bonds. Fatty acids can be saturated as stearic acid (C18:0), which means a chain length of 18 carbon atoms without any unsaturation), palmitic acid (C16:0) or margaric acid (C17:0). These saturated fatty acids are not interesting for chemical modification. Nevertheless, some fatty acids can contain one, two or more unsaturations, thus leading to unsaturated fatty acids such as palmitoleic acid (C16:1), oleic acid (C18:1), linoleic acid (C18:2) or linolenic acid (C18:3), and others. Figure 1 shows a schematic representation of the chemical structure of an unsaturated vegetable oil.

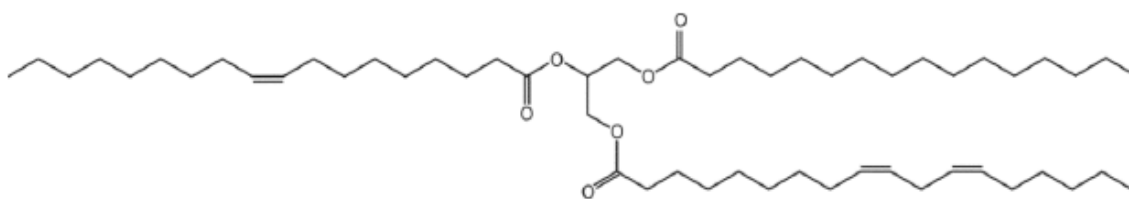


Figure III.2.1. Schematic representation of a triglyceride structure which is the base of vegetable oils, showing different (saturated and unsaturated) fatty acids bonded to a glycerol basic structure through ester bonds.

Unsaturation is a highly reactive point, such that it represents the base for a chemical modification to provide the desired functionality. Epoxidation is one of the most investigated chemical modifications of a vegetable oil. By a simple epoxidation process with peroxyacids derived from, for example, hydrogen peroxide and acetic acid, unsaturations can be converted into oxirane rings. These oxirane rings allow crosslinking in a similar way to a petroleum-derived epoxy resins with different hardener systems. Moreover, oxirane rings increase the polarity of the triglyceride, and this provides good plasticization properties to different polymers. In particular, epoxidized soybean oil (ESBO) and epoxidized linseed oil (ELO) are commercially available as secondary plasticizers for polyvinyl chloride (PVC) but their use has been extended to other polymers such as poly(lactic acid), poly(hydroxybutyrate), and so on. Other interesting chemical modification of vegetable oils is acrylation, which is carried out on previously epoxidized vegetable oils by reaction with acrylic monomers (acrylic acid, methyl methacrylate, and so on). These acrylic monomers react with the oxirane rings thus leading to increased reactivity to give interesting plasticizer materials or thermosetting resins with a similar behavior to vinyl-ester resins. On the other hand, vegetable oils can be subjected to a maleinization process, which increases reactivity as well as the above-mentioned methods. This modification is based on the reaction of maleic anhydride with unsaturations, thus leading to anchorage of maleic anhydride in the triglyceride structure. Some recent investigations have revealed the interesting plasticization effect of maleinized vegetable oils in some polymers such as poly(lactic acid)-PLA to increase chain mobility, but in general, there are few research works on the potential of these biobased materials as additive in plastic formulations. In addition to the plasticization effect of maleinized linseed oil (MLO) on PLA, it has been

corroborated the coupling/compatibilizing effect of MLO on PLA composites with diatomaceous earth. For this reason, MLO stands out as an alternative to traditional compatibilizers in the food packaging industry and, in particular, in active packaging, as diatomaceous earth particles are highly porous structures that can be loaded with antioxidants that can be released in a controlled way to increase the shelf life of a product. This approach has given interesting results. For example, Tornuk et al. and Brandelli et al. have reported the use of montmorillonite (MMT) and halloysite nanotubes (HNTs) as carriers for different active principles for active packaging. Diatomaceous earth (DE) represents an interesting alternative to other clays/nanoclays. From a chemical point of view, DE is composed of amorphous silica, $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. From a morphological point of view, it consists hierarchical micro/nanoporous structure. It is this hierarchical porosity that allows the use of DE as carriers for active principles in active packaging. DE is composed of micro-shells of marine unicellular eukaryote organisms in phytoplankton and formed sediment millions of years ago. Diatom fossilization led to formation of huge diatomaceous earth deposits; therefore, it is an abundant cost-effective product. The main properties of DE have qualities of very low density, porous structure, abrasive, chemical inertness, biocompatible, high absorption capacity, low thermal conductivity, high resistance to acids, and permeability, among others. Currently, diatomaceous earth is widely used as filtration media, for absorption, as a natural insecticide, as functional additives, dental fillings, membranes, and chemical sensors, among other things. When used as natural fillers, DE can provide two different effects: on the one hand, they can provide some reinforcement effect, and on the other hand, they can act as carriers for the controlled release of active principles. In a previous work, we reported the exceptional performance of maleinized linseed oil as a compatibilizer in PLA/DE composites, compared to other conventional compatibilizers. In this work, the main goal is to optimize the DE/MLO ratio to obtain the best balanced properties on poly(lactic acid)-PLA/diatomaceous earth-DE composites.

III.2.2. Materials and Methods.

Materials.

The polymer matrix used in this study was a commercial grade of poly(lactic acid) manufactured and distributed by Nature Works LLC (Minnetonka, MN, USA). This commercial grade was Ingeo Biopolymer 6201D with a melt flow index in the 15–30 g/(10 min) range at 210 °C, which makes it suitable for injection moulding and melt spinning of fibres as well. It is a lightweight material with a typical density of 1.24 g cm⁻³. Regarding diatomaceous earth (DE), this was supplied by ECO-Tierra de diatomeas (Granada, Spain). **Table III.2.1** summarizes the composition of this DE.

Table III.2.1. Composition of diatomaceous earth used in PLA/DE composites

Component	Weight Percentage (wt%)
SiO ₂	89.00
Na ₂ O + K ₂ O	1.88
CaO	6.73
Al ₂ O ₃	1.00
Fe ₂ O ₃	0.46

This DE shows different particle sizes and shapes, but triangular shapes with rounded angles are predominant, as can be seen in **Figure III.2.2**. The average particle size is between 4 and 7 µm. It is worth noting the highly porous structure of these DE particles.

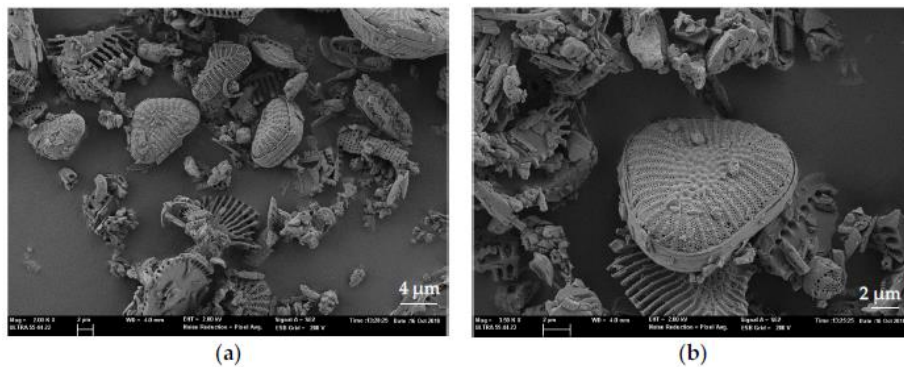


Figure III.2.2. FESEM images of diatomaceous earth at different magnification (a) 2000× and (b) triangular shape detail at 3500x.

The compatibilizer used in this study was maleinized linseed oil (MLO), which is obtained from the reaction of maleic anhydride (MA) with the unsaturations contained in linseed oil (oleic acid-C18:1, linoleic acid-C18:2 and linolenic-C18:3). This MLO was a commercial-grade VEOMER LIN supplied by Vandeputte (Mouscron, Belgium). Some of its features included a viscosity of 10 dPa s measured at 20 °C and an acid value in the 105–130 mg KOH g⁻¹ range.

Manufacturing of PLA/DE Composites Compatibilized with MLO.

Table III.2.2 summarizes the compositions and coding of the developed formulations. Prior to any processing, PLA and diatomaceous earth were dried at 60 °C for 18 h to remove the residual moisture.

Table III.2.2. Composition and labeling of PLA/DE composites with different amounts of MLO.

Code	PLA (wt%)	DE (wt%)	MLO (phr)*
PLA	100	0	0
PLA+DE	90	10	0
PLA+DE+1MLO	90	10	1
PLA+DE+2.5MLO	90	10	2.5
PLA+DE+5MLO	90	10	5
PLA+DE+10MLO	90	10	10
PLA+DE+15MLO	90	10	15

* phr represents the weight parts of MLO per 100 weight parts of PLA/DE composites.

The above-mentioned compositions were subjected to an initial compounding stage in a co-rotating twin screw extruder from DUPRA S.L. (Alicante, Spain). Different temperatures were selected for the extrusion process by taking into account that the melt peak temperature of PLA is close to 170 °C; therefore, the initial heating stage close to the hopper was set to 165 °C and progressively increased up to 180 °C in the extrusion die. A rotating speed of 20–25 rpm was used. After the compounding stage in a co-rotating twin screw extruder a continuous filament (4 mm diameter) was

obtained. This filament was cooled down in air to room temperature (to avoid hydrolysis) and dropped into a shredder manufactured by Mayper (Valencia, Spain) which gave an average pellet size 3 mm in diameter and 2–2.5 mm in height. The pellet of the different composites obtained was then processed by injection moulding process using a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain) injection moulding machine. The temperature profile, from the feeding zone to the injection nozzle, was set to: 170–180–190–200 °C. The material was processed with a holding pressure of 75 bar, with an injection time of 8 s in mold and 20 s as cooling time in the open mould.

Thermal and thermomechanical Characterization.

DE can affect thermal behavior of PLA matrix. For this reason, the effects of DE addition and MLO on thermal transitions of PLA/DE composites were obtained using differential scanning calorimetry (DSC) using a Mettler Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). A typical procedure is based on the use of a sample weight of about 7–10 mg. Samples were accurately weighed and placed into standard aluminum sealed pans (40 L). The thermal program was divided into three different stages. The first stage was programmed from 30 °C to 200 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} . This stage was applied to remove the previous thermal history which is particularly important in semicrystalline polymers. After this, a cooling stage from 200 °C down to 0 °C at a constant cooling rate of 10 °C min^{-1} was applied. With this stage, samples are subjected to a controlled cooling process which allows further comparisons. Finally, a new heating cycle from 0 °C to 300 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} was applied, and all thermal transitions were obtained in this second heating cycle. To avoid undesired oxidations a nitrogen inert atmosphere (66 mL min^{-1}) was used. An important parameter in semicrystalline polymers is the degree of crystallinity (χ_c) which represents the ratio between the crystalline areas contained in the polymer and the total volume. The degree of crystallinity (χ_c) was calculated by using the following expression:

$$X_C = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{CC}}{\Delta H_m^0 \cdot (1-w)} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.2. 1}$$

In this equation, ΔH_m and ΔH_{CC} (J g^{-1}) represent the melt and cold crystallization enthalpies, respectively, while ΔH_m^0 corresponds to the theoretical melt enthalpy of a fully crystalline PLA, and was taken as 93.0 J g^{-1} , as reported in literature [38]. Finally, $(1-w)$ stands for the weight fraction of PLA in the sample without DE or MLO. Complementary to the characterization of thermal transitions, the thermal stability was evaluated by means of thermogravimetric analysis (TGA) using a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler Toledo Inc. thermobalance (Schwerzenbach, Switzerland). The selected thermal program was a dynamic heating from $30 \text{ }^\circ\text{C}$ to $700 \text{ }^\circ\text{C}$ at a constant heating rate of $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ using air atmosphere to simulate more aggressive conditions than using inert atmosphere. The sample weight mass varied in the 8–10 mg range and all the samples had similar dimensions to obtain comparable and reproducible results. Standard alumina crucibles (70 mL) were employed for TGA characterization. Dynamic mechanical behavior of PLA/DE composites with different MLO loadings was used to follow the evolution of the storage modulus (G') and the dynamic damping factor ($\tan \delta$) as a function of increasing temperature. To this end, an AR-G2 oscillatory rheometer from TA Instruments (New Castle, PA, USA), equipped with an environmental test chamber (ETC) and a special clamp device for solid samples, was using in torsion/shear mode. Rectangular samples with dimensions of $40 \times 10 \text{ mm}^2$ and an average thickness of 4 mm were subjected to a temperature sweep from $30 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $140 \text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. This temperature range was selected because the main thermal transitions of PLA in the solid state, i.e., the glass transition temperature (T_g) and the cold crystallization occur in this range. Other characteristics of this experiment were defined by a maximum shear deformation ($\% \gamma$) of 0.1% and a frequency of 1 Hz.

Mechanical Characterization.

Mechanical properties of PLA/DE composites with varying MLO loading were obtained from tensile tests following *ISO 527-1* in a universal test machine ELIB 30 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain). The selected conditions for these tests were: load

cell of 5 kN, crosshead speed of 10 mm min⁻¹. Different tensile properties were obtained and averaged from five different tests for each sample, i.e., tensile strength (σ_t), tensile modulus (E_t) and elongation at break (ε_b).

Mechanical response of PLA/DE composites in impact conditions were obtained using a Charpy pendulum with a total energy of 1 J from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) following the guidelines of *ISO 179*. Five unnotched samples were tested for each formulation, and the impact strength was calculated in kJ m⁻² by taking into account the cross section of samples.

In addition to the above-mentioned characterization techniques, Shore D hardness was obtained in a durometer 673-D from J. Bot S.A. (Barcelona, Spain), as indicated in *ISO 868*. In a similar way, hardness was measured in five different samples, and the average values were collected.

Microscopic Characterization.

The internal morphology of PLA/DE composites was studied from fractured samples on impact tests. A field emission scanning electron microscope (FESEM) from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom) working at an acceleration voltage of 2 kV was used. To provide conducting properties to samples and avoid sample charge, all fractured samples were covered with an ultrathin gold-palladium alloy in a Quorum Technologies Ltd. EMITECH model SC7620 sputter coater (East Sussex, UK).

III.2.3. Results and Discussion.

Thermal Properties of PLA/DE Composites with Varying MLO Loading.

A comparative plot of the DSC thermograms of neat PLA and PLA/DE composites with varying MLO content is gathered in **Figure III.2.3**. A first thermal transition can be seen at around 60 °C that corresponds to the glass transition temperature (T_g) of PLA. As PLA is highly sensitive to the cooling process, which affects the degree of crystallinity, a cold crystallization peak can be observed with a peak maximum of 119 °C, while this characteristic peak moves down to lower values in PLA/DE composites. The cold crystallization process occurs at lower temperatures with 10 wt% DE. In particular, the peak maximum is displaced to 112 °C. This slight change in the cold crystallization characteristic temperatures is directly related to the fact that DE particles can act as nucleants for crystallization, thus favoring crystallite formation [39–42]. At higher temperatures, close to 170 °C, an endothermic peak can be observed which is attributed to the melt process of the crystalline fraction in PLA. **Table III.2.3** shows the main thermal results obtained from DSC characterization.

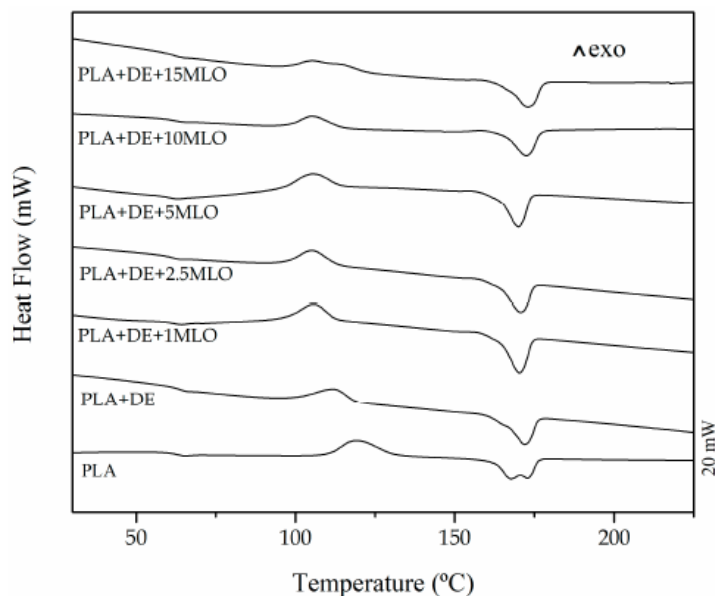


Figure III.2.3. DSC thermograms of neat PLA and PLA/DE composites with different MLO loading (expressed in phr)

Table III.2.3. Main thermal parameters of PLA and PLA/DE composites with different MLO loading (expressed in phr) obtained by differential scanning calorimetry (DSC).

Samples	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
PLA	63.0±0.6	119.5±1.0	27.5±0.6	169.9±0.9	36.5±0.3	9.7±0.6
PLA+DE	63.8±0.7	111.8±1.4	19.5±0.7	171.3±1.0	32.7±0.5	15.7±0.7
PLA+DE+1MLO	61.8±1.0	105.7±0.9	21.6±0.4	169.7±0.7	33.9±0.4	14.7±0.4
PLA+DE+2.5MLO	61.3±0.9	105.2±1.4	21.5±0.6	170.0±0.9	33.6±0.4	15.0±0.8
PLA+DE+5MLO	60.2±0.3	105.5±1.2	21.2±0.7	169.5±0.9	31.2±0.5	12.5±0.7
PLA+DE+10MLO	62.1±0.6	105.5±1.2	16.9±0.9	172.1±0.9	26.9±0.5	13.0±0.7
PLA+DE+15MLO	61.5±0.4	105.6±1.2	18.7±0.6	172.4±0.9	28.1±0.5	13.5±0.7

Addition of MLO provides a slight decrease in T_g of PLA/DE composites. In particular, the maximum decrease is obtained for a MLO loading of 5 phr which gives a T_g value of 60.2 °C (3.6 °C lower than PLA/DE composites). This slight decrease in T_g is representative for poor plasticization effects, as observed in other polymer systems [1,43,44]. Nevertheless, with regard to the cold crystallization process, a clear decrease in the peak temperature (T_{cc}) can be seen from 112 °C (PLA/DE composite) down to values of 105 °C for almost all composites, independently of the MLO loading. MLO favors crystallization due to increased chain mobility. On the other hand, the melt peak temperature of the obtained materials does not change in a remarkable way, with values of about 170 °C, even with increasing MLO content. With regard to normalized enthalpies related to the cold crystallization and melting processes, it is worth noting that they are very useful for making an estimation of the degree of crystallinity (χ_c) of the PLA/DE composites with increasing MLO content. Neat PLA shows a degree of crystallinity of 9.7%, while the addition of 10 wt% DE leads to increased crystallinity up to values of 15.7% due to the nucleant effect of DE. This is also consistent with the decrease in the cold crystallization peak temperature, as stable crystallites can be obtained at lower temperatures. By adding low MLO loads in the 1–2 phr range, the degree of crystallinity remains almost constant but high MLO loading in the 5–15 phr range, favor the stability of the amorphous PLA domains which is detectable by a decrease in the degree of crystallinity to values of 13%.

With regard to the thermal stability of PLA/DE composites with varying MLO content, **Figure III.2.4** shows the thermogravimetric TGA degradation profiles of neat

PLA, PLA/DE composite and compatibilized PLA/DE composite with different MLO loadings. As can be observed in **Figure III.2.4**, all the developed materials in this study show a one-step degradation process. It is important to take into account that the overall thermal stability is related to chemical and physical interactions between the base polymer matrix, PLA, inorganic particles (DE) and MLO [45]. **Table III.2.4** shows the main thermal results obtained from TGA analysis.

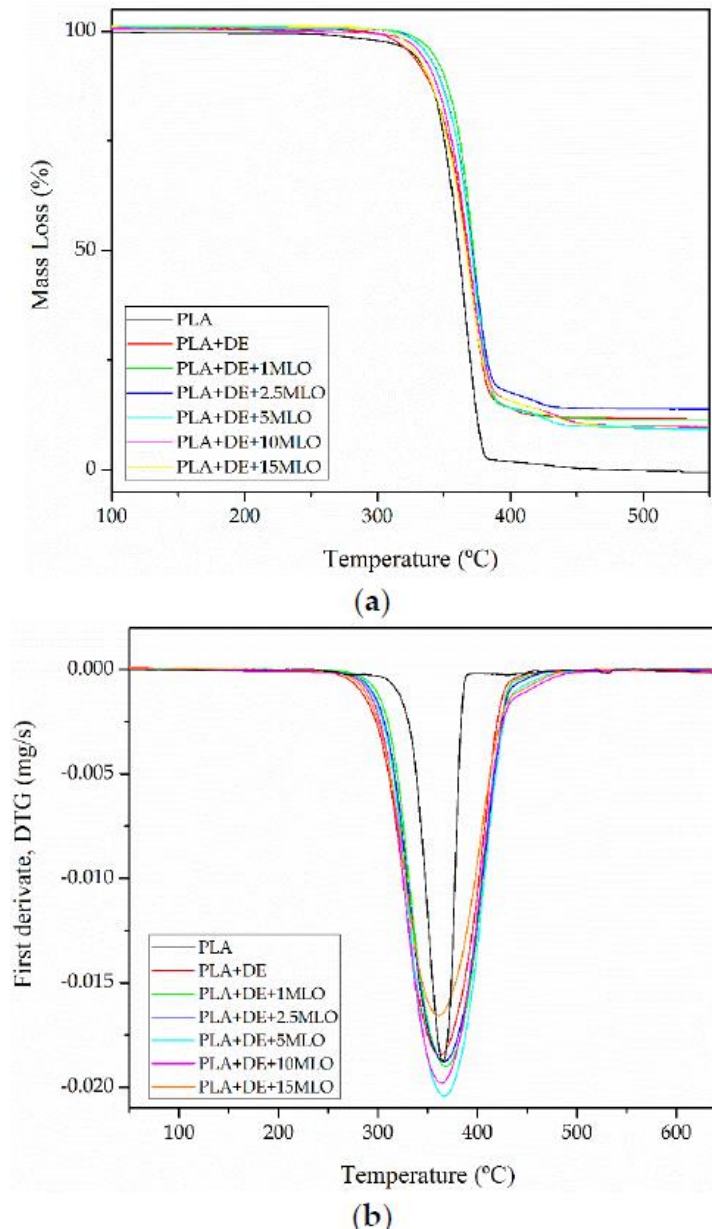


Figure III.2.4. Comparative thermogravimetric (TGA) plots corresponding to PLA/DE composites with varying MLO content: (a) TGA thermograms curves and (b) first derivative, DTG curves.

Table III.2.4. Main thermal parameters of the thermal degradation of PLA/DE composites with varying MLO content obtained by thermogravimetric analysis, TGA.

Samples	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Residual Mass (wt. %)
PLA	264.1±0.6	366.3±0.2	0.16±0.4
PLA+DE	294.3±0.5	364.3±1.0	11.6±0.9
PLA+DE+1MLO	316.7±0.8	369.6±0.6	11.5±0.7
PLA+DE+2.5MLO	316.2±0.2	367.4±0.4	13.8±0.9
PLA+DE+5MLO	315.6±0.7	367.3±1.5	10.0±0.5
PLA+DE+10MLO	302.0±0.4	364.6±1.3	10.3±0.9
PLA+DE+15MLO	309.3±0.8	361.6±0.7	10.2±0.8

The simple addition of DE increases the thermal stability of neat PLA. In fact, the onset degradation temperature of PLA (T_{onset}) changes from 264 °C for neat PLA to 294.3 °C for the PLA/DE composites with 10 wt% DE. These results are in agreement with the work of Carrasco et al., which suggests that addition of small amounts of inorganic materials into a polymer matrix provides increased thermal stability [46]. Moreover, addition of MLO also provides increased thermal stability up to onset degradation temperature values of 315–316 °C for MLO loading in the 1–5 phr range [1]. In fact, the onset degradation temperature for composites with 1–5 phr MLO provides an increase of about 22 °C with regard to the uncompatibilized PLA/DE composite [44]. This phenomenon could be somewhat related to interactions between the PLA chains and the modified vegetable oil [45]. With regard to the residual mass, PLA is almost fully decomposed, while all its composites with DE show residual mass values close to 10% which is in total accordance with the amount of DE filler (10 wt%). DE is composed of inorganic siliceous particles which do not undergo degradation in the temperature range comprised between 30 and 700 °C.

Thermomechanical Properties of PLA/DE Composites with Varying MLO Loading.

Figure III.2.5 gathers dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves corresponding to the evolution of the storage modulus, G' (**Figure III.2.5a**) and dynamic damping factor, $\tan \delta$ (**Figure III.2.5b**) with temperature. Regarding the storage modulus, below the glass transition temperature (T_g), all materials show a typical elastic-glassy behavior with high G' values. The uncompatibilized PLA/DE composite shows a G' value of 1095 MPa at 40 °C. This G' value is remarkably higher than that of the neat PLA (565 MPa at the same temperature). Addition of MLO leads to a decrease in stiffness (lower G' values). Thus, the PLA/DE composite with 1 phr MLO shows a G' value of 832 MPa at 40 °C. As the MLO content increases, G' values show a decreasing tendency as it can be seen in **Table III.2.5**. This behavior indicates some plasticization effect of MLO. In fact, some recent research works have suggested that modified triglyceride molecules are placed between polymer chains and, therefore, an increase in chain mobility is achieved, leading to decreased G' values. In addition to this internal lubrication effect, MLO molecules increase the free volume this reducing the intermolecular attraction forces between adjacent PLA chains, all this having a positive effect on overall chain mobility [25,47,48]. Above the T_g , a clear softening occurs, and G' values decrease in a remarkable way. As can be seen in **Figure III.2.5a**, addition of MLO moves the corresponding curves to lower temperatures as MLO enables chain mobility [49,50]. The cold crystallization process can be detected as an increase in G' values above the T_g . As certain temperature is reached, some amorphous areas of PLA tend to re-arrange to form packed structures or crystallites and this increases the density, which is directly related to the stiffness and, consequently, the G' is increased [51,52].

Table III.2.5. Summary of some dynamic-mechanical thermal properties of PLA/DE composites with varying MLO loading.

Samples	T_g (°C)	Storage Modulus, G' (MPa) at 40 °C
PLA	68.1±0.26	564.9±0.5
PLA+DE	66.2±0.3	1095.5±0.2
PLA+DE+1MLO	65.9±0.7	831.9±0.4
PLA+DE+2.5MLO	65.8±0.4	624.3±0.5
PLA+DE+5MLO	64.5±0.6	588.8±0.4
PLA+DE+10MLO	64.2±0.8	518.4±0.6
PLA+DE+15MLO	63.2±0.2	545.9±0.9

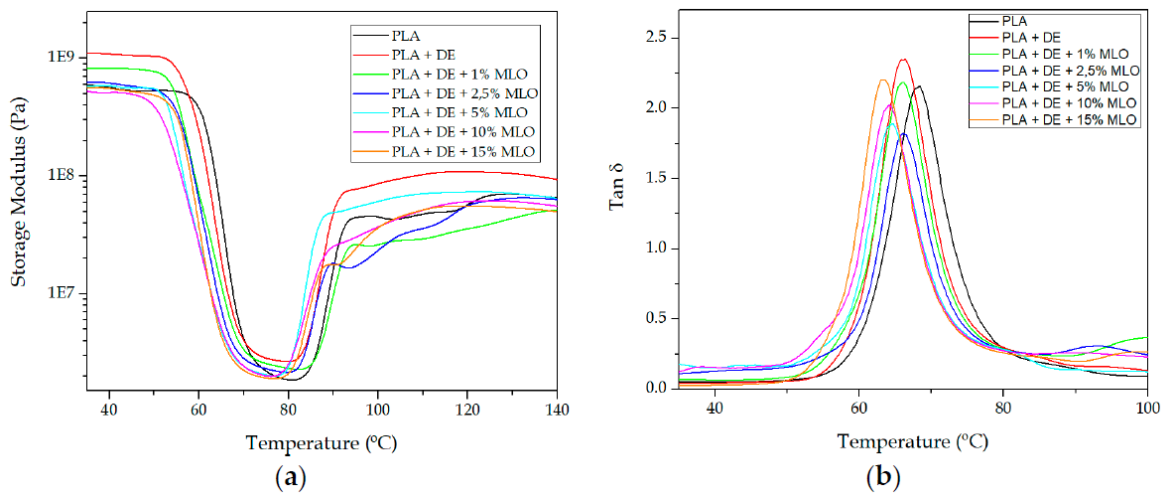


Figure III.2.5. Comparative plot of dynamic mechanical thermal properties of PLA/DE composites with varying MLO loading as a function of temperature: (a) Storage modulus, G' and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$).

Figure III.2.5b shows the damping factor, $\tan \delta$, for PLA/DE composites with increasing MLO loading. As it can be seen the damping factor is slightly moved towards lower temperatures, compared to neat PLA. Despite it being possible to evaluate the glass transition temperature by using different criteria (G' , G'' , $\tan \delta$), one of the most widely used is the peak maximum for $\tan \delta$. By using this criterion, neat PLA shows a T_g of 68.1 °C and PLA/DE composite offers a T_g of 66.2 °C. As MLO loading increases, a slight decrease in T_g can be observed which is in total accordance with previous results obtained by DSC. These T_g values are summarized in **Table III.2.5**.

Mechanical Properties of PLA/DE Composites with Varying MLO Loading.

Table III.2.6 summarizes the main mechanical properties of PLA/DE composites with MLO. The only addition of DE (10 wt%) promotes an increase in tensile modulus from 900 MPa (neat PLA) up to 1344 MPa (PLA/DE composite with 10 wt% DE). Nevertheless, both the tensile strength (σ_t) and the elongation at break (ε_b) decrease. The tensile strength changes from 65 MPa to 53 MPa with 10 wt% DE and the elongation at break is decreased up to half the value of neat PLA. Dispersion of DE particles leads to a clear embrittlement, as these embedded particles can exert a stress concentration effect, with a subsequent decrease in elongation at break [31].

Table III.2.6. Summary of mechanical properties of PLA/DE composites with varying MLO loading obtained from tensile, impact and hardness tests.

Samples	Tensile Modulus, E_t (MPa)	Tensile Strength, σ_t (MPa)	Elongation at break, ε_b (%)	Impact Strength (kJ m^{-2})	Hardness Shore D
PLA	900±75	65±0.5	6.3±0.9	28.1±3.4	80.5±3.5
PLA+DE	1344±54	53±2.0	3.5±0.3	12.4±2.1	82.3±2.2
PLA+DE+1MLO	1329±70	50±0.5	4.7±0.2	13.4±2.3	82.3±2.1
PLA+DE+2.5MLO	1322±20	46±2.2	4.9±0.3	14.6±2.9	81.9±1.6
PLA+DE+5MLO	1275±48	40±0.6	5.6±0.4	15.6±1.6	82.0±2.5
PLA+DE+10MLO	1161±117	33±0.6	19.5±1.8	18.4±3.8	81.7±1.6
PLA+DE+15MLO	1075±16	33±0.9	22.8±1.9	21.7±3.6	79.8±2.9

Addition of MLO on PLA/DE composites provides a decrease in rigidity, as expected. For low MLO loadings in the 1–2 phr range, the tensile modulus is almost constant. Although the average value is slightly lower, if we take into consideration the standard deviation, the change is not significant. Nevertheless, over 5 phr MLO, a clear change in mechanical behavior can be detected. In particular, the tensile modulus is remarkably decreased. It is worth noting that PLA/DE composites with 15 phr MLO show a tensile modulus of 1075 MPa, which represents a 20% decrease regarding the PLA/DE composite without MLO. The same tendency can be detected for tensile strength. Addition of 5 phr produces a decrease of 10% in tensile strength while above 5 phr, the percentage decrease in tensile strength is comprised between 25–38%. This

pronounced change in mechanical resistant properties is inversely related to elongation at break which increases with increasing MLO loading. Uncompatibilized PLA/DE composite is extremely brittle, with an elongation at break of 3.5%. This is slightly increased to values of 5% for low MLO loading but, as expected, above 10 phr MLO, it is possible to obtain a noticeable increase in elongation at break, with values of close to 20% in this range. Some previous works have demonstrated different effects of MLO on PLA and other polyesters. These effects include plasticization, chain extension, branching and, in some cases, some crosslinking [43,47,53]. The plasticization effect has been corroborated by a slight decrease in the glass transition temperature. MLO exerts a lubricant effect on PLA polymer chains and this is responsible for the observed increase in ductility. Changes in stiffness are also related to the ability of the materials to absorb energy. It is important to note that impact strength is related to both ductile and resistant properties. Neat PLA is characterized by an impact strength of 28 kJ m^{-2} ; due to the stress concentration phenomenon of DE, the PLA/DE composite with 10 wt% DE shows a remarkable decrease in impact strength down to values of 12.4 kJ m^{-2} . These results are in total agreement with the dramatic decrease in both tensile strength and elongation at break. As the MLO loading increases, the impact strength improves, and it is worth noting that PLA/DE composites containing 15 phr MLO reach an impact strength of about 22 kJ m^{-2} . This is lower than neat PLA, but it is remarkably superior to the uncompatibilized PLA/DE composite. Above 5 phr, MLO can counteract the negative effect of DE on impact strength. Finally, with regard to Shore D hardness, it is worthy to note that although the average values show a slight increase in hardness with DE addition and a decrease with MLO loading, the standard deviation of these values shows that Shore D hardness values remain almost unchanged centered in 80.

Morphological Characterization of PLA/DE Composites with Varying MLO Loading.

Figure III.2.6 shows a FESEM image corresponding to the fractured surface from the impact test of PLA/DE sample at 2500x. This morphology is characterized by a matrix phase consisting on PLA and a dispersed phase constituted by embedded DE particles. The polymer matrix shows a uniform topography with small steps and,

subsequently, low roughness. These are clear evidence of a brittle fracture (or a fracture with very short plastic deformation). In addition, it is possible to identify individual DE particles and the surrounding of these particles show a small gap regarding the polymer matrix. These features are in total agreement with the previous mechanical properties with a decrease a decrease in elongation at break and a decrease in tensile strength due to the stress concentration phenomenon provided by uncompatibilized DE particles.

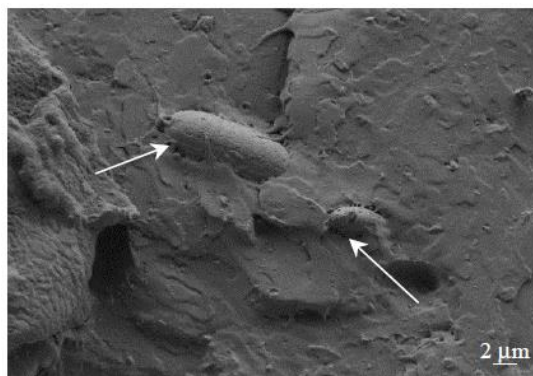


Figure III.2.6. FESEM image (2500x) of the surface of a PLA/DE sample obtained after impact test.

Figure III.2.7 shows FESEM images corresponding to PLA/DE composites compatibilized with different MLO loadings. From these images, the PLA matrix and the embedded DE particles (disperse phase) are clearly distinguishable. For low MLO content (1–5 phr), the PLA matrix shows a homogeneous topography, absolutely uniform and smooth. The only difference with the uncompatibilized PLA/DE composite (**Figure III.2.6**) is that the steps and roughness are rounded and less pronounced, as can be seen in **Figure III.2.7a–c**. Moreover, it is possible to observe formation of somewhat interphase between PLA and DE particles. In this sense, MLO can act as a compatibilizer of PLA matrix and DE particles due to the tendency of the maleic anhydride group to react with hydroxyl groups in both PLA (terminal groups) and siliceous surface of DE particles. These improvements in the interface phenomena between PLA and DE are responsible for an improvement in ductile properties and, subsequently, on the impact strength, as previously indicated. With respect to PLA/DE composites with high MLO content (10–15 phr), the obtained morphology is somewhat different. The polymeric matrix is less uniform, with a high density of rounded microvoids. In addition, some phase separation can be observed. This indicates that

PLA is not completely miscible with MLO. This immiscibility is much more evident with an excess of MLO (see white circles in **Figure III.2.7d,e**). This restricted miscibility promotes formation of microvoids (see white arrows in **Figure III.2.7d,e**), as reported in previous works [12,20,25,49,50,54]. In addition to this, it is possible to observe some evidence of plastic deformation (filaments) of the PLA matrix [1]. Therefore, it is possible to conclude that the increase in impact strength is directly related to somewhat interaction between PLA matrix and DE particles.

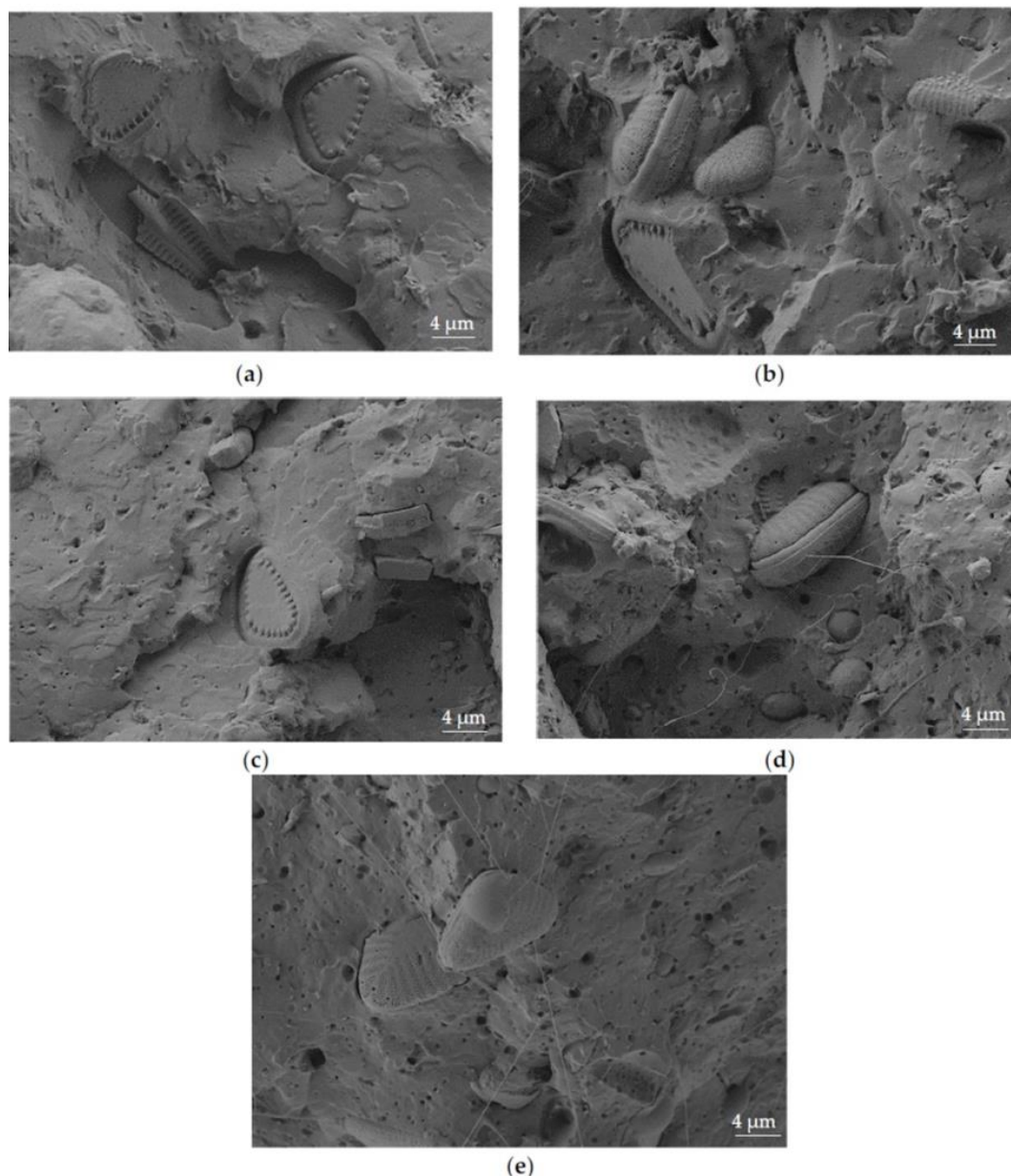


Figure III.2.7. FESEM image (2500x) of the surface of a PLA/DE samples obtained after impact test, with varying MLO loading (in phr): (a) 1, (b) 2.5, (c) 5, (d) 10 and (e) 15.

III.2.4. Conclusions.

This work reports the efficiency of maleinized linseed oil as a biobased compatibilizer in poly(lactic acid)-PLA composites with diatomaceous earth (DE) at a constant loading of 10 wt%. In particular, the work focuses on the optimization of MLO loading to obtain the most balanced properties on PLA/DE composites. The obtained results show a clear embrittlement of PLA/DE composites without any compatibilizer. The elongation at break is reduced to half the value of neat PLA. On the contrary, the tensile modulus increases as expected. On the other hand, the impact strength of uncompatibilized PLA/DE composites goes down to a value of 12.4 kJ m^{-2} , which is remarkably lower than neat PLA (28 kJ m^{-2}). Two different levels of effect can be seen depending on the MLO loading. For MLO loadings in the 1–5 phr range, a slight increase in ductile properties can be detected, with a slight decrease in the glass transition temperature (T_g). Nevertheless, above 5 phr MLO, ductile properties are remarkably improved, and the impact strength increases to values close to 22 kJ m^{-2} which is almost double the value of uncompatibilized PLA/DE composite. The morphology of these composites shows that MLO exerts a compatibilizing effect, bridging the PLA matrix and the DE particles. Therefore, it is possible to conclude that MLO loading in the 10–15 phr range gives optimum and balanced properties for PLA/DE composites without compromising the ecoefficiency of the developed composites.

Acknowledgements.

This research was funded by the Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) project number MAT2017-84909-C2-2-R. L. Quiles-Carrillo is recipient of a FPU grant (FPU15/03812) from the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD). D. Lascano acknowledges UPV for the grant received through the PAID-01-18 program. N. Montanes acknowledges the project “Development and production of new material from revalued industrial wastes for technological sector applications” for partially funding this research.

References.

- [1] Quiles-Carrillo, L.; Blanes-Martinez, M.M.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S.; Balart, R. “*Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil*”. *Eur. Polym. J.* **2018**, 98, 402–410.
- [2] Islam, M.R.; Beg, M.D.H.; Jamari, S.S. “*Development of Vegetable-Oil-Based*” *Polymers. J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131.
- [3] Lu, Y.; Larock, R.C. “*Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications*”. *ChemSusChem* **2009**, 2, 136–147.
- [4] Sharma, V.; Kundu, P.P. “*Addition polymers from natural oils—A review*”. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 983–1008.
- [5] Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. “*Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. Acta Biomater*”. **2014**, 10, 1692–1704.
- [6] Petrovic, Z.S.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetkovic, I.; Hong, D.P. “*Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil*”. *Polym. Int.* **2008**, 57, 275–281.
- [7] Xia, Y.; Larock, R.C. “*Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications*”. *Green Chem.* **2010**, 12, 1893–1909.
- [8] Xia, Y.; Quirino, R.L.; Larock, R.C. “*Bio-based Thermosetting Polymers from Vegetable Oils*”. *J. Renew. Mater.* **2013**, 1, 3–27.
- [9] Malarczyk, K.; Milchert, E. “*Methods for epoxidation of vegetable oils on heterogenous catalysts*”. *Przem. Chem.* **2015**, 94, 412–415.
- [10] Milchert, E.; Malarczyk, K.; Klos, M. “*Technological Aspects of Chemoenzymatic Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Acid Esters and Vegetable Oils: A Review*”. *Molecules* **2015**, 20, 21481–21493.
- [11] Tan, S.G.; Chow, W.S. “*Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review*”. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2010**, 49, 1581–1590.

- [12] 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.
- [13] Alam, J.; Alam, M.; Raja, M.; Abduljaleel, Z.; Dass, L.A. "MWCNTs-Reinforced Epoxidized Linseed Oil Plasticized Polylactic Acid Nanocomposite and Its Electroactive Shape Memory Behaviour". *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, 15, 19924–19937.
- [14] Fenollar, O.; Garcia-Sanoguera, D.; Sanchez-Nacher, L.; Lopez, J.; Balart, R. "Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols". *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 4406–4413.
- [15] Ray, D.; Sain, S. "Thermosetting bioresins as matrix for biocomposites. In *Biocomposites for High-Performance Applications*"; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 57–80.
- [16] Xing, C.; Matuana, L.M. "Epoxidized soybean oil-plasticized poly(lactic acid) films performance as impacted by storage". *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133.
- [17] Carbonell-Verdu, A.; Garcia-Sanoguera, D.; Jorda-Vilaplana, A.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. "A new biobased plasticizer for poly(vinyl chloride) based on epoxidized cottonseed oil (vol 33, 43642, 2016)". *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133.
- [18] Vijayarajan, S.; Selke, S.E.M.; Matuana, L.M. "Continuous Blending Approach in the Manufacture of Epoxidized Soybean Plasticized Poly(lactic acid) Sheets and Films". *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 622–630.
- [19] Sotoodeh-Nia, Z.; Hohmann, A.; Buss, A.; Williams, R.C.; Cochran, E.W. "Rheological and physical characterization of pressure sensitive adhesives from bio-derived block copolymers". *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135.
- [20] Carbonell-Verdu, A.; Dolores Samper, M.; Garcia-Garcia, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. "Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid)". *Ind. Crop. Prod.* **2017**, 104, 278–286.
- [21] Carbonell-Verdu, A.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. "PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil". *Eur. Polym. J.* **2017**, 91, 248–259.
- [22] Ernzen, J.R.; Bondan, F.; Luvison, C.; Wanke, C.H.; Martins, J.D.N.; Fiorio, R.; Bianchi, O. "Structure and properties relationship of melt reacted polyamide 6/maleinized soybean oil". *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133.
- [23] Mauck, S.C.; Wang, S.; Ding, W.; Rohde, B.J.; Fortune, C.K.; Yang, G.; Ahn, S.-K.; Robertson, M.L. "Biorenewable Tough Blends of Polylactide and Acrylated Epoxidized Soybean Oil Compatibilized by a Polylactide Star Polymer". *Macromolecules* **2016**, 49, 1605–1615.
- [24] Rosu, D.; Mustata, F.; Tudorachi, N.; Musteata, V.E.; Rosu, L.; Varganici, C.D. "Novel bio-based flexible epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol A cured with castor oil maleate". *RSC Adv.* **2015**, 5, 45679–45687.
- [25] Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R. "The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly (lactic acid)-based formulations. *Polym*". *Int.* **2017**, 66, 882–891.
- [26] 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.
- [27] Brandelli, A.; Wentz Brum, L.F.; Zimnoch dos Santos, J.H. "Nanostructured bioactive compounds for ecological food packaging. *Environ*". *Chem. Lett.* **2017**, 15, 193–204.


- [28] Gorrasi, G.; Senatore, V.; Vigliotta, G.; Belviso, S.; Pucciariello, R. “*PET-halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties*”. *Eur. Polym. J.* **2014**, 61, 145–156.
- [29] Kumar, N.; Kaur, P.; Bhatia, S. “*Advances in bio-nanocomposite materials for food packaging: A review*”. *Nutr. Food Sci.* **2017**, 47, 591–606.
- [30] Kuswandi, B. “*Environmental friendly food nano-packaging*”. *Environ. Chem. Lett.* **2017**, 15, 205–221.
- [31] Rhim, J.-W.; Park, H.-M.; Ha, C.-S. “*Bio-nanocomposites for food packaging applications*”. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1629–1652.
- [32] Tornuk, F.; Hancer, M.; Sagdic, O.; Yetim, H. “*LLDPE based food packaging incorporated with nanoclays grafted with bioactive compounds to extend shelf life of some meat products*”. *LWT-Food Sci. Technol.* **2015**, 64, 540–546.
- [33] Aw, M.S.; Simovic, S.; Yu, Y.; Addai-Mensah, J.; Losic, D. “*Porous silica microshells from diatoms as biocarrier for drug delivery applications*”. *Powder Technol.* **2012**, 223, 52–58.
- [34] Cacciotti, I.; Mori, S.; Cherubini, V.; Nanni, F. “*Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging*”. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, 112, 567–575.
- [35] Davoudizadeh, S.; Ghasemi, M.; Khezri, K.; Bahadorikhalili, S. “*Poly(styrene-co-butyl acrylate)/mesoporous diatomaceous earth mineral nanocomposites by in situ AGET ATRP*”. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, 131, 2513–2521.
- [36] Medarevic, D.P.; Losic, D.; Ibric, S.R. “*Diatoms—nature materials with great potential for bioapplications*”. *Hem. Ind.* **2016**, 70, 613–627.
- [37] Ozen, I.; Simsek, S.; Okyay, G. “*Manipulating surface wettability and oil absorbency of diatomite depending on processing and ambient conditions*”. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 332, 22–31.
- [38] Saeidlou, S.; Huneault, M.A.; Li, H.; Park, C.B. “*Poly(lactic acid) crystallization*”. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 1657–1677.
- [39] Liu, M.; Zhang, Y.; Zhou, C. “*Nanocomposites of halloysite and polylactide*”. *Appl. Clay Sci.* **2013**, 75, 52–59.
- [40] 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.
- [41] Prashantha, K.; Lecouvet, B.; Sclavons, 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.
- [42] 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.
- [43] Carbonell-Verdu, A.; Ferri, J.M.; Dominici, F.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Torre, L. “*Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives*”. *Express Polym. Lett.* **2018**, 12, 808–823.
- [44] Li, M.; Li, S.; Xia, J.; Ding, C.; Wang, M.; Xu, L.; Yang, X.; Huang, K. “*Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly(vinyl chloride)*”. *Mater. Des.* **2017**, 122, 366–375.
- [45] Prempeh, N.; Li, J.; Liu, D.; Das, K.; Maiti, S.; Zhang, Y. “*Plasticizing effects of Epoxidized Sun Flower Oil on Biodegradable Polylactide Films: A Comparative Study*”. *Polym. Sci. Ser. A* **2014**, 56, 856–863.

- [46] Carrasco, F.; Gamez-Perez, J.; Santana, O.O.; MasPOCH, M.L. “*Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition*”. Chem. Eng. J. **2011**, 178, 451–460.
- [47] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “*Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil*”. Ind. Crop. Prod. **2018**, 111, 878–888.
- [48] Bocqué, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.J. “*Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties*”. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. **2016**, 54, 11–33.
- [49] Silverajah, V.S.G.; Ibrahim, N.A.; Zainuddin, N.; Yunus, W.M.Z.W.; Abu Hassan, H. “*Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Olein Blend*”. Molecules **2012**, 17, 11729–11747.
- [50] Ali, F.; Chang, Y.-W.; Kang, S.C.; Yoon, J.Y. “*Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends*”. Polym. Bull. **2009**, 62, 91–98.
- [51] Shah, D.U. “*Developing plant fibre composites for structural applications by optimizing composite parameters: A critical review*”. J. Mater. Sci. **2013**, 48, 6083–6107.
- [52] Yu, Y.; Cheng, Y.; Ren, J.; Cao, E.; Fu, X.; Guo, W. “*Plasticizing effect of poly (ethylene glycol) s with different molecular weights in poly (lactic acid)/starch blends*”. J. Appl. Polym. Sci. **2015**, 132.
- [53] 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*”. Compos. Part B Eng. **2018**, 147, 76–85.
- [54] Silverajah, V.S.G.; Ibrahim, N.A.; Yunus, W.M.Z.W.; Abu Hassan, H.; Woei, C.B. A “*Comparative Study on the Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Blend*”. Int. J. Mol. Sci. **2012**, 13, 5878–5898.



Article

Optimization of the Loading of an Environmentally Friendly Compatibilizer Derived from Linseed Oil in Poly(Lactic Acid)/Diatomaceous Earth Composites

Lucia Gonzalez ¹, Angel Agüero ¹, Luis Quiles-Carrillo ^{1,*} , Diego Lascano ² and Nestor Montanes ¹

¹ Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; lugona@epsa.upv.es (L.G.); guanche.ar@gmail.com (A.A.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)

² Escuela Politécnica Nacional, Quito 17-01-2759, Ecuador; diegol-zn@hotmail.com

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

Received: 25 April 2019; Accepted: 13 May 2019; Published: 17 May 2019



Abstract Maleinized linseed oil (MLO) has been successfully used as biobased compatibilizer in polyester blends. Its efficiency as compatibilizer in polymer composites with organic and inorganic fillers, compared to other traditional fillers, has also been proved. The goal of this work is to optimize the amount of MLO on poly(lactic acid)/diatomaceous earth (PLA/DE) composites to open new potential to these materials in the active packaging industry without compromising the environmental efficiency of these composites. The amount of DE remains constant at 10 wt% and MLO varies from 1 to 15 phr (weight parts of MLO per 100 g of PLA/DE composite). The effect of MLO on mechanical, thermal, thermomechanical and morphological properties is described in this work. The obtained results show a clear embrittlement of the uncompatibilized PLA/DE composites, which is progressively reduced by the addition of MLO. MLO shows good miscibility at low concentrations (lower than 5 phr) while above 5 phr, a clear phase separation phenomenon can be detected, with the formation of rounded microvoids and shapes which have a positive effect on impact strength.

Keywords: maleinized linseed oil MLO; poly(lactic acid); diatomaceous earth; biocomposites; active containers

1. Introduction

Natural oils and, in particular, vegetable oils, are currently being widely investigated as they could be a source of a wide variety of new environmentally friendly materials from renewable resources that could positively contribute to sustainable development. In addition, some of these natural vegetable oils cannot be used in the food industry because of regulation restrictions due to their composition and other components. For this reason, some of these vegetable oils are obtained as by-products from other industries, and this contributes to their high worldwide availability, together with their cost-effective price. Recently, selectively modified vegetable oils have been proposed as interesting materials for compatibilization of polymer blends. Other applications of these modified vegetable oils include partially biobased thermosetting resins as an alternative to petroleum-derived resins such as epoxies, which can also be used as matrices in high environmental efficiency green composites. In addition to this, modified vegetable oils are widely used as secondary plasticizers in poly(vinyl chloride)—PVC—to provide increased thermal stability [1–8]. To tailor the desired functionality of a vegetable oil, different chemical modifications have been proposed, including epoxidation, maleinization, acrylation, and hydroxylation, among others.

III. 3. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding.

A. Agüero¹, M. C. Morcillo¹, L. Quiles – Carrillo¹, R. Balart¹, T. Boronat¹, D. Lascano^{1,2}, S. Torres – Giner³ and O. Fenollar¹

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

² Escuela Politécnica Nacional, Quito 17-01-2759, Ecuador,

³ 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.

Polymer **2019**, 11, 1908

DOI: 10.3390/polym11121908

“Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding.”

Abstract

This research work aims to study the influence of the reprocessing cycles on the mechanical, thermal, and thermomechanical properties of polylactide (PLA). To this end, PLA was subjected to as many as six extrusion cycles and the resultant pellets were shaped into pieces by injection molding. Mechanical characterization revealed that the PLA pieces presented relatively similar properties up to the third reprocessing cycle, whereas further cycles induced an intense reduction in ductility and toughness. The effect of the reprocessing cycles was also studied by the changes in the melt fluidity, which showed a significant increase after four reprocessing cycles. An increase in the bio-polyester chain mobility was also attained with the number of the reprocessing cycles that subsequently favored an increase in crystallinity of PLA. A visual inspection indicated that PLA developed certain yellowing and the pieces also became less transparent with the increasing number of reprocessing cycles. Therefore, the obtained results showed that PLA suffers a slight degradation after one or two reprocessing cycles whereas performance impairment becomes more evident above the fourth reprocessing cycle. This finding suggests that the mechanical recycling of PLA for up to three cycles of extrusion and subsequent injection molding is technically feasible.

Keywords

PLA; extrusion cycles; injection molding; mechanical recycling; circular economy.

III.3.1. Introduction.

Biopolymers can be defined as polymers that are not “harmful” for the environment. The concept of a biopolymer is strongly linked to the origin of the material (petrochemical or natural resource) and to its end-of-life (whether it is biodegradable or not) [1–4]. Biopolymers include petroleum-derived polymers with the biodegradation (disintegration in controlled compost soil conditions) feature. Many of these polymers have ester groups that can be easily hydrolyzed in the presence of moisture [5]. Some aliphatic and aromatic polyesters such as poly(caprolactone) (PCL), poly(butylene succinate) (PBS), poly(glycolic acid) (PGA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), among others, are included in this group [6–9]. On the other hand, some research studies have been focused on obtaining conventional polymers from natural resources, but these are not biodegradable as their corresponding counterparts. Their properties are almost identical to their respective petrochemicals but are obtained by a renewable route. It is worthy to note the growing use of bio-based high-density polyethylenes (bio-HDPE) obtained from sugarcane [10–12]. Biopolyamides (bio-PAs), such as polyamide 610 (PA610) or polyamide 1010 (PA1010), are also partially or totally obtained from renewable resources [13,14]. However, the most environmentally promising biopolymer group includes biopolymers from renewable origin and biodegradables. This group is divided into three large subgroups: (a) polysaccharides and derivatives such as starch, cellulose, chitosan, chitin, and so on. This group also includes polylactide (PLA) in which the monomer is obtained by fermentation of starch-rich compounds [15,16], (b) Proteins such as gluten, soy protein, collagen, keratin, among others, which are used in the manufacturing materials for engineering or bioengineering [17–19], and (c) Bacterial polymers such as polyhydroxyalkanoates (PHAs), where some bacteria can synthesize up to more than 300 of these polyhydroxy acids obtained from butyric acid or valeric acid, among others [20,21]. Biodegradable polymers are defined by their unique disintegration capacity under controlled compost conditions (humidity, temperature, microbial strains, etc.). During the biodegradation, the polymer undergoes a series of processes that lead to the progressive breakage of long polymer chains into shorter segments that can enter into the life cycle of certain microorganisms [5,6,22,23]. One interesting group of biodegradable polymers is that of polyesters (mainly aliphatic polyester from petroleum

or natural resources) since the ester group is susceptible to hydrolysis in the presence of moisture [5,7,24].

PLA has established itself as one of the current biopolymers with the most significant potential in various industrial areas [25,26]. PLA is currently one of the world's most consumed biopolymers [27]. By copolymerization, materials with tailored properties can also be obtained. For instance, copolymers of lactic acid with glycolic acid (PLA-co-PGA) and with caprolactone (PLA-co-PCL) can find uses in engineering applications [28–30]. Since PLA and PLA-based copolymers are also resorbable, it is possible to find biomedical grades of these materials with increasing uses in biotechnology [31,32]. In the biomedical field, therefore, the use of PLA and its copolymers are continuously finding novel applications such as surgical sutures, bone implants, tissue, and prosthetic implants, fixing plates, fixing screws, porous scaffolds for cell growth, etc. [33–35]. At the same time, pharmaceutical companies are also developing PLA microcapsules and nano-capsules for the controlled release of drugs [15,36].

Due to the excellent biodegradability and biocompatibility properties, PLA applications have been growing at the industrial level in other areas such as textile, packaging, automotive, and the construction sector. In addition, with the recent emergence of additive manufacturing technologies based on 3D printing, PLA is one of the widely used materials in this industry [37–40]. In the packaging sector, PLA can be used for liquid containers, glasses, plates, disposable cutlery, frozen food packaging, and clear food packaging [41–43].

Due to the increasing use of PLA, along with biodegradation, the possibility of mechanical (secondary) recycling has also been considered [44]. However, due to the high sensitivity to hydrolysis of its ester groups at the processing conditions, recycled PLA materials have lower properties compared to the virgin material. Hydrolysis is responsible for a decrease in the polymer chain length, an increase in crystallinity, a reduction in toughness, biodegradation acceleration, and more [45–48]. As a result, some research works have been focused on the use of different additives to minimize this effect by preventing PLA chains from hydrolysis [49,50]. Another approach is focused on increasing the polymer chain length after hydrolysis by using chain extenders [44,51–54]. Chain extenders also play a crucial role in processing and then

recycling since they can contribute to maintaining good melt strength and other rheological properties during manufacturing [55,56]. In some cases, not only chain extension can help to improve the features of a partially hydrolyzed PLA but also some cross-linking after irradiation can be attained [57]. Some authors have reported the role of poly(L-lactide) (PLLA) and poly(D-lactide) (PDLA) isomers to minimize the sensitiveness to hydrolysis of PLA materials. For instance, Karst et al. reported that stereo-complex PLLA/PDLA blends at 50/50 (wt/wt) show the highest resistance to hydrolysis [46]. By taking into account the relevance of the hydrolysis process and its role in the potential PLA recycling, the main goal of this research work is to evaluate the influence of reprocessing cycles carried out by extrusion on injection-molded pieces of PLA in terms of their mechanical, thermal, and thermomechanical properties, and changes in morphology, visual appearance, and melt behavior.

III.3.2. Materials and Methods.

Materials.

PLA commercial-grade Ingeo™ 2003D, supplied by Natureworks (Minnetonka, MN, USA), was used to evaluate the effect of the reprocessing cycles. This PLA grade has a density of 1.24 g cm^{-3} and a melt flow index (MFI) of 6 g/10 min (measured at 210 °C and with a load of 2.16 kg). This PLA grade offers high transparency and finds applications in the food-packaging sector.

Processing and Reprocessing of PLA.

Before processing and reprocessing, PLA was subjected to a drying process at 60 °C for 4 h in an air circulating oven to remove the residual moisture. This moisture can be harmful during the processing at elevated temperatures due to the sensitiveness of ester groups to hydrolysis.

The processing and subsequent reprocessing cycles of PLA were carried out in a twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm, supplied by Construcciones Mecanicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain). The temperature profile used was 180 °C (feeding hopper), 185 °C, 190 °C, and 195 °C (extrusion die). The rotating speed remained at around 22 rpm. After extrusion, the strands were cooled in air and then pelletized using an air-knife unit. One part of the pellets was separated for shaping by injection molding to obtain standard samples and the remaining material was subjected to another processing cycle in identical conditions. The same material was reprocessed up to six times. The resultant samples were labeled as “PLA_{*i*},” where $i = 0$ to 6, and where 0 represents the raw material directly processed by injection molding without any extrusion cycle.

Each of the compounded pellets of the PLA_{*i*} samples were dried and then subjected to injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile was 160°C (hopper), 165 °C, 170 °C, and 175 °C

(injection nozzle). The injection time was kept at 1 s and the cooling time was 10 s. These processing conditions were set for all samples. Then, two types of samples were obtained. A dog-bone shaped specimen with the dimensions recommended by ISO 527-4 and 4 mm thickness and a rectangular specimen with dimensions 80x10x4 mm². These geometries are standard shapes for a wide variety of characterization techniques.

Mechanical Characterization.

Tensile tests were carried out using a universal testing machine ELIB 30 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain), according to ISO 527-4. A 5 kN load cell was used, and the cross-head rate was set to 5 mm min⁻¹. The tensile strength (σ_t) and the percentage of elongation at break (ϵ_b) were obtained from the corresponding stress-strain diagrams. At least six different specimens were tested. To obtain accurate values of the tensile modulus (E_t), an axial extensometer from S.A.E. Ibertest model IB/MFQ-R2 (Madrid, Spain) was coupled to the tested samples using a cross-head speed of 2 mm min⁻¹ and the corresponding values of the tensile modulus were measured and averaged. The impact resistance is directly related to toughness and, therefore, the energy absorption capacity before failure occurs. A Charpy pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastian, Spain) was used for this test, with an energy of 6 J, according to the indications of ISO 179. Five different unnotched specimens were tested to obtain reliable values. Hardness values were collected using a Shore durometer model 673-D by J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), according to ISO 868:2003. Shore D values were measured after a stabilization time of 10 s. To obtain reproducible values, at least 10 measurements on five different samples were taken in different areas. All mechanical tests were performed at room conditions.

Morphological Characterization.

The morphology of the fracture surfaces after the impact tests was studied in a field emission scanning electron microscope (FESEM) supplied by Oxford Instruments

(Abingdon, UK), working with an electron acceleration voltage of 1.5 kV. Prior to observation, the samples underwent a sputtering coating in a SC7620 sputter-coater supplied by Quorum Technologies Ltd. EMITECH (East Sussex, UK) to be conductive. The coating was carried out under high vacuum conditions using a gold-palladium alloy target for the sputtering in an argon atmosphere.

Characterization of the Melt Flow Index.

The determination of the melt flow index (MFI) was carried out according to ISO 1133 with an MFI equipment from Metrotec S.A. (San Sebastian, Spain) using a 1 mm diameter nozzle at a temperature of 210 °C and a mass of 2.16 kg. The elapsed time between two consecutive measurements was 15 s. The degree of degradation for reprocessed PLA was estimated based on the variation of MFI by calculating the polymer degradation index (PDI), as suggested by Rojas-González et al. [58]. PDI represents the degradation rate by the effect of the reprocessing cycles and is a quantitative measure of the processing stability of a polymer material [59]. This parameter was estimated for each PLA_{*i*} sample according to the following expression

$$PDi = abs \left[\frac{(MFI_0 + MFI_1 + \dots + MFI_n) - (n-1)MFI_0}{(n+1)MFI_0} \right] \quad \text{Equation III.3.1}$$

Where *abs* means absolute value, *n* is the number of reprocessing cycles, and *MFI_i* is the melt flow index corresponding to PLA_{*i*} after *i* extrusion cycles (for virgin polymer *i* is 0). Degradation is proportional to PDI. Briefly, an ideal, non-degraded polymer has a PDI of 0, while, when PDI approaches 1, it is representative of very high degradation.

Thermal Characterization.

Analysis using differential scanning calorimetry (DSC) provides an evident view of the thermal transitions of polymer materials. The guidelines of UNE EN ISO 11357 were used to evaluate the effect of the reprocessing cycles on the thermal properties of PLA. A DSC equipment from Mettler-Toledo S.A., model DSC821e (Barcelona, Spain), was used. The thermal program selected for this study consisted of three cycles: two heating and one cooling steps. The first step consisted of a dynamic heating from 30 °C to 200 °C. The purpose of this first heating was to remove the thermal history of the material. The second step of the thermal cycle was a cooling ramp scheduled from 200 °C down to 0 °C. Lastly, a second heating stage was carried out from 0 °C up to 350 °C. All the heating/cooling rates were set to 10 °C /min in a nitrogen atmosphere with a flow-rate of 66 mL min⁻¹. From the second heating DSC thermogram, the most relevant thermal properties of PLA and reprocessed PLA (PLA_i) were obtained: glass transition temperature (T_g), enthalpy and cold crystallization temperature (ΔH_{CC} and T_{CC}), and enthalpy and peak melting temperature (ΔH_m and T_m). From the area involved by the melting peak, the maximum crystallinity (χ_{c_max}) that the PLA acquires as the reprocessing cycles increase was estimated, according to the following expression.

$$\chi_{c_max} = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.3.2}$$

Where ΔH_m^0 represents the theoretical melting enthalpy for a fully crystalline PLA, which was assumed to be 93 J g⁻¹ [60].

To evaluate the thermal stability, a thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a TGA1000 from Linseis (Selb, Germany). All samples were subjected to a dynamic heating program from 30 to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C min⁻¹ under air atmosphere. All the sample's weight rate was between 10–20 mg, which maintained the same proportion in all samples to compare the results. Standard alumina crucibles of 70 μ L were used. The main thermal parameters from TGA were the onset degradation temperature, which was assumed at a weight loss of 5 wt% ($T_{5\%}$), and the maximum degradation rate temperature (T_{deg}).

Thermomechanical Characterization.

Dimensional stability was evaluated using thermomechanical analysis (TMA) on squared samples of 10x10 mm² with an average thickness of 4 mm. The study was carried out in a Q400 thermo-analyzer from TA Instruments (New Castle, DE, USA). A temperature sweep from 0 °C up to 140 °C was scheduled, with a heating rate of 2 °C min⁻¹ and an applied normal force of 20 mN. From the slope of the change in dimension vs. temperature graphs, the linear thermal expansion coefficients (CLTE) below and above the T_g were calculated.

Thermomechanical properties were determined by a dynamic mechanical thermal characterization. It was performed by an AR-G2 oscillatory rheometer from TA Instruments (New Castle, DE, USA), which was equipped with a special clamp made for solid samples (10x40x4 mm³) and works in torsion and shear conditions. Specimens were subjected to a temperature sweep from 30 °C to 140 °C at a heating rate of 2 °C min⁻¹, whereas the frequency and the maximum shear deformation were set at 1 Hz and 0.1%, respectively. With this test, it was intended to analyze the viscoelastic behavior of the PLA materials as a function of temperature, time, and/or frequency of the dynamic stress. The test consisted basically of the application of a dynamic sinusoidal stress model that allows the determination of the mechanical properties from the gap between the applied stimulus (tension) and the response of the material (deformation). The values of the storage modulus (G') and dynamic damping factor (*tan δ*) were obtained. All thermomechanical tests were done in triplicate.

Color Measurements.

The influence of the reprocessing cycles on the color of the PLA pieces was carried out in a Konica CM-3600d COlorflex-DIFF2, from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA). The color coordinates L*, a*, and b* were collected. L* represents the luminance (black to white), a* indicates the change between green and red, and b* represents the change from blue to yellow. The colorimeter was calibrated with a white standard tile and a mirror device for the black (no light

reflection). The white color standard with coordinate values $L^*a^*b^*$ were obtained on five different samples and the corresponding average values and standard deviations were calculated. From this coordinate, it was possible to determine the color difference associated with this space. The distance metric, ΔE^*_{ab} , was obtained by following Equation (3) and compared with the color coordinates of the neat PLA (PLA0) piece. By following Equation (4), the yellowness index (YI) was obtained, where X, Y, and Z are the CIE color space values. To this end, the ASTM E313 method was used by considering an illuminant D65 and a standard observer function of 10° .

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equation III.3.3}$$

$$YI = \frac{100(1.3013 X - 1.1498 Z)}{Y} \quad \text{Equation III.3.4}$$

Color change was evaluated with the following assessment: Unnoticeable ($\Delta E^*_{ab} < 1$), only an experienced observer can notice the difference ($\Delta E^*_{ab} \geq 1$ and < 2), an unexperienced observer notices the difference ($\Delta E^*_{ab} \geq 2$ and < 3.5), clear noticeable difference ($\Delta E^*_{ab} \geq 3.5$ and < 5), and the observer notices different colors ($\Delta E^*_{ab} \geq 5$) [61,62].

Statistical Analysis.

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

III.3.3. Results and Discussion.

Influence of the Reprocessing Cycles on the Mechanical and Morphological Properties of PLA.

PLA is a highly sensitive polymer during processing. Even a single processing cycle could potentially cause deterioration in the material because of its sensitivity to hydrolysis, which lead to a reduction in molecular weight (M_w) and, consequently, promotes changes in other properties linked to the polymer structure [52,63]. These include mechanical properties. It is clear that if a single processing cycle can affect the features of the PLA, the increasing number of reprocessing cycles will have, presumably, a significant impact on the overall properties of the PLA. This could be a critical factor in its potential mechanical recycling in a similar way as it happens with polyethylene terephthalate (PET) recycling [64].

Table III.3.1 shows a summary of the most relevant parameters obtained by tensile tests. The PLA pieces processed without any extrusion cycle (PLA0) showed a σ_t value of 54.8 MPa, together with a E_t value of 3580 MPa, which indicates that it is a rigid material with a relatively high tensile strength and modulus, comparable to that of polystyrene (PS) and PET. The E_t value was accurately obtained by using an axial extensometer, which allows accurate calculus of the applied stress and elongation and, subsequently, more precise values of the tensile modulus can be obtained [65,66]. However, ε_b was noticeably low, which indicates that it is a brittle material. The values of ε_b for the PLA0 pieces was only 9.73%, which is why many research studies have been focused on increasing PLA toughness with different approaches (blending, plasticization, chain extenders, etc.) [67]. As can be seen in **Table III.3.1**, the number of reprocessing cycles significantly influenced the tensile properties. As indicated previously, hydrolysis can promote chain scission. As the polymer chains become shorter, they are more readily to pack in an ordered structure, which leads to increased crystallinity. The effect of increased crystallinity on the mechanical properties can also increase the mechanical strength of the PLA pieces. This increase observed in the E_t was directly related to other mechanical properties since this property can be defined as the stress-to-strain ratio in the linear deformation region in a typical stress-strain

diagram. The values of ϵ_b progressively decreased down to values of around 6.28% in the PLA pieces subjected to six reprocessing cycles. This decrease represents a percentage reduction of 35.5%. As **Table III.3.1** shows, the reduction in the σ_t values showed a slightly decreasing tendency with the number of processing cycles, but the ϵ_b values dropped drastically. Since the value of elongation is in the denominator and this was reduced to a greater extent, the overall effect on this ratio on the modulus was higher than stress. Therefore, the values of E_t increased with the number of reprocessing cycles, which indicates greater rigidity of the material associated with brittleness [68]. The E_t value of the PLA0 piece was 3580 MPa and it increased up to 3900 MPa in the PLA pieces obtained after the fourth reprocessing cycle (PLA4, PLA5, and PLA6). However, the differences attained in the reprocessed PLA pieces were not significant since all the values were within the standard deviation.

Table III.3.1. Mechanical properties of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of: tensile modulus (E_t), strength at break (σ_t) and elongation at break (ϵ_b).

Piece	E_t (MPa)	σ_t (MPa)	ϵ_b (%)
PLA0	3580 ± 180 ^a	54.8 ± 0.7 ^a	9.73 ± 0.04 ^a
PLA1	3670 ± 250 ^b	54.0 ± 0.8 ^a	8.80 ± 0.47 ^b
PLA2	3750 ± 225 ^b	53.8 ± 0.7 ^b	8.79 ± 0.33 ^b
PLA3	3880 ± 290 ^b	53.4 ± 0.4 ^b	8.49 ± 0.28 ^b
PLA4	3900 ± 395 ^b	52.1 ± 1.0 ^c	7.27 ± 0.91 ^c
PLA5	3870 ± 302 ^b	51.5 ± 1.3 ^c	6.28 ± 0.21 ^d
PLA6	3770 ± 245 ^b	51.2 ± 0.9 ^c	6.28 ± 0.11 ^b

^{a-d} Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ($p < 0.05$).

One can observe that the mechanical properties remained in relatively similar values up to the third reprocessing cycle. Above the fourth reprocessing cycle, the reduction in ϵ_b reached significantly lower values and, accordingly, the previously mentioned increase in rigidity and brittleness was observed. Furthermore, by comparing the mechanical properties between the PLA0 and PLA1 pieces, one can observe that the first extrusion cycle did not cause significant changes in the material. This observation suggests that its mechanical recycling for up to four cycles is technically feasible.

In addition to the tensile mechanical properties, the influence of PLA reprocessing cycles on hardness and toughness has also been evaluated. **Table III.3.2**

summarizes the Shore D hardness and impact strength of the neat PLA (PLA0) piece and the PLA pieces with an increasing number of reprocessing cycles. As reported by Qi et al. [69], there is a direct relationship between the E_t and hardness values. Therefore, a slight increase in the E_t values were observed, but their standard deviation suggests a slight increasing tendency. Accordingly, there were no significant changes in Shore D values. The neat PLA resulted in a Shore D value of 79.6 and all pieces attained with reprocessed PLA showed similar values, which were comprised in the 78–79 range. A slightly low value was observed for the PLA piece corresponding to the fifth reprocessing cycle, that is, 76.8, but this did not follow any tendency and it was relatively similar to all other pieces. As indicated previously, both σ_t and ε_b values were highly sensitive to the number of reprocessing cycles, while a slight change in the E_t value was observed, which is in accordance with the Shore D values provided herein. Thus, this observation suggests that both E_t and, in particular, Shore D hardness were not extremely sensitive to the number of reprocessing cycles.

Table III.3.2. Mechanical properties of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of D Shore hardness and impact strength.

Piece	Shore D Hardness	Impact Strength (kJ m^{-2})
PLA0	79.6 ± 3.2^a	57.8 ± 3.7^a
PLA1	79.3 ± 3.3^a	56.3 ± 3.6^a
PLA2	78.1 ± 1.9^a	47.0 ± 2.8^b
PLA3	78.7 ± 2.4^a	41.6 ± 0.6^c
PLA4	78.3 ± 1.3^a	35.5 ± 4.7^d
PLA5	76.8 ± 1.6^b	$32.8 \pm 2.4^{d,e}$
PLA6	79.1 ± 1.8^a	31.1 ± 1.9^e

^{a-d} Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ($p < 0.05$).

Another property that is highly sensitive to the reprocessing cycles is toughness. This mechanical property was evaluated by assessing the impact strength using the Charpy pendulum. Impact strength is directly related to mechanical resistant properties (σ_t) and mechanical ductile properties (ε_b). It represents the energy a material with a particular geometry can absorb during deformation and failure in impact conditions. As summarized in **Table III.3.2**, the values obtained by the Charpy impact showed a remarkable decrease with increasing reprocessing cycles. The neat PLA (PLA0) piece presented the highest impact-absorbed energy with impact strength of around 57 kJ m^{-2} .

This value remained virtually unchanged with the first reprocessing cycle, which gives support to the previous conclusions regarding tensile strength and elongation at break. Nevertheless, over the second and the third reprocessing cycle, an evident reduction in energy absorption capacity was attained. Moreover, similar to other mechanical properties, the highest loss of toughness was noticed above the fourth reprocessing cycle (PLA4), reaching values down to 35.5 kJ m^{-2} , which represents a percentage reduction of more than 50%. This behavior has been previously observed in PLA systems with cellulose fibers [70]. These results were already expected by seeing the tensile properties gathered in **Table III.3.1**, since the impact strength is related to the σ_t and ε_b values, and both tensile parameters decreased when increasing the reprocessing cycles. This progressive decrease in energy absorption capacity can be linked with the degradation process on PLA with increasing reprocessing cycles [70,71]. In each of these cycles, chain scission occurred, which resulted in PLA molecules with shorter chain lengths. These shorter chains could, however, offer improved mobility and, subsequently, they are considered to be more readily to pack in an ordered structure and increase the degree of crystallinity. This can potentially yield an increase in the degree of crystallinity and, thus, it can result in a more brittle material with a parallel reduction in the deformation capacity by which its energy absorption capacity is reduced [68].

The mechanical properties are entirely related to structural changes during reprocessing cycles. Since impact is one of the most sensitive properties to increasing reprocessing cycles, the FESEM study was carried out on the fracture surfaces of the injection-molded pieces after the impact tests. The FESEM micrographs are gathered in **Figure III.3.1**. Typically, PLA is a brittle polymer and shows a brittle fracture with low (or a lack of) deformation. The reprocessing cycles make this embrittlement more pronounced. **Figure III.3.1a** shows the fracture surface of a neat PLA (PLA0) piece. It shows a relatively smooth surface. The microcracks were low in height and the round edges observed in the fracture were indicative of some energy absorption during impact. After one reprocessing cycle for the PLA1 piece, the fracture surface morphology was similar to that of PLA0, with a slight increase in roughness (**Figure III.3.1b**). However, after two reprocessing cycles, more marked crack fronts were observed (**Figure III.3.1c**) with parallel formations during the growth and propagation of the crack in the fracture process and also with more marked steps. This new morphology induced after reprocessing was indicative of an embrittlement process, which results in less energy

absorption during impact conditions. By increasing the number of reprocessing cycles from three to six (**Figure III.3.1d–g**), the same morphology was attained, which is indicative of the same phenomenon, but it became more evident with the increase in the reprocessing cycle number. There was also a marked increase in surface roughness due to the larger size of the cracks. These cracks were responsible for the final failure of the PLA pieces. These morphologies are in total accordance with the mechanical properties described above and corroborate the lower energy absorption capacity by impact due to degradation of PLA after each reprocessing cycle [71,72].

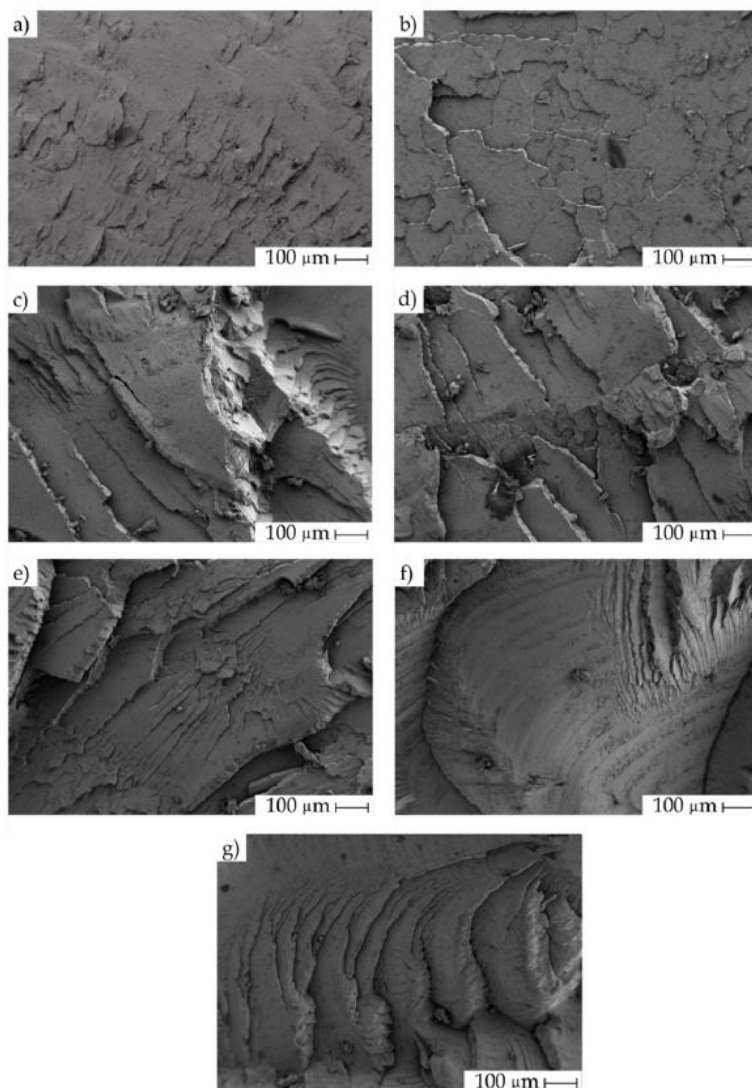


Figure III.3.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the injection-molded poly(lactide) (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles: **(a)** PLA0, **(b)** PLA1, **(c)** PLA2, **(d)** PLA3, **(e)** PLA4, **(f)** PLA5 and **(g)** PLA6. Images taken at 1000x and scale markers are of 100 μm .

Influence of the Reprocessing Cycles on the Melt Fluidity, Thermal Properties and Visual Aspect of PLA.

As described above, aliphatic polyesters are particularly sensitive to hydrolytic degradation processes, including chain scission by the effect of water/moisture on the ester groups. This process is shown for PLA in **Figure III.3.2** [5,6,22]. It is more pronounced with the effect of temperature. Therefore, reprocessing cycles make PLA even more sensitive to moisture.

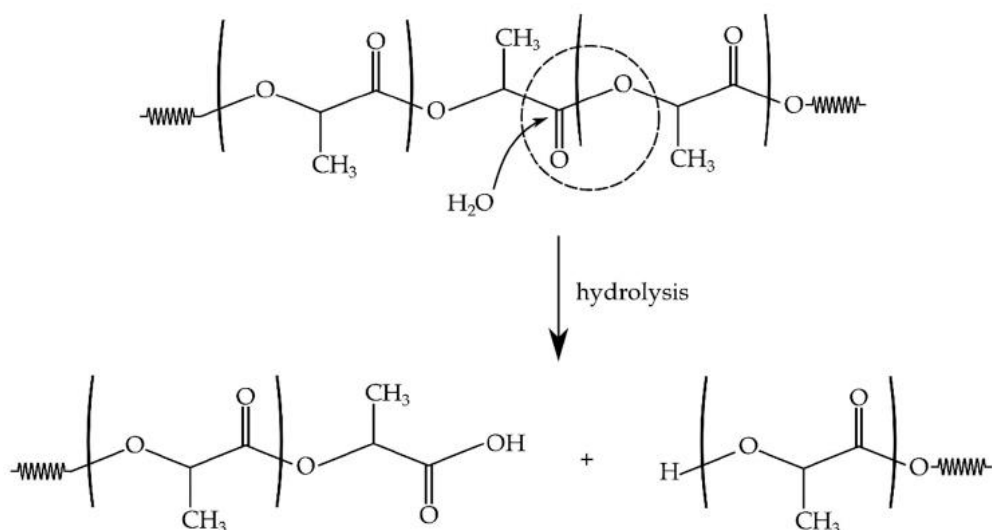


Figure III.3.2. Schematic representation of the hydrolysis fragmentation of ester groups of polylactide (PLA) chains in the presence of water.

This fragmentation results in shorter chains and, evidently, these short chains possess increased mobility, which gives increased flow with temperature. In this sense, a direct measure of a material degradation after reprocessing cycles is the viscosity or the MFI, as proposed by Tochacek et al. [59]. It is true that the MFI does not take into account the variation with the shear rate and temperature as other tests can provide, such as oscillatory rheometry, but MFI is a simple test that requires low-cost equipment and can potentially give detailed information about the degradation a polymer material has undergone [73,74]. Figure 3 plots the evolution of the MFI values with an increasing number of reprocessing cycles. One can observe that, prior to the fourth reprocessing

cycle, the percentage increase of MFI ranged between 10% and 20%. However, from the fifth reprocessing cycle, the MFI values increased by 40% when compared to the neat PLA (PLA0) and almost doubled in the sixth reprocessing cycle. These results are consistent with those described above concerning mechanical properties and corroborate that the first reprocessing cycle was not critical in PLA degradation, whereas the second and third cycles induced a slight influence. Nevertheless, above the fourth reprocessing cycle, the effect of degradation was clearly detectable in both mechanical properties and melt fluidity [53,58,68].

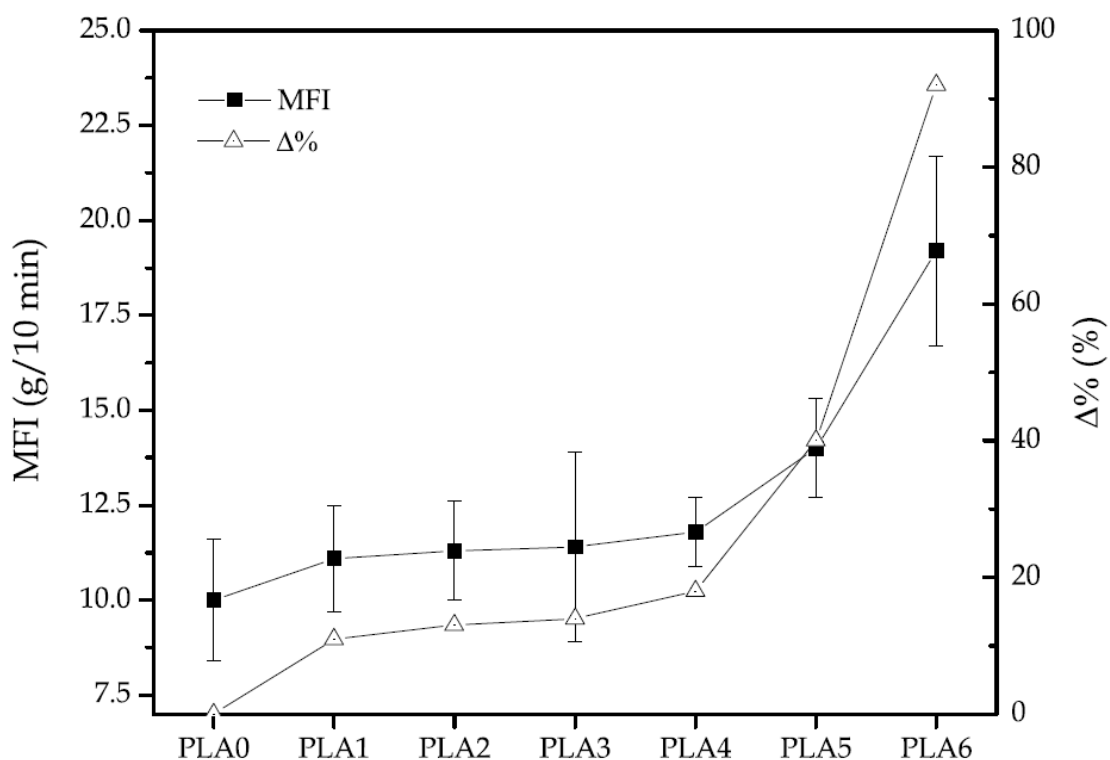


Figure III.3.3. Variation of the melt flow index (MFI) and its percentage increase ($\Delta\%$) of polylactide (PLA) subjected to different reprocessing cycles.

As indicated previously, degradation of PLA involves chain scission due to hydrolysis that is accentuated by the heating cycles. In this regard, DSC is a very helpful tool in identifying the main thermal transitions of PLA when subjected to different reprocessing cycles such as T_g , T_{cc} , and T_m , among others. It was possible to calculate the degree of crystallinity from the values of the enthalpies corresponding to the melt and cold crystallization processes. **Figure III.3.4** shows a comparative plot of

the DSC thermograms corresponding to PLA subjected to different reprocessing cycles. Concerning the neat PLA (PLA0) piece, the T_g value was around 60 °C and it was identified by a step-change in the baseline. The cold crystallization process was not detected in the neat PLA and, regarding the melting process, the peak was around 150 °C. However, the intensity of the melting peak was relatively low, which indicates that PLA presented low crystallinity. The DSC thermogram corresponding to the PLA piece produced with the first reprocessing material did not differ from the previous one and, again, the T_g was located at about 60 °C. The melting process (with a T_m value close to 150 °C) showed a low intensity, which was almost identical to the neat PLA.

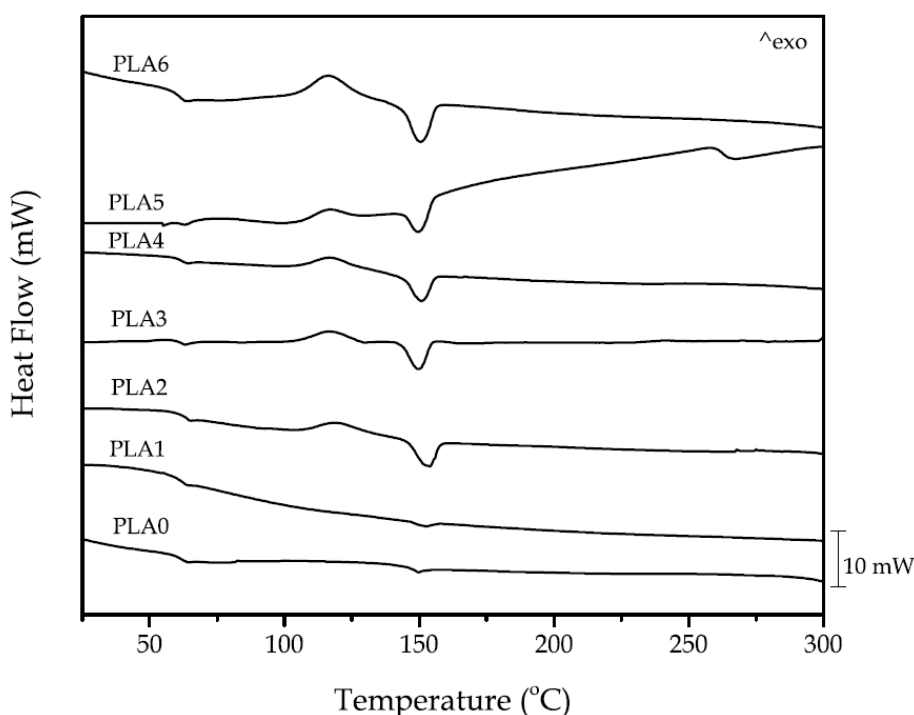


Figure III.3.4. A comparative plot of the differential scanning calorimetry (DSC) thermograms during second heating corresponding to the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.

After the second reprocessing cycle, major thermal changes were clearly observable by DSC. The T_g was identified in the same temperature range, of 60 °C, but a cold crystallization peak with a maximum at 120 °C was seen. The melt peak process, located at 150 °C, dramatically increased its intensity compared with that of PLA0 and PLA1. This indicates that the degree of crystallinity of PLA achieved after two reprocessing cycles was remarkably superior and this is directly related to chain scission

mentioned above. The newly formed short length PLA chains had more mobility and were more ready to pack in an ordered structure, which leads to increased crystallinity. As the number of reprocessing cycles increased, both the cold crystallization and the melting peaks became more intense [58]. These results agree with the previous MFI values, which suggested an increase of chain mobility with the reprocessing cycles. **Table III.3.3** summarizes the most relevant thermal parameters obtained from the second DSC heating of the PLA pieces subjected to different reprocessing cycles.

Table III.3.3. Thermal properties of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of glass transition temperature (T_g), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), cold crystallization temperature (T_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m), melting temperature (T_m) and maximum degree of crystallinity (χ_{c_max}).

Piece	T_g (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_m (°C)	χ_{c_max} (%)
PLA0	61.4 ± 1.1 ^a	-	-	4.0 ± 0.2 ^a	149.4 ± 2.1 ^a	4.3 ± 0.2 ^a
PLA1	61.9 ± 0.9 ^a	-	-	2.5 ± 0.4 ^b	151.5 ± 1.9 ^a	2.7 ± 0.8 ^b
PLA2	63.6 ± 2.1 ^a	6.5 ± 0.5 ^a	119.2 ± 1.1 ^a	16.6 ± 0.7 ^c	153.7 ± 2.5 ^a	17.8 ± 0.8 ^c
PLA3	64.4 ± 2.4 ^a	10.3 ± 0.6 ^b	117.1 ± 2.1 ^b	16.9 ± 0.9 ^c	150.0 ± 2.0 ^a	18.2 ± 1.0 ^c
PLA4	61.9 ± 2.0 ^a	9.0 ± 0.9 ^c	116.8 ± 1.7 ^b	18.2 ± 1.1 ^d	150.6 ± 1.7 ^a	19.6 ± 1.1 ^c
PLA5	63.3 ± 1.9 ^a	11.4 ± 0.8 ^b	116.8 ± 2.1 ^b	16.6 ± 0.9 ^c	150.3 ± 2.3 ^a	17.8 ± 1.0 ^c
PLA6	61.1 ± 2.3 ^a	19.8 ± 1.0 ^d	116.0 ± 2.4 ^b	27.4 ± 1.7 ^e	150.2 ± 1.9 ^a	29.5 ± 1.4 ^d

^{a-d} Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ($p < 0.05$).

The values of χ_{c_max} were estimated on the melting enthalpy showing the maximum crystallinity that the material can reach, regardless of the cooling rate. As can be seen in **Table III.3.3**, neat PLA showed a low crystallinity with a value of χ_{c_max} around 4.3%. Therefore, the neat PLA (PLA0) piece was characterized by a small degree of crystallinity, as suggested by its characteristic DSC thermogram shown in **Figure III.3.4**. After the first reprocessing cycle, the maximum χ_c remained nearly constant, showing a value of 3%. Nevertheless, after the second reprocessing cycle, the DSC thermogram suggested significant changes by the appearance of the cold crystallization process and an increase in the melting peak process. It also led to a χ_{c_max} value of 17.8%, which represents a dramatic increase in the total crystallinity of PLA, achieved after two reprocessing cycles. As the number of reprocessing cycles

increased, the degree of crystallinity also increased to values of almost 30% after six cycles. These results support the previous assumptions related to the melt fluidity behavior and are also in accordance with mechanical properties. Furthermore, the T_g value showed a slight increase after the third reprocessing cycle with some oscillations in the results. This small increase can be explained by the fact that, with the increase in crystallinity, the chain mobility in the amorphous phase was also more restricted due to the presence of the formed crystallites. Regarding the cold crystallization process, the characteristic peaks of T_{cc} also shifted to lower values due to increased chain mobility after fragmentation. Concerning the T_m values, it remained around 150 °C in virtually all materials, which indicates that there were no significant changes in the crystal morphology and shape [75]. In addition to the study of thermal transitions by DSC, a preliminary study of the reprocessing cycles on thermal degradation at high temperatures was carried out by TGA. This technique allows studying the behavior of polymer materials during thermal decomposition. Comparative TGA thermograms of the neat PLA piece and the PLA pieces obtained after different reprocessing cycles are displayed in **Figure III.3.5**. As expected, all samples (from PLA0 to PLA6) showed a one-step degradation process [76], as one can see in **Figure III.3.5a**. It is worthy to note that several works have suggested that PLA decomposes in a two-step process when the thermogravimetric analysis is carried out under oxygen atmosphere [77], but it does not have any influence on this analysis since this induces thermo-oxidative degradation.

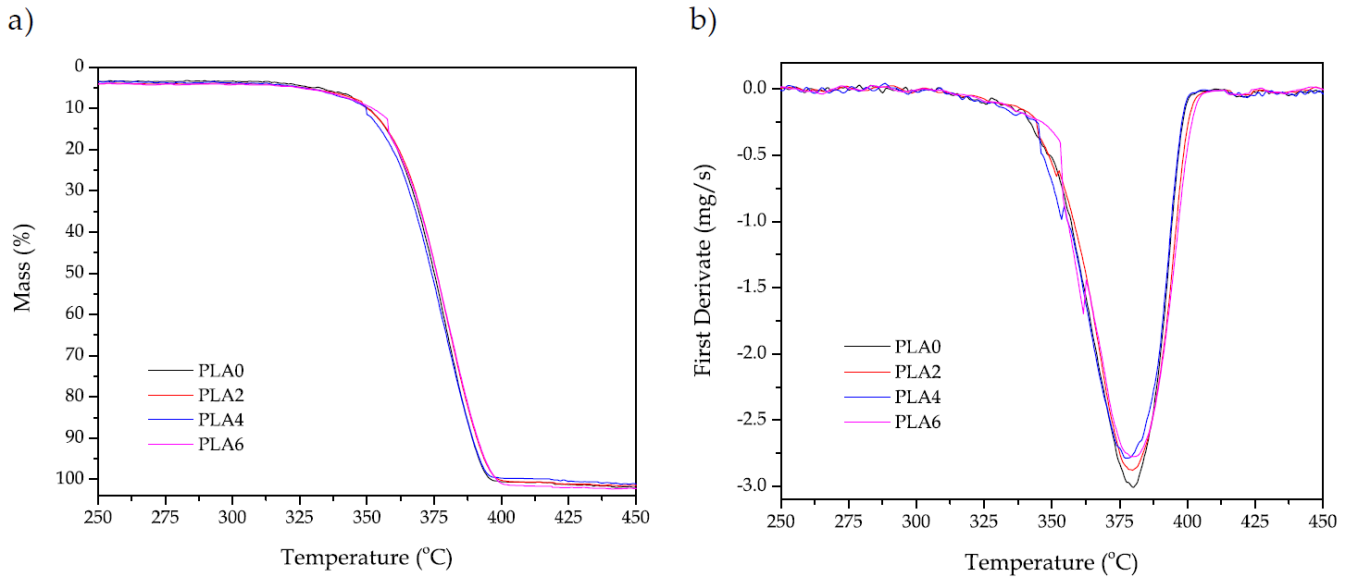


Figure III.3.5. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivate thermogravimetric (DTG) curves corresponding to the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.

TGA thermograms suggested very slight changes in the thermal degradation parameters since the curves overlapped. **Table III.3.4** summarizes the data of both $T_{5\%}$ and T_{deg} obtained from thermogravimetric curves (**Figure III.3.5a**) and first derivate curves (**Figure III.3.5b**), respectively. PLA0 presented a $T_{5\%}$ value of 332.6 °C and a T_{deg} value of 380.1 °C, which are typical degradation values of PLA. It is noticeable that, after two reprocessing cycles, the value of $T_{5\%}$ only decreased by 6 °C. Nevertheless, the T_{deg} value remained almost invariable. This indicates that the reprocessing cycles do not have a significant effect on thermal degradation at elevated temperatures. It is noteworthy to mention that, after the second reprocessing cycle, $T_{5\%}$ and T_{deg} remained nearly constant.

Table III.3.4. Main thermal parameters of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles in terms of onset temperature of degradation ($T_{5\%}$) and degradation temperature (T_{deg}).

Piece	$T_{5\%}$ (°C)	T_{deg} (°C)
PLA0	332.6 ± 1.1 ^a	380.1 ± 1.1 ^a
PLA2	326.7 ± 0.8 ^b	379.7 ± 0.9 ^a
PLA4	326.1 ± 0.9 ^b	378.1 ± 1.0 ^a
PLA6	324.7 ± 1.0 ^b	380.2 ± 1.1 ^a

^{a-d} Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ($p < 0.05$).

The appearance of the pieces of PLA obtained by injection molding after the different reprocessing cycles are gathered in **Figure III.3.6**. It is noticeable that, as the number of reprocessing cycles increased, there was a clear tendency to yellowing [78,79]. **Table III.3.5** summarizes the color coordinates ($L^*a^*b^*$), the color variation measured by ΔE_{ab}^* with respect to the neat PLA without any reprocessing cycle (PLA0), and the yellowness index (YI) as indicated by the ASTM E313 standard (D65/10°) for the PLA pieces. ΔE_{ab}^* represents the color differences in each coordinate while the YI describes the change in color from white toward yellow.



Figure III.3.6. Visual aspect of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.

Table III.3.5. Color parameters (L^* , a^* , b^* and ΔE_{ab}^*) and yellowness index (YI) of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.

Piece	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*	YI (D65/10°)
PLA0	73.23 ± 0.8 ^a	-6.96 ± 0.08 ^a	10.75 ± 0.5 ^a	-	42.4 ± 1.8 ^a
PLA1	74.15 ± 0.7 ^a	-4.51 ± 0.06 ^b	13.23 ± 0.6 ^b	3.6 ± 0.2 ^a	48.5 ± 1.6 ^b
PLA2	63.70 ± 0.8 ^b	-1.01 ± 0.04 ^c	13.14 ± 1.1 ^b	11.5 ± 0.5 ^b	54.2 ± 1.8 ^c
PLA3	62.31 ± 0.6 ^b	-0.53 ± 0.02 ^d	14.53 ± 2.1 ^c	13.2 ± 0.6 ^c	57.5 ± 2.0 ^d
PLA4	65.06 ± 0.7 ^{a,b}	-0.70 ± 0.03 ^e	21.25 ± 1.7 ^d	14.7 ± 0.7 ^d	66.9 ± 3.1 ^e
PLA5	54.56 ± 0.5 ^c	0.51 ± 0.02 ^d	21.77 ± 2.1 ^d	22.9 ± 1.2 ^e	73.6 ± 3.3 ^f
PLA6	58.65 ± 0.9 ^{b,c}	-2.10 ± 0.08 ^f	20.59 ± 2.4 ^e	19.3 ± 1.1 ^f	66.8 ± 4.1 ^e

^{a-f} Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ($p < 0.05$).

A simple naked eye observation of **Figure III.3.6** shows clear evidence of the reprocessing cycles' effect on the yellowing and/or change in color of the PLA pieces after the different number of reprocessing cycles. As expected, the L*value decreased and, the color coordinate b* (blue to yellow) increased remarkably from 10.75 (PLA0) up to values greater than 20 after the fourth reprocessing cycle. It was also possible to find a clear tendency in the evolution of ΔE_{ab}^* , taking the color of the PLA0 piece as the reference, with the reprocessing cycles. A single reprocessing already produced a noticeable difference in color since the ΔE_{ab}^* value was 3.6 ($\Delta E_{ab}^* \geq 3.5$ and < 5), whereas the YI slightly increased from 42.4 (PLA0) to 48.5 (PLA1). After the second reprocessing cycle, the value of ΔE_{ab}^* increased to 11.5, with resulted in samples in which an observer can already notice different color ($\Delta E_{ab}^* \geq 5$), and the YI value suffered an important increase up to 54.2. Furthermore, the color variation as well as the yellowness index columns clearly showed an increasing tendency with reprocessing, as expected due to degradation. This behavior has been previously reported by Carrasco et al. [80].

Influence of the Reprocessing Cycles on the Thermomechanical Properties of PLA.

TMA allows for studying the dimensional stability of materials subjected to a temperature program. A preliminary study was carried out to assess the possible effect of degradation due to reprocessing cycles on the CLTE values. This parameter is obtained by calculating the slope of the dimensional change as a function of the temperature, which is plotted in **Figure III.3.7**. One can observe different zones in the TMA curves. From 20 °C to 50–60 °C, there was a linear correlation between the change in dimensions and temperature. Thereafter, a remarkable change in the slope was observed, which is attributable to the glass transition region. Above T_g , the PLA pieces became more plastic and, subsequently, the change in dimensions increased dramatically. This technique is more sensitive to the cold crystallization process since it

induces a contraction and the generation of a more packed structure that leads to a decrease in the slope. As can be seen in plots, T_{cc} was identified as a peak located at approximately 90 °C. Above this temperature, the cold crystallization was completed and the slope remained constant again. To prevent data variation, the CLTE values were evaluated below T_g and above T_{cc} , where the material became more stable. As can be seen in the graph, the PLA0 pieces showed higher thermal expansion compared to the PLA pieces produced with reprocessed material and this can be related to the previously mentioned increase in crystallinity.

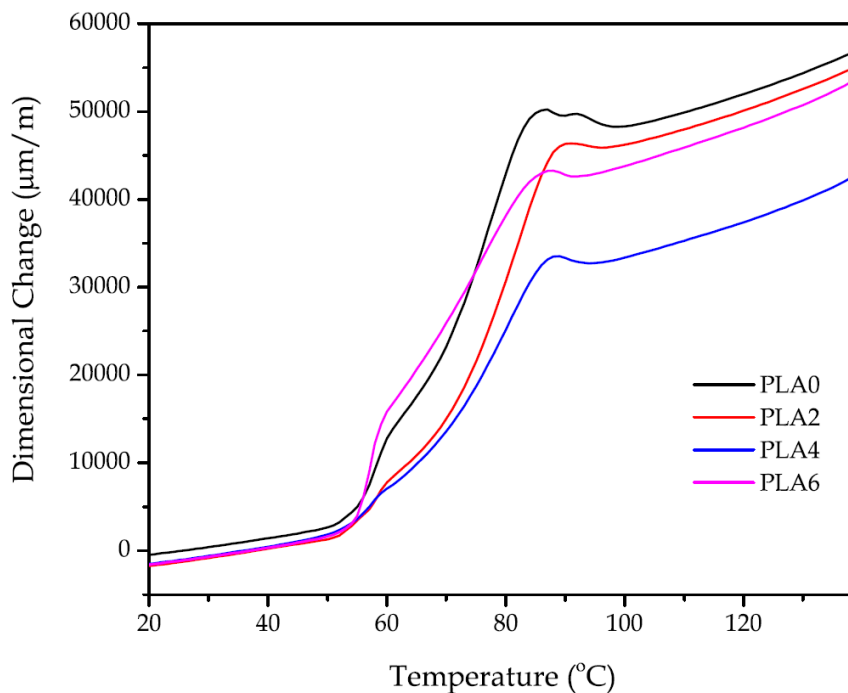


Figure III.3.7. A comparative plot of the dimensional change of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.

Table III.3.6 gathers the data corresponding to the CLTE values of the neat PLA piece and the PLA pieces obtained after several reprocessing cycles. The neat PLA (PLA0) showed a CLTE value of $106.7 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$. It can be seen that, apparently, the number of reprocessing cycles did not have any influence on the dimensional stability of the PLA pieces since, even after having undergone four reprocessing cycles, the CLTE values remained nearly constant. Although this coefficient generally decreases with reprocessing since it induces crystallization results in rigid materials, this also has a direct impact on a decrease in dilation with temperature, as suggested by Garancher et al. [81]. Furthermore, the CLTE calculated above T_g showed that the PLA pieces

softened, which is reflected in higher values of CLTE. These values presented a slight decrease from $198.2 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$, for the PLA0 piece, to $196.24 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$, for the PLA piece after four reprocessing cycles. However, the change was almost negligible. The T_g values were also calculated by the TMA technique as the first change in the slope and one can observe that they remained almost constant. These results are in accordance with DSC results shown above. Nevertheless, the apparent increase in crystallinity observed by DSC was not detected at the macroscopic scale by TMA characterization.

Table III.3.6. Glass transition temperature (T_g) and coefficients of linear thermal expansion (CLTE) below T_g and above cold crystallization temperature (T_{cc}) of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles.

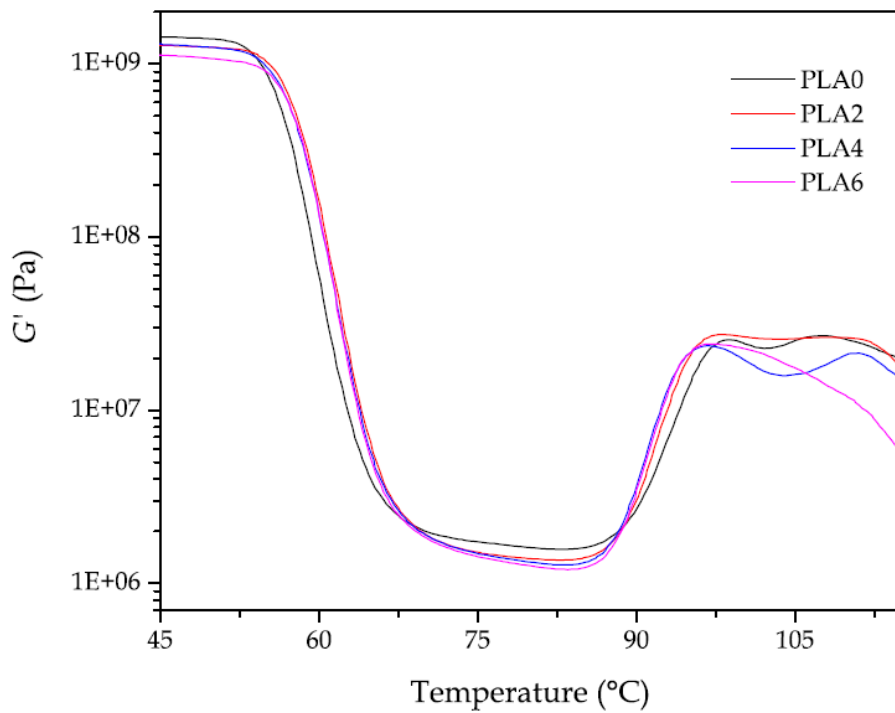
Code	T_g (°C)	CLTE ($\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) below T_g	CLTE ($\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) above T_{cc}
PLA0	54.2 ± 1.1^a	106.7 ± 4.3^b	198.2 ± 7.2^c
PLA2	54.9 ± 0.9^a	106.2 ± 5.8^b	195.5 ± 8.6^c
PLA4	53.6 ± 1.7^a	106.3 ± 7.9^a	196.2 ± 9.3^c
PLA6	55.0 ± 2.0^a	111.6 ± 6.2^b	218.4 ± 9.7^c

^{a-c} Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ($p < 0.05$).

Lastly, DMTA was used to evaluate the effect of the reprocessing cycles on the dynamic properties. In particular, in **Figure III.3.8**, the evolution of G' and $\tan \delta$ were analyzed as a function of the increasing temperature. **Figure III.3.8a** shows the evolution of G' with temperature. Below $55 \text{ }^\circ\text{C}$, G' remained almost invariable, but, in the temperature range, it comprised between $55 \text{ }^\circ\text{C}$ and $67 \text{ }^\circ\text{C}$. A dramatic decrease in G' occurred. This is related to the glass transition region in which G' decreased by almost three orders of magnitude. Then G' stabilized and, between $80\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$, it increased again. This indicates more elastic behavior that is attributed to an increase in crystallinity and, subsequently, it reveals the cold crystallization process. Therefore, it was possible to confirm that DMTA is much more sensitive to detect the cold crystallization than DSC, as mentioned previously. The most relevant information that G' evolution can provide is the slight shift of the curves toward higher temperatures with the increasing reprocessing cycles, which is representative of a slight increase in T_g . This can be seen in **Figure III.3.8b**, which shows the evolution of $\tan \delta$ with temperature for the PLA pieces subjected to different reprocessing cycles. Although there are several methods to assess T_g by DMTA, the most used one is related to the peak maximum of $\tan \delta$. By

using this method, the T_g value of PLA0 was close to 62.9 °C while it is slightly increased after reprocessing up to 64.6 °C. These results are in accordance with those observed by DSC analysis, which suggested a slight increase in T_g with the increasing reprocessing cycles. Despite DMTA and TMA being more sensitive to the cold crystallization and its effects on the mechanical and dimensional properties, it is worthy to note that DSC provided not only qualitative information about the increase in crystallinity.

a)



b)

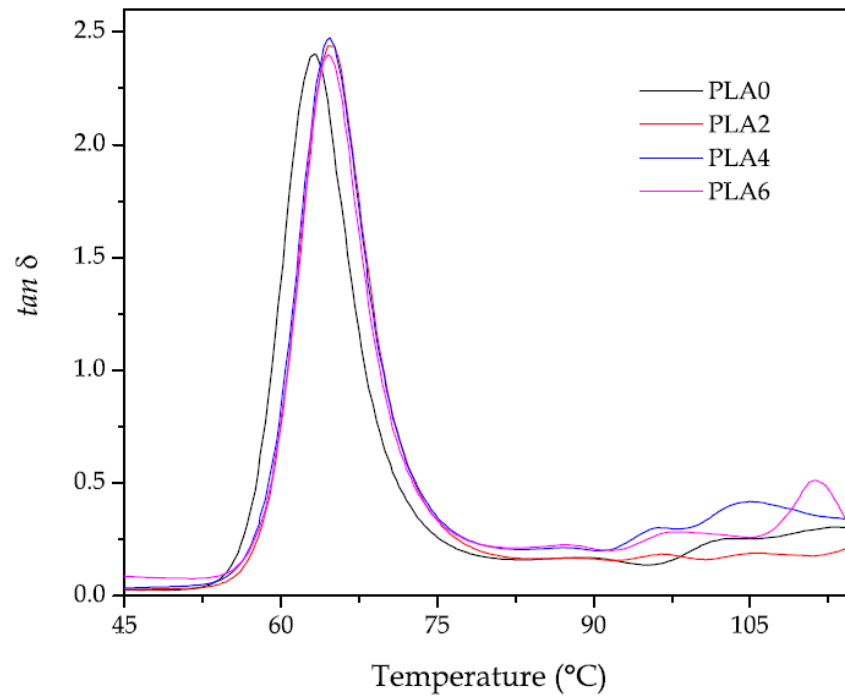


Figure III.3.8. Evolution as a function of temperature of the (a) storage modulus (G') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) of the injection-molded polylactide (PLA) pieces subjected to different reprocessing cycles

III.3.4. Conclusions.

This work describes the influence of the reprocessing cycles by extruding the properties of PLA pieces prepared by injection molding. Mechanical ductility is very sensitive to the degradation processes associated with melt reprocessing. In fact, although PLA is intrinsically a fragile polymer, it is further weakened by the application of subsequent reprocessing cycles with ϵ_b values ranging from 9%, for virgin PLA, to values of about 6% for PLA subjected to six reprocessing cycles. Consequently, the E_t of the neat PLA piece, which was close to 3.6 GPa, slightly increased up to 3.7–3.9 GPa with the increasing number of reprocessing cycles since ϵ_b decreased more significantly than σ_t . The Shore D hardness remained almost invariable with values between 76–79, which confirms that hardness is not highly sensitive to the degradation produced after reprocessing. One of the most sensitive properties of PLA to the number of reprocessing cycles was the impact strength, which changed from 57.8 kJ m⁻², for the neat PLA piece, down to values of 30 kJ m⁻² after six reprocessing cycles. This observation confirmed the negative effect of reprocessing on toughness.

The measurement of MFI proved to be a simple tool to quantify degradation. PLA is highly sensitive to the hydrolysis of ester groups and this phenomenon produces chain scission, which leads to shorter chains with improved mobility. Thus, reprocessing led to a noticeable increase in the MFI values from 10 g/10 min up to approximately 20 g/10 min after six reprocessing cycles. DSC revealed a noticeable increase in the maximum crystallinity from values of χ_{c_max} of 4%, for the neat PLA piece, up to values close to 30% for the PLA pieces subjected to six reprocessing cycles. This is clear evidence of degradation since the shorter PLA chains were more readily to pack in an ordered structure, which gives rise to a higher degree of crystallinity. Changes in T_g were not remarkable. However, a slight increase of 2 °C in T_g was detected by all thermal analysis techniques used in this study. The degradation of the material was particularly identified with the yellowing experienced by the PLA pieces with an increasing number of reprocessing cycles. The YI value of the neat PLA piece was close to 42.4 and it increased up to >70 after five reprocessing cycles. The color coordinates indicated an evident loss of transparency, that is, lower L* values, and a shift toward yellow by the observed increase of the b* coordinate. The latter color coordinate changed from 10.75 up to values close to 22 after five reprocessing cycles.

Therefore, it shows clear evidence of the effect of reprocessing cycles on the color of the PLA pieces. As a general conclusion, this study has revealed the sensitivity of PLA to reprocessing at the level of mechanical, thermal, thermomechanical, and morphological properties. Globally, one can consider that a low number of reprocessing cycles did not affect, to a great extent, the properties of PLA. In particular, low degradation was found between 1 and 3 reprocessing cycles, whereas the main losses were attained when PLA was subjected to more than four reprocessing cycles. The obtained results suggest that PLA, which is fully bio-based polyester, can be mechanically recyclable for up to three cycles of extrusion and subsequent injection molding and, therefore, it contributes to the development of bioplastic articles that successfully meet with the principles of the circular economy.

Acknowledgements.

This research was funded by the Spanish Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) project numbers MAT2017-84909-C2-2-R and AGL2015-63855-C2-1-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. Torres-Giner is recipient of a Juan de la Cierva–Incorporación contract (IJCI-2016-29675) from MICIU. Microscopy services at UPV are acknowledged for their help in collecting and analyzing FESEM images.

References.

- [1] Gironi, F.; Piemonte, V. “Life cycle assessment of polylactic acid and polyethylene terephthalate bottles for drinking water”. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2011**, 30, 459–468.
- [2] Hoppe, W.; Thonemann, N.; Bringezu, S. “Life cycle assessment of carbon dioxide based production of methane and methanol and derived polymers”. *J. Ind. Ecol.* **2018**, 22, 327–340.
- [3] Lujan-Ornelas, C.; Sternenfels, U.M.D.C.; Patricia Guereca, L. “Life cycle assessment of mexican polymer and high-durability cotton paper banknotes”. *Sci. Total Environ.* **2018**, 630, 409–421.
- [4] Vidal, R.; Moliner, E.; Martin, P.P.; Fita, S.; Wonneberger, M.; Verdejo, E.; Vanfleteren, F.; Lapena, N.; Gonzalez, A. “Life cycle assessment of novel aircraft interior panels made from renewable or recyclable polymers with natural fiber reinforcements and non-halogenated flame retardants”. *J. Ind. Ecol.* **2018**, 22, 132–144.
- [5] Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.; Ngouajio, M.; Fernandez, R.T. “Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester”. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 2641–2647.
- [6] Borovikov, P.I.; Sviridov, A.P.; Antonov, E.N.; Dunaev, A.G.; Krotova, L.I.; Fatkhudinov, T.K.; Popov, V.K. “Model of aliphatic polyesters hydrolysis comprising water and oligomers diffusion”. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 159, 70–78.
- [7] Han, S.-I.; Yoo, Y.; Kim, D.K.; Im, S.S. “Biodegradable aliphatic polyester ionomers. *Macromol.* **2004**, 4, 200–207.
- [8] 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.
- [9] Sekiguchi, T.; Saika, A.; Nomura, K.; Watanabe, T.; Watanabe, T.; Fujimoto, Y.; Enoki, M.; Sato, T.; Kato, C.; Kanehiro, H. “Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly(epsilon-caprolactone)-degrading bacteria”. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 1397–1403.

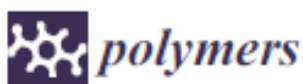
- [10] Ferrero, B.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Balart, R. “Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from *posidonia oceanica* seaweed”. *Polym. Compos.* **2015**, 36, 1378–1385.
- [11] Montanes, N.; Garcia-Sanoguera, D.; Segui, V.J.; Fenollar, O.; Boronat, T. “Processing and characterization of environmentally friendly composites from biobased polyethylene and natural fillers from thyme herbs”. *J. Polym. Environ.* **2018**, 26, 1218–1230.
- [12] 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”. *J. Food Saf.* **2017**, 37, e12348.
- [13] Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “Injection molded parts of fully bio-based polyamide 1010 strengthened with waste derived slate fibers pretreated with glycidyl- and amino-silane coupling agents”. *Polym. Test.* **2019**, 77, 105875.
- [14] 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”. *Polym. Test.* **2017**, 61, 421–429.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Jagadeesh, D.; Kanny, K.; Prashantha, K. “A review on research and development of green composites from plant protein-based polymers”. *Polym. Compos.* **2017**, 38, 1504–1518.
- [18] 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.
- [19] Werten, M.W.T.; Eggink, G.; Cohen Stuart, M.A.; de Wolf, F.A. “Production of protein based polymers in *pichia pastoris*”. *Biotechnol. Adv.* **2019**, 37, 642–666.
- [20] Brigham, C.J.; Riedel, S.L. “The potential of polyhydroxyalkanoate production from food wastes”. *Appl. Food Biotechnol.* **2019**, 6, 7–18.
- [21] Elmowafy, E.; Abdal-Hay, A.; Skouras, A.; Tiboni, M.; Casettari, L.; Guarino, V. “Polyhydroxyalkanoate (PHA): Applications in drug delivery and tissue engineering”. *Expert Rev. Med. Devices* **2019**, 16, 467–482.
- [22] Partini, M.; Pantani, R. “Ftir analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters”. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1491–1497.
- [23] Wang, D.K.; Varanasi, S.; Fredericks, P.M.; Hill, D.J.T.; Symons, A.L.; Whittaker, A.K.; Rasoul, F. “Ft-ir characterization and hydrolysis of PLA-PEG-PLA based copolyester hydrogels with short PLA segments and a cytocompatibility study”. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, 51, 5163–5176.
- [24] 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.
- [25] Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. “Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil”. *Mater. Des.* **2018**, 140, 54–63.

- [26] 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". *Compos. Part B Eng.* **2018**, 147, 76–85.
- [27] European Bioplastics. *Bioplastics Market Data 2018. Global Production Capacities of Bioplastics 2018–2023*; European Bioplastics: Berlin, Germany, 2018; p. 4.
- [28] Chen, Y.; Xu, J.; Tan, Q.; Zhang, Z.; Zheng, J.; Xu, X.; Li, Y. "End-group functionalization of polyethylene glycol-poly(lactic acid) copolymer and its application in the field of pharmaceutical carriers". *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2019**, 13, 690–698.
- [29] Hua, K.; Yang, X.; Zhou, J.; Duan, C. "Biocompatibility analysis of a novel poly (butyl succinate) (PBS) and polylactic acid (PLA) copolymer as a sternal fixation material". *Cardiology* **2011**, 120, 47–48.
- [30] Nguyen, T.H.; Tangboriboonrat, P.; Rattanasom, N.; Petchsuk, A.; Opaprakasit, M.; Thammawong, C.; Opaprakasit, P. "Polylactic acid/ethylene glycol triblock copolymer as novel crosslinker for epoxidized natural rubber". *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 164–174.
- [31] Sun, R.; Du, X.-J.; Sun, C.-Y.; Shen, S.; Liu, Y.; Yang, X.-Z.; Bao, Y.; Zhu, Y. H.; Wang, J. "A block copolymer of zwitterionic polyphosphoester and polylactic acid for drug delivery". *Biomater. Sci.* **2015**, 3, 1105–1113.
- [32] Veloso dos Anjos, A.L.; Perez, R.C.; Braga, B.M.; Matsumoto, M.A.; Okamoto, R.; Saraiva, P.P.; da Silva, A.A.; Pegoraro, T.A. "Polylactic/polyglycolic acid copolymer is a good carrier for BMP-2 on bone regeneration". *Biosci. J.* **2017**, 33, 815–823.
- [33] 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.
- [34] Miclaus, R.; Repanovici, A.; Roman, N. *Biomaterials*: "Polylactic acid and 3D printing processes for orthosis and prosthesis". *Mater. Plast.* **2017**, 54, 98–102.
- [35] Zhang, H.; Mao, X.; Zhao, D.; Jiang, W.; Du, Z.; Li, Q.; Jiang, C.; Han, D. "Three dimensional printed polylactic acid-hydroxyapatite composite scaffolds for prefabricating vascularized tissue engineered bone: An in vivo bioreactor model". *Sci. Rep.* **2017**, 7, 15255.
- [36] Coulembier, O.; Degee, P.; Hedrick, J.L.; Dubois, P. "From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(beta-malic acid) derivatives". *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 723–747.
- [37] Mazzanti, V.; Malagutti, L.; Mollica, F. "FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties". *Polymers* **2019**, 11, 1094.
- [38] Zhao, P.; Rao, C.; Gu, F.; Sharmin, N.; Fu, J. "Close-looped recycling of polylactic acid used in 3d printing: An experimental investigation and life cycle assessment". *J. Clean. Prod.* **2018**, 197, 1046–1055.
- [39] Liu, Z.; Wang, Y.; Wu, B.; Cui, C.; Guo, Y.; Yan, C. "A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts". *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, 102, 2877–2889.
- [40] 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.
- [41] Kamthai, S.; Magaraphan, R. "Development of an active polylactic acid (PLA) packaging film by adding bleached bagasse carboxymethyl cellulose (CMCB) for mango storage life extension". *Packag. Technol. Sci.* **2019**, 32, 103–116.

- [42] Marra, A.; Silvestre, C.; Duraccio, D.; Cimmino, S. "Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application". *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, 88, 254–262.
- [43] Masmoudi, F.; Bessadok, A.; Dammak, M.; Jaziri, M.; Ammar, E. "Biodegradable packaging materials conception based on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose". *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, 23, 20904–20914.
- [44] Akesson, D.; Vrignaud, T.; Tissot, C.; Skrifvars, M. "Mechanical recycling of PLA filled with a high level of cellulose fibres". *J. Polym. Environ.* **2016**, 24, 185–195.
- [45] Cristina, A.M.; Sara, F.; Fausto, G.; Vincenzo, P.; Rocchina, S.; Claudio, V. "Degradation of post-consumer PLA: Hydrolysis of polymeric matrix and oligomers stabilization in aqueous phase". *J. Polym. Environ.* **2018**, 26, 4396–4404.
- [46] Carbokarst, D.; Yang, Y. "Molecular modeling study of the resistance of pla to hydrolysis based on the blending of plla and pdla". *Polymer* **2006**, 47, 4845–4850.
- [47] Najafi, N.; Heuzey, M.C.; Carreau, P.J. "Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders". *Polym. Eng. Sci.* **2013**, 53, 1053–1064.
- [48] Palsikowski, P.A.; Kuchnier, C.N.; Pinheiro, I.F.; Morales, A.R. "Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender". *J. Polym. Environ.* **2018**, 26, 330–341.
- [49] Stloukal, P.; Kalendova, A.; Mattausch, H.; Laske, S.; Holzer, C.; Koutny, M. "The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites". *Polym. Test.* **2015**, 41, 124–132.
- [50] Tanaka, M.; Atsumi, K.; Onodera, M.; Saito, H.; Kimpara, I. "Hydrolysis control by introduction of photodissociable protecting groups in pla as matrix of green composite materials". *Adv. Compos. Mater.* **2014**, 23, 521–534.
- [51] Akesson, D.; Fazelinejad, S.; Skrifvars, V.-V.; Skrifvars, M. "Mechanical recycling of polylactic acid composites reinforced with wood fibres by multiple extrusion and hydrothermal ageing". *J. Reinf. Plast. Compos.* **2016**, 35, 1248–1259.
- [52] Cristina, A.M.; Rosaria, A.; Sara, F.; Fausto, G. "PLA recycling by hydrolysis at high temperature. In VIII International Conference on Times of Polymers and Composites: From Aerospace to Nanotechnology"; Damore, A., Acierno, D., Grassia, L., Eds.; AIP Publishing: Melville, NY, USA, **2016**; Volume 1736.
- [53] Fazelinejad, S.; Akesson, D.; Skrifvars, M. "Repeated mechanical recycling of polylactic acid filled with chalk". *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* **2017**, 33, 1–16.
- [54] Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F. "Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend". *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 3013–3019.
- [55] Baimark, Y.; Srihanam, P. "Influence of chain extender on thermal properties and melt flow index of stereocomplex pla". *Polym. Test.* **2015**, 45, 52–57.
- [56] Freitas, A.L.P.D.L.; Tonini Filho, L.R.; Calvao, P.S.; Catelh de Souza, A.M. "Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends". *Polym. Test.* **2017**, 62, 189–195.
- [57] Hachana, N.; Wongwanchai, T.; Chaochanchaikul, K.; Harnnarongchai, W. "Influence of crosslinking agent and chain extender on properties of gamma-irradiated pla". *J. Polym. Environ.* **2017**, 25, 323–333.
- [58] Rojas-González, A.F.; Carrero-Mantilla, J.I. "Thermal degradation kinetic of polylactic acid in multiple extrusions". *Ing. Univ.* **2015**, 19, 189–206.

- [59] Tochacek, J.; Jancar, J. “Processing degradation index (PDI)—A quantitative measure of processing stability of polypropylene”. *Polym. Test.* **2012**, 31, 1115–1120.
- [60] Gonzalez, L.; Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Lascano, D.; Montanes, N. “Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites”. *Materials* **2019**, 12, 1627.
- [61] Stencel, R.; Kasperski, J.; Pakieła, W.; Mertas, A.; Bobela, E.; Barszczewska-Rybarek, I.; Chladek, G. “Properties of experimental dental composites containing antibacterial silver-releasing filler”. *Materials* **2018**, 11, 1031.
- [62] Mokrzycki, W.S.; Tatol, M. “Colour difference DE—A survey. *Mach. Graph*”. *Vis. Int. J.* **2011**, 20, 383–411.
- [63] Simmons, H.; Kontopoulou, M. “Hydrolytic degradation of branched PLA produced by reactive extrusion”. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 158, 228–237.
- [64] Oromiehie, A.; Mamizadeh, A. “Recycling PET beverage bottles and improving properties”. *Polym. Int.* **2004**, 53, 728–732.
- [65] Ferri, J.M.; Fenollar, O.; Jorda-Vilaplana, A.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. “Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends”. *Polym. Int.* **2016**, 65, 453–463.
- [66] Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R. “The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations”. *Polym. Int.* **2017**, 66, 882–891.
- [67] Lascano, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Montanes, N. “Toughened poly (lactic acid)—PLA formulations by binary blends with poly (butylene succinate-co-adipate) PBSA and their shape memory behavior”. *Materials* **2019**, 12, 622.
- [68] Yarahmadi, N.; Jakubowicz, I.; Enebro, J. “Polylactic acid and its blends with petroleum-based resins: Effects of reprocessing and recycling on properties”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133.
- [69] Qi, H.J.; Joyce, K.; Boyce, M.C. “Durometer hardness and the stress-strain behavior of elastomeric materials”. *Rubber Chem. Technol.* **2003**, 76, 419–435.
- [70] Graupner, N.; Albrecht, K.; Ziegmann, G.; Enzler, H.; Muessig, J. “Influence of reprocessing on fibre length distribution, tensile strength and impact strength of injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites”. *Express Polym. Lett.* **2016**, 10, 647–663.
- [71] Awale, R.J.; Ali, F.B.; Azmi, A.S.; Puad, N.I.M.; Anuar, H.; Hassan, A. “Enhanced flexibility of biodegradable polylactic acid/starch blends using epoxidized palm oil as plasticizer”. *Polymers* **2018**, 10, 977.
- [72] Sharma, S.; Singh, A.A.; Majumdar, A.; Butola, B.S. “Tailoring the mechanical and thermal properties of polylactic acid-based bionanocomposite films using halloysite nanotubes and polyethylene glycol by solvent casting process”. *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 8971–8983.
- [73] Tocháček, J.; Jančář, J.; Kalfus, J.; Zbořilová, P.; Buráň, Z. “Degradation of polypropylene impact-copolymer during processing”. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 770–775.
- [74] La Mantia, F.P.; Correnti, A. “Effect of processing conditions on the degradation and on the recycling of polycarbonate”. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* **2003**, 19, 135–142.
- [75] Papageorgiou, G.Z.; Beslikas, T.; Gigis, J.; Christoforides, J.; Bikiaris, D.N. “Crystallization and enzymatic hydrolysis of pla grade for orthopedics”. *Adv. Polym. Technol.* **2010**, 29, 280–299.
- [76] 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.

- [77] Signori, F.; Coltelli, M.-B.; Bronco, S. “*Thermal degradation of poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing*”. Polym. Degrad. Stab. **2009**, 94, 74–82.
- [78] Peike, C.; Kaltenbach, T.; Weiß, K.; Koehl, M. “*Indoor vs. Outdoor Aging: Polymer Degradation in pv Modules Investigated by Raman Spectroscopy*”. In Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems V; International Society for Optics and Photonics: Bellingham, WA, USA, 2012; p. 84720V.
- [79] Yousif, E.; Haddad, R. “*Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene*”. SpringerPlus **2013**, 2, 398.
- [80] Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.; Maspoch, M.L. “*Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*”. Polym. Degrad. Stab. **2010**, 95, 116–125.
- [81] Garancher, J.-P.; Fernyhough, A. “*Expansion and dimensional stability of semi crystalline polylactic acid foams*”. Polym. Degrad. Stab. **2014**, 100, 21–28.



Article

Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding

Angel Agüero ¹, Maria del Carmen Morcillo ¹, Luis Quiles-Carrillo ¹, Rafael Balart ¹, Teodomiro Boronat ¹, Diego Lascano ^{1,2,*}, Sergio Torres-Giner ³ and Octavio Fenollar ¹

¹ Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; anagrod@epsa.upv.es (A.A.); mamores@epsa.upv.es (M.d.C.M.); luiquile@epsa.upv.es (L.Q.-C.); rbalart@mcm.upv.es (R.B.); tboronat@dimm.upv.es (T.B.); ocfegi@epsa.upv.es (O.F.)

² Escuela Politécnica Nacional, Quito 17-01-2759, Ecuador

³ 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; storresginer@iata.csic.es

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

Received: 23 October 2019; Accepted: 18 November 2019; Published: 20 November 2019



Abstract: This research work aims to study the influence of the reprocessing cycles on the mechanical, thermal, and thermomechanical properties of polylactide (PLA). To this end, PLA was subjected to as many as six extrusion cycles and the resultant pellets were shaped into pieces by injection molding. Mechanical characterization revealed that the PLA pieces presented relatively similar properties up to the third reprocessing cycle, whereas further cycles induced an intense reduction in ductility and toughness. The effect of the reprocessing cycles was also studied by the changes in the melt fluidity, which showed a significant increase after four reprocessing cycles. An increase in the bio-polyester chain mobility was also attained with the number of the reprocessing cycles that subsequently favored an increase in crystallinity of PLA. A visual inspection indicated that PLA developed certain yellowing and the pieces also became less transparent with the increasing number of reprocessing cycles. Therefore, the obtained results showed that PLA suffers a slight degradation after one or two reprocessing cycles whereas performance impairment becomes more evident above the fourth reprocessing cycle. This finding suggests that the mechanical recycling of PLA for up to three cycles of extrusion and subsequent injection molding is technically feasible.

Keywords: PLA; extrusion cycles; injection molding; mechanical recycling; circular economy

1. Introduction

Biopolymers can be defined as polymers that are not “harmful” for the environment. The concept of a biopolymer is strongly linked to the origin of the material (petrochemical or natural resource) and to its end-of-life (whether it is biodegradable or not) [1–4]. Biopolymers include petroleum-derived polymers with the biodegradation (disintegration in controlled compost soil conditions) feature. Many of these polymers have ester groups that can be easily hydrolyzed in the presence of moisture [5]. Some aliphatic and aromatic polyesters such as poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(butylene succinate) (PBS), poly(glycolic acid) (PGA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), among others, are included in this group [6–9]. On the other hand, some research studies have been focused on obtaining conventional polymers from natural resources, but these are not biodegradable as their corresponding counterparts. Their properties are almost identical to their respective petrochemicals but are obtained

III. 4. Valorization of linen processing by-product for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance.

A. Agüero¹, D. Lascano¹, D. Garcia-Sanoguera¹, O. Fenollar¹ and S. Torres-Giner²

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

² 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.

Sustainability **2020**, 12, 652

DOI: 10.3390/su12020652

“Valorization of linen processing by-product for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance.”

Abstract

This work reports the development and characterization of green composites based on polylactide (PLA) containing fillers and additives obtained from by-products or waste-streams from the linen processing industry. Flaxseed flour (FSF) was first produced by the mechanical milling of golden flaxseeds. The resultant FSF particles were melt-compounded at 30 wt% with PLA in a twin-screw extruder. Two multi-functionalized oils derived from linseed, namely epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO), were also incorporated during melt mixing at 2.5 and 5 parts per hundred resin (phr) of composite. The melt-compounded pellets were thereafter shaped into pieces by injection molding and characterized. Results showed that the addition of both multi-functionalized linseed oils successfully increased ductility, toughness, and thermal stability of the green composite pieces whereas water diffusion was reduced. The improvement achieved was related to both a plasticizing effect and, more interestingly, an enhancement of the interfacial adhesion between the biopolymer and the lignocellulosic particles by the reactive vegetable oils. The most optimal performance was attained for the MLO-containing green composite pieces, even at the lowest content, which was ascribed to the higher solubility of MLO with the PLA matrix. Therefore, the present study demonstrates the potential use of by-products or waste from flax (*Linum usitatissimum* L.) to obtain renewable raw materials of suitable quality to develop green composites with high performance for market applications such as rigid food packaging and food-contact disposable articles in the frame of the Circular Economy and Bioeconomy.

Keywords

PLA; flax; multi-functionalized vegetable oils; green composites; waste valorization.

III.4.1. Introduction.

One of the main current objectives of the scientific community is the research and development of novel and high-performance sustainable materials that can replace polymers obtained from petroleum. Green composites represent the next generation of sustainable materials since they combine natural fillers, both particles and fibers, with biopolymer resins to make light and strong articles that are not only fully bio-based but also biodegradable [1]. Green composites also offer environmental advantages in comparison with traditional polymer composites, such as reduced dependence on non-renewable energy/material sources, lower greenhouse gas and pollutant emissions, and improved energy recovery [2]. Furthermore, they show a potential reduction of both product density and energy requirements for processing [3]. Bio-based industries are currently looking for innovative technologies based on non-edible biomass and industrial by-products and wastes as the main source for bioplastics, which includes large amounts of agro-food residues as well as non-food crops or cellulosic biomass that are abundant and have currently low economic value [4]. Polylactide (PLA) is currently gaining great importance as the matrix in green composites due to its dual advantages of being bio-based and biodegradable [5]. This biopolyester is nowadays considered the front runner in the bioplastics market, with an annual consumption of 140,000 tons [6]. PLA is of particular interest in the manufacturing of composites for various industrial sectors such as rigid packaging and building and construction [7].

The use of lignocellulosic fillers in biopolymers offers significant processing advantages, biodegradability, non-abrasive, low cost, high specific strength, and a renewable nature [8]. Over the last few years, several articles and applications of green composites have been developed using lignocellulosic fillers derived from food, agricultural, industrial, and marine wastes such as rice husk [9,10], almond shell [11], walnut shell [12], peanut shell [13], coconut fibers [14], orange peel [15], recycled cotton [16], and *posidonia oceanica* seaweed [17]. In this regard, flax (*Linum usitatissimum* L.) is one of the most researched plants for industrial purposes. This plant has been cultivated and used for millennia. Indeed, it belongs to the “founder crops” that are associated with the initiation of agriculture about 8000 B.C. and, thus, it is highly adapted to different environmental conditions throughout all the continents [18]. The five major flax producing countries are Canada, China, India, USA, and Ukraine, jointly

accounting for ~72% of the world production [19]. Approximately 230 species of this crop have been reported, the Ukrainian one being the most common. The flax plant varieties are typically distinguished as common flax (for bast fiber production) and linseed (for seed oil production). Flax is mainly cultivated to obtain its linen yarns, whose garments are valued for their exceptional coolness and freshness in hot and humid weather. The flax fibers are characterized by a high modulus and wear resistance compared to other lignocellulosic fibers [20]. Flaxseed has been traditionally a processing by-product of the textile industry, though its industrial use has extensively grown in the last years to extract its oil for the manufacture of paints, varnishes, linoleum, oilcloths, printing inks, and soaps. The interest in linseed oil comes from its exceptionally high content in polyunsaturated fatty acids, mainly α -linolenic acid and lignans, whose positive health effects have been widely demonstrated [21]. Since the whole flax worldwide production was approximately 2.8 million tons from a land area of 2.7 million hectares in 2017 and the oil concentration in the seeds is estimated between 32.4 and 46.4 wt%, it is considered that approximately 1.5–1.8 million tons of waste will be annually discarded [22]. Linseed meal, which is also a by-product of producing linseed oil from its seeds, is currently used as livestock fodder, though the benefits on its consumption are still being investigated. In other cases, it is simply treated as a waste for composting or incinerated [23]. Therefore, the remaining highly lignified cellulosic material obtained after the flaxseed oil extraction has not found yet profitable applications whereas it is a potential candidate to be applied as renewable fillers to reinforce biopolymers.

Vegetable oils can easily find several applications in the chemical and plastic industry, such as plasticizers, paints, resins, or adhesives [24,25]. These oils are mainly composed of triglycerides, produced by the esterification of glycerol with three fatty acids, which can present up to three double bonds per fatty acid. Linseed oil has one of the highest content of polyunsaturated fatty acids [26]. Thus, introducing epoxy, hydroxyl or maleic functionalities into these double bonds can provide reactivity to linseed oil, which results in novel additives that can provide chain-extension, branching, and/or cross-linking reactions for polymer materials [27]. Therefore, multifunctionalized linseed oils are very attractive for new sustainable polymer applications due to its availability, inexpensive cost, and intrinsic biodegradability. For instance, Mosiewicki et al. [28] synthesized a rigid thermoset using linseed oil monoglycerides.

Novel vinyl plastisol/wood flour composites with enhanced compatibilization were prepared by plasticizing poly(vinyl chloride) (PVC) with 70 parts per hundred resin (phr) of epoxidized linseed oil (ELO) and then applying ultraviolet (UV) light [29]. In another work, ELO was used as both plasticizer and reactive compatibilizer in green composites made of PLA and hazelnut shell flour (HSF) [30]. Mahendran et al. [31] employed acrylated epoxidized linseed oil (AELO) to obtain a photo-curable coating applicable on wood surfaces. Linseed oil can also be modified with maleic acid (MA) to develop maleinized linseed oil (MLO), which can successfully improve the ductility and toughness of PLA articles [32].

This work aims to develop, for the first time, a green composite based on PLA containing fillers and additives completely derived from linen processing by-products and waste. To this end, flaxseed flour (FSF) was first obtained from flaxseeds by mechanical milling, and then the particles were incorporated by melt compounding into PLA at 30 wt%. During the extrusion process, ELO or MLO were added at 2.5 phr and 5 phr of green composite to improve the interfacial adhesion between the dispersed lignocellulosic particles with the biopolymer matrix. The resultant green composite pellets were finally shaped into pieces by injection molding and characterized in terms of their thermal, mechanical, and thermomechanical properties and also water absorption and diffusion characteristics to ascertain their application in the food packaging industry.

III.4.2. Materials and Methods.

Materials.

PLA grade Ingeo Biopolymer 6201D was supplied in pellet form by NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA). This grade is suitable for injection molding since it has a melt flow rate (MFR) of 15–30 g/10 min, measured at 210 °C and 2.16 kg.

FSF was obtained from golden flaxseeds, which were provided by NaturGreen (Murcia, Spain). The whole seeds were flat and oval with pointed tips, showing a brown color and measuring approximately 2.5 mm x 5 mm x 1.5 mm. The seeds were subjected to a grinding process in an ultra-centrifugal mill of Retsh GmbH (Hann, Germany) with a rotation speed of 8000 rpm and meshed to produce a mean particle size below 0.25 mm. **Figure III.4.1** shows the as-received flaxseeds and the resultant flour.



Figure III.4.1. (a) As-received golden flaxseeds; (b) flaxseed flour (FSF).

ELO, CAS number 8016-11-3, was supplied by Traquisa S.L. (Barcelona, Spain). It shows a density of 1.06 g/cm³ measured at 20 °C, a molecular weight (MW) of approximately 1037 g/mol, and a viscosity of 8000–11,000 cP at 25 °C. Its oxirane oxygen content (OOC) is nearly 8% and its iodine value (IV) is ≤5%. The average fatty acid profile is 56–51% linolenic acid, 26–18% oleic acid, 20–14% linoleic acid, 7–5%

palmitic acid, and 5–3% stearic acid. It shows high thermal stability with a flammability point at 287 °C, being not soluble in water. MLO, CAS number 68309-51-3, was provided by Vandeputte (Mouscron, Belgium) as VEOMER LIN. It presents an acid value of 105–130 mg potassium hydroxide (KOH)/g and a viscosity of approximately 1000 cP at 20 °C.

Preparation of Green Composites Pieces.

Prior to extrusion, the PLA pellets and FSF, in powder form, were dried separately for 24 h at 60 °C in a dehumidifying dryer MDEO from Industrial y Comercial Marsé S.L. (Barcelona, Spain) to reduce moisture and avoid hydrolysis. Then, different quantities of the raw materials, that is, PLA, FSF, ELO, and MLO, were weighed and pre-mixed in a zipper bag. The set of formulations prepared are shown in **Table III.4.1**. The filler-to-matrix ratio was set in all cases at 30 wt% since this content has shown the most optimal results in our previous studies dealing with green composites of PLA [33].

Table III.4.1. Summary of compositions according to the weight content (wt%) of polylactide (PLA) and flaxseed flour (FSF) in which epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) were added as parts per hundred resin (phr) of composite.

Sample	PLA (wt%)	FSF (wt%)	ELO (phr)	MLO (phr)
PLA	100	0	0	0
PLA/FSF	70	30	0	0
PLA/FSF+2.5ELO	70	30	2.5	0
PLA/FSF+5ELO	70	30	5.0	0
PLA/FSF+2.5MLO	70	30	0	2.5
PLA/FSF+5MLO	70	30	0	5.0

A twin-screw co-rotating extruder from DUPRA S.L (Castalla, Spain) was employed to compound the different formulations. The temperature profile during extrusion was set, from the hopper to the die, at 165–170–175–180 °C. A rotating speed of 40 rpm was used. Pelletizing of the resultant air-cooled extruded strands was performed in an air-knife unit.

A Meteor 270/75 injection molding machine from Mateu & Solé S.A. (Barcelona, Spain) was used to manufacture the pieces from the melt-compounded pellets. The temperature profile during injection molding was set, from the feeding zone to the injection nozzle, at 180–165–165–65 °C. The cavity filling, packing, and cooling times were set at 1 s, 10 s, and 10 s, respectively. The clamping force during the process was 75 tons. The mean thickness of the pieces was approximately 4 mm.

Mechanical Characterization of the Green Composites Pieces.

Tensile tests of the green composite pieces were obtained using a universal test machine ELIB 30 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain), as indicated in the UNE-EN-ISO 527-1 standard. The pieces sized 150 mm x 10 mm x 4 mm and the selected load cell and cross-head speed were set 5 kN and 5 mm/min, respectively. An axial extensometer, model IB/MFQR2, also from S.A.E. Ibertest, was coupled to the tested samples to improve accuracy [34]. Impact strength was tested in a 6-J Charpy pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) following the guidelines of ISO 179. Unnotched pieces with dimensions of 80 mm x 10 mm x 4 mm were used. Finally, hardness was measured in a Shore D durometer model 673-D from J. Bot S.A. (Barcelona, Spain), according to ISO 868. At least six different samples were tested for each mechanical property and the values were averaged.

Microscopy Characterization of the Green Composites Pieces.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to evaluate the fracture surfaces of the green composite pieces obtained from the impact tests. A ZEISS ULTRA 55 FESEM microscope from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom) was used, working at an acceleration voltage of 2 kV. Samples surfaces were coated,

prior to analysis, with a gold-palladium alloy in a Quorum Technologies Ltd. EMITECH model SC7620 sputter coater (East Sussex, UK).

Thermal Characterization of the Green Composites Pieces.

Differential scanning calorimetry (DSC) was employed to evaluate the thermal transitions of the green composite pieces using a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with an average weight of 5–8 mg were placed in a standard 40 μ L aluminum sealed crucibles and subjected to a three step program that consisted of an initial heating cycle from 25 $^{\circ}$ C to 200 $^{\circ}$ C to remove thermal history, followed by a cooling to 0 $^{\circ}$ C, and a second heating cycle to 350 $^{\circ}$ C. All the tests were run at 10 $^{\circ}$ C/min in an inert atmosphere with a constant flow of nitrogen of 30 mL/min. The crystallinity degree (χ_c) was calculated using Equation (1):

$$\chi_c = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{CC}}{\Delta H_m^0 \cdot (1-w)} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.4.1}$$

Where ΔH_m and ΔH_{CC} (J/g) correspond to the melting and cold crystallization enthalpies of PLA, respectively; ΔH_m^0 (J/g) is the theoretical value of a fully crystalline PLA, that is, 93.0 J/g [35]; and 1-w indicates the weight fraction of PLA in the green composites.

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to study the thermal stability of the green composite pieces using a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo Inc. A single-step thermal program was selected from 30 $^{\circ}$ C to 700 $^{\circ}$ C at a constant heating rate of 20 $^{\circ}$ C/min in air atmosphere. All the thermal tests were performed in triplicate.

Thermomechanical Characterization of the Green Composites Pieces.

Dynamic mechanical thermal characterization (DMTA) was carried using an AR-G2 oscillatory rheometer from TA Instruments (New Castle, DE, USA). This device was equipped with a clamp system for solids working in a combination of torsion and shear. Rectangular pieces of 10 mm x 40 mm x 4 mm were subjected to a temperature sweep from 30 °C to 140 °C at a heating rate of 2 °C/min and a constant frequency of 1 Hz. The maximum shear deformation percentage ($\% \gamma$) was set to 0.1%. All the thermomechanical tests were performed in triplicate.

Water Absorption analysis of the Green Composites Pieces.

Water absorption was carried out with distilled water at 30 ± 1 °C for a period of 130 days, according to the *ISO 62:2008* standard. The size of the pieces was 80 mm x 10 mm x 4 mm and, prior to water immersion, the samples were dried at 60 °C for 24 h in an air circulating oven model 2001245 Digiheat-TFT from J.P. Selecta S.A. (Barcelona, Spain) to remove residual moisture. Samples were taken out of the immersion bath once a week, dried with a dry cloth, weighed in an analytic balance model AG245 from Mettler Toledo Inc., and immersed again in the water bath. All the water absorption tests were carried out in triplicate to ensure reliability. The total absorbed water (Δm_t) during water immersion was calculated following Equation (2):

$$\Delta m_t (\%) = \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation III.4.2}$$

Where W_t is the sample weight after an immersion time t and W_0 is the initial weight of the dry sample before immersion. The value of diffusion coefficient (D) was

estimated by the application of the Fick's first law in the linear region of the weight gain plot, where $W_t/W_s \leq 0.5$, plotting $\Delta m_t = f(\sqrt{t})$, according to Equation (3):

$$\frac{W_t}{W_s} = \frac{4}{d} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Equation III.4.3}$$

Where d represents the initial thickness of the sample and W_s is the saturation weight, that is, the weight obtained when no additional weight gain is observed. A plot representation of W_t/W_s versus $t^{1/2}$ allows an estimation of D using Equation (4):

$$D = \pi \cdot \left(\frac{d \cdot \theta}{4} \right)^2 \quad \text{Equation III.4.4}$$

Where θ corresponds to the slope of the plot. Since the above expression is only valid for a one dimensional shape, the Stefan approximation was used. It considers different corrections to make this expression useful for three dimensional shapes, as shown in Equation (5) [36]:

$$D_c = D \cdot \left(1 + \frac{d}{h} + \frac{d}{w} \right)^{-2} \quad \text{Equation III.4.5}$$

Where D_c is the corrected diffusion coefficient that is related to the geometry, while h and w represent the total sample length and width, respectively. This equation is based on the assumption that the diffusion rates are the same for all directions.

III.4.3. Results and Discussion.

Morphologic of FSF Particles.

Figure III.4.2 shows the morphology of the FSF particles, that is, of the flaxseed particles obtained after grinding. In the general view of the resultant FSF, shown in **Figure III.4.2a**, one can observe that the particles presented a round and irregular shape. However, in **Figure III.4.2b**, which corresponds to a FESEM image taken at higher magnification, it can be seen that the particle surface was relative rough, showing high porosity and some granular fractures. These morphological characteristics probably result from the crushing process due to the hardness of this type of lignocellulosic particles. A similar morphology has been recently described for other lignocellulosic particles derived from similar crop wastes [12,37]. The size distribution presented in the particle histogram, plotted in **Figure III.4.2c**, revealed that the particle sizes varied in the range of 1–35 μm whereas the mean size was $\sim 15 \mu\text{m}$.

Visual Aspect of PLA/FSF Composite Pieces.

Injection molding represents a cost-competitive melt-processing methodology to produce a large number of green composite pieces and parts. In this process, the PLA resin and the FSF fillers were fed together into the rear part of the injection screw. Once the biopolymer was melted by the reciprocating screw against the unmoving barrel wall, a metered dosage of polymer melt was transferred towards the nozzle of the injection unit and then injected into the mold, where the heat from the melt dissipates rapidly. In general, very high shear rates arise in injection molding operations, usually up to 10^4 s^{-1} [38]. A cavity filling time of 1 s was set during mold cavity filling to optimize the process, whereas a packing time of 10 s during back pressure was used to improve the final quality and properties of the green composite pieces. After 10 s of cooling, the PLA-based pieces were rigid enough and they were ejected from the mold to complete cycle. **Figure III.4.3** shows the visual aspect of the resultant neat PLA piece and the green composite pieces. One can observe that all the injection-molded PLA pieces were uniform with a bright surface and free of defects. The neat PLA piece presented a

natural bright color and it was opaque, indicating that the biopolymer developed crystallinity during cooling in the injection mold. The green composite pieces showed an intense brown color, being assigned to the natural color of FSF, as shown in previous **Figure III.4.1b**. One can also observe that the introduction of the multi-functionalized vegetable oils slightly reduced the brown tonality in the pieces. The wood-like color and surface finish of these green composite pieces can be of interest from an aesthetical perspective for compostable packaging uses such as food trays for fruits and vegetables or disposable food-contact articles such as cutlery and straws [11].

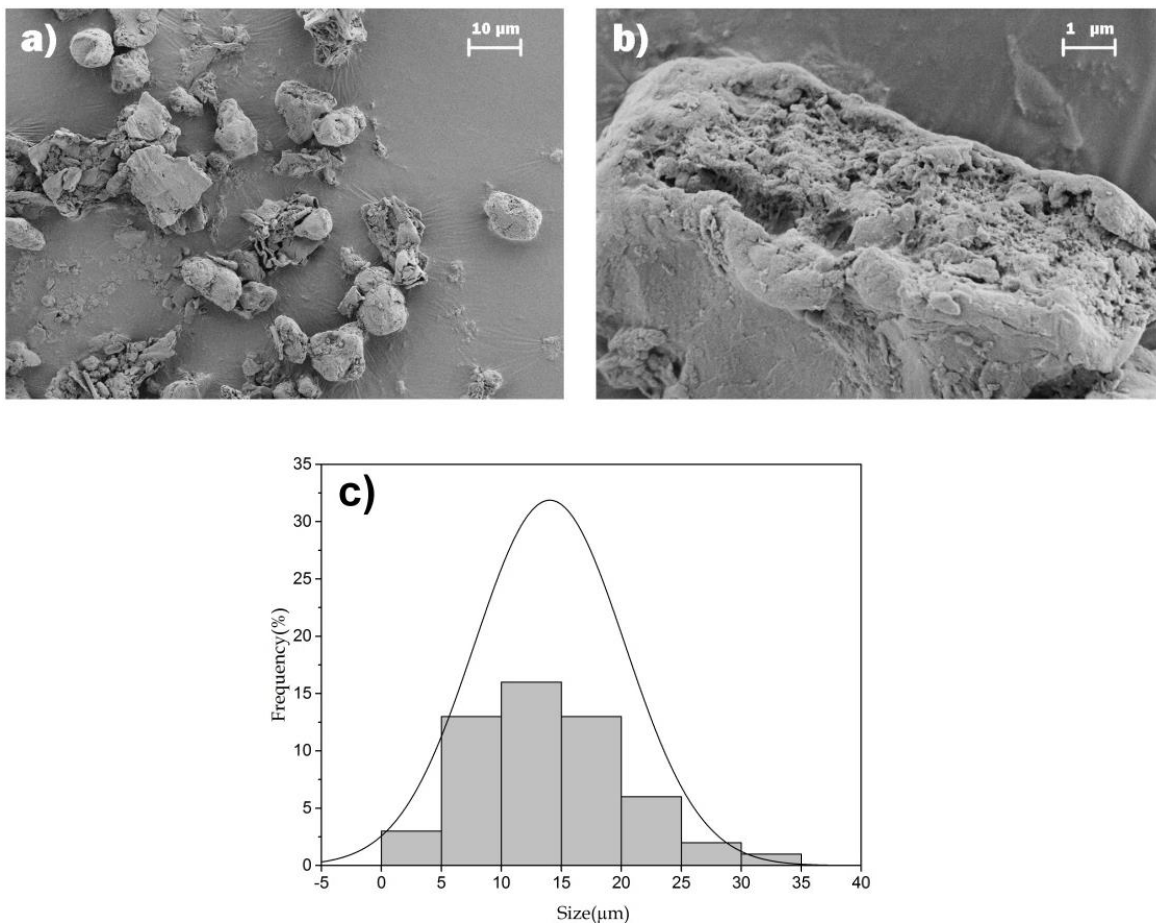


Figure III.4.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of flaxseed flour (FSF) taken at (a) 1000x with a scale marker of 10 µm and (b) 10000x with a scale marker of 1 µm; (c) particles size histogram of FSF.



Figure III.4.3. Visual aspect of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) corresponding, from left to right, to: PLA, PLA/FSF, PLA/FSF + 2.5ELO, PLA/FSF + 5ELO, PLA/FSF + 2.5MLO, and PLA/FSF + 5MLO.

Mechanical Properties of PLA/FSF Composite Pieces.

Table III.4.2 gathers the results of the mechanical tests for the injection-molded pieces of neat PLA and the PLA/FSF composites processed with ELO or MLO. One can observe that the neat PLA presented a relatively high mechanical strength with values of elastic modulus (E) and strength at yield (σ_y) of nearly 1200 and 65 MPa, respectively, whereas the elongation at break (ϵ_b) was 8.6%. The incorporation of the FSF fillers led to a more rigid material, increasing slightly the E value to approximately 1270 MPa and hardness from 75.8 to 76.4. However, the values of σ_y and ϵ_b were drastically reduced to approximately 14.7 MPa and 2.3%, respectively, whereas the impact strength was also reduced from 32.2 kJ/m² to 10.9 kJ/m². Therefore, the presence of FSF induced a

considerable reduction in the mechanical ductility and toughness of PLA. This observation can be related to the low interfacial adhesion attained between the biopolyester and the lignocellulosic fillers [39,40]. This implies that the main fracture mechanism was based on filler extraction rather than filler and/or matrix fracture, which would require to dissipate more energy [41]. A similar mechanical behavior in green composites due a poor matrix-to-particle interaction was reported elsewhere [42,43]. It is also worthy to mention that injection-molded polymer composites based on fibers or long fillers typically consist of a processing-induced three-layer microstructure [44]. In the skin layers, fillers are mainly oriented parallel to the mold filling direction. As opposite, the main filler orientation in the core layer is perpendicular to the mold filling direction. Since the here-prepared pieces were relatively thick, that is, 4 mm, one can consider that most of the fillers remained mainly oriented perpendicular to the mold filling direction. This fact further supports the lower mechanical resistance properties attained in the green composite pieces when subjected to axial forces during the tensile test. However, filler orientation is expected to play a minor roles due to, as shown previously in **Figure III.4.1**, the particles were predominantly round.

Table III.4.2. Mechanical properties of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of elastic modulus (E), strength at yield (σ_y), elongation at break (ϵ_b), impact strength, and Shore D hardness.

Piece	Tensile Properties			Impact Strength (kJ m ⁻²)	Hardness (Shore D)
	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)		
PLA	1197.1 ± 20.5	64.9 ± 0.5	8.6 ± 0.2	32.2 ± 0.3	75.8 ± 1.2
PLA/FSF	1269.4 ± 26.2	14.7 ± 1.0	2.3 ± 0.3	10.9 ± 0.8	76.4 ± 2.8
PLA/FSF+2.5ELO	1125.7 ± 20.3	17.9 ± 0.4	2.9 ± 0.3	11.7 ± 0.2	77.6 ± 2.1
PLA/FSF+5ELO	1106.7 ± 22.7	18.1 ± 0.3	2.4 ± 0.2	12.3 ± 0.4	81.2 ± 0.4
PLA/FSF+2.5MLO	969.6 ± 15.2	14.0 ± 0.7	7.8 ± 0.3	14.9 ± 0.5	76.6 ± 1.4
PLA/FSF+5MLO	802.0 ± 18.9	12.1 ± 0.4	16.7 ± 0.5	17.1 ± 0.4	75.4 ± 1.9

In relation to the green composite pieces containing ELO, these pieces presented lower values of E but higher values of σ_y , in the range of 1100–1200 MPa and around 18 MPa, respectively, while the ϵ_b values were also slightly higher. The impact strength and hardness values also increased, reaching values of 12–11 kJ/m² and 82–77,

respectively. The two ELO-containing green composite pieces presented similar mechanical values though, in overall, the ductility improvement was low and slightly better for the composite pieces processed with 2.5 phr. Although these pieces showed a mechanical improvement with respect to the PLA/FSF composite, their properties were still inferior compared with those of the neat PLA piece, especially in terms of ductility and toughness. In this context, some authors have previously indicated that ELO can exert a plasticizing effect on polyester matrices [30,45], but this effect was not sufficient to counteract the brittleness produced by the lignocellulosic particles addition.

Regarding MLO, the addition of this multi-functionalized vegetable oil produced a similar effect than that observed for ELO but, interestingly, more intense. Then, the MLO-containing composite pieces reached E values of approximately 970 MPa and 802 MPa and σ_y values of 14 MPa and 12.1 MPa, for contents of 2.5 phr and 5 phr, respectively. Additionally, ϵ_b notably increased up to 7.8%, for the pieces processed with 2.5 phr of MLO, and 16.7%, for 5 phr of MLO. In other words, with a 5 phr of MLO content, the ϵ_b values presented a 2- and 6-fold increase in relation to the neat PLA and PLA/FSF composite, respectively. This effect can be ascribed mainly to the plasticization occurred in the PLA matrix caused by MLO [32]. Moreover, the addition of only 2.5 phr of MLO increased impact strength to 14.9 kJ/m² whereas 5 phr resulted in 17.1 kJ/m². Although these values were still far below those obtained for the neat PLA piece, they represent an increase in toughness of nearly 37% and 57%, respectively, in relation to the PLA/FSF composite piece. This result can be ascribed to the plasticizing effect of MLO on PLA by which it reduces the intermolecular forces, weakening hydrogen bonds, and then increases the free volume. Consequently, more flexible and tougher material is obtained [46]. In this regard, MLO can provide the green composite with some interface modifying properties, which has been observed previously in other green composites studies using reactive additives based on MAH groups. For instance, the impact strength of PLA/almond shell flour (ASF) composites was 65% higher after the addition of 1 phr of MLO [11]. Similar improvements in the impact strength of polyethylene/kaolin composites were reported by Hindryckx et al. [47] using petrochemical maleic anhydride-grafted polyethylene (MAH-g-PE). It is also worthy to note that hardness nearly remained constant, in the 77–75 range, indicating that, in addition to plasticization, the interfacial adhesion of the green composites was improved simultaneously. Similar approaches have also been obtained by pre-treatment

of the filler surface with reactive coupling agents, for instance, those from the silane family [48]. The mechanical properties can be improved due to an enhanced adhesion at the biopolymer–filler interface that is produced from the specific reactive organo-functionalities of each silane that can react with some chemical groups of the biopolymer chains to form newly covalent bonds or, at least, to favor certain interaction between them.

Based on the above, one can conclude that the toughening effect of ELO on the PLA/FSF composites was significantly lower than that of MLO. Although both multifunctionalized linseed derived oils delivered a plasticizing effect on the PLA matrix, the ductility and toughness improvement was notably higher in the case of MLO. In this regard, one can consider that the different grade of solubility of ELO and MLO in the PLA matrix played an important role in the plasticization process. On the one hand, saturation of epoxidized plant-derived oils has been observed in PLA at relatively low contents, that is, ~2.5 phr [15]. On the other, MLO contents of at least 7.5 phr were needed to saturate PLA [33]. Furthermore, the multiple reactive groups present in the oils can chemically interact with the hydroxyl (–OH) and carboxyl (–COOH) terminal 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 also with the –OH groups present on the cellulose surface to form new carboxylic ester (–COO–) bonds [11,15,33]. In the case of MLO, this process is ascribed to the formation of new –COO– bonds through the reaction of the multiple maleic anhydride functionalities present in MLO with the –OH groups of both the terminal chains of PLA and cellulose on the filler surface. For ELO, ester bonds are proposed to be formed by the simultaneous reaction of the –COOH terminal groups of the PLA chains and the –OH surface groups of cellulose with some of the multiple epoxy groups of ELO. In polyesters, this is produced by a mechanism of epoxy ring-opening that results in chain extension by glycidyl esterification of the –COOH groups, which precedes hydroxyl end-group etherification. In cellulose, this reaction generates C–O–C bonds with hydroxyl side-group formation. However, the expected reactivity with polyesters of the epoxy groups present in ELO is higher than that of the MAH groups of MLO. Therefore, the resultant macromolecular structure of the green composite processed with ELO was more affected, which would explain the higher mechanical strength and lower toughness observed when epoxidized linseed oil is added instead of the maleinized one.

Morphology of PLA/FSF Composite Pieces.

Figure III.4.4 shows the fracture surfaces of the neat PLA piece and the green composite pieces of PLA/FSF after Charpy's impact tests taken by FESEM at 1000x magnification. In **Figure III.4.4a**, corresponding to neat PLA, one can observe that the piece showed a smooth surface. This observation indicates that the material presents a brittle fracture behavior, though certain plastic deformation can also be observed. **Figure III.4.4b** shows that the incorporation of the FSF particles into the PLA matrix resulted in a remarkable change in the fracture surface of the pieces. It can be observed that a considerable amount of both small and large cavities and holes were heterogeneously distributed along the PLA matrix, presumably due to the debonding of the FSF particles from the composite piece during fracture. A large gap between the lignocellulosic fillers and the biopolyester was also noticed, confirming the lack of interaction between both composite components. This poor interfacial adhesion can cause the above-described tenacity loss during the mechanical analysis in the green composite pieces that were processed without multi-functionalized oils. One can also notice the presence of an oily coating around the FSF particles, which can be ascribed to the flaxseed oil ejected from the fillers during the fracture process. Indeed, flaxseed is known to enclose high contents of lipids, nearly 45–40%, in which around 48% correspond to unsaturated compounds such as omega-3 and omega-6 [49,50]. This ejected oil could also produce the large number of voids or bubbles observed in the fracture surface of the green composite sample due to its lower boiling and degradation temperature.

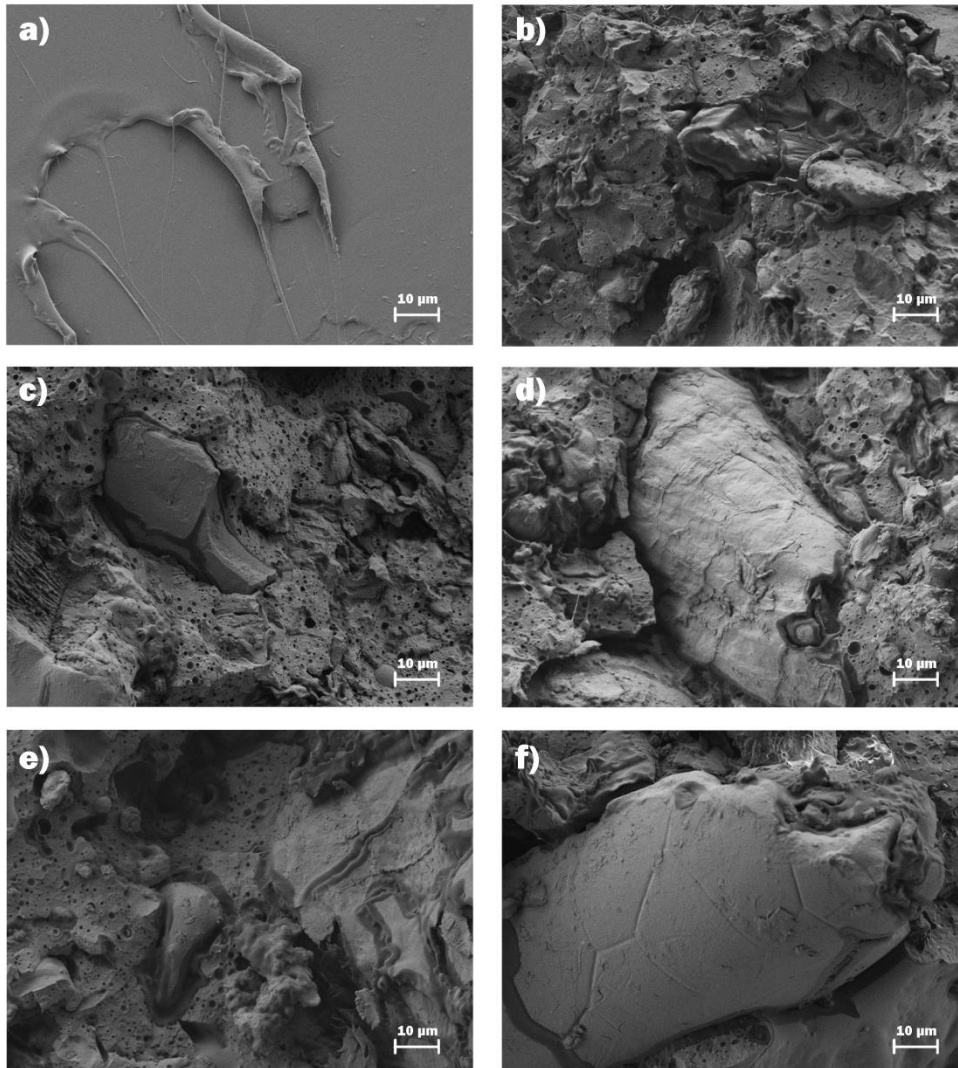


Figure III.4.4. Field emission electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) of: (a) PLA, (b) PLA/FSF, (c) PLA/FSF + 2.5ELO, (d) PLA/FSF + 5ELO, (e) PLA/FSF + 2.5MLO, and (f) PLA/FSF + 5MLO. Images were taken at 1000x and scale markers are of 10 µm.

Figure III.4.4c, d shows the fracture surfaces of the PLA/FSF composite pieces processed with 2.5 phr and 5 phr of ELO, respectively. Certain interfacial improvement can be observed in the composite piece containing 2.5 phr of ELO since both the number of holes and the filler-to-matrix gaps were reduced. Although the composite piece with 5 phr of ELO showed a similar morphology, one can also observe that the previously described phenomenon of saturation of the vegetable oil occurred. This excess of plasticizer can promote the chemical interactions of the multi-functionalized

vegetable oils with the biopolymer matrix. This process results in a free volume reduction that leads to an increase in mechanical resistance by a reaction of chain extension, branching and/or cross-linking, but also a matrix flexibility loss [51,52]. Other authors have reported that a plasticizer excess may cause the apparition of a separated phase rich in plasticizer, which can have a negative effect on the material ductile properties [53,54]. In any case, saturation in the PLA matrix can support the lower mechanical performance observed for the ELO-containing green composite pieces. In the case of the green composite pieces processed with MLO, shown in **Figure III.4.4e, f**, one can observe that the number of cavities and holes was reduced and also the multi-functionalized oil effectively reduced and occupied the gap between the fillers and matrix. This new phase can result from the combination of the added MLO with the ejected linseed oil, which potentially favored the interfacial adhesion of the composite and, thus, supports the increase in ductility and impact strength. Previous research studies about green composites based on PLA and lignocellulosic fillers processed with MLO have shown similar morphologies, which correlates well with their enhanced ductility performance [11,12,33].

■ Thermal Properties of PLA/FSF Composite Pieces.

Figure III.4.5 gathers the DSC thermograms obtained during the second heating scan of the PLA and the PLS/FSF composites. The main thermal parameters obtained from the DSC curves are summarized in **Table III.4.3**. One can observe a step change in the base line in the temperature range between 55–65 °C, which corresponds to the PLA's glass transition temperature (T_g). For the neat PLA, the mean T_g value was located at 63.2 °C. The exothermic peak observed between 100 °C and 130 °C corresponds to the cold crystallization temperature (T_{cc}), which was centered at 119.4 °C for the unfilled PLA sample. Finally, the endothermic peaks comprised between 160 °C and 180 °C correspond to the melting process of the total crystalline fraction in PLA. The neat PLA sample showed two overlapped peaks during melting, that is, the first melting temperature (T_m) occurred at 167.6 °C whereas the second one was observed at 172.2 °C. This double-melting peak phenomenon can be ascribed to the formation of

crystalline structures in polyesters with dissimilar lamellae thicknesses or the presence of crystallite blocks with different degrees of perfection [55]. A similar effect was described for PLA by Yasuniwa et al. [56] who ascribed this phenomenon to either the existence of polymorphic forms or melting during heating of a metastable crystalline form that recrystallizes immediately into a more stable one. One can observe that the incorporation of the FSF particles produced a reduction of both the T_g and T_{cc} values to 61.9 °C and 108.8 °C, respectively. The slight reduction observed for the glass transition region can be related to the released oil from the fillers whereas the shift to lower temperatures for cold crystallization suggests that the FSF particles can contribute to a heterogeneous crystallization process by acting as external nuclei for PLA crystallization. Indeed, lignocellulosic microparticles are known to act as a nucleating agent that contributes to increasing the crystallinity levels of PLA [57,58]. The crystallinity degree also increased from 9.7% to 10.9%. Other research studies devoted to green composites have reported similar findings. For instance, the addition of 2.5 wt% ASF increased PLA's χ_c from 9.2% to 11.9% [11], whereas 20% HSF increased it from 9.6% to 14.8% [30]. It is also worthy to mention that the lignocellulosic fillers suppressed the double-melting peak phenomenon of PLA and the biopolymer melted in a single peak at 170.5 °C. This observation further confirms that the lignocellulosic particles favored the formation of more homogenous crystalline structures or crystallite blocks with similar degrees of perfection [59,60].

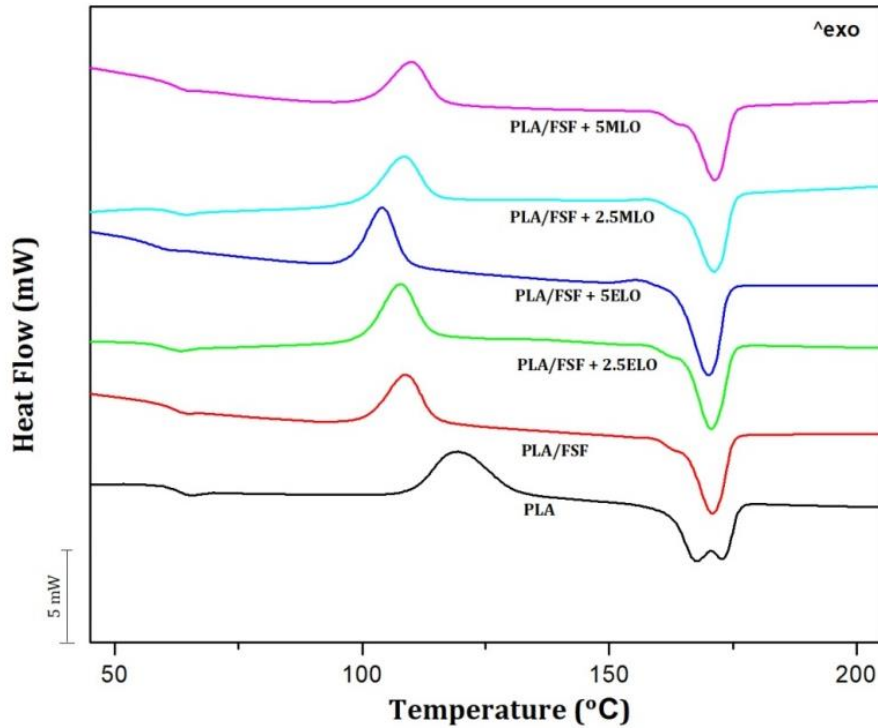


Figure III.4.5. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms during second heating corresponding to the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).

Table III.4.3. Thermal properties of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_{cc}), melting temperature (T_m), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m) and degree of crystallinity (χ_c).

Piece	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
PLA	63.2 ± 0.6	119.4 ± 0.9	167.6 ± 1.1/172.2 ± 1.2	27.3 ± 0.4	36.4 ± 0.5	9.7 ± 0.2
PLA/FSF	61.9 ± 0.8	108.8 ± 1.3	170.5 ± 1.5	18.7 ± 0.6	25.9 ± 0.8	10.9 ± 0.3
PLA/FSF + 2.5ELO	60.5 ± 0.7	107.8 ± 0.7	170.4 ± 1.5	21.5 ± 0.2	26.1 ± 0.1	7.1 ± 0.4
PLA/FSF + 5ELO	57.4 ± 1.1	103.9 ± 0.9	169.5 ± 1.7	17.2 ± 0.5	26.3 ± 0.3	13.8 ± 0.2
PLA/FSF + 2.5MLO	62.6 ± 0.9	108.6 ± 1.1	171.0 ± 1.6	18.9 ± 0.5	24.7 ± 0.6	8.8 ± 0.2
PLA/FSF + 5MLO	62.2 ± 0.8	109.9 ± 1.4	174.9 ± 1.7	18.7 ± 0.6	25.7 ± 0.4	10.7 ± 0.4

In relation to the multi-functionalized linseed derived oils, it can be observed that ELO produced a reduction of the T_g and T_{cc} values and increased considerably the percentage of crystallinity of PLA whereas MLO, in general, had a negligible effect on the thermal properties of the PLA/FSF composites. In particular, T_g was reduced to 60.5

°C after the addition of 2.5 phr ELO, and 57.4 °C for 5 phr ELO. This is in agreement with the above-described plasticizing effect that ELO produces on the PLA matrix by which it increases free volume, favor chains mobility, and also enables the crystallization process to occur earlier [61,62]. A similar reduction in the T_g values has been achieved in other PLA-based composites using ELO. For instance, Balart et al. [30] showed a reduction in the T_g value of approximately 8 °C for PLA/FSF composites after the addition of 22.5 phr ELO. Similarly, Alam et al. [63] reported a T_g reduction of around 10 °C when 15% ELO was added to PLA/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposites. The composite sample containing 5 phr of ELO also underwent cold crystallization at a significant lower temperature, that is, the T_{cc} value was 103.9 °C, and it also increased the total crystalline fraction of PLA to 13.8%. Therefore, ELO played the role of a plasticizer in PLA, promoting chain mobility and allowing the arrangement of their movement into more packed forms [32]. As opposite, the T_g and T_{cc} values of the MLO-containing composite samples were relatively similar to those of the untreated PLA/FSF composite. This result confirms that, for the here-tested contents, MLO was mainly located in the matrix-to-filler interface as a reactive compatibilizer and then exerted a minor plasticizing effect, which was previously observed during both the mechanical and FESEM analyses. No further relevant changes on the melting profile of the treated composites were observed and all the samples melted in a single peak located at 171 °C, for the green composite piece processed with 2.5 phr of MLO, and ~175 °C, for 5 phr of MLO, with both showing χ_c values in the 11–10% range.

Thermal degradation of the FSF particles, neat PLA, and the PLA/FSF composites processed without and with ELO and MLO was studied by TGA. The effect of temperature on mass is plotted in **Figure III.4.6** and the results are summarized in **Table III.4.4**. **Figure III.4.6a** gathers the TGA curves, while the DTG curves are included in **Figure III.4.6b**. Three main weight losses can be observed for FSF. Initially, a mass loss of approximately 3% can be seen around 100 °C. This peak mainly related to the water release from the lignocellulosic fillers, which are very hydrophilic materials. Then, one can observe that a sharp mass loss from 230 °C to 370 °C took place. The mass loss associated with this peak was ~52% and it corresponds to the “active pyrolysis zone”. In this region, the mass loss rate is high and it comprises the major devolatilization step of biomass pyrolysis. In particular, this step has been mainly

associated with the thermal decomposition of hemicellulose and other low- M_w components in lignocellulose, followed by cellulose degradation [64]. The third and last weight loss was regarded as a gradual degradation with a slower mass loss rate, which is ascribed to the “passive pyrolysis zone”. This thermal loss resulted in a mass loss of ~33% and it started at approximately 410 °C and ended at nearly 650 °C. This mass loss relates to char decomposition and degradation of the remaining lignin [64]. One can also observe that, in both the TGA and DTG curves, the end of the second degradation peak overlapped with the initiation of the third one so that the latter peak was observed as a tailing. At higher temperatures, that is, above 650 °C, the thermal degradation continued progressively. However, since most volatiles were already pyrolyzed, the mass loss rate was no longer significant. The residual mass was nearly 12% and it can be related to the mineral content in flaxseed, which has been previously reported to range at 15–10% [49].

The TGA curve of neat PLA shows two degradation stages for the biopolyester. From about 335 °C to 390 °C, the first and main degradation step took place, showing a mass loss of ~95%. This peak was sharp due to it relates to chain-scission reaction of the PLA macromolecules into smaller chain fragments through the breakage of its ester groups [65]. Then, a second low-intensity mass loss (<4%) was attained in the DTG curve of PLA from approximately 405 °C to 450 °C. The latter step is ascribed to the thermal degradation of the remaining small- M_w PLA fragments produced during the previous degradation process. The incorporation of FSF reduced the onset degradation temperature, measured at the mass loss of 5% ($T_{5\%}$), by approximately 60 °C and 44 °C, respectively, and also the degradation temperature (T_{deg}). It is also worth to mention that the fillers generated an additional degradation peak in the thermal range from 365 °C to 590 °C, which can be related to the thermal decomposition of FSF. The resultant thermal stability impairment has been recently ascribed to the low thermal stability of the lignocellulosic fillers and also to the remaining moisture, which is extremely difficult to remove [12,66]. Moreover, the thermal stability of PLA can also be influenced negatively by the high shear and frictional forces experienced during melt extrusion [12]. Similar results were obtained for other green composites based on flaxseed by Samal et al. [67].

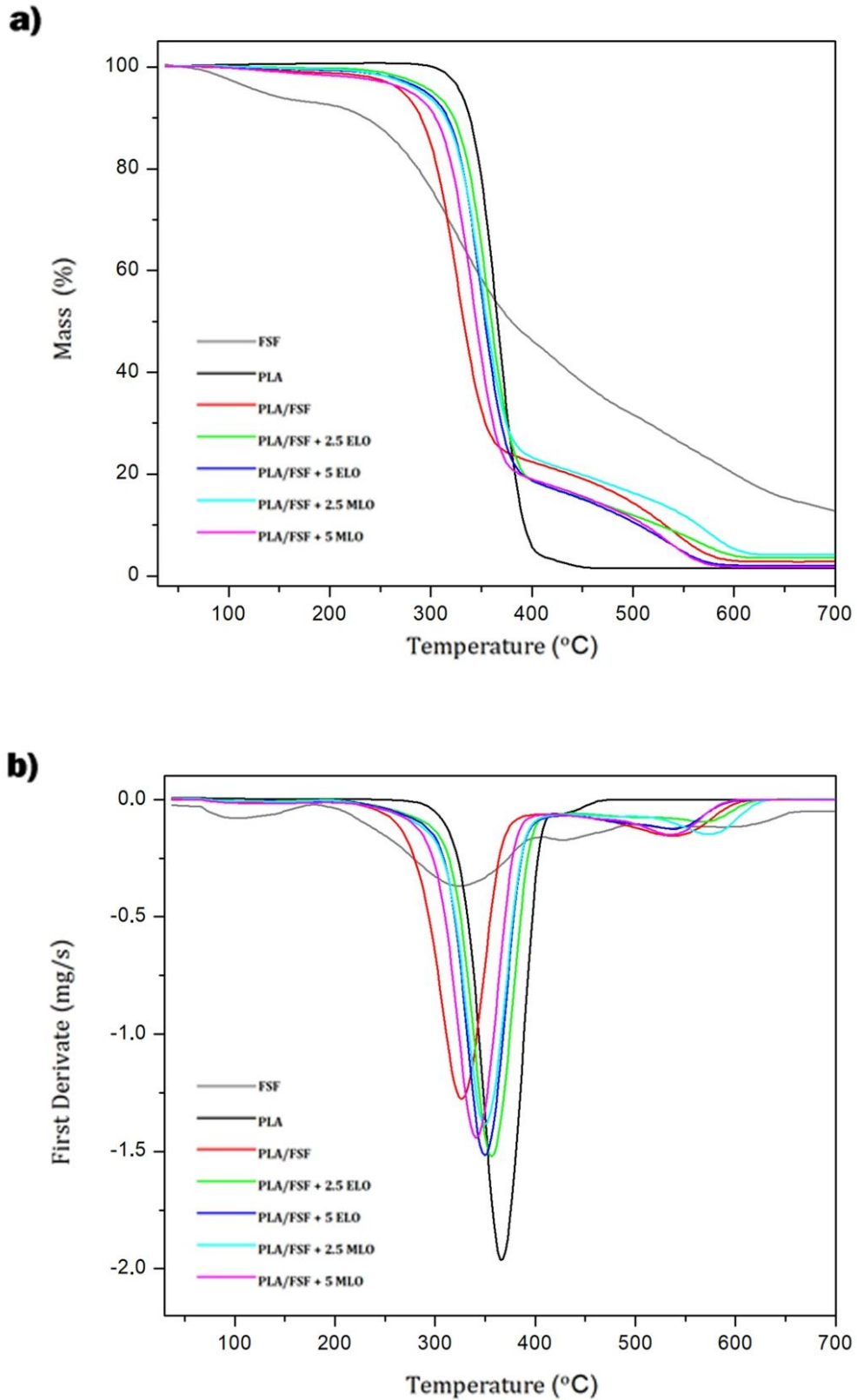


Figure III.4.6. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivate thermogravimetric (DTG) curves corresponding to the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).

Table III.4.4. Main thermal parameters of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of onset temperature of degradation ($T_{5\%}$), degradation temperature (T_{deg}), and residual mass at 700 °C.

Piece	$T_{5\%}$ (°C)	T_{deg1} (°C)	T_{deg2} (°C)	T_{deg3} (°C)	Residual Mass (%)
FSF	134.8 ± 0.4	102.1 ± 0.3	221.1 ± 0.2	409.8 ± 0.3	12.81 ± 0.4
PLA	336.9 ± 0.5	-	373.4 ± 1.5	405.1 ± 1.2	1.51 ± 0.2
PLA/FSF	277.0 ± 0.3	-	329.4 ± 1.1	367.9 ± 1.2	2.82 ± 0.2
PLA/FSF + 2.5ELO	304.9 ± 0.5	-	359.9 ± 0.8	391.2 ± 0.9	3.62 ± 0.3
PLA/FSF + 5ELO	295.6 ± 0.2	-	352.8 ± 1.4	379.5 ± 0.8	2.96 ± 0.2
PLA/FSF + 2.5MLO	291.0 ± 0.4	-	353.4 ± 0.7	384.2 ± 1.1	4.22 ± 0.3
PLA/FSF + 5MLO	285.1 ± 0.4	-	347.5 ± 0.8	374.8 ± 0.9	3.81 ± 0.3

Interestingly, the addition of both multi-functionalized oils derived from linseed provided an enhancement of the thermal stability of the PLA/FSF composites. In particular, the $T_{5\%}$ values shifted from approximately 277 °C, for the green composite processed without multi-functionalized vegetable oils, to values in the 305–295 °C range. The highest improvement was observed for the ELO-containing PLA/FSF composites. Similarly, the T_{deg} values increased from 329 °C for the green composite processed without oils to values in the 360–347 °C range, which are certainly close to that of neat PLA. The positive effect of ELO on the thermal stability of PLA-based materials was previously studied by Balart et al. [30] who showed an increase of the thermal stability at high ELO contents. In the case of MLO, our recent research works reported that this multi-functionalized vegetable oil can also exert a positive influence on the overall thermal stability of green composites based on PLA [12,33]. This effect was particularly related to the improved interfacial adhesion of the composite. Therefore, the thermal stability enhancement is directly related to the chemical interaction achieved by the reactive oils due to the covalent bonds established between the lignocellulosic fillers and the biopolymer matrix. The higher thermal stability observed for ELO can be ascribed to both its higher reactivity and lower solubility in the PLA matrix. The latter phenomenon is based on the fact that the non-reacted epoxy groups could successfully provide a thermal oxidation effect, while the remaining oil could also produce a physical barrier that obstructs the removal of volatile products produced during thermal decomposition. It can also be observed that all the green

composites reached amounts of residual mass in the 4–3% range at 700 °C, which can be ascribed to the formed char from PLA and, more noticeably, from FSF.

Thermomechanical Properties of PLA/FSF Composite Pieces.

In **Figure III.4.7** the evolution of the storage modulus and the damping factor ($\tan \delta$) as a function of increasing temperature are comparatively plotted for the neat PLA piece and its green composite pieces with FSF processed ELO and MLO. The values of the storage modulus measured at 40 °C and 110 °C and T_g are shown in **Table III.4.5**. The storage modulus relates to the stiffness of the pieces since it is based on the stored elastic energy of the material. It can be seen in **Figure III.4.7a** that the storage modulus values of PLA, as a typical thermoplastic, were relatively high at low temperatures and then sharply decreased when the glass transition was exceeded at nearly 65 °C. This thermomechanical change is related to the mobility increment of the PLA amorphous phase. In addition, one can also observe that the storage modulus values increased from approximately 85 °C to 95 °C due to the above-reported cold crystallization phenomenon. Similar thermomechanical curves were obtained for the PLA/FSF composite pieces, however, the lignocellulosic particles induced an overall increase in stiffness. For instance, the storage modulus at 40 °C increased from nearly 567 MPa, for the neat PLA piece, to approximately 1509 MPa, for the PLA/FSF piece. The fillers' presence additionally reduced the initiation of the glass transition region and the cold crystallization process also shifted to lower temperatures.

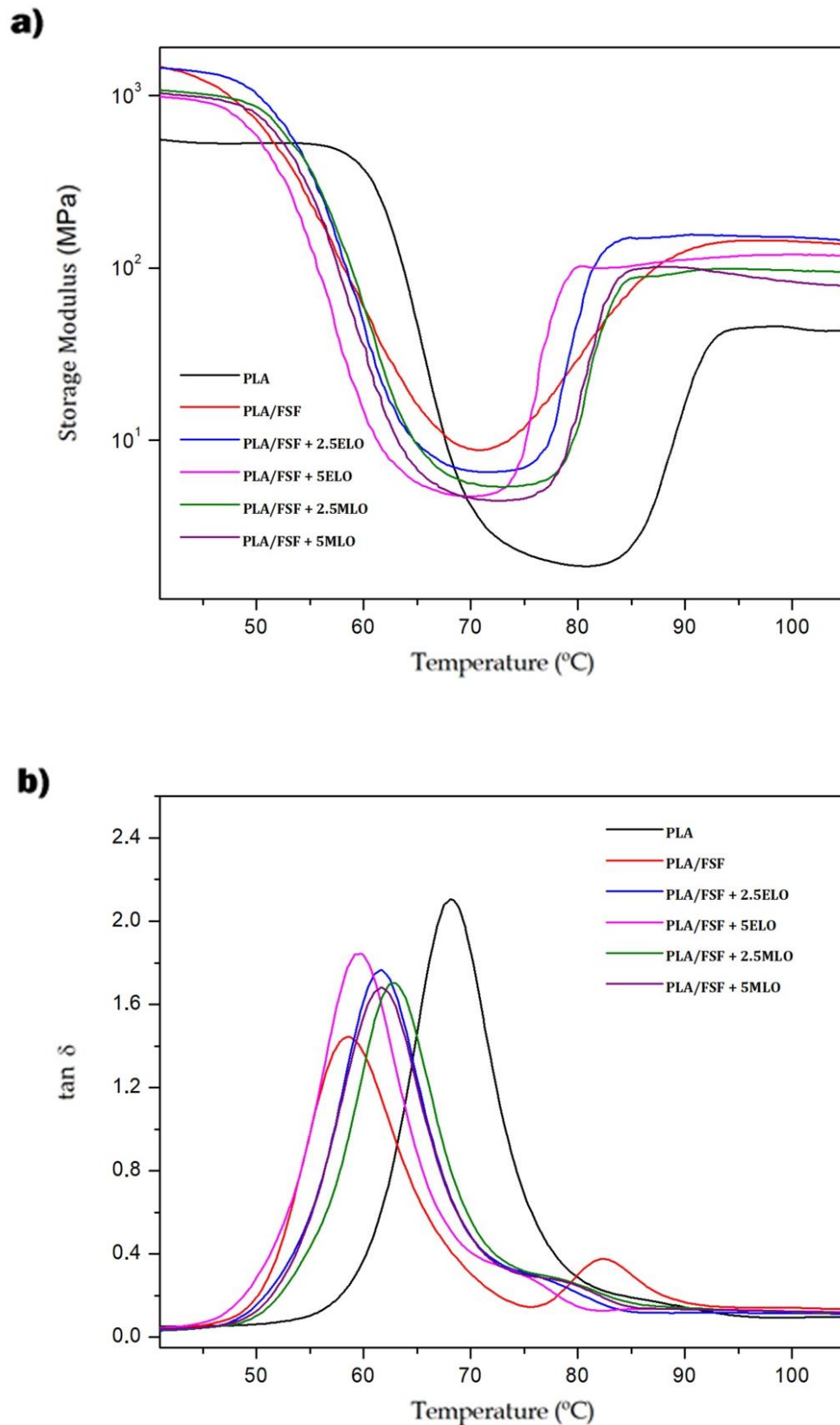


Figure III.4.7. Evolution of the (a) storage modulus and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) as a function of temperature for the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).

Regarding ELO and MLO, the composite pieces processed with both multifunctionalized oils derived from linseed showed similar thermomechanical curves than the composite piece processed without oil but with lower storage thermomechanical values at the highest oil contents. This effect, which can be ascribed to the plasticizing role of both vegetable oils in the PLA matrix [30], then led to a softer material. For instance, at 110 °C, the values of the storage modulus decreased from 130.4 MPa for the untreated composite piece to 112.8 MPa and 75.2 MPa for the 5-phr ELO- and MLO-containing composite pieces, respectively. It is also worthy to note that at low temperatures, for the lowest vegetable oil content, the storage values were similar or even slightly higher than those of the green composite processed without oil. This observation suggests that the PLA matrix was not saturated at 2.5 phr. Therefore, the interfacial adhesion enhancement predominated over plasticization and then both multifunctionalized vegetable oils promoted an enhancement in the mechanical strength of the green composites.

Table III.4..5. Main thermomechanical parameters of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of storage modulus measured at 40 °C and 110 °C and glass transition temperature (T_g).

Piece	Storage Modulus (MPa)		T_g (°C)
	40 °C	110 °C	
PLA	566.7 ± 9.4	47.6 ± 3.9	68.4 ± 3.6
PLA/FSF	1509.5 ± 10.1	130.4 ± 4.2	58.5 ± 2.8
PLA/FSF + 2.5 ELO	1466 ± 9.2	137.1 ± 4.6	61.3 ± 4.1
PLA/FSF + 5 ELO	999.3 ± 9.8	112.8 ± 3.8	59.4 ± 3.7
PLA/FSF + 2.5 MLO	1087.5 ± 10.3	93.5 ± 4.5	63.2 ± 3.5
PLA/FSF + 5MLO	1046.2 ± 9.9	75.2 ± 3.9	61.7 ± 2.3

Figure III.4.7b shows the evolution of $\tan \delta$ versus temperature for the PLA and PLA/FSF composites processed without and with ELO and MLO. This thermomechanical property relates, in a cyclic deformation, the ratio of the energy lost to the energy stored due to the viscous and elastic behaviors. The α -relaxation of PLA was seen as the intense peak located between 55 °C and 85 °C. This thermomechanical property is related to the biopolymer's T_g . One can observe that in the case of the neat

PLA piece this peak was centered at 68.4 °C, which is slightly higher than that observed during DSC analysis. This difference can be explained by variances in the sample crystallinity and test conditions [12]. It can also be observed that the FSF introduction shifted the PLA's α -relaxation peak to 58.5 °C and it additionally reduced the peak intensity. This observation indicates that the relaxation of the PLA chains was partially suppressed by the fillers' presence [68]. Therefore, the green composite piece developed lower crystallinity since the number of molecules that underwent glass transition was reduced, which is consistent with the previous DSC analysis. Slightly higher T_g values and also more intense peaks were obtained for the ELO- and MLO-containing composite pieces, particularly at the lowest oil contents, which indicate that the achieved interfacial adhesion reduced the thermomechanical effect induced by the FSF particles. Similar results were obtained for PLA/silica (SiO_2) composites processed with the linseed derived chemically modified oils, showing that the storage modulus of the composite with 5 phr of MLO was reduced from 830 MPa to 600 MPa and this reduction was maintained with the oil content increase [69].

Water Uptake of PLA/FSF Composite Pieces.

The evolution of the water uptake of the neat PLA piece and the PLA/FSF composite pieces processed without and with linseed derived oils is plotted in **Figure III.4.8**. Water uptake was evaluated during an immersion time of 85 days at room temperature. **Table III.4.6** gathers the values of W_s , D , and D_c . It can be observed that the weight gains of all the here-studied PLA pieces due to water sorption versus the immersion time followed the Fick's first law. Briefly, all the materials presented an initial stage based on a rapid increment in water uptake followed by a second stage in which mass tended asymptotically toward saturation, that is, they reached W_s , after approximately 15 days of water immersion. The lowest water uptake values were observed for the unfilled PLA piece with a W_s value of ~0.8 wt%. The incorporation of the FSF particles produced a remarkable increase in the amount of adsorbed water, reaching a W_s value of ~5.4 wt%. This is a recurrent technical issue faced in composite materials based on lignocellulosic fillers since the cellulose and hemicellulose present in

the particles contain a large number of –OH groups that highly interact with water molecules [70,71]. The equilibrium water uptake increased significantly in the green composite pieces processed with ELO or MLO and it was found to depend on the type of oil but, interestingly, not on the oil content. In particular, the green composite pieces containing ELO entrapped more water, reaching W_s values of nearly 20 wt% and 18.1 wt% for contents of 2.5 phr and 5 phr, respectively. The MLO-containing green composites pieces processed with 2.5 phr and 5 phr showed similar adsorption curves but with lower W_s values, that is, approximately 16.7 wt% and 17.1 wt%, respectively. This result is related to the free volume enlargement attained in the PLA matrix, favoring water diffusion, due to the plasticizing effect of the multi-functionalized vegetable oils. Furthermore, the formation of cavities and holes in the PLA matrix, previously observed in the fracture surface morphology, could further favor the water uptake phenomenon in these green composite pieces. The lower water uptake attained for the pieces containing 5 phr of ELO can be ascribed to the aforementioned interfacial adhesion increase, which led to a composite structure based on a PLA matrix containing an ELO-rich separated phase. In relation to MLO, lower W_s values were observed due to the fact that the vegetable oil was placed at the filler-to-matrix interface and also a lower number of cavities were formed. Similar results were previously observed for MLO-containing green composites with 40% of walnut shell flour (WSF) in which a decrease in water uptake from approximately 35 wt% to 20 wt% was attained after the addition of MLO [12].

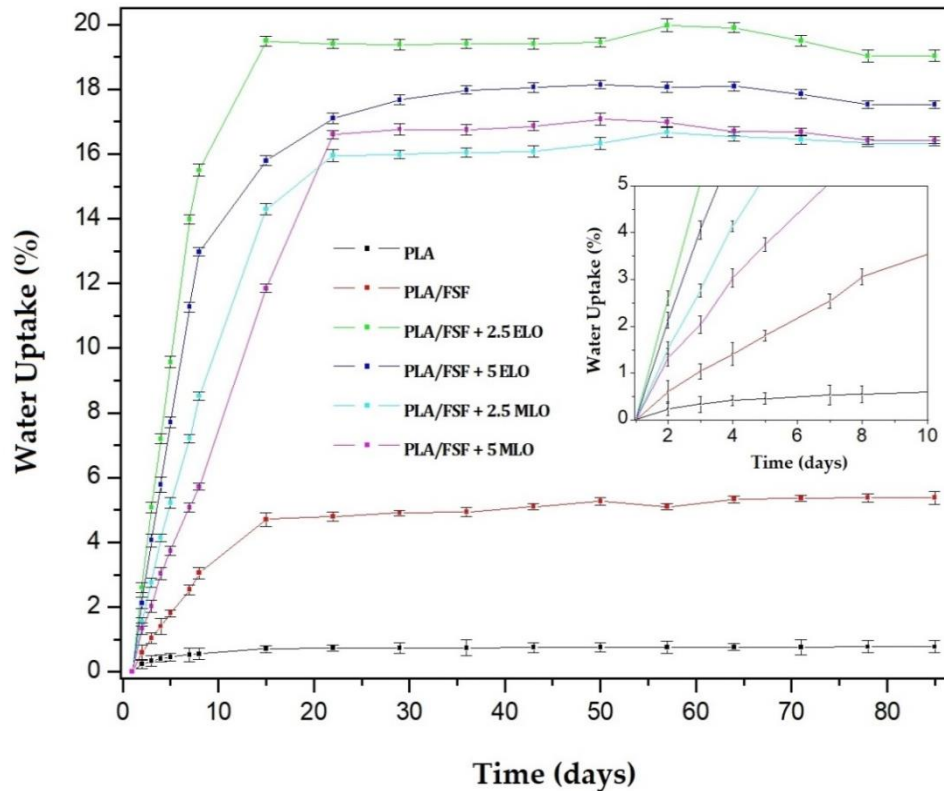


Figure III.4.8. Water uptake of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).

Finally, the diffusion properties of the pieces immersed in distilled water were also estimated according to Fick's law, as described above in Equation (5), by measuring the slope of the first part of the weight gain curve versus square root of time. **Figure III.4.9** shows the W_t/W_s ratio as a function of the square root of time for the injection-molded pieces of PLA and PLA/FSF processed without and with ELO and MLO. A Fickian-like or pseudo-Fickian behavior was observed for the PLA pieces over an initial period. However, at longer times, the non-equilibrium state of the glassy region relaxed and allowed more water to enter into the biopolymer gradually over the dwelling time [72]. A lower slope in the W_t/W_s ratio versus square root of time graph means a lower diffusion coefficient, which represents a lower speed in terms of water sorption. One can observe that the D_c value of the neat PLA piece was $34.62 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, which was very similar to the coefficient reported earlier by Siparsky et al. [73] at 25 °C. The latter value was 20–30 times higher than those observed for the green composite pieces. This result points out that the FSF presence reduces the diffusion of the water molecules through the PLA matrix by a tortuous mechanism, suggesting that

the water gain in the green composite is mainly determined by the entrapment of water in the lignocellulosic fillers. In this regard, it is worthy to mention that the lowest D_c values were observed for the MLO-containing composite pieces, which can be ascribed to the enhanced interfacial adhesion of the composites that prevented the diffusion of water into the FSF fillers. Therefore, although the use of the here-prepared green composites in a damp atmosphere is certainly restricted, it is expected that the fillers presence and particularly the co-addition of MLO can successfully reduce water diffusion if the pieces are exposed to water for short exposure periods.

Table III.4.6. Water uptake properties of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO) in terms of saturation weight (W_s), diffusion coefficient (D), and corrected diffusion coefficient (D_c).

Piece	W_s (wt%)	$D \times 10^9$ (cm ² /s)	$D_c \times 10^9$ (cm ² /s)
PLA	0.77 ± 0.19	34.62 ± 0.23	16.44 ± 0.11
PLA/FSF	5.37 ± 0.23	2.51 ± 0.14	1.23 ± 0.15
PLA/FSF + 2.5ELO	19.97 ± 0.17	2.75 ± 0.29	1.35 ± 0.26
PLA/FSF + 5ELO	18.14 ± 0.12	2.31 ± 0.16	1.09 ± 0.16
PLA/FSF + 2.5MLO	16.67 ± 0.09	1.79 ± 0.08	0.87 ± 0.22
PLA/FSF + 5MLO	17.07 ± 0.18	1.24 ± 0.24	0.61 ± 0.19

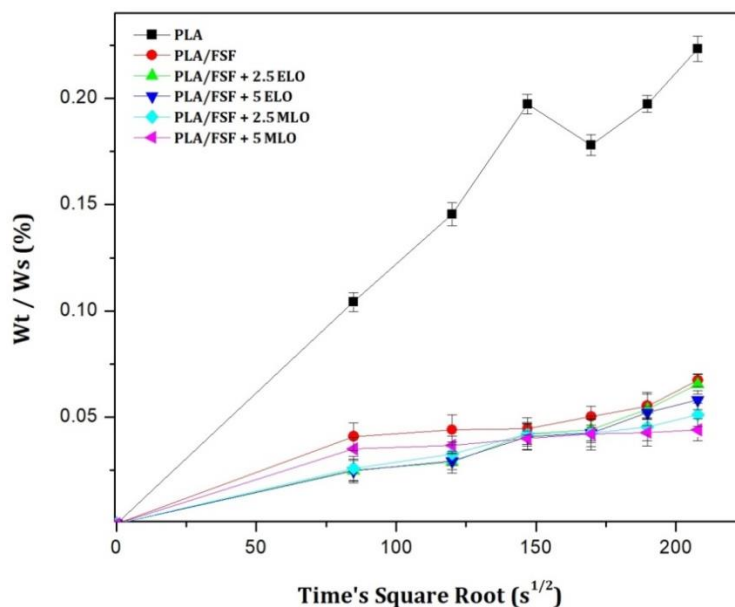


Figure III.4.9. Evolution of weight sample (W_t)/saturation weight (W_s) ratio versus square root of the time of the polylactide (PLA)/flaxseed flour (FSF) composite pieces processed with epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO).

III.4.4. Conclusions.

Novel green composite pieces composed of PLA and FSF were developed by twin-screw extrusion and subsequent injection molding. The incorporation of the FSF fillers into PLA led to a rigidity increase and the pieces were also significantly less ductile and more brittle. The tenacity loss observed during the mechanical analysis was related to the high filler content and also to the absence or poor interfacial adhesion between both components of the green composite. This observation was supported during the morphological analysis since the fracture surface of the green composites showed a large gap between the lignocellulosic fillers and the biopolyester matrix and also several cavities due to particle debonding during fracture. Future research works should be thus addressed to optimize the waste derived filler content by means of new methodologies such as the Kalman filter algorithm [74] or the Taguchi method [75], whereas the surface treatment of the fillers can also be explored. Interestingly, the addition during melt compounding at 2.5 phr or 5 phr of composite of the two tested multi-functionalized oils derived from linseed successfully improved the toughness and thermal stability of the pieces. It was observed that both multi-functionalized linseed derived oils delivered a plasticizing effect on the PLA matrix. However, the ductility and toughness improvement was notably higher in the case of MLO, which was ascribed to its higher solubility in the PLA matrix. Furthermore, the multiple reactive groups present in the chemically modified oils could react during extrusion with the –OH and –COOH terminal groups of the PLA chains and also with the –OH groups present on the cellulose surface. The lower mechanical and thermomechanical strength but higher toughness attained in the case of the MLO-containing green composite pieces was also supported as a result of the lower reactivity of the multiple MAH groups presents in MLO compared with the epoxy groups of ELO. Finally, although it was observed that the incorporation of the FSF particles produced a remarkable increase in the amount of entrapped water, diffusion was reduced for the green composites processed with the multi-functionalized oils derived from linseed. This improvement was related to the fact that water uptake was found to occur mainly on the lignocellulosic fillers so, even though the PLA matrix was plasticized, the oil interface successfully reduced water diffusion in the green composites.

The here-developed green composite pieces can represent a sustainable and cost-effective solution of general interest to the plastic industry according to the principles of the Circular Economy and Bioeconomy, which currently demand high-performing bio-based and biodegradable materials with a lower carbon footprint and at competitive prices. Illustrative potential uses of the materials developed herein include food trays, bottles, and caps for rigid packaging and also wood-like disposable articles for food applications such as cutlery and straws.

Acknowledgements.

D.L. thanks Universitat Politècnica de València (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 MICIU.

References.

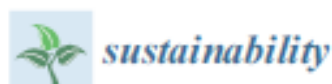
- [1] Zini, E.; Scandola, M. Green composites: “*An overview. Polym*”. *Compos.* **2011**, 32, 1905–1915.
- [2] Joshi, S.V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Arora, S. “*Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?*” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, 35, 371–376.
- [3] Faruk, O.; Bledzki, A.K.; Fink, H.P.; Sain, M. “*Progress report on natural fiber reinforced composites*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 9–26.
- [4] Fritsch, C.; Staebler, A.; Happel, A.; Cubero Márquez, M.A.; Aguiló-Aguayo, I.; Abadías, M.; Gallur, M.; Cigognini, I.M.; Montanari, A.; López, M.J.; et al. “*Processing, valorization and application of bio-waste derived compounds from potato, tomato, olive and cereals: A review*”. *Sustainability* **2017**, 9, 1492.
- [5] Bajpai, P.K.; Singh, I.; Madaan, J. “*Development and characterization of PLA-based green composites: A review*”. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2014**, 27, 52–81.
- [6] Madhavan Nampoothiri, K.; Nair, N.R.; John, R.P. “*An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*”. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 8493–8501.
- [7] Auras, R.; Lim, L.T.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. “*Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*”; JohnWiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010.
- [8] Saheb, D.N.; Jog, J.P. “*Natural fiber polymer composites: A review*”. *Adv. Polym. Technol.* **1999**, 18, 351–363.
- [9] Ndazi, B.S.; Karlsson, S. “*Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures*”. *Express Polym. Lett.* **2011**, 5, 119–131.
- [10] Yussuf, A.; Massoumi, I.; Hassan, A. “*Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: The influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties*”. *J. Polym. Environ.* **2010**, 18, 422–429.
- [11] 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*”. *Compos. Part B Eng.* **2018**, 147, 76–85.
- [12] Montava-Jordà, S.; Quiles-Carrillo, L.; Richart, N.; Torres-Giner, S.; Montanes, N. “*Enhanced interfacial adhesion of polylactide/poly(ε-caprolactone)/walnut shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil*”. *Polymers* **2019**, 11, 758.

- [13] Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Jordá-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.
- [14] 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 Packag. Shelf Life* **2018**, 17, 39–49.
- [15] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Lagaron, J.M.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “*On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour*”. *Polym. Int.* **2018**, 67, 1341–1351.
- [16] Montava-Jordà, S.; Torres-Giner, S.; Ferrandiz-Bou, S.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N. “*Development of sustainable and cost-competitive injection-molded pieces of partially bio-based polyethylene terephthalate through the valorization of cotton textile waste*”. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, 20, 1378.
- [17] 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.
- [18] Breeding, P.; Agriculture, Ó. “*Seed colour, seed weight and seed oil content in *Linum usitatissimum* accessions held by Plant Gene Resources of Canada*”. *Plant Breed.* **2006**, 377, 372–377.
- [19] Taylor, P.; Singh, K.K.; Mridula, D.; Rehal, J.; Barnwal, P. “*Flaxseed: A potential source of food, feed and fiber*”. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, 51, 210–222.
- [20] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. “*Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 276–277, 1–24.
- [21] Jhala, A.J.; Weselake, R.J.; Hall, L.M. “*Genetically engineered flax: Potential benefits, risks, regulations, and mitigation of transgene movement*”. *Crop Sci.* **2009**, 49, 1943–1954.
- [22] FAOSTAT. Crops. Available online: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (accessed on 18 December 2019).
- [23] Kolodziejczyk, P.; Ozimek, L.; Kozłowska, “*The application of flax and hemp seeds in food, animal feed and cosmetics production. In Handbook of Natural Fibres*”; Kozłowski, R.M., Ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2012; Volume 2, pp. 329–366.
- [24] Khot, S.N.; Lascala, J.J.; Can, E.; Morye, S.S.; Williams, G.I.; Palmese, G.R.; Kusefoglou, S.H.; Wool, R.P. “*Development and application of triglyceride-based polymers and composites*”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 703–723.
- [25] Wool, R.P. “*Polymers and composite resins from plant oils*”. *Bio-Based Polym. Compos.* **2005**, 1, 56–113.
- [26] Samarth, N.B.; Mahanwar, P.A. “*Modified vegetable oil based additives as a future polymeric material. Review*”. *Sci. Res. Publ.* **2015**, 5, 1–22.
- [27] Balanuca, B.; Ghebaour, A.; Stan, R.; Vuluga, D.M.; Vasile, E.; Iovu, H. “*New hybrid materials based on double-functionalized linseed oil and halloysite*”. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, 29, 1744–1752.
- [28] Mosiewicki, M.; Aranguren, M.I.; Borrajo, J. “*Mechanical properties of linseed oil monoglycerides maleate/styrene copolymers*”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 825–836.

- [29] 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*”. *Mater. Des.* **2016**, 108, 648–658.
- [30] Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. “*Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO)*”. *Compos. Part B Eng.* **2016**, 86, 168–177.
- [31] Mahendran, A.R.; Wuzella, G.; Aust, N.; Kandelbauer, A.; Müller, U. “*Photocrosslinkable modified vegetable oil based resin for wood surface coating application*”. *Prog. Org. Coat.* **2012**, 74, 697–704.
- [32] Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R. “*The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid) based formulations*”. *Polym. Int.* **2017**, 66, 882–891.
- [33] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “*Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. Ind*”. *Crops Prod.* **2018**, 111, 878–888.
- [34] Agüero, A.; Morcillo, M.D.C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. “*Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding*”. *Polymers* **2019**, 11, 1908.
- [35] Torres-Giner, S.; Gimeno-Alcañiz, J.V.; Ocio, M.J.; Lagaron, J.M. “*Optimization of electrospun polylactide-based ultrathin fibers for osteoconductive bone scaffolds*”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 914–925.
- [36] Balart, J.F.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. “*Disintegration in compost conditions and water uptake of green composites from poly(lactic acid) and hazelnut shell flour*”. *J. Polym. Environ.* **2017**, 26, 701–715.
- [37] Barczewski, M.; Sałasińska, K.; Szulc, J. “*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*”. *Polym. Test.* **2019**, 75, 1–11.
- [38] Torres-Giner, S.; Chiva-Flor, A.; Feijoo, J.L. “*Injection-molded parts of polypropylene/multi-wall carbon nanotubes composites with an electrically conductive tridimensional network*”. *Polym. Compos.* **2016**, 37, 488–496.
- [39] Keener, T.J.; Stuart, R.K.; Brown, T.K. “*Maleated coupling agents for natural fibre composites*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, 35, 357–362.
- [40] Yang, H.-S.; Wolcott, M.P.; Kim, H.-S.; Kim, S.; Kim, H.-J. “*Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene biocomposites*”. *Compos. Struct.* **2007**, 79, 369–375.
- [41] 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*”. *Adv. Polym. Technol.* **2018**, 37, 1305–1315.
- [42] 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.
- [43] Shih, Y.-F.; Huang, C.-C. “*Poly(lactic acid) (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites*”. *J. Polym. Res.* **2011**, 18, 2335–2340.
- [44] Harmia, T.; Friedrich, K. “*Fracture toughness and failure mechanisms in unreinforced and long-glass-fibre-reinforced PA66/PP blends*”. *Compos. Sci. Technol.* **1995**, 53, 423–430.

- [45] Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.-J. “*Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties*”. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54*, 11–33.
- [46] Tábi, T.; Égerházi, A.Z.; Tamás, P.; Czigány, T.; Kovács, J.G. “*Investigation of injection moulded poly(lactic acid) reinforced with long basalt fibres*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2014**, *64*, 99–106.
- [47] Hindryckx, F.; Dubois, P.; Patin, M.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; Marti, M.G. “*Interfacial adhesion in polyethylene–kaolin composites: Improvement by maleic anhydride-grafted polyethylene*”. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 1093–1105.
- [48] Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “*Injection-molded parts of fully bio-based polyamide 1010 strengthened with waste derived slate fibers pretreated with glycidyl- and amino-silane coupling agents*”. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105875.
- [49] Hussain, S.; Anjum, F.M. “*Chemical compositions and functional properties of flaxseed flour*”. *Sarhad J. Agric.* **2008**, *24*, 649–654.
- [50] Rubilar, M.; Verdugo, M.; Shene, C.; Sineiro, J. “*Flaxseed as a source of functional ingredients*”. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* **2010**, *10*, 373–377.
- [51] Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. “*Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil*”. *Mater. Des.* **2018**, *140*, 54–63.
- [52] Quiles-Carrillo, L.; Blanes-Martínez, M.M.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S.; Balart, R. “*Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil*”. *Eur. Polym. J.* **2018**, *98*, 402–410.
- [53] Li, M.; Liu, P.; Zou, W.; Yu, L.; Xie, F.; Pu, H.; Liu, H.; Chen, L. “*Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents*”. *J. Food Eng.* **2011**, *106*, 95–101.
- [54] Lourdin, D.; Bizot, H.; Colonna, P. “*“Antiplasticization” in starch–Glycerol films?*”. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *63*, 1047–1053.
- [55] Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R. “*Melt grafting of sepiolite nanoclays 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.
- [56] Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Sugimoto, Y.; Nakafuku, C. “*Thermal analysis of the double melting behavior of poly(L-lactic acid)*”. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 25–32.
- [57] Andrić, B. “*Thermochimica acta thermal properties of poly(L-lactide)/olive stone flour composites*”. *Thermochim. Acta* **2010**, *510*, 97–102.
- [58] Pilla, S.; Gong, S.; Neill, E.O.; Rowell, R.M.; Krzysik, A.M. “*Poly(lactide)-pine wood flour composites*”. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 578–587.
- [59] Dehghani, A.; Madadi Ardekani, S.; Al-Maadeed, M.A.; Hassan, A.; Wahit, M.U. “*Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly(ethylene terephthalate) composites*”. *Mater. Des.* **2013**, *52*, 841–848.
- [60] Hristov, V.; Vasileva, S. “*Dynamic mechanical and thermal properties of modified poly(propylene) wood fiber composites*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 798–806.
- [61] Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y. “*Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties*”. *Molecules* **2014**, *19*, 16024–16038.

- [62] Liu, H.; Zhang, J. “*Research progress in toughening modification of poly(lactic acid)*”. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **2011**, 49, 1051–1083.
- [63] Alam, J.; Alam, M.; Raja, M.; Abdaljaleel, Z.; Dass, L.A. “*Mwcnts-reinforced epoxidized linseed oil plasticized polylactic acid nanocomposite and its electroactive shape memory behaviour*”. Int. J. Mol. Sci. **2014**, 15, 19924–19937.
- [64] Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. “*Thermogravimetric analysis of rice husks in an air atmosphere*”. Energy Sour. **1998**, 20, 653–663.
- [65] Sánchez-Jiménez, P.E.; Pérez-Maqueda, L.A.; Perejón, A.; Criado, J.M. “*Generalized kinetic master plots for the thermal degradation of polymers following a random scission mechanism*”. J. Phys. Chem. A **2010**, 114, 7868–7876.
- [66] Melendez-Rodriguez, B.; Torres-Giner, S.; Aldureid, A.; Cabedo, L.; Lagaron, J.M. “*Reactive melt mixing of poly(3-hydroxybutyrate)/rice husk flour composites with purified biosustainably produced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*”. Materials **2019**, 12, 2152.
- [67] Samal, S.; Stuchlík, M.; Petrikova, I. “*Thermal behavior of flax and jute reinforced in matrix acrylic composite*”. J. Therm. Anal. Calorim. **2017**, 131, 1035–1040.
- [68] Laaziz, S.A.; Raji, M.; Hilali, E.; Essabir, H.; Rodrigue, D.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.E.K. “*Bio composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties*”. Int. J. Biol. Macromol. **2017**, 104, 30–42.
- [69] Gonzalez, L.; Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Lascano, D.; Montanes, N. “*Optimization of the loading of an environmentally friendly compatibilizer derived from linseed oil in poly(lactic acid)/diatomaceous earth composites*”. Materials **2019**, 12, 1627.
- [70] Pfister, D.P.; Larock, R.C. “*Thermophysical properties of conjugated soybean oil/corn stover biocomposites*”. Bioresour. Technol. **2010**, 101, 6200–6206.
- [71] Tham, W.L.; Ishak, Z.A.M.; Chow, W.S. “*Water absorption and hygrothermal aging behaviors of SEBS-g-MAH toughened poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites*”. Polym. Plast. Technol. Eng. **2014**, 53, 472–480.
- [72] Davis, E.M.; Minelli, M.; Baschetti, M.G.; Sarti, G.C.; Elabd, Y.A. “*Nonequilibrium sorption of water in polylactide*”. Macromolecules **2012**, 45, 7486–7494.
- [73] Siparsky, G.L.; Voorhees, K.J.; Dorgan, J.R.; Schilling, K. “*Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/ polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends*”. J. Environ. Polym. Degrad. **1997**, 5, 125–136.
- [74] Ning, J.; Nguyen, V.; Huang, Y.; Hartwig, K.T.; Liang, S.Y. “*Inverse determination of Johnson Cook model constants of ultra-fine-grained titanium based on chip formation model and iterative gradient search*”. Int. J. Adv. Manuf. Technol. **2018**, 99, 1131–1140.
- [75] Tanyildizi, H.; Şahin, M. “*Application of Taguchi method for optimization of concrete strengthened with polymer after high temperature*”. Constr. Build. Mater. **2015**, 79, 97–103.



Article

Valorization of Linen Processing By-Products for the Development of Injection-Molded Green Composite Pieces of Polylactide with Improved Performance

Ángel Agüero ¹, Diego Lascano ¹ , David Garcia-Sanoguera ¹, Octavio Fenollar ¹ and Sergio Torres-Giner ^{2,*}

¹ Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; anagrod@epsa.upv.es (Á.A.); dielas@epsa.upv.es (D.L.); dagarsa@dimm.upv.es (D.G.-S.); ocfegi@epsa.upv.es (O.F.)

² 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: stortesginer@iata.csic.es; Tel: +34-963-900-022

Received: 18 December 2019; Accepted: 13 January 2020; Published: 16 January 2020



Abstract: This work reports the development and characterization of green composites based on polylactide (PLA) containing fillers and additives obtained from by-products or waste-streams from the linen processing industry. Flaxseed flour (FSF) was first produced by the mechanical milling of golden flaxseeds. The resultant FSF particles were melt-compounded at 30 wt% with PLA in a twin-screw extruder. Two multi-functionalized oils derived from linseed, namely epoxidized linseed oil (ELO) and maleinized linseed oil (MLO), were also incorporated during melt mixing at 2.5 and 5 parts per hundred resin (phr) of composite. The melt-compounded pellets were thereafter shaped into pieces by injection molding and characterized. Results showed that the addition of both multi-functionalized linseed oils successfully increased ductility, toughness, and thermal stability of the green composite pieces whereas water diffusion was reduced. The improvement achieved was related to both a plasticizing effect and, more interestingly, an enhancement of the interfacial adhesion between the biopolymer and the lignocellulosic particles by the reactive vegetable oils. The most optimal performance was attained for the MLO-containing green composite pieces, even at the lowest content, which was ascribed to the higher solubility of MLO with the PLA matrix. Therefore, the present study demonstrates the potential use of by-products or waste from flax (*Linum usitatissimum* L.) to obtain renewable raw materials of suitable quality to develop green composites with high performance for market applications such as rigid food packaging and food-contact disposable articles in the frame of the Circular Economy and Bioeconomy.

Keywords: PLA; flax; multi-functionalized vegetable oils; green composites; waste valorization

1. Introduction

One of the main current objectives of the scientific community is the research and development of novel and high-performance sustainable materials that can replace polymers obtained from petroleum. Green composites represent the next generation of sustainable materials since they combine natural fillers, both particles and fibers, with biopolymer resins to make light and strong articles that are not only fully bio-based but also biodegradable [1]. Green composites also offer environmental advantages in comparison with traditional polymer composites, such as reduced dependence on non-renewable energy/material sources, lower greenhouse gas and pollutant emissions, and improved energy recovery [2]. Furthermore, they show a potential reduction of both product density and energy

III. 5. Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with shot flaxseed fibers.

A. Agüero¹, D. Garcia-Sanoguera¹, D. Lascano^{1,2}, S. Rojas-Lema^{1,2}, J. Ivorra-Martinez¹, O. Fenollar¹ and S. Torres-Giner³.

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

² Escuela Politécnica Nacional, Quito 17-01-2759, Ecuador,

³ 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.

Polymers **2020**, *12*, 821

DOI: 10.3390/polym12040821

“Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with short flaxseed fibers.”

Abstract

Green composites made of polylactide (PLA) and short flaxseed fibers (FF) at 20 wt% were successfully compounded by twin-screw extrusion (TES) and subsequently shaped into pieces by injection molding. The linen waste derived FFs were subjected to an alkalization pretreatment to remove impurities, improve the fiber surface quality, and make them more hydrophobic. The alkali-pretreated FFs successfully reinforced PLA, leading to green composite pieces with higher mechanical strength. However, the pieces also showed lower ductility and toughness and the fibers easily detached during fracture due to the absence or low interfacial adhesion with the biopolyester matrix. Therefore, four different compatibilization strategies were carried out to enhance the fiber–matrix interfacial adhesion. These routes consisted on the silanization of the alkalized FFs with a glycidyl silane, namely (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) and the reactive extrusion (REX) with three compatibilizers, namely a multi-functional epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), a random copolymer of poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO). The Results showed that all the here-tested compatibilizers improved mechanical strength, ductility, and toughness as well as the thermal stability and thermomechanical properties of the green composite pieces. The highest interfacial adhesion was observed in the green composite pieces containing the silanized fibers. Interestingly, PS-*co*-GMA and, more intensely, ESAO, yielded the pieces with the highest mechanical performance due to the higher reactivity of these additives with both composite components and their chain-extension action, whereas MLO led to the most ductile pieces due to its secondary role as plasticizer for PLA.

Keywords

PLA; flax; green composites; fiber pretreatment; reactive extrusion.

III.5.1. Introduction.

In the field of polymers technology, one of the most sought and researched objectives nowadays are the replacement of petroleum derived materials with natural and renewable ones. Moreover, international environmental legislation and modern society increasingly require the manufacture of materials and end products that follow a circular model by design [1,2]. Polymer composites are usually a recurrent solution in materials engineering due to its low weight, easy manufacturing, and high mechanical strength [3,4]. The current trend in polymer composites is focused on the use of biopolymers and natural fillers to develop the so-called “green composites” [5]. Over the last years, a wide range of biodegradable polymers derived from both natural and petrochemical sources have been studied, which undergo hydrolytic or enzymatic decomposition by interaction with microorganisms in compost conditions [6,7]. Among them, polylactide (PLA) has been widely employed as the green composite matrix and it is currently considered the front runner in the bioplastics market with an annual production of approximately 140,000 tons [8].

Fillers have been widely used in polymer composites [9,10]. Natural fillers can be derived from minerals, animals or plants. In particular, plants derived fillers, both particles and fibers, can find a wide range of applications in green composites due to their abundance and low cost [11,12]. They can also increase the biodesintegration rate of biodegradable polymer in soil due to an increase in active surface area available for the action by degrading microorganisms [13]. Moreover, they can be obtained from agricultural and industrial wastes or food processing by-products, allowing the valorization of discarded materials [14]. Consequently, several green composites have been recently developed using a wide variety of fillers derived from plants and trees such as pineapple leaf fibers [15], babassu nut shell flour [16], jute fabric [17], banana stem fiber [18], orange peel [19], coconut fibers [20], rice husk [21], almond shell [22], walnut shell [23], etc. It is evident that each type of plant has a specific chemical composition and structure. However, it is also worth noting that every elementary vegetable fiber consists on a single plant cell that has a common microstructure. This structure is based on oriented highly crystalline cellulose microfibrils embedded in a matrix formed by lignin and amorphous hemicellulose, which is organized around an empty space denominated “lumen” [24,25]. These two differentiated cell parts, that is,

lignin and hemicellulose (matrix) and cellulose microfibrils (reinforcement), result in different behaviors. While the amorphous matrix (primary wall) keeps the fiber integrity, the oriented microfibrils (secondary wall) receive and transfer the mechanical stresses [26]. In fact, the orientation of the microfibrils highly determines the physical and mechanical properties of the fiber [27]. The microfibrils angle is specific of each type of plant and there may be slight differences among fibers belonging to the same plant as well as the cellulose, lignin, and hemicellulose contents [28]. Hence, due to these microstructural variability, vegetable fibers associate some disadvantages and they rarely fulfill the potential expected in the polymer composites or, even, their behavior as reinforcement shows uncertainty under short- and long-term loadings [29]. Furthermore, they habitually present low thermal stability, showing degradation when subjected to temperatures above 200–250 °C and limiting the processing of the composites by melting routes such as extrusion or injection molding [30].

Linen (*Linum usitatissimum*) is traditionally one of the most usable and profitable plants for industrial applications. This family of plants have been cultivated and used for millennia, existing around 230 species perfectly adapted to both cold and warm weather throughout all the continents [31]. It shows a worldwide production of approximately 3 million tons in 2017, being Canada, China, India, USA, and Ukraine the main producers [32]. Linen varieties are usually classified as flax, for bast fiber production in the textile industry, and linseed, for seed oil extraction in the chemical and food industry. Flax fiber (FF) stands out due to its high cellulose percentage (~78 wt%) [33] and the disorientation of its cellulose microfibrils, which show an angle of 10° with the longitudinal axis of the cell [34]. These properties translate into a high mechanical performance compared to other vegetables fibers and make FF an interesting natural sourced option for fabrics. Indeed, FF is one of the oldest plant fiber used in household textiles or garments [35]. Furthermore, it can also be applied as a suitable reinforcement to replace glass fiber (GF) in polymer composites [36]. Nowadays, nonwovens based on FFs are finding new applications in panel boards, insulation or asbestos, and novel multilayer packaging structures due to the importance of the eco-design [37].

However, it is widely known that polymer composites based on lignocellulosic particles or fibers habitually present low mechanical and thermomechanical

performances due to the absence or poor interfacial adhesion between the fillers and the matrix. This issue has been ascribed to the difference in hydrophobicity between the polymers and the plant derived fillers [38-40]. Therefore, in order to achieve adequate performance, it is essential to carry out a filler surface pretreatment [41] or use a coupling agent [42] to ensure an enhanced adhesion with the polymer matrix. Furthermore, the modification of the natural fillers can also influence some characteristics such as their hydrophobicity and porosity [43]. These methods are generally based on cleaning and/or activating the filler surface and they include both the use of chemicals and physical methods (e.g., ultraviolet (UV) radiation) [44]. Among the different fiber surface pretreatments based on chemical substances, alkalization, also called “mercerization”, is the most standardized one due to it reduces hydrophilicity and additionally increases the effectiveness of further chemical treatments [45,46]. In this regard, silanes and chemically modified silanes are one of the most used coupling agents employed in polymer-reinforced composites [47]. Additionally, the use of reactive compatibilizers represents a straightforward strategy to enhance the particle–matrix adhesion. These additives are generally based on polymers with low molecular weight (M_w), oligomers or even, more recently, vegetable oils with several functional groups that are prone to react and form chemical bonds during melt processing [48,49]. In this sense, some commercially available copolymers and oligomers based on epoxy, maleic or glycidyl methacrylate groups have successfully compatibilized biopolyesters and their green composites with lignocellulosic particles [22,50-52].

The present study evaluated and compared the effect of surface treatments and different reactive compatibilizers on the performance of green composites based on PLA and short FFs prepared by twin-screw extrusion (TSE) and injection molding. To this end, the lignocellulosic fillers were initially subjected to an alkali pretreatment and drying. Then, four different compatibilization routes were explored, namely silanization and reactive extrusion (REX) with a random copolymer based on glycidyl methacrylate (GMA), an oligomer containing multiple epoxy groups, and linseed oil multifunctionalized with maleic anhydride (MA). The mechanical, morphological, thermal, and thermomechanical properties of the injection-molded green composite pieces were analyzed and related to the different compatibilization strategies explored.

III.5.2. Materials and Methods.

Materials.

PLA Ingeo™ Biopolymer 6201D was obtained from NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA). It was supplied in pellets, having a melt flow rate (MFR) of 15–30 g/10 min measured at 210 °C and 2.16 kg and a true density of 1.24 g/cm³. This resin is suitable for injection molding and it has been previously screened for preparing green composites due to its high fluidity [19,23,53,54]. Schwarzwälder Textil-Werke Heinrich Kautzmann GmbH (Schenkenzell, Germany) delivered FF as NATURAL FIBRE. The manufacturer supplied the fibers with a length of 6 mm in yarns, having the aspect of a “wool ball”, as a processing by-product of the linen industry. A natural scale view of the as-received FFs is shown in **Figure III.5.1**.



Figure III.5.1. As-received yarn of short flaxseed fiber (FF).

Sodium hydroxide (NaOH), also known as caustic soda, with a purity of 99%, was obtained from Cofarcas, S.A. (Burgos, Spain) and it was used for preparing the alkali solution. For the silanization treatment, (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), also called GLYMO, with CAS 2530-83-8, was obtained from Sigma-Aldrich S.A. (Madrid, Spain). It shows a M_w of 236.34 g/mol and a density of 1.07 g/cm³.

Joncryl[®] 4368C, a multi-functional epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), was supplied in solid flakes by BASF S.A. (Barcelona, Spain). This petrochemical oligomer presents a M_w of 680 g/mol, a T_g of 54 °C, and an epoxy equivalent weight (EEW) of 285 g/mol. The manufacturer recommends a dosage between 0.1–1 wt% for appropriate processability of biodegradable polyesters and complying with food contact regulations. Xibond[™] 920, a poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) random copolymer (PS-*co*-GMA), was obtained from Polyscope (Geleen, The Netherlands). This petrochemical copolymer has a M_w value of 50,000 g/mol and a glass transition temperature (T_g) of 95 °C. The manufacturer recommends a dosage level of 0.1–5 wt%, while not exceeding 330 °C to avoid thermal degradation. Maleinized linseed oil (MLO), CAS number 68309-51-3, was provided by Vandeputte (Mouscron, Belgium) as VEOMER LIN. It presents an acid value of 105–130 mg potassium hydroxide (KOH)/g and a viscosity of approximately 1000 cP at 20 °C.

Pretreatment of the Flaxseed Fibers.

The as-received short FFs were first washed in distilled water to remove residuals and/or dirtiness. Then, the fibers were subjected to an alkali treatment in a water bath containing NaOH at 2 wt% at room temperature for 1 h, following the procedure described by Sever et al. [55]. Thereafter, the fibers were further washed with distilled water repeatedly and dried at 60 °C for 24 h in an air circulation oven Carbolite model PN from Carbolite Gero Ltd (Hope Valley, UK).

Part of the alkali-pretreated FFs was also subjected to silanization. To this end, the fibers were dipped in distilled water bath containing 1 wt% of GPTMS, referred to the total amount of FF, and then magnetically stirred for 2 h at room temperature. After this, the silanized FFs were removed from the bath and dried in a stove at 50 °C for 2 days. The concentration of the glycidyl-silane reactive coupling agent was selected based on our previous studies [56-58].

Reactive Extrusion of the Green Composites.

Prior to melt processing, the PLA pellets were dried in a dehumidifier MDEO from Industrial Marsé (Barcelona, Spain) at 60 °C for 24 h to eliminate residual moisture. Then, the PLA pellets and the pretreated FFs were mixed and fed at a constant ratio of 20 wt% into the main hopper of a twin-screw co-rotating extruder from Dupra S.L. (Alicante, Spain). The extruder features two screws of 25 mm diameter (D) with a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The modular barrel is equipped with 4 individual heating zones coupled to a strand die. **Figure III.5.2** shows the extruder layout with its different sections and screw configuration. In the feed section, the pellets enter the barrel with the rotating screws. The compression section contains two mixing zones, a conveying section where the pitch reduces in order to shear the molten plastic at the barrel wall followed by a series of kneading blocks (8 x 90°R and 5 x 44°L) to enhance filler dispersion. In the metering zone, the channel depth is reduced and the melts moves in a spiraling motion down the screw channels. The melt is finally pumped out of the extruder through the annular die.

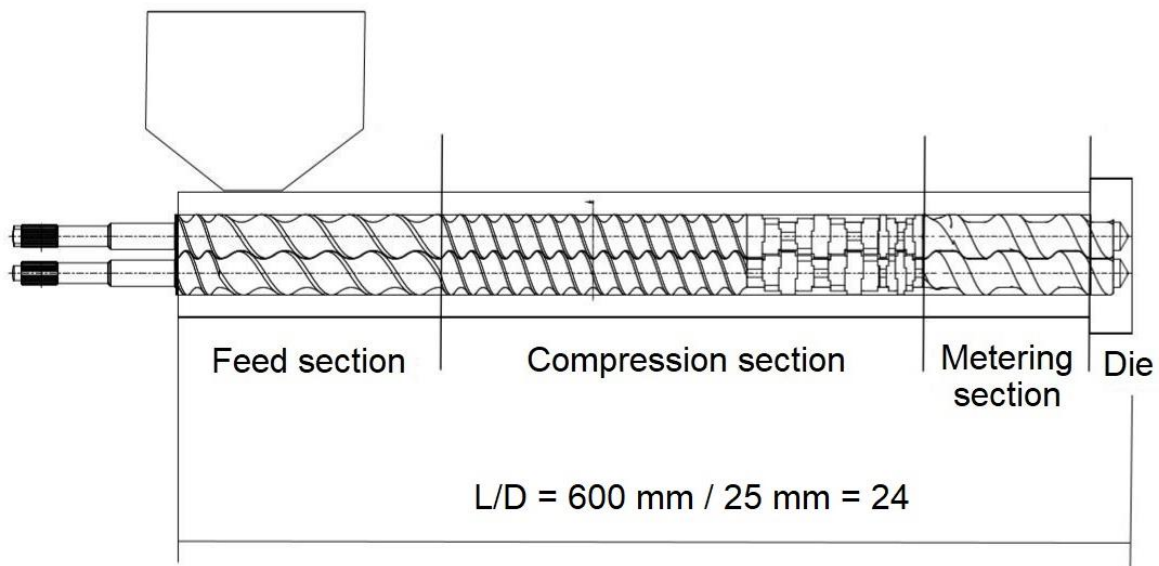


Figure III.5.2. Twin-screw co-rotating extruder and screw configuration.

The three tested compatibilizers were added as different parts per hundred resin (phr) of composite. Particularly, PS-*co*-GMA and ESAO were both added at 1 phr, as this content has reported to enhance the interaction between biopolymers without leading undesired effects such as gel formation [50,59]. The selected MLO content was 5 phr since higher oil loadings could exert a negative effect by saturation [60]. A neat PLA sample was also prepared in the same conditions as the control material. In all the cases, temperature profile was set at 165 °C at the feed section, 170 °C, 175 °C, and 180 °C at the die. The rotating speed was adjusted at 16 rpm and the residence time was kept at approximately 1 min, being estimated by means of a blue masterbatch [20]. The extruded strands were cooled down in air and granulated in pellets in an air-knife unit. **Table III.5.1** summarizes the pretreatments and compositions for all the compounded materials.

Table III.5.1. Code and composition of each sample according to the weight content (wt%) of polylactide (PLA) and flaxseed fiber (FF) in which epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) were added as parts per hundred resin (phr) of composite. Fiber pretreatments consisted on alkalization, in all the cases, and silanization with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS).

Sample	PLA (wt%)	FF (wt%)	FF Pretreatment	Compatibilizer (phr)
PLA	100	0	-	-
PLA/FF	80	20	Alkalization	-
PLA/FF + GPTMS	80	20	Alkalization + Silanization	-
PLA/FF + ESAO	80	20	Alkalization	1
PLA/FF + PS- <i>co</i> -GMA	80	20	Alkalization	1
PLA/FF + MLO	80	20	Alkalization	5

Injection Molding of the Green Composites.

The resultant pellets were dried at 60 °C for 72 h to remove moisture since PLA has a high sensitivity to hydrolysis. Each sample was processed by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile was set, from the feeding zone to the injection nozzle, as 180–175–170–170 °C. The cavity filling and packing times were 1 s and 10 s, respectively. The clamping force was 75

tons and the samples were cooled in the mold for 10 s. Pieces with a thickness of approximately 4 mm were obtained for characterization.

Microscopy of the Green Composites Pieces.

Optical microscopy of the as-received FFs was performed using a stereomicroscope system SZX7 model from Olympus (Tokyo, Japan) with an ocular magnifying glass of 12.5x and equipped with a KL1500-LCD light source. The morphology of the as-received FFs and the fracture surfaces of the injection-molded PLA and PLA/FF pieces obtained from the impact strength test were also observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 FESEM microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK). The microscope worked at an acceleration voltage of 2 kV. Prior to analysis, the fracture surfaces were coated with a gold-palladium alloy in a Quorum Technologies Ltd EMITECH mod. SC7620 sputter coater (East Sussex, UK).

Mechanical Test of the Green Composites Pieces.

Tensile tests of the PLA and PLA/FF composite pieces were carried out in a universal test machine ELIB 30 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) using samples sizing 150 mm x 10 mm x 4 mm and following the guidelines of *UNE-EN-ISO 527-1* standard. The selected load cell was 5 kN whereas the cross-head speed was set to 5 mm/min. Impact strength was tested in a 6 J Charpy pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastian, Spain) using unnotched pieces with dimensions of 80 mm x 10 mm x 4 mm and as indicated in the *ISO 179*. Finally, hardness was measured in a Shore D durometer mod. 673-D from J. Bot S.A. (Barcelona, Spain), following the *ISO 868*. At least six different samples were tested for each mechanical test.

Thermal Test of the Green Composites Pieces.

Thermal transition of the PLA and PLA/FF composites was studied by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). An average weight of 5–7 mg of each sample was placed in 40- μ L aluminum-sealed crucibles and subjected to a heating ramp from 25 °C to 200 °C at 10 °C/min in inert atmosphere of nitrogen with a constant flow of 30 mL/min. The percentage of crystallinity (X_c) was calculated using Equation 1:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{CC}}{\Delta H_m^0 \cdot (1-w)} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.5. 1}$$

Where ΔH_m and ΔH_{CC} (J/g) correspond to the melting and cold crystallization enthalpies of PLA, respectively. ΔH_m^0 (J/g) is the theoretical value of a fully crystalline PLA, that is, 93.0 J/g [61] and $1-w$ indicates the weight fraction of PLA in the green composites.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to evaluate the thermal stability of the PLA and PLA/FF composite pieces. A TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Switzerland) was employed using a single-step thermal program from 30 °C to 700 °C at a heating rate of 20 °C/min in an air atmosphere. Both thermal analyses were performed in triplicate.

Thermomechanical Test of the Green Composites Pieces.

The effect of temperature on the mechanical properties of the PLA and PLA/FF composite pieces was studied by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) in an oscillatory rheometer AR-G2 from TA Instruments (New Castle, DE, USA) equipped with an especial clamp system for solid samplers that works with a combination of

shear-torsion stresses. Pieces with a dimension of 40 mm x 10 mm x 4 mm were tested and the maximum shear deformation (%) was set to 0.1% at a frequency of 1 Hz. The thermal sweep was scheduled from 30 °C to 140 °C at a heating rate of 2 °C/min. The DMTA tests were carried out in triplicate.

III.5.3. Results and Discussion.

Morphology of the Flaxseed Fibers.

Figure III.5.3 shows the morphology of the as-received yarn of FF and the surfaces of the FFs after the alkali and silane pretreatments. In the optical microscopy image included in **Figure III.5.3a**, one can see that the as-received yarn of FF consisted of long individual fibers with a heterogeneous fiber diameter. FESEM analysis of the alkali-pretreated FFs prior and after silanization, respectively shown in **Figures III.5.3b** and **Figure III.5.3c**, indicated that fiber diameters varied in the 10–25 μm range and it was unaltered during silanization. Images taken at higher magnification, that is, 1,000x, which are included in **Figures III.5.3d** and **3e**, revealed that the fiber surface was rough and fluted. This morphology is in agreement with previous studies indicating that fibers derived from the flax plant are grouped in conglomerates of elementary fibers bonded by a smooth pectin and lignin phase to form bast technical fibers with a diameter of 50–100 μm [62]. Furthermore, FFs are long plant cells in which perpendicular dislocations, generally termed “kink bands”, occur naturally but they can also be formed by physical stresses [63,64]. This kink bands were easily visible in the FESEM micrographs, being distributed randomly along the fiber axis. These dislocations are known to result in a reduction of the fiber tensile properties, and they, furthermore, contribute to a non-linear straining behavior [29,65].

As commented above, these natural fibers are composed of cellulose chains strongly linked to lignin and hemicellulose. The alkali pretreatment of the fiber was performed to remove the cemented material, that is, lignin and hemicellulose, and modified the cellulose structure [66]. For instance, Valadez-Gonzales et al. [46] showed that henequén fibers with a diluted alkaline solution promoted the partial removal of hemicellulose, waxes, and lignin on the fiber surface. This process led to some changes in their morphology and chemical composition. This particular microfibrillar structure can be observed in the FESEM micrographs shown in **Figures III.5.3b** and **3d** in which the alkali-pretreated FFs were rugged due the decomposition of its constituent compounds. In particular, the alkalized FFs showed clean and smoother surfaces without impurities, which prove the effectiveness of the diluted NaOH solution to improve the overall fiber surface quality. After silanization, one can observe in **Figures**

III.5.3c and **3e** that the fibers showed a similar morphology but they developed rougher surfaces due to the formation of nano-sized precipitates that correspond to the spherical silane molecules. This surface has been specifically ascribed to the presence of thin silane layers produced by the formation of a siloxane bonds (Si–O–Si) through reaction between the hydrolyzed alkoxy groups (R–O) in the silane and hydroxyl functional groups (–OH) available on the fibers surface [57]. As a result of this surface modification, the FFs contained suitable glycidyl functional groups to react with the biopolymer matrix of the green composite.

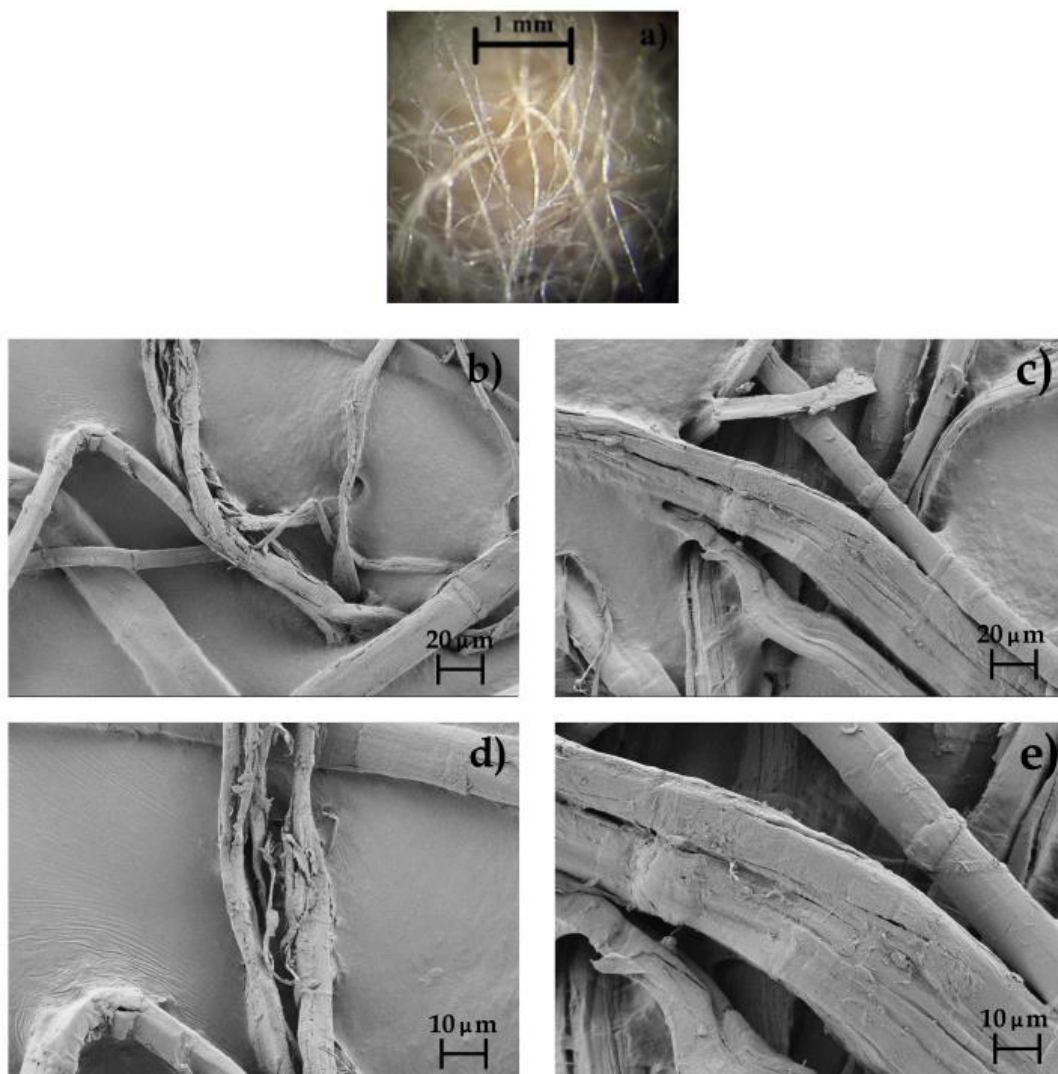


Figure III.5.3. Morphology of: (a) the as-received yarn of flaxseed fibers (FFs) taken by optical microscopy at 12.5x with scale maker of 1 mm; (b) alkali-treated FFs and (c) alkali-treated FFs after silanization taken by field emission scanning electron microscopy (FESEM) at 500x with scale makers of 20 μm ; (d) alkali-treated FFs and (e) alkali-treated FFs after silanization taken by FESEM at 1,000x with scale makers of 10 μm .

Mechanical Properties of the Green Composites Pieces.

Table III.5.2 gathers the results of the mechanical tests of the injection-molded pieces of the neat PLA and the PLA/FF composites. In relation to the neat PLA, one can observe that the piece showed mechanical properties of a hard but brittle material with values of elastic modulus (E) of 1194.2 MPa, tensile strength at yield (σ_y) of 64.7 MPa, and elongation at break (ϵ_b) of 8.1%. Its brittleness was also reflected in terms of impact strength, showing a value of 34.5 kJ/m². As one expected, the addition of the alkali-pretreated flax fibers yielded an increment in the rigidity and brittleness, resulting in green composite samples with an average E and σ_y values of ~ 1750 MPa and ~ 39 MPa, respectively. Moreover, the incorporation of the lignocellulosic fillers induced a reduction in ductility, showing a ϵ_b value of 3.4% and impact strength of 5.8 kJ/m². Additionally, hardness increased from 75.8, for the neat PLA piece, to 79.5, for the PLA/FF composite piece. This ductility impairment can be ascribed to the hydrophilic behavior of the lignocellulosic fibers that may result in a poor dispersion and incompatibility with the hydrophobic PLA matrix, leading to a poor stress transfer between the two components of the green composite [67-69]. Although FF was subjected to an alkaline pretreatment, this modification was mainly aimed to remove impurities and made the fiber surface cleaner and rougher. Similar pretreatments have resulted in a higher aspect ratio of the fiber, which is a positive aspect for fiber reinforcement, but the particle and matrix remained incompatible since no chemical modification was performed [5,11].

Table III.5.2. Mechanical properties of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of elastic modulus (E), strength at yield (σ_y), elongation at break (ϵ_b), impact strength, and Shore D hardness.

Piece	Tensile Test			Impact Strength (kJ/m ²)	Shore D Hardness
	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)		
PLA	1194.2 ± 27.4	64.7 ± 1.2	8.1 ± 0.5	34.5 ± 2.7	75.8 ± 0.9
PLA/FF	1749.9 ± 32.9	39.1 ± 5.8	3.4 ± 0.2	5.8 ± 0.4	79.5 ± 1.4
PLA/FF + GPTMS	1676.9 ± 45.7	57.9 ± 4.9	5.7 ± 0.9	21.9 ± 2.1	83.1 ± 0.7
PLA/FF + ESAO	1685.1 ± 27.6	65.2 ± 4.1	6.8 ± 1.1	24.1 ± 2.7	83.2 ± 0.7
PLA/FF + PS-co-GMA	1719.7 ± 33.8	61.8 ± 5.2	5.8 ± 0.8	21.3 ± 3.7	78.8 ± 0.8
PLA/FF + MLO	1192.7 ± 41.4	24.8 ± 5.5	10.7 ± 1.1	20.4 ± 3.8	76.2 ± 0.9

One can observe that the green composite pieces prepared with the alkalinized FFs subjected to silanization, the here so-called PLA/FF + GPTMS, showed a slight reduction in elasticity but a remarkable increase in strength and ductility when compared to the PLA/FF pieces. In particular, the pieces showed a value of E of 1676.9 MPa, still higher than that of PLA, and σ_y and ϵ_b values of 57.9 MPa and 5.7%, respectively, representing an increment of 48% and 67% compared with the uncompatibilized PLA/FF piece, although both values were still lower than those of the neat PLA. These results suggest that the glycidyl silane modification successfully promoted the interfacial interaction between FF and PLA. Other research works ascribed the effectiveness of silanization to the formation of Si-C, C-H, and N-H stretching bonds between the hydrolyzed silane and the terminal -OH groups present in both cellulose and PLA [22,70-72]. Therefore, this chemical bonding can potentially play a key role in forming a link between the lignocellulosic fibers and PLA, with consequent enhancement of the mechanical properties. This effect was also reflected in the impact strength, which showed a notably increment to 21.9 kJ/m² and an increase in hardness, reaching a value of 83.1.

Furthermore, the incorporation of the two petrochemical reactive additives, that is, PS-co-GMA and ESAO, also produced an improvement in the mechanical properties. The addition of ESAO yielded pieces with E and σ_y values of approximately 1685.1 MPa and 65.2 MPa, respectively, while ϵ_b significantly increased to 6.8%.

Alternatively, the green composite pieces processed with PS-*co*-GMA showed E and σ_y values of nearly 1720 MPa and 62 MPa, respectively, while ϵ_b was 5.8%. Toughness also improved in both formulations, showing values of 24.1 kJ/m², for the pieces processed with ESAO, and 21.3 kJ/m², for those with PS-*co*-GMA. The hardness values were also higher in the case of ESAO, showing values of approximately 83.2 and 78.8, respectively. Therefore, although both reactive additives enhanced the mechanical performance of the green composites, the improvement achieved by the addition of ESAO was slightly higher than that attained with PS-*co*-GMA. This difference can be ascribed to both the different chemical reactive groups and also the differences in the M_w of these two additives [68,73]. In the case of PS-*co*-GMA, Anakabe et al. [74] reported that the –OH end groups of PLA can react with the MA groups present in the random copolymer, leading to ester and ether linkages. For ESAO, its multiple epoxy groups can react with the carboxyl (–COOH) and –OH end groups of the PLA chains based on a linear chain-extended, branched or even cross-linked structure depending on the functionality whereas the remaining epoxy groups are also able to react with the –OH groups present on the surface of the cellulosic fillers [73,75]. In this regard, Battezzore et al. [76,77] reported the ability of ESAO to increase the interfacial adhesion between cotton fabric with PLA/poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) (PHBH) blends as well as to produce multilayer cotton fabric composites of PLA/PHBH with less porosity and improved stress transfer capacity. This dual reactivity of ESAO of coupling agent and melt strength additive can potentially lead to green composites of higher improvement. Furthermore, the lower M_w of oligomer could also favor its higher miscibility and reactivity within the PLA matrix.

In relation to the oil plant derived multi-functionalized oil, the green composite pieces processed with MLO presented significantly lower values of E and σ_y , that is, 1192.7 MPa and 24.8 MPa, respectively. However, interestingly, the ϵ_b value raised to 10.7%, being the highest value attained for the green composite in the present study. This ductility enhancement can be ascribed to the plasticization of the PLA matrix in which the molecular forces are reduced and the free volume increased [78]. Indeed, MLO has been reported as an effective plasticizer for PLA materials, promoting an additional interfacial adhesion enhancement with both organic and inorganic fillers based on its multi-functionality [22,56,60]. In particular, the MAH groups present in MLO can result in the formation of carboxylic ester bonds by their reaction with the –

OH end groups of both the PLA molecules and cellulose, resulting in a cellulose-grafted PLA (cellulose-g-PLA) structure [22]. It is also worthy to note that the green composite pieces processed with MLO showed the lowest value of impact strength, that is, 20.4 kJ/m², and also hardness, that is, 76.2, among all the tested compatibilized green composites. This may seem contradictory in relation to values of ductility, but other mechanical properties such as tensile strength also influences in toughness.

Morphology of the Green Composites Pieces.

The FESEM images taken at 1,000x of the fracture surfaces after the impact test of the pieces are shown in **Figure III.5.4**. The micrograph shown in **Figure III.5.4a** corresponds to the PLA sample, in which a smooth and homogeneous surface with small plastic deformation filaments can be observed. This morphology correlates well the previous mechanical tests that indicated that the PLA piece was brittle. **Figure III.5.4b** shows the fracture surface of the PLA/FF piece. One can observe that, even though the fibers were pretreated with NaOH, their interaction with the PLA matrix was low. A considerable gap between the lignocellulosic fibers and the biopolyester matrix can be noticed as well as some holes due to fiber detachment during fracture. This type of morphology has been previously described for green composites, reflecting an increase in rigidity due to fiber reinforcement but also reduction in ductility since the stress is not able to be effectively transferred from the matrix to the fillers [70,79].

As can be seen in **Figure III.5.4c**, the silanization performed on FFs promoted a high interfacial interaction with the PLA matrix due to the nearly absence of gap. A similar interfacial enhancement has been achieved for kenaf, pineapple, and *Phormium Tenax* (New Zealand flax) fibers subjected to alkaline and silane combined pretreatments [70-72,79]. The FESEM micrograph shows that some fibers remained embedded in the PLA matrix after fracture, which further suggests their strong adhesion to the matrix. This morphology can be correlated with the mechanical improvement described above, in which the green composite presented high strength and toughness. However, the fracture surface was relatively smooth, similar to that of the neat PLA piece, indicating that the fiber–biopolymer interface was not strong

enough to modify the fracture energy. It has been reported that covalent bonds between the fillers and matrix created by special reactive surface treatments are very strong (60–80 kJ/mol), but in practice the strength of the interaction is somewhere between this and secondary and weaker van der Waals forces such as dipole–dipole (Keesom), induced dipole (Deby), and dispersion (London) interactions so that the ultimate mechanical strength of the composite is lower and more complex than the one expected [80]. **Figure III.5.4d** shows that the addition of ESAO produced a morphological change in the fracture surface of the green composite piece. In particular, the incorporation of the reactive oligomer yielded a rough and irregular surface fracture. In addition, the stress cracks were shorter, indicating that the green composite developed a fracture with certain plastic deformation. However, the FESEM micrograph revealed that the interface between the PLA matrix and the lignocellulosic fibers were not promoted to a high extent and the gap around the embedded fibers was higher than that observed in the PLA/FF + GPTMS piece. Moreover, the presence of large cylindrical cavities indicates that fibers detached from the matrix during fracture. Therefore, the mechanical improvement attained in these sample pieces can be more related to the effect of ESAO as chain extender than an interfacial adhesion improvement, since it can contribute to an increase in the mechanical strength and favor a crack arresting mechanism by an increase of the PLA's M_w [81]. In relation to PS-*co*-GMA, the fracture surface of the green composite piece processed with the random copolymer is displayed in **Figure III.5.4e**. The morphology of the PLA/FF + PS-*co*-GMA piece was rough, being relatively similar to that of PLA/FF + ESAO, however, the crack edges appeared more pronounced. This small difference in the green composite morphology correlates well with the mechanical results, showing that the green composite pieces processed with PS-*co*-GMA were slightly more rigid but also less tough. Finally, in **Figure III.5.4f** the fracture surface of the green composite piece processed with MLO is shown. One can observe that the multi-functionalized vegetable oil caused a remarkable change in the fracture surface morphology. In particular, the MLO incorporation promoted the formation of a smooth surface with considerable amount of small cavities homogeneously distributed along the PLA matrix, causing a porous-like surface. Similar morphologies were reported in previous studies for MLO-containing PLA materials [22,60]. Other authors described a similar phenomenon for plasticizers due to they form a separated spherical plasticizer-rich phase that result in the creation of holes

during fracture [82-84]. One can also observe that the gaps existing around fibers were shorter compared with those observed in the uncompatibilized PLA/FF piece, but larger than those attained in the other compatibilized composite pieces. This indicates that MLO mainly induced a matrix modification and it did not effectively enhance the interfacial adhesion as much as the other compatibilizers, which is in agreement with the mechanical analysis described above.

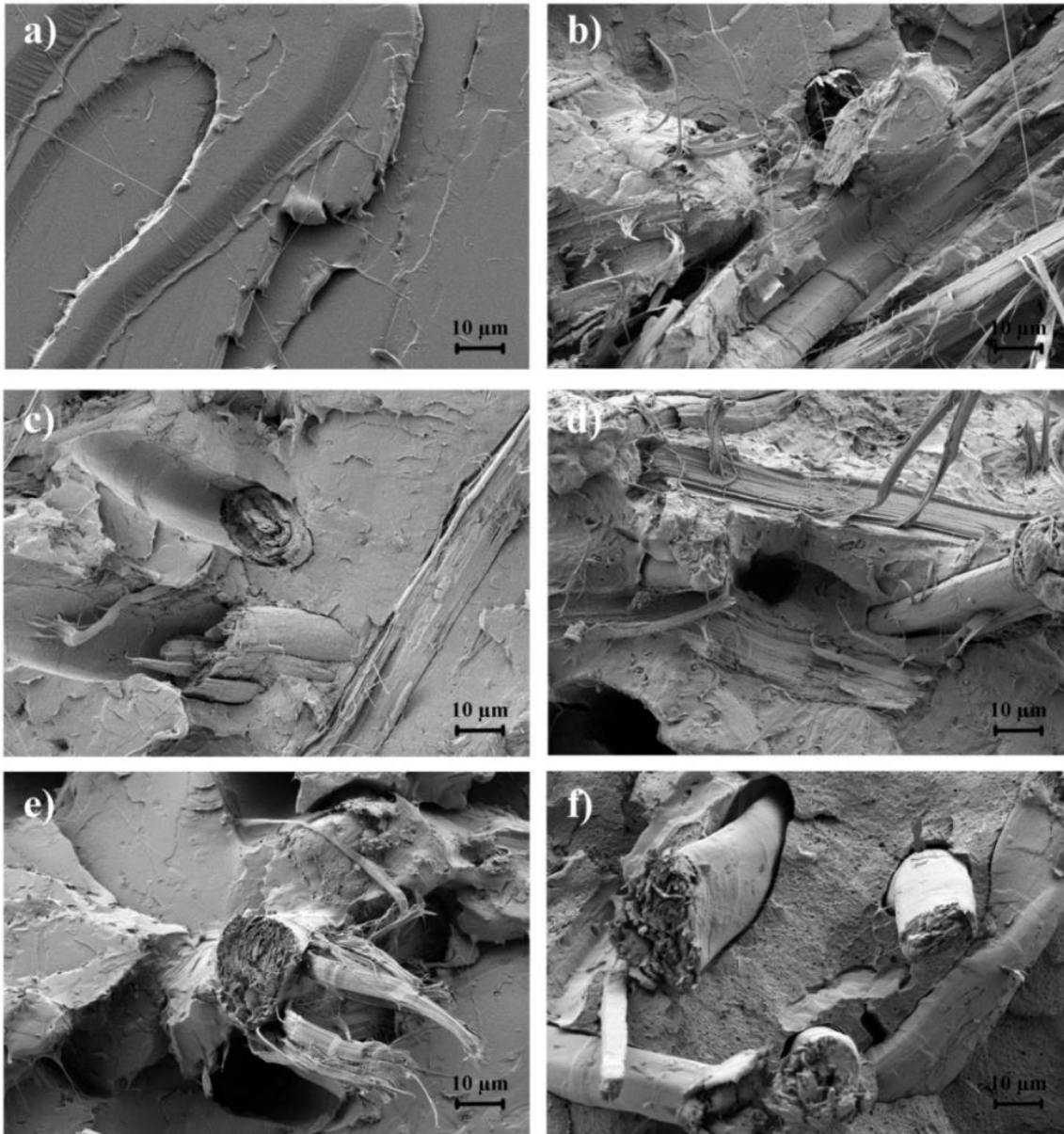


Figure III.5.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fracture surfaces of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces of: (a) PLA; (b) PLA/FF; (c) PLA/FF + (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS); (d) PLA/FF + epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO); (e) PLA/FF + poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA); (f) PLA/FF + maleinized linseed oil (MLO). Images taken at 1,000x with scale makers of 10 µm.

Thermal Properties of the Green Composites Pieces.

Figure III.5.5 shows the DSC thermograms during the first heating of the neat PLA piece and the PLA/FF pieces. The average values of the main thermal transitions obtained from the DSC curves are gathered in **Table III.5.3**. The enthalpies associated with the cold crystallization and the melting processes are also reported in the table. A step change in the base lines in the 60–70 °C range can be observed, which corresponds to the T_g of PLA. For the neat PLA sample, the mean T_g value was located at 67.3 °C. Then, the exothermic peaks located between 110 °C and 130 °C can be attributed to the cold crystallization temperature (T_{cc}) of PLA, which was 114.7 °C for the neat piece of PLA. Finally, at higher temperatures, in the range of 150–180 °C, the endothermic peaks represent the melting process of the crystalline PLA domains. In the thermogram of the neat PLA sample, one can observe the presence of two overlapped peaks. The first one appeared at 167.7 °C and the second one at 174.1 °C. This double-peak phenomenon is ascribed to crystal reorganization upon melting in polyesters, by which imperfect crystals melt and the amorphous regions are ordered into spherulites with thicker lamellar thicknesses than thereafter melt at higher temperatures [59,85].

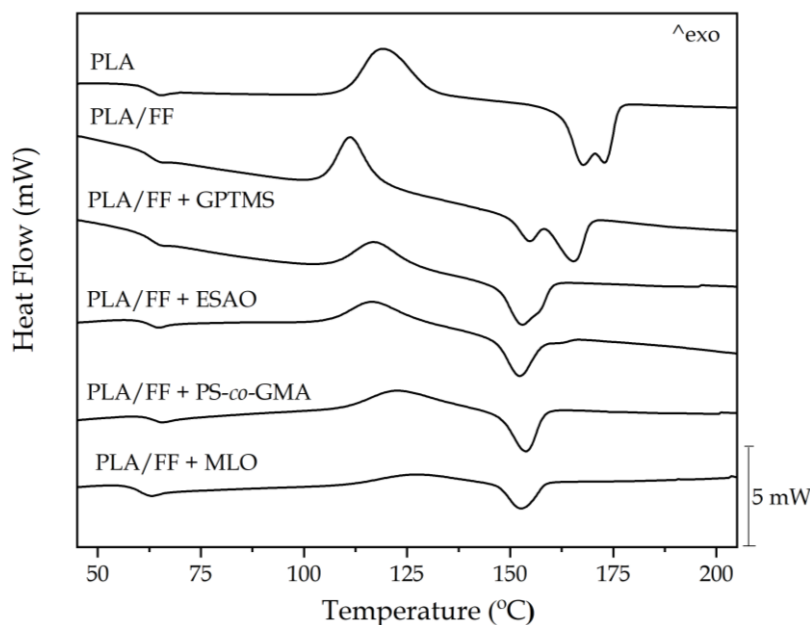


Figure III.5.5. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO).

As can be observed in the thermograms, the incorporation of the alkalized FFs produced a slight reduction of the T_g value, which remained at 67 °C. The cold crystallization process, however, occurred at a lower temperature, that is, 109 °C. This reduction of the T_{cc} value indicates that FF could act as external nuclei for the formation of PLA crystallites. Indeed, the nucleating effect of lignocellulosic particles on PLA has been widely reported [86,87]. It is also worth noting that the presence of FFs also slightly reduced the percentage of crystallinity, which suggests that the crystallites formed were less perfect due to the presence of the fillers. In this regard, Huang et al. [88] reported a similar phenomenon as a result of the interfacial interaction of the fillers with the matrix that could favor crystal nucleation but reduce crystal growth. This phenomenon was further correlated with the observed reduction in the T_m values, that is, 154.3 °C and 164.9 °C, since less perfect crystals underwent the melting process. One should also mention that double melting continued to be observable, confirming the absence or low interaction between the fillers and the PLA matrix.

In all the compatibilized PLA/FF composites, the T_g values remained in the 64–65 °C range, with the exemption of MLO. In the case of the green composite pieces processed with the multi-functionalized vegetable oil, in which T_g decreased to 61.7 °C. This observation further supports that MLO plasticized the PLA matrix by reducing the interaction between the biopolymer chains and increasing their mobility [84]. This phenomenon was well evidenced by Ferri et al. [60], who showed that the reduction of the T_g values fully correlated with the amount of MLO added. With regard to the cold crystallization process, an increase in the T_{cc} values was observed for all the compatibilized formulations when compared with the uncompatibilized green composite. This result points out that the compatibilizers could partially occupy the free volume between FFs and the PLA molecules and restricted the nucleation of the fillers. Furthermore, in the case of the green composite samples processed with ESAO, PS-*co*-GMA and, even, MLO, this crystallinity restriction can be related to the formation of chain-extended and/or branched structures of PLA with a higher impairment to crystallize [74,89]. Some authors have additionally concluded that this reaction can create cross-linked structures that could lead to difficulties in the chains mobility and, hence, cold crystallization is delayed [50,74,90]. In the case of the PLA/FF + MLO piece, showing the highest T_{cc} value, that is, 124.5 °C, the newly formed spherical-shape phases dispersed in the PLA matrix could further contribute to delay crystallization of

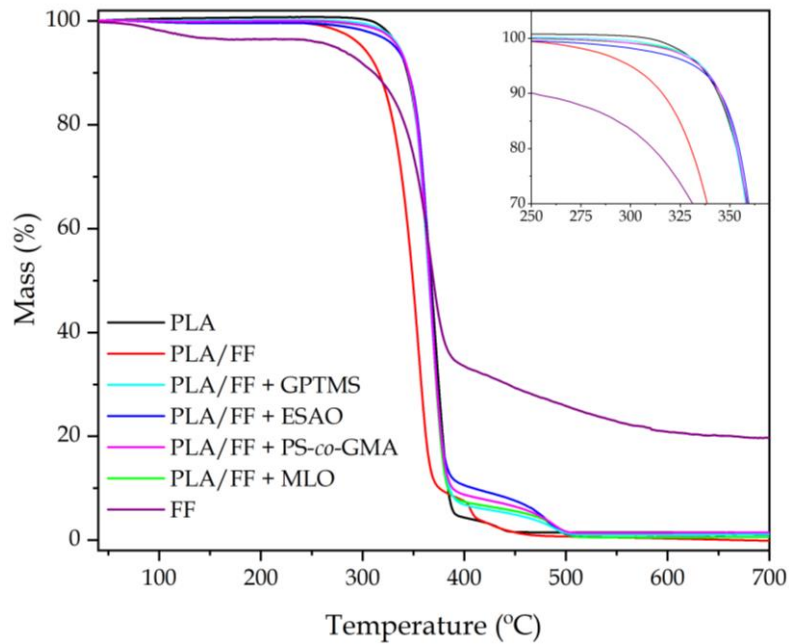
PLA. One can also observe that all the compatibilizers suppressed the double-melting peak phenomenon and PLA melted in a single peak in the 151–154 °C range. This result suggests that all the crystalline structures presented similar lamellae thicknesses, being lower than that of PLA in the pieces without compatibilizer due to the effect of those on the PLA chains [53]. The degree of crystallinity of PLA in the green composite pieces slightly increased when the fibers were silanized and processed with the reactive compatibilizers. This effect has been related to a higher fiber-to-matrix adhesion but it could also be due to an improvement of M_w by a chain extension and/or prevention of random chain scission reactions (e.g., hydrolysis) by which more mass of biopolymer crystallized in the mold [59].

Table III.5.3. Thermal properties of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in terms of: glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_{cc}), melting temperature (T_m), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m), and degree of crystallinity (X_c).

Piece	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	67.3 ± 0.1	114.7 ± 0.5	167.7 ± 0.6/174.1 ± 0.4	28.61 ± 0.2	33.13 ± 0.2	4.86 ± 0.4
PLA/FF	67.0 ± 0.3	109.0 ± 0.4	154.3 ± 0.5/ 164.9 ± 0.4	19.50 ± 0.4	22.47 ± 0.2	3.99 ± 0.2
PLA/FF + GPTMS	64.7 ± 0.4	110.3 ± 0.4	151.3 ± 0.6	15.55 ± 0.5	19.88 ± 0.4	5.81 ± 0.5
PLA/FF + ESAO	64.0 ± 0.4	111.7 ± 0.6	151.0 ± 0.7	13.88 ± 0.6	17.48 ± 0.6	4.89 ± 0.3
PLA/FF + PS- <i>co</i> -GMA	64.3 ± 0.6	118.3 ± 0.2	153.2 ± 0.4	13.47 ± 0.4	18.32 ± 0.5	6.58 ± 0.4
PLA/FF + MLO	61.7 ± 0.2	124.5 ± 0.4	152.3 ± 0.4	10.48 ± 0.6	13.97 ± 0.4	4.92 ± 0.4

Figure III.5.6 shows the TGA curves of the FF, the neat PLA pieces, and the green composite pieces of uncompatibilized PLA/FF and of those compatibilized by the different methods. The thermal stability values extracted from the TGA curves are summarized in **Table III.5.4**, which gathers the temperature required for a loss of weight of 5% ($T_{5\%}$) that is representative for the onset of degradation, the degradation temperatures (T_{deg1} and T_{deg2}), and the amount of residual mass at 700 °C. **Figure III.5.6a** shows the mass loss as a function of temperature, whereas, in **Figure III.5.6b**, their respective DTG curves are included.

a)



b)

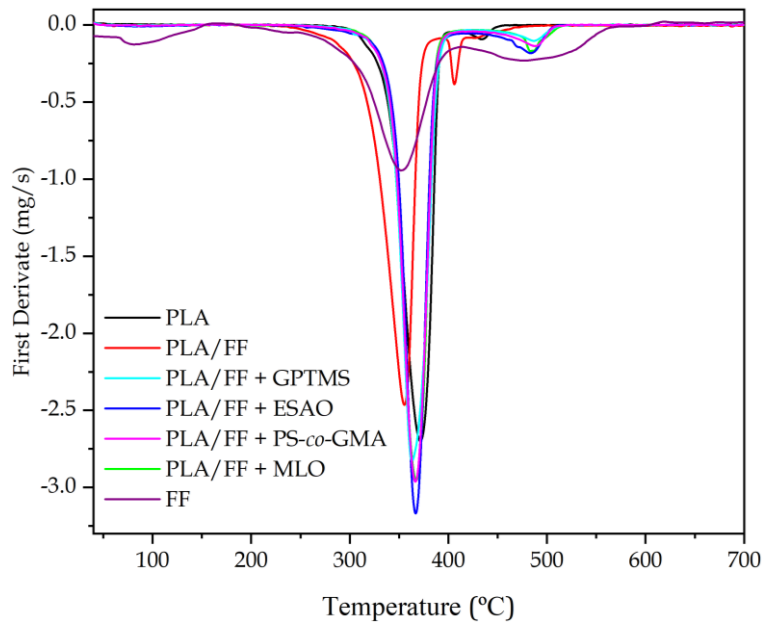


Figure III.5.6. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) first derivate thermogravimetric (DTG) corresponding to the flaxseed fiber (FF) and the polylactide (PLA)/FF pieces compatibilized with (3-glycidyoxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO).

One can see that thermal degradation of the alkali-pretreated FF took place in three main steps. Initially, at a temperature close to 100 °C, a slight mass loss of ~3.5%

was observed, which corresponds with the moisture and remaining solvent retained in the fibers. Following the TGA curve, a change in the slope of the curve was observed when temperature reached ~ 255 °C. This represents a mass loss of $\sim 60\%$ and it finalized at ~ 390 °C. Previous studies reporting the thermal decomposition of lignocellulosic particles have attributed this mass loss to the oxidation their main constituents, primarily in the amorphous regions (hemicellulose) followed by cellulose and lignin. This phenomenon is normally referred as the “active pyrolysis zone” and it is followed by a second degradation step, denominated “passive pyrolysis zone”, where the oxidation of the residual char occurs [91]. In the present FF curve, this pyrolysis step was observable in the 400–600 °C range. The TGA curve of FF is totally in agreement with others reports focused on lignocellulosic fibers [92]. For temperatures above 600 °C, thermal degradation continued but no significant weight losses were detected, indicating that the entire organic component was already pyrolyzed. The residual mass at the end of the analysis was over 20%, which can be related to the high mineral content present in flax [53].

Table III.5.4. Main thermal degradation parameters of the flaxseed fiber (FF) and the polylactide (PLA)/FF pieces compatibilized with (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of: onset temperature of degradation ($T_{5\%}$), degradation temperature (T_{deg}), and residual mass at 700 °C.

Piece	$T_{5\%}$ (°C)	T_{deg1} (°C)	T_{deg2} (°C)	Residual mass (%)
FF	95.33 ± 0.4	316.6 ± 0.4	419.8 ± 0.9	20.6 ± 0.2
PLA	334.2 ± 0.7	373.3 ± 0.4	410.3 ± 1.1	1.5 ± 0.3
PLA/FF	279.1 ± 0.6	340.6 ± 0.7	368.4 ± 1.1	3.4 ± 0.3
PLA/FF + GPTMS	337.7 ± 0.4	375.8 ± 1.1	411.6 ± 0.8	4.2 ± 0.4
PLA/FF + ESAO	332.2 ± 0.3	381.2 ± 0.9	412.7 ± 0.9	4.1 ± 0.3
PLA/FF + PS- <i>co</i> -GMA	331.6 ± 0.9	383.9 ± 1.2	411.2 ± 1.3	4.4 ± 0.2
PLA/FF + MLO	337.6 ± 0.5	381.7 ± 0.8	409.6 ± 1.2	3.6 ± 0.5

Neat PLA showed a typical thermal degradation for a biopolyester based on two steps. In the range from nearly 335 °C to 390 °C, around 95% of the mass was lost. This peak was sharp and intense due to the chain-scission reaction through breakage of its ester groups [93]. After this, a second low-intense degradation stage took place, which was more detectable in the DTG graph. This corresponds with the fully oxidation of the char residue produced by the formation of some complexes, C=C bonds, aromatic

species, etc. during the first stage [94]. After the incorporation of the alkalized FFs, the thermal stability of PLA was reduced. Both thermal stability values, that is, $T_{5\%}$, and T_{deg} , were reduced by approximately 55 °C and 33 °C, respectively. The lower thermal stability of green composites has been mainly explained in terms of the low thermal stability of the lignocellulosic fillers and also to the remaining moisture, which is extremely difficult to remove [53]. Moreover, FF increased the intensity of the second degradation peak centered at ~410 °C, which can be related to the passive pyrolysis of the lignocellulosic fillers. In relation to the compatibilized PLA/FF samples, all the coupling strategies yielded a similar positive effect on the thermal stability of the green composite. In particular, the $T_{5\%}$ values ranged from 330 °C to 340 °C, while T_{deg1} was in the 375–385 °C range. Therefore, the use of different compatibilizers resulted in $T_{5\%}$ and T_{deg} values nearly in the same range than those observed for the neat PLA. This thermal enhancement can be related to the improved interfacial adhesion achieved in the green composite due to the chemical interaction established between the lignocellulosic fillers and the biopolymer matrix. As in the mechanical properties, the highest improvement was observed for the green composite processed with ESAO, though the thermal stability of all the compatibilized samples was relatively similar and close to that of neat PLA.

Thermomechanical Properties of the Green Composites Pieces.

AS shown in **Figure III.5.7**, the thermomechanical behavior of the PLA and PLA/FF pieces was studied by the variation of the storage modulus (G') and the damping factor ($\tan \delta$) as a function of temperature. **Figure III.5.7a** gathers the evolution of G' with temperature. For all the PLA pieces, it can be observed a relatively high stiffness at low temperatures and then a sharply decrease of the G' values between 50 °C and 80 °C due to the temperature reached the alpha (α)-relaxation of the biopolymer. With the temperature increment, in the 85–100 °C range, the cold crystallization phenomenon occurred, as previously discussed during the DSC analysis. **Table III.5.5** shows the G' values of the storage modulus measured at 40 °C, 75 °C, and 110 °C, being these temperatures representative of the stored elastic energy of the

material in the three mentioned states, that is, amorphous glassy, amorphous rubber, and semi-crystalline. One can observe that all the green composite pieces presented higher values of G' than the neat PLA piece. In particular, at 40 °C, the G' of the PLA/FF piece was 1080.3 MPa, which represents almost the double of the unfilled PLA, that is, 566.5 MPa. This is consistent with the above-reported effect of mechanical reinforcement of PLA by the lignocellulosic fibers. Similar remarkable increases in stiffness for natural filler-reinforced polymer composites have been reported previously [22,48,56]. The reinforcing effect was more pronounced after the glass transition region, in which the G' value measured at 75 °C increased from 2.2. MPa, in the neat PLA piece, to 13.1 MPa, in the PLA/FF piece. This points out the high effect of relative hard fillers in a rubber-like matrix. The G' value also showed a nearly 3-fold increased, from 47.7 MPa to 154.6 MPa, at 110 °C, after cold crystallization, when the alkali-pretreated FF were incorporated into PLA. One can also notice in the DMTA curves that, as also observed during the DSC analysis, the fillers presence also promoted the occurrence of the cold crystallization phenomenon at lower temperatures.

The use of the different compatibilizers also yielded higher G' values at low temperatures, with the exemption of MLO due to its secondary role as plasticizer. This observation confirms that all the here-tested compatibilization strategies successfully increased the adhesion of the alkali-pretreated FFs to the PLA matrix in the green composites. The highest G' values were attained for the green composite pieces processed with the alkalized FFs that were further pretreated with GPTMS. In this particular, their G' value was nearly 3 GPa at 40 °C, being around 3 times higher than that of the PLA/FF pieces and representing an increment of ~500% compared with the neat PLA pieces. This trend was also kept at higher temperatures, showing G' values of 26.7 MPa and 293.8 MPa at 75 °C and 110 °C, respectively. Some authors have concluded that silanization of lignocellulosic fibers can induce a noticeable increment in the mechanical rigidity of the polymer composites, though it also reduces the elastic limit, especially when these were subjected to alkaline pretreatment [70,79]. This combination of surface pretreatments can notably modify and/or remove some substances present on the fiber surfaces (e.g., hemicellulose, cellulose, and lignin), which can favor the interaction with the polymer molecules, but it can also cause damage in the fiber due to an excess of delignification [95]. This statement is in agreement with the FESEM images shown above, in which one can observe that the

fibers were rugged due the decomposition of its constituent compounds and rougher by the presence of the silane layer. Therefore, the structural modification of the fibers played a key role in the thermomechanical properties of the green composites. This explanation further supports both the morphological properties, which showed that the fibers were highly adhered to the biopolyester matrix, but also the fact that the mechanical strength and toughness was lower when compared with ESAO and PS-*co*-GMA since in the latter cases the fiber morphology was better preserved. The slight difference of the pieces in terms of their mechanical and thermomechanical performance can also be related to the type of experiment since in the tensile test the effort was uniaxial, while in the DMTA tests the pieces were subjected to a combination of shear-torsion stresses and the contribution of the fiber-to-adhesion strength was higher. It is also worthy to note that both reactive compatibilizers, in particular PS-*co*-GMA, delayed cold crystallization of PLA due to the above-described restriction in chain mobility caused by the formation of a macromolecular structure with higher M_w .

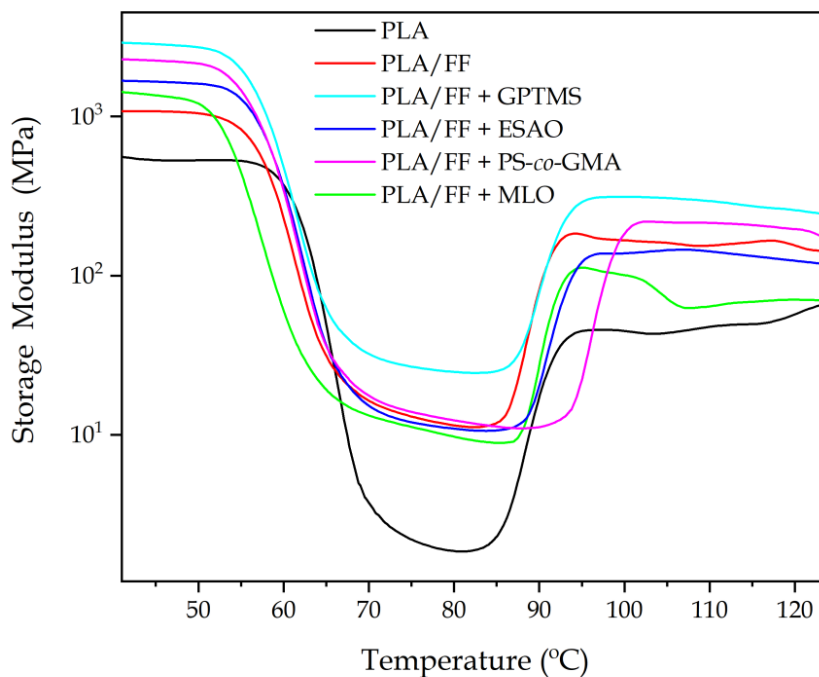
Table III.5.5. Thermomechanical properties of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (PS-*co*-GMA), and maleinized linseed oil (MLO) in term of: storage modulus (G') at 40 °C, 75 °C, and 110 °C and glass transition temperature (T_g).

Piece	T_g (°C)	G' (MPa)		
		40 °C	75 °C	110 °C
PLA	68.4 ± 1.3	566.5 ± 8.2	2.2 ± 0.7	47.7 ± 0.5
PLA/FF	63.8 ± 0.8	1080.3 ± 9.5	13.1 ± 0.5	154.6 ± 0.5
PLA/FF + GPTMS	63.1 ± 1.1	2908.8 ± 7.8	26.7 ± 0.7	293.8 ± 0.7
PLA/FF + ESAO	64.2 ± 1.2	1683.7 ± 7.3	11.9 ± 0.8	141.7 ± 0.5
PLA/FF + PS- <i>co</i> -GMA	63.4 ± 0.6	2293.4 ± 6.4	13.9 ± 0.8	214.2 ± 0.6
PLA/FF + MLO	60.8 ± 0.9	1437.6 ± 9.1	11.2 ± 0.7	63.6 ± 0.6

Figure III.5.7b represents the evolution of $\tan \delta$ versus temperature. The peaks of the graphs represent the change in the thermomechanical behavior when the α -relaxation of the biopolymer is reached, which relates to its T_g . As it shown in **Table III.5.5**, the peak for the neat PLA piece was located at 68.4 °C, which is similar to the T_g value reported by DSC. One can also observe that the green composite pieces showed lower peak values for α -relaxation, centered at ~63 °C, being also very similar

to the values of T_g attained by DSC. In the case of the green composite processed with MLO, this value was 60.8 °C due to the plasticizing effect of the multi-functionalized vegetable oil. It should also be noted that all the green composite samples had α -relaxation peaks with lower intensities than neat PLA sample. This observation points out that the relaxation of the PLA chains was partially suppressed by the presence of the alkalized FFs and, hence, lower number of PLA chains underwent glass transition [44]. This fact also correlates well the crystallinity results obtained by DSC that showed that PLA developed slightly higher crystallinity in the compatibilized green composite pieces.

a)



b)

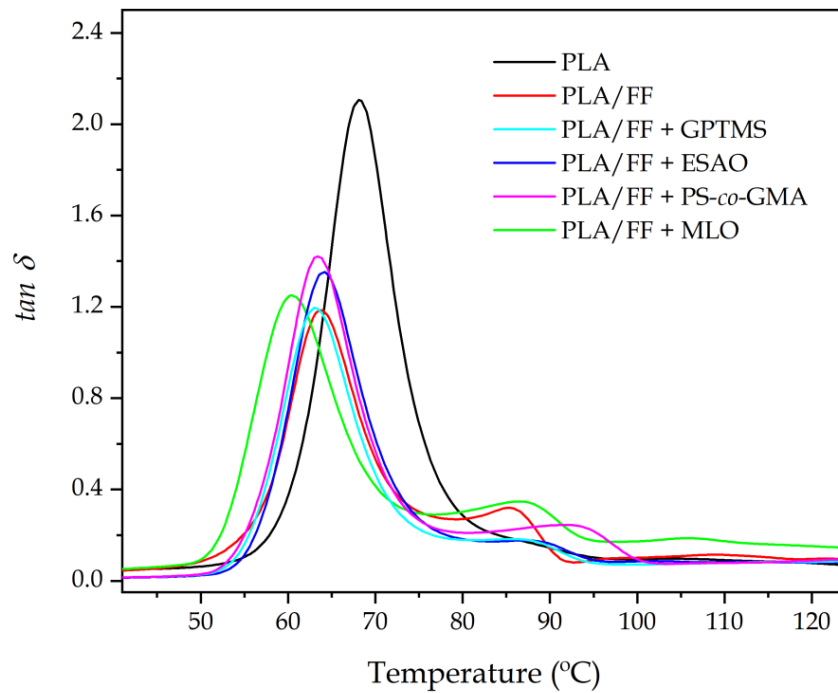


Figure III.5.7. Evolution as a function of temperature of the (a) storage modulus (G') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) of the polylactide (PLA)/flaxseed fiber (FF) pieces compatibilized with (3-glycidyoxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), epoxidized styrene-acrylic oligomer (ESAO), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO).

III.5.4. Conclusions.

Four different routes were tested to improve the overall performance of the injection-molded pieces of green composites made of PLA and short FFs. These strategies included a silanization pretreatment of the alkali-pretreated FFs with GPTMS and the use of three reactive compatibilizers added during melt extrusion, that is, ESAO, PS-*co*-GMA, and MLO. The morphological analysis showed that the highest interfacial adhesion was obtained in the green composite pieces containing the fibers pretreated with GPTMS due to the glycidyl-silane reactive coupling agent was able to react with the –OH terminal groups present in both cellulose and PLA. Although, the mechanical and thermal performance of the green composite pieces was improved, the fiber–biopolymer interface was not strong enough to modify the fracture energy and the improvement was relatively low. This effect was related to the fiber morphology damage that occurred due to an excess of delignification during silanization. In relation to the two petroleum derived reactive additives, that is, ESAO and PS-*co*-GMA, it was observed that these led to the highest mechanical resistance and toughness improvement and also the highest thermal stability, showing the multi-functional oligomer the most optimal properties. Since the morphological analysis revealed that the filler–matrix was relatively low, the enhancement attained was mainly ascribed to a matrix modification by the formation of a chain-extended, branched or even cross-linked structure through the functional groups present in both additives that can react with –OH groups of PLA. Regarding the multi-functionalized vegetable oil, the green composite processed with MLO also showed improved mechanical and thermal properties, showing the highest ductility. However, it was also observed that it plasticized the PLA matrix and, as a result, the mechanical and thermomechanical properties were not as high as those attained by means of the other strategies. Despite their relatively low properties, the MLO-containing green composites are also still great candidates for more flexible applications and it is also the only solution fully based on natural raw materials. According to the here-attained results, one can conclude that the compatibilizer of highest potential for green composites is ESAO since it allows to produce, at very low contents, high-performing bio-based and biodegradable materials in terms of mechanical resistance, toughness, and thermal stability.

Acknowledgements.

D.L. and J.I.-M. thanks UPV for the grant received through the PAID-01-18 and PAID-01-19 (SP2019001) programs, respectively. S.T.-G. is recipient of a Juan de la Cierva contract (IJCI-2016-29675) from MICIU while S.R.J. is funded through the Santiago Gisolia contract (GRISOLIAP/2019/132) from Generalitat Valenciana (GVA). The microscopy services of UPV are also acknowledged for their help in collecting and analyzing the FESEM images.

References.

- [1] Garkhail, S.K.; Heijenrath, R.W.H.; Peijs, T. “*Mechanical properties of natural-fibre-mat reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene*”. Applied Composite Materials **2000**, 7, 351-372.
- [2] Khandelwal, V.; Sahoo, S.K.; Kumar, A.; Manik, G. “*Electrically conductive green composites based on epoxidized linseed oil and polyaniline: An insight into electrical, thermal and mechanical properties*”. Composites Part B: Engineering **2018**, 136, 149-157.
- [3] Mittal, G.; Dhand, V.; Rhee, K.Y.; Park, S.-J.; Lee, W.R. “*A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **2015**, 21, 11-25.
- [4] Reddy, M.M.; Vivekanandhan, S.; Misra, M.; Bhatia, S.K.; Mohanty, A.K. “*Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*”. Progress in Polymer Science **2013**, 38, 1653-1689.
- [5] Jha, K.; Kataria, R.; Verma, J.; Pradhan, S. “*Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review*”. AIMS Materials Science **2019**, 6, 119-138.
- [6] Mohanty, A.K.; Wibowo, A.; Misra, M.; Drzal, L.T. “*Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites*”. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2004**, 35, 363-370.
- [7] Ghanbarzadeh, B.; Almasi, H. “*Biodegradable polymers. Biodegradation-life of science*”. InTech Publications, Croatia **2013**, 141-186.
- [8] Madhavan Nampoothiri, K.; Nair, N.R.; John, R.P. “*An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*”. Bioresour Technol **2010**, 101, 8493-8501.
- [9] Corrado, A.; Polini, W. “*Measurement of high flexibility components in composite material by touch probe and force sensing resistors*”. Journal of Manufacturing Processes **2019**, 45, 520-531.
- [10] Chen, J.; Gao, X. “*Directional dependence of electrical and thermal properties in graphene-nanoplatelet-based composite materials*”. Results in Physics **2019**, 15, 102608.

- [11] Omrani, E.; Menezes, P.L.; Rohatgi, P.K. “*State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world*”. Engineering Science and Technology, an International Journal **2016**, 19, 717-736.
- [12] Eichhorn, S.J.; Baillie, C.A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P.; Dufresne, A.; Entwistle, K.M.; Herrera-Franco, P.J.; Escamilla, G. C.; Groom, L; Hughes, M.; Hill, C.; Rials, T.G.; Wild, P.M. “*Review: Current international research into cellulosic fibres and composites*”. Journal of Materials Science **2001**, 36, 2107-2131.
- [13] Harada, J.; de Souza, A.G.; de Macedo, J.R.; Rosa, D.S. “*Soil culture: Influence of different natural fillers incorporated in biodegradable mulching film*”. Journal of Molecular Liquids **2019**, 273, 33-36.
- [14] A.K. Bledzki, J.G. “*Composites reinforced with cellulose based fibres*”. **1999**, 24(2), 221-274.
- [15] Liu, W.; Misra, M.; Askeland, P.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K. “*‘Green’ composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation*”. Polymer **2005**, 46, 2710-2721.
- [16] Hoffmann, R.; Morais, D.; Braz, C.; Haag, K.; Wellen, R.; Canedo, E.; de Carvalho, L.; Koschek, K. “*Impact of the natural filler babassu on the processing and properties of PBAT/PHB films*”. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2019**, 124, 105472.
- [17] Kapatel, P.M. Investigation of Green Composite: “*Preparation and Characterization of Alkali-Treated Jute Fabric-reinforced Polymer Matrix Composites*”. Journal of Natural Fibers **2019**,
- [18] Srivastava, K.R.; Singh, M.K.; Mishra, P.K.; Srivastava, P. “*Pretreatment of banana pseudostem fibre for green composite packaging film preparation with polyvinyl alcohol*”. Journal of Polymer Research **2019**, 26, 95.
- [19] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Lagaron, J.M.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “*On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour*”. Polymer International **2018**, 67, 1341-1351.
- [20] 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.
- [21] Melendez-Rodriguez, B.; Torres-Giner, S.; Aldureid, A.; Cabedo, L.; Lagaron, J.M. “*Reactive melt mixing of poly(3-hydroxybutyrate)/rice husk flour composites with purified biosustainably produced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*”. Materials **2019**, 12, 2152.
- [22] 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.
- [23] Montava-Jordà, S.; Quiles-Carrillo, L.; Richart, N.; Torres-Giner, S.; Montanes, N. Enhanced “*Interfacial Adhesion of Polylactide/Poly(ϵ -caprolactone)/Walnut Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil*”. Polymers **2019**, 11, 758.
- [24] Brett, C.T.; Waldron, K.W. “*Physiology and biochemistry of plant cell walls*”; Springer Science & Business Media: 1996; Vol. 2.
- [25] Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Liu, Y.; Yang, G.C.; Zeng, H.M. “*The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites*”. Composites Science and Technology **2001**, 6(10), 1437-1447.
- [26] Bos, H.L.; Donald, A.M. “*In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres*”. Journal of Materials Science **1999**, 34, 3029-3034.

- [27] Wang, H.H.; Drummond, J.G.; Reath, S.M.; Hunt, K.; Watson, P.A. “An improved fibril angle measurement method for wood fibers”. *Wood Science and Technology* **2001**, 34(6), 493-503.
- [28] Scaffaro, R.; Maio, A.; Lopresti, F. “Physical properties of green composites based on polylactic acid or Mater-Bi[®] filled with *Posidonia Oceanica* leaves”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**, 112, 315-327.
- [29] Hughes, M.; Carpenter, J.; Hill, C. “Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites”. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 2499-2511.
- [30] Garkhail, S.K.; Heijenrath, R.W.H.; Peijs, T. “Natural-Fibre-Mat-Reinforced Thermoplastic Composites based on Flax Fibres and Polypropylene”. *Applied Composite Materials* **1996**, 7(5), 351-372.
- [31] Diederichsen, A.; Raney, J.P. “Seed colour, seed weight and seed oil content in *Linum usitatissimum* accessions held by Plant Gene Resources of Canada”. *Plant Breeding* **2006**, 125, 372-377.
- [32] FAOSTAT. Flax and Linseed Crops. **2017**.
- [33] Sharma, H.S.S.; Faughey, G.; Lyons, G. “Comparison of physical, chemical, and thermal characteristics of water-, dew-, and enzyme-retted flax fibers”. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 139-143.
- [34] Charlet, K.; Jernot, J.P.; Gomina, M.; Bréard, J.; Morvan, C.; Baley, C. “Influence of an *Agatha* flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties”. *Composites Science and Technology* **2009**, 69, 1399-1403.
- [35] Maity, S.; Gon, D.P.; Paul, P. “A Review of Flax Nonwovens: Manufacturing, Properties, and Applications”. *Journal of Natural Fibers* **2014**, 11, 365-390.
- [36] Hearle, J.W.; Morton, W.E. “Physical properties of textile fibres”; Elsevier: 2008.
- [37] Yan, L.; Chouw, N.; Jayaraman, K. “Flax fibre and its composites – A review”. *Composites Part B: Engineering* **2014**, 56, 296-317.
- [38] Herrera-Franco, P.J.; Valadez-González, A. “Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2004**, 35, 339-345.
- [39] Muñoz-Vélez, M.F.; Hidalgo-Salazar, M.A.; Mina-Hernández, J.H. “Fique fiber an alternative for reinforced plastics. Influence of surface modification”. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* **2014**, 12, 60-70.
- [40] Valadez-Gonzalez, Cervantes-Uc, J.M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J. “Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites”. *Composites Science and Technology* **1999**, 30(3), 309-320.
- [41] Tang, Q.; Wang, F.; Guo, H.; Yang, Y.; Du, Y.; Liang, J.; Zhang, F. “Effect of coupling agent on surface free energy of organic modified attapulgite (OAT) powders and tensile strength of OAT/ethylene-propylene-diene monomer rubber nanocomposites”. *Powder Technology* **2015**, 270, 92-97.
- [42] Tang, Q.; Wang, F.; Liu, X.; Tang, M.; Zeng, Z.; Liang, J.; Guan, X.; Wang, J.; Mu, X. “Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites”. *Applied Clay Science* **2016**, 132, 175-181.
- [43] Faruk, O.; Bledzki, A.K.; Fink, H.-P.; Sain, M. “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010”. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 1552-1596.

- [44] 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 & Design* **2016**, 108, 648-658.
- [45] Pothan, L.A.; Thomas, S. “*Polarity parameters and dynamic mechanical behaviour of chemically modified banana fiber reinforced polyester composites*”. *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 1231-1240.
- [46] Valadez-Gonzalez, Cervantes-Uc, J.M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J. “*Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent*”. *Composites Part B: Engineering* **1998**, 30(3), 321-331.
- [47] España, J.M.; Samper, M.D.; Fages, E.; Sánchez-Nácher, L.; Balart, R. “*Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices*”. *Polymer Composites* **2013**, 34, 376-381.
- [48] García-García, D.; Carbonell, A.; Samper, M.D.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. “*Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder*”. *Composites Part B: Engineering* **2015**, 78, 256-265.
- [49] Nyambo, C.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Effect of “*Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites*”. *Macromolecular Materials and Engineering* **2011**, 296, 710-718.
- [50] Jorda, M.; Montava-Jorda, S.; Balart, R.; Lascano, D.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L. “*Functionalization of Partially Bio-Based Poly(Ethylene Terephthalate) by Blending with Fully Bio-Based Poly(Amide) 10,10 and a Glycidyl Methacrylate-Based Compatibilizer*”. *Polymers* **2019**, 11(8), 1331.
- [51] A. Jaszkievicz, A.M., A.K. Bledzki. “*Mechanical and Thermomechanical Properties of PLA/Man-made Cellulose Green Composites Modified With Functional Chain Extenders—A Comprehensive Study*”. *Polymer Composites* **2018**, 39, 1716-1723
- [52] Carbonell-Verdu, A.; Bernardi, L.; Garcia-Garcia, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. “*Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil*”. *European Polymer Journal* **2015**, 63, 1-10.
- [53] Agüero, Á.; Lascano, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. “*Valorization of Linen Processing By-Products for the Development of Injection-Molded Green Composite Pieces of Polylactide with Improved Performance*”. *Sustainability* **2020**, 12, 652.
- [54] 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.
- [55] Sever, K.; Sarikanat, M.; Seki, Y.; Erkan, G.; Erdoğan, Ü.H. “*The Mechanical Properties of γ -Methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/Polyester Composites*”. *Journal of Composite Materials* **2010**, 44, 1913-1924.
- [56] Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Jorda-Vilaplana, A.; Fenollar, O.; Montanes, N. “*Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth*”. *Polymer International* **2019**, 68, 893-903.
- [57] Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S. “*Injection-molded parts of fully bio-based polyamide 1010 strengthened with waste derived slate fibers pretreated with glycidyl- and amino-silane coupling agents*”. *Polymer Testing* **2019**, 77, 105875.
- [58] Samper, M.D.; Petrucci, R.; Sánchez-Nacher, L.; Balart, R.; Kenny, J.M. “*Effect of silane coupling agents on basalt fiber-epoxidized vegetable oil matrix composite materials analyzed by the single fiber fragmentation technique*”. *Polymer Composites* **2015**, 36, 1205-1212.



- [59] Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R. “*Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer*”. *European Polymer Journal* **2016**, 84, 693-707.
- [60] Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R. “*The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations*”. *Polymer International* **2017**, 66, 882-891.
- [61] Torres-Giner, S.; Gimeno-Alcañiz, J.V.; Ocio, M.J.; Lagaron, J.M. “*Optimization of electrospun polylactide-based ultrathin fibers for osteoconductive bone scaffolds*”. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 914-925.
- [62] Foulk, J.A., Akin, D.E., Dodd, R.B. “*Harvesting and processing of flax in the USA. Recent Progress in Medicinal Plants*”. *Natural Products* **2006**, 15.
- [63] Foulk, J.; Akin, D.; Dodd, R.; Ulven, C. “*Production of Flax Fibers for Biocomposites. In: Cellulose Fibers: Bio- and Nano-*” *Polymer Composites* **2011**, 61-95.
- [64] Bos, H.L.; Müssig, J.; van den Oever, M.J.A. “*Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds*”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37, 1591-1604.
- [65] Baley, C. “*Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase*”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2002**, 33(7), 939-948.
- [66] Ray, D.; Sarkar, B.K. “*Characterization of Alkali-Treated Jute Fibers for Physical and Mechanical Properties*”. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 80, 1013-2001.
- [67] Keener, T.J.; Stuart, R.K.; Brown, T.K. “*Maleated coupling agents for natural fibre composites*”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2004**, 35, 357-362.
- [68] Lu, J.Z.; Wu, Q.; McNabb, H.S. “*Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments*”. *Wood and Fiber Science* **2000**, 32, 88-104.
- [69] Lu, J.Z.; Wu, Q.; Negulescu, I.I. “*The influence of maleation on polymer adsorption and fixation, wood surface wettability, and interfacial bonding strength in wood-PVC composites*”. *Wood and Fiber Science* **2002**, 34, 434-459.
- [70] Asim, M.; Jawaid, M.; Abdan, K.; Ishak, M.R. “*Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Fibre-matrix Bond Strength of Kenaf and Pineapple Leaf Fibres*”. *Journal of Bionic Engineering* **2016**, 13, 426-435.
- [71] Lopattananon, N.; Panawarangkul, K.; Sahakaro, K.; Ellis, B. “*Performance of pineapple leaf fiber–natural rubber composites: The effect of fiber surface treatments*”. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 1974-1984.
- [72] Puglia, D.; Monti, M.; Santulli, C.; Sarasini, F.; De Rosa, I.M.; Kenny, J.M. “*Effect of alkali and silane treatments on mechanical and thermal behavior of Phormium tenax fibers*”. *Fibers and Polymers* **2013**, 14, 423-427.
- [73] Jazskiewicz, A.; Bledzki, A.K.; van der Meer, R.; Franciszczak, P.; Meljon, A. “*How does a chain-extended polylactide behave?: a comprehensive analysis of the material, structural and mechanical properties*”. *Polymer Bulletin* **2014**, 71, 1675-1690.
- [74] Anakabe, J.; Zaldúa Huici, A.M.; Eceiza, A.; Arbelaz, A. “*The effect of the addition of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) copolymer on the properties of polylactide/poly(methyl methacrylate) blend*”. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, 133, 43935.
- [75] Sun, S.; Zhang, M.; Zhang, H.; Zhang, X. “*Poly(lactide) toughening with epoxy-functionalized grafted acrylonitrile-butadiene-styrene particles*”. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 2992-2999.

- [76] Battegazzore, D.; Abt, T.; Maspoch, M.L.; Frache, A. “*Multilayer cotton fabric bio-composites based on PLA and PHB copolymer for industrial load carrying applications*”. *Composites Part B: Engineering* **2019**, 163, 761-768.
- [77] Battegazzore, D.; Frache, A.; Abt, T.; Maspoch, M.L. “*Epoxy coupling agent for PLA and PHB copolymer-based cotton fabric bio-composites*”. *Composites Part B: Engineering* **2018**, 148, 188-197.
- [78] Bocqué, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.-J. “*Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties*”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, 54, 11-33.
- [79] Nor Azowa, I.; Kamarul Arifin, H.; Abdan, K. “*Effect of Fiber Treatment on Mechanical Properties of Kenaf Fiber-Ecoflex Composites*”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2009**, 29, 2192-2198.
- [80] Móczó, J.; Pukánszky, B. “*Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties*”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, 14, 535-563.
- [81] Mortazavian, S.; Fatemi, A. “*Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites: A literature review*”. *International Journal of Fatigue* **2015**, 70, 297-321.
- [82] Lourdin, D., Bizot, H. and Colonna, P. “*“Antiplasticization” in starch–glycerol films?*” *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63, 1047-1053.
- [83] Rizzuto, M.; Mugica, A.; Zubitur, M.; Caretti, D.; Müller, A.J. “*Plasticization and anti-plasticization effects caused by poly(lactide-ran-caprolactone) addition to double crystalline poly(l-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends*”. *CrystEngComm* **2016**, 18, 2014-2023.
- [84] Sanyang, M.; Sapuan, S.; Jawaid, M.; Ishak, M.; Sahari, J. “*Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arenga pinnata) Starch*”. *Polymers* **2015**, 7, 1106-1124.
- [85] Cacciotti, I.; Mori, S.; Cherubini, V.; Nanni, F. “*Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging*”. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, 112, 567-575.
- [86] Perinović, S.; Andričić, B.; Erceg, M. “*Thermal properties of poly(L-lactide)/olive stone flour composites*”. *Thermochimica Acta* **2010**, 510, 97-102.
- [87] Pilla, S.; Gong, S.; O'Neill, E.; Rowell, R.M.; Krzysik, A.M. “*Poly(lactide)-pine wood flour composites*”. *Polymer Engineering & Science* **2008**, 48, 578-587.
- [88] Huang, Y., Liu, Y. and Zhao, C. “*Morphology and properties of PET/PA-6/E-44 blends*”. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69, 1505-1515.
- [89] Corre, Y.-M.; Duchet, J.; Reignier, J.; Maazouz, A. “*Melt strengthening of poly(lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains*”. *Rheologica Acta* **2011**, 50, 613-629.
- [90] Ojijo, V.; Ray, S.S. “*Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization*”. *Polymer* **2015**, 80, 1-17.
- [91] Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. “*Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere*”. *Energy Sources* **2007**, 20, 653-663.
- [92] B. Wielagea, T.L., G. Marx, K. Nestlerb, D. Starke. “*Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene*”. *Thermochimica Acta* **1999**, 337, 169-177.

- [93] Sánchez-Jiménez P.E., Pérez-Maqueda, L.A.; Perejón, A.; Criado, J.A. “*Generalized Kinetic Master Plots for the Thermal Degradation of Polymers Following a Random Scission Mechanism*”. The Journal of Physical Chemistry A **2010**, 114(30), 7868-7876.
- [94] Zhan, J.; Song, L.; Nie, S.; Hu, Y. “*Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant*”. Polymer Degradation and Stability **2009**, 94, 291-296.
- [95] Mishra, S.; Mohanty, A.K.; Drzal, L.T.; Misra, M.; Parija, S.; Nayak, S.K.; Tripathy, S.S. “*Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites*”. Composites Science and Technology **2003**, 63, 1377-1385.

Article

Evaluation of Different Compatibilization Strategies to Improve the Performance of Injection-Molded Green Composite Pieces Made of Polylactide Reinforced with Short Flaxseed Fibers

Ángel Agüero ¹, David García-Sanoguera ¹, Diego Lascano ^{1,2,*} , Sandra Rojas-Lema ^{1,2}, Juan Ivorra-Martinez ¹, Octavio Fenollar ¹ and Sergio Torres-Giner ^{3,*} 

¹ Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; anagrod@epsa.upv.es (Á.A.); dagarsa@dimm.upv.es (D.G.-S.); sanrole@epsa.upv.es (S.R.-L.); juanivorra@outlook.com (J.I.-M.); ocfegi@epsa.upv.es (O.F.)

² Escuela Politécnica Nacional, 17-01-2759 Quito, Ecuador

³ 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: dielas@epsa.upv.es (D.L.); storresginer@iata.csic.es (S.T.-G.); Tel: +34-966-528-433 (D.L.); +34-963-900-022 (S.T.-G.)

Received: 12 March 2020; Accepted: 31 March 2020; Published: 4 April 2020



Abstract: Green composites made of polylactide (PLA) and short flaxseed fibers (FFs) at 20 wt % were successfully compounded by twin-screw extrusion (TSE) and subsequently shaped into pieces by injection molding. The linen waste derived FFs were subjected to an alkalization pretreatment to remove impurities, improve the fiber surface quality, and make the fibers more hydrophobic. The alkali-pretreated FFs successfully reinforced PLA, leading to green composite pieces with higher mechanical strength. However, the pieces also showed lower ductility and toughness and the lignocellulosic fibers easily detached during fracture due to the absence or low interfacial adhesion with the biopolyester matrix. Therefore, four different compatibilization strategies were carried out to enhance the fiber–matrix interfacial adhesion. These routes consisted on the silanization of the alkalized FFs with a glycidyl silane, namely (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS), and the reactive extrusion (REX) with three compatibilizers, namely a multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer (ESAO), a random copolymer of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-co-GMA), and maleinized linseed oil (MLO). The results showed that all the here-tested compatibilizers improved mechanical strength, ductility, and toughness as well as the thermal stability and thermomechanical properties of the green composite pieces. The highest interfacial adhesion was observed in the green composite pieces containing the silanized fibers. Interestingly, PS-co-GMA and, more intensely, ESAO yielded the pieces with the highest mechanical performance due to the higher reactivity of these additives with both composite components and their chain-extension action, whereas MLO led to the most ductile pieces due to its secondary role as plasticizer for PLA.

Keywords: PLA; flax; green composites; fiber pretreatment; reactive extrusion

1. Introduction

In the field of polymers technology, one of the most sought and researched objectives nowadays is the replacement of petroleum derived materials with natural and renewable ones. Moreover,

CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

IV.1. RESPECTO AL EFECTO DE DISTINTOS COMPATIBILIZANTES EN COMPUESTOS DE PLA-DE.

Se desarrollaron con éxito mediante extrusión y posterior moldeo por inyección materiales compuestos a base de ácido (poliláctico) - PLA y tierra de diatomeas - DE, con un contenido fijo de DE del 10% en peso. Los materiales resultantes resultan potencialmente aplicables al envasado activo de alimentos, pues la repartición de las partículas arcillosas resulto homogénea y manteniendo la geometría porosa que la caracteriza. Además del material compuesto PLA-DE, se emplearon tres agentes compatibilizantes con el objetivo de mejorar la interacción entre la matriz polimérica y las partículas arcillosas. Tras el estudio de los cuatro compuestos obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones:

1. El polímero de partida, el PLA, es un poliéster biodegradable que se caracteriza por presentar un comportamiento frágil, con baja ductilidad y una rigidez intermedia. Con la adición de la DE este comportamiento se ve acentuado, observándose un incremento en el módulo elástico del 7%, una reducción del alargamiento a la rotura del 23% y una disminución en la resistencia a impacto del 12%. En base a las imágenes FESEM obtenidas, donde se aprecia fácilmente un espacio alrededor de las partículas de DE así como cavidades producidas por partículas desprendidas, esta disminución del rendimiento mecánico se atribuye a la mala interacción entre la matriz polimérica y las partículas arcillosas.

2. En lo referente al estudio térmico del compuesto PLA-DE, las partículas arcillosas ejercen un efecto nucleante disminuyendo ligeramente la T_g , según indican los resultados DMTA, y de forma algo más evidente la T_{cc} desde los 119 °C del PLA virgen a los 115 °C del PLA-DE, como se pudo comprobar mediante ensayos DSC.

3. Al someter las partículas de DE a tratamiento con silanos, empleando el (3-glicidiloxipropil) trimetoxisilano, se mejora la adherencia entre las partículas y la matriz polimérica. Al darse en una mejor repartición de las tensiones internas se obtiene cierta mejora en la ductilidad y la resistencia a impacto. Concretamente, el compuesto PLA-DE-GLY muestra un alargamiento a la rotura del 5,7% frente al 4,9% del PLA-DE y una resistencia a impacto de 30,3 kJ/m², valor bastante superior a los 24,7 kJ/m² del PLA-DE e incluso superior al del PLA virgen, 28,1 kJ/m².

4. Al introducirse en el compuesto un oligómero epoxídico - ESAO como agente compatibilizante se obtiene un rendimiento mecánico a tracción muy similar al obtenido para el PLA-DE-GLY. No obstante, los grupos terminales epoxy presentes en el ESAO parecen reaccionar con los grupos terminales hidroxilo del PLA pudiendo ejercer como extensor de cadenas o incluso induciendo ramificaciones y entrecruzamientos. Este fenómeno de modificación de la matriz de PLA, por el cual se obtendría una estructura interna más densa y cuya energía requerida para su reordenamiento es mayor, justifica el notable incremento en la resistencia a impacto, alcanzando los 33,5 kJ/m². El mismo fenómeno explica el ligero aumento de la T_g y algo más notable, el de T_{cc}, de hasta 7 °C.

5. Con la adición del aceite vegetal modificado (MLO) se consiguen los resultados más interesantes, ejerciendo éste una doble funcionalidad en el compuesto PLA-DE-MLO. Por un lado, los grupos maleicos del MLO pueden reaccionar con los grupos hidroxilo del PLA así como con los grupos silanos presentes en la DE. Al presentar reactividad con los dos materiales que conforman el compuesto, el MLO actúa como compatibilizante otorgándole al PLA-DE-MLO un rendimiento mecánico muy similar al de los otros compuestos compatibilizados. Por otro lado, actúa como plastificante de la matriz de PLA, introduciéndose entre las cadenas poliméricas, incrementando el volumen libre entre ellas y por tanto facilitando su movilidad. Esta

plastificación de la matriz polimérica se hace evidente en el notable incremento de la ductilidad que muestra el material, alcanzando un alargamiento a la rotura del 13,8%. El incremento de la movilidad de las cadenas también tiene efectos en el comportamiento térmico del material el cual muestra la mayor disminución en su T_g con respecto al PLA-DE y al PLA mostrándose a los 65,4 °C.

6. Analizando las imágenes FESEM de las muestras de PLA-DE-MLO se aprecia claramente la presencia de cavidades esféricas provocadas por la aparición de una nueva fase, posiblemente formada por cuerpos ricos en MLO debido a un exceso de éste. Estos cuerpos dispersos a lo largo de todo el seno del material podrían ser la causa de la baja resistencia a impacto de dicho material (21,9 kJ/m²).

7. Ninguna de las estrategias seguidas para la compatibilización del compuesto PLA-DE suponen un cambio destacable en la biodegradabilidad del material. Siendo si acaso interesante mencionar el caso del PLA-DE-ESAO, el cual debido a la densificación de su estructura interna muestra una biodegradabilidad algo más lenta.

IV.2. RESPECTO A LA OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO EN COMPATIBILIZANTE DERIVADO DEL ACEITE DE LINO EN COMPUESTOS DE PLA-DE.

Tras la evaluación sobre distintas estrategias de compatibilización para el compuesto a base de PLA y un 10% en peso de DE, se consideró que el aceite de linaza maleinizado (MLO) es el que ofrece unos resultados más interesantes. Esta sustancia de origen natural tiene efecto dual al ser introducido en el sistema PLA-DE. Considerando un posible exceso en la cantidad de MLO empleada en la etapa anterior de este trabajo, en esta ocasión, se estudiaron contenidos del: 1, 2,5, 5, 10 y 15 phr (partes por 100 partes de resina). Esto ha permitido el estudio del efecto del MLO en contenidos tanto mayores como inferiores al estudiado previamente, pudiéndose concluir:

1. Al introducirse las partículas de DE, el compuesto obtenido mostraba una ductilidad bastante reducida en comparación con la del PLA. Así, el alargamiento a la rotura se ve disminuido casi a la mitad, pasando de un 6,3% del PLA virgen a un 3,5% del PLA-DE. Al añadirse una pequeña cantidad de MLO esta pérdida de ductilidad se ve contrarrestada, obteniéndose un valor para ϵ_b del 4,7% para un contenido de 1 phr. A medida que se incrementa el contenido en MLO los valores obtenidos para este parámetro también se ven incrementados, hasta alcanzar un 22,8% (casi cuatro veces el del PLA virgen) para un contenido del 15 phr de MLO.
2. Otra característica relacionada con la interacción matriz/refuerzo es la resistencia a impacto. Este parámetro también se ve claramente afectado por la introducción de las DE disminuyendo casi un 60%. El efecto positivo como compatibilizante que desempeña el MLO en el compuesto

es apreciable con pequeñas cantidades de éste, pero se vuelve destacable para contenidos mayores. El incremento en la resistencia a impacto es directamente proporcional a la cantidad de MLO añadida, alcanzando un valor de $21,7 \text{ kJ/m}^2$ para el contenido mayor (15 phr).

3. Por otro lado, la plastificación de la matriz de PLA que provoca la adición de MLO se puede apreciar en la disminución en el módulo elástico del compuesto a medida que se incrementa la cantidad de este aceite vegetal modificado. Al incorporar las DE este parámetro se veía incrementado desde los 900 MPa del PLA a aproximadamente 1300 MPa. Este valor se ve reducido a medida que se incrementa el contenido en MLO, aunque la reducción comienza a ser significativa al superarse un contenido del 5 phr.

4. Cierta paralelismo se puede apreciar en la variación en la tensión de rotura de los compuestos. Este parámetro disminuye con el contenido de MLO, pero esta disminución es prácticamente idéntica para contenidos superiores a 5 phr. Del mismo modo, los resultados DMTA indican pocas diferencias entre los resultados obtenidos para los altos contenidos en MLO.

5. En cuanto al estudio térmico de los compuestos de PLA-DE con un contenido variable de MLO, los resultados obtenidos mediante DSC respaldan la plastificación de la matriz. Al introducirse una cantidad cada vez mayor de MLO, se produce una disminución en los valores de la T_g mientras que el índice de cristalinidad (X_c) es cada vez mayor. No obstante, los resultados obtenidos para los contenidos de 10 phr y 15 phr de MLO son bastante similares, mostrando ambos una T_g de $\sim 64 \text{ }^\circ\text{C}$ y un X_c del $\sim 13\%$. En relación a la estabilidad térmica, todos los compuestos muestran unos valores muy similares.

6. Con el estudio morfológico de la superficie de fractura, mediante imágenes FESEM, se pudo comprobar como a medida que se incrementa el contenido en MLO la aparición de cavidades no es directamente proporcional. Sin embargo, si se puede apreciar como el espacio entorno

a las partículas arcillosa si se ve más reducido para contenidos mayores de MLO. Este hecho, junto a los resultados del estudio mecánico, da a entender que la aparición de una nueva fase provocada por cierto exceso del plastificante no afecta significativamente al rendimiento general del material.

IV.3. RESPECTO A LA INFLUENCIA DEL REPROCESADO EN LAS PROPIEDADES FINALES DE PIEZAS DE PLA.

Dentro del marco general de la economía circular, el reciclado es un aspecto bastante importante. Al ser el PLA el polímero empleado como matriz para el desarrollo de los distintos materiales compuestos estudiados en este trabajo, se llevó a cabo un estudio sobre la influencia que tiene el reprocesado por extrusión de este biopolíéster sobre sus características finales. Para ello, partiendo de PLA virgen en granza, éste fue procesado mediante extrusión hasta un total de 6 veces. Tras cada uno de los ciclos de procesado, una cantidad determinada de material fue retirada con el fin de ser empleada para fabricar probetas normalizadas mediante moldeo por inyección. Del estudio de las seis muestras obtenidas (denominadas como PLA_i , haciendo el valor i referencia al número de reprocesados) se puede concluir:

1. Como era de esperar la característica fragilidad y baja ductilidad del PLA se ve acentuada a medida que el material es sometido a más ciclos de reprocesado. De este modo, la resistencia impacto disminuye un 45%, pasando de los $57,8 \text{ kJ/m}^2$ del PLA virgen a los $31,3 \text{ kJ/m}^2$ obtenidos para el PLA6, y de forma menos drástica los valores de ϵ_b , disminuyendo un 35% con respecto al PLA virgen. No obstante, es interesante destacar que tras el tercer reprocesado (PLA3) la disminución de estos parámetros no llega a ser muy drástica, obteniéndose valores similares a los del PLA, de $\sim 42 \text{ kJ/m}^2$ y un ϵ_b del 8,5%.
2. Observando los valores del módulo (E) y la tensión de rotura (σ_b) también llaman la atención los resultados a partir del tercer reprocesado. Al comparar el PLA3 con el PLA virgen se obtiene un incremento de aproximadamente 300 MPa en el valor de E y una leve disminución de la σ_b , bajando de 54,8 MPa a 53,4 MPa. Sin embargo, para un número

mayor de reprocesados la tendencia ascendente en los valores de E cambia, mientras que el descenso en los valores de σ_b sigue haciéndose cada vez mayor.

3. El número de veces que el material es reprocesado afecta directamente a la estructura interna del mismo, provocando un cizallamiento de las cadenas poliméricas que lo forman y provocando así la disminución de su longitud y peso molecular. Esto justificaría el cambio en el comportamiento mecánico, el cual evidencia que a partir del tercer reprocesado el deterioro en la estructura interna del polímero empieza a ser considerable.

4. Del mismo modo, los resultados obtenidos del estudio del índice de fluidez (MFI) y de los termogramas DSC indican una pérdida de peso molecular en la estructura polimérica a medida que se incrementa el número de reprocesados. Así, el valor de MFI incrementa de forma proporcional a media que el material es reprocesado (aumentando un 20% para el PLA4), pasando a mostrar un crecimiento prácticamente exponencial a partir del quinto ciclo, PLA5 (con un MFI un 40% mayor al del PLA0). Por su parte, los resultados calorimétricos indican una disminución constante en la T_{cc} y un incremento en el X_c también constante con el número de procesados.

5. Al acortarse la longitud de las cadenas poliméricas, éstas pueden reordenarse en estructuras compactas más fácilmente (como indica el crecimiento del X_c con el reprocesado) llegando a afectar también al aspecto visual del material. El estudio colorimétrico indica cierto aumento (de 42,2 a 48,5) del índice YI ($D_{65}/10^0$), tras el primer reprocesado (PLA1) y manteniéndose hasta alcanzar un valor superior a 70 para el PLA5. De hecho, el cambio en el aspecto visual de las piezas es perceptible incluso a simple vista, notándose una pérdida de transparencia y un amarillamiento de las piezas, haciéndose más que notable en el caso del PLA4, PLA5 y PL6.

IV.4. RESPECTO A LA POSIBILIDAD DE EMPLEAR SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL LINO PARA DESARROLLAR GREEN COMPOSITES CON UN RENDIMIENTO MEJORADO.

Previamente se comprobaron los interesantes resultados sobre el aceite de linaza maleinizado (MLO) debido a su doble funcionalidad en compuestos a base de PLA, y la posterior optimización del ratio resina:aditivo. Por este motivo, resulto interesante el estudio de la empleabilidad de otros subproductos de esta planta para la obtención de materiales con un alto rendimiento ecológico. Se fabricaron con éxito materiales compuestos a base de PLA y un considerable contenido del 30% en peso de harina de semilla de lino (FSF). De su estudio se desprende que:

1. Resulta evidente la falta de compatibilidad entre el poliéster que conforma la matriz, el PLA, y las partículas lignocelulósicas debido a su diferente polaridad y comportamiento frente a la humedad. Esto hace que el material resultante muestre en términos generales un rendimiento bastante inferior al del PLA virgen. Además el compuesto PLA/FSF muestra un comportamiento hidrofílico superior al del polímero de partida.
2. En lo referente a los parámetros mecánicos, el compuesto PLA/FSF muestra una rigidez algo superior a la del PLA, de 1269 MPa, pero valores muy inferiores para el alargamiento a la rotura y la resistencia a impacto, siendo del 2,3% y 10,9 kJ/m² respectivamente frente al 8,6% y 32,2 kJ/m² los del PLA.
3. En cuanto al comportamiento térmico, las partículas ejercen un efecto nucleante sobre la matriz. Al introducir la FSF se adelanta ligeramente

las transiciones térmicas, aunque se hace de forma más evidente para la T_{cc} bajando de los 119 °C a los 108 °C, e incrementa ligeramente el índice de cristalinidad. Al tratarse de material lignocelulósico, la FSF muestra una estabilidad térmica baja, provocando que el compuesto PLA/FSF presente también una T_{deg} 45 °C inferior a la del PLA.

Con el fin de mejorar la interacción entre los dos elementos del compuesto se emplearon dos tipos de aceite de linaza funcionalizados, aceite de linaza epoxidado (ELO) y aceite de linaza maleinizado (MLO). Ambos aceites modificados se emplearon por separado y en dos contenidos (2,5 phr y 5 phr) para así poder estudiar su efectividad, de la que se puede concluir que:

1. Ambas sustancias de origen vegetal resultan eficaces para mejorar el rendimiento general del compuesto PLA/FSF. A nivel mecánico, ambas actúan como plastificante y/o compatibilizante provocando una disminución de la rigidez, tanto en el módulo elástico (E) y el almacenamiento (G'). La ductilidad y la resistencia a impacto también se ven mejorada al añadirse ambos aceites modificados, aunque la mejora es más significativa cuando se emplea MLO. Por otro lado, la introducción de estas sustancias no suponen un gran cambio en el comportamiento térmico del compuesto PLA/FSF, aunque en el caso del ELO la variación en los resultados DSC es ligeramente mayor.

2. La mayor efectividad del MLO para mejorar el rendimiento mecánico del compuesto se atribuye a la presencia de los grupos MAH de éste, los cuales pueden reaccionar con los grupos -OH y -COOH presentes en el PLA y en la FSF. Esto permite que el MLO actúe como compatibilizante entre ambos elementos, mejorando considerablemente la repartición de tensiones internas, como demuestra el valor de 17,1 kJ/m² para la resistencia a impacto del PLA/FSF+5MLO. Además, como plastificante el MLO parece mostrar mayor miscibilidad con el PLA que el ELO. Esto explica el notable incremento del ϵ_b , hasta un 16,7%, que se obtiene con la cantidad mayor (5 phr) de MLO, mientras que en el caso del ELO este parámetro solo asciende hasta 2,9% y es para el contenido menor (2,5 phr).

3. Mediante el análisis de las imágenes FESEM se puede apreciar como el espacio entorno a las partículas de FSF no acaba de desaparecer a medida que se incrementa el contenido en ELO. Sin embargo, para un contenido de 5 phr de MLO este espacio aparece totalmente relleno de una nueva fase, probablemente formada PLA altamente plastificado. También es llamativo como para el contenido mayor de ELO (PLA/FSF+5ELO) las cavidades esféricas que se observan repartidas por todo el seno de la matriz parecen ser más numerosas. Esto no parece ocurrir para el mismo contenido en MLO (PLA/FSF+5MLO), pues el exceso de este tiende a reaccionar con la partícula lignocelulósica.

4. esta diferencia en el comportamiento de ambos aceites modificados también se puede apreciar en los resultados calorimétricos. Los cambios en las temperaturas de transición son más notables cuando se emplea ELO, siendo además la modificación proporcional a la cantidad. En cambio, el MLO al distribuirse por la matriz y relleno el espacio entre ésta y las partículas, no produce apenas variaciones en la T_g y la T_{cc} . Indiferentemente de la cantidad de MLO añadida, ambas se mantienen próximas a las del PLA/FSF entorno a los 62 °C y 109 °C respectivamente.

5. Por último, el comportamiento hidrofílico de todos los compuesto con algún aceite vegetal modificado es superior al del compuesto PLA/FSF. Esto se atribuye al efecto plastificante que ambos ejercen, aumentando el volumen entre las cadenas poliméricas y dando lugar a un mayor espacio donde pueden alojarse las moléculas de agua. No obstante, los compuestos con MLO absorben una cantidad menor, pues con éste los espacios entre matriz y partícula se ven reducidos

IV.5. RESPECTO A LA EVALUACION DE DISTINTAS ESTRATEGIAS DE COMPATIBILIZACION PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO DE GREEN COMPOSITES BASADOS EN PLA Y SUBPRODUCTOS DEL LINO.

Con la finalidad de estudiar otros de los subproductos más comunes de la industria del lino como material de refuerzo en green composites con alto rendimiento medioambiental, se desarrollaron materiales a base de PLA y un contenido fijo del 20% de fibra corta (borra) de lino (FF). Además buscando optimizar la interacción matriz/partícula se llevaron a cabo distintas estrategias de compatibilización, tras las cuales se puede concluir:

1. Como era de esperar, la combinación del PLA con partículas lignocelulósicas (FF) dan lugar a un compuesto cuya rigidez, dureza superficial y fragilidad son sustancialmente superiores a la del PLA. Además, La ductilidad del PLA/FF resulta inferior a la del PLA, con un escaso alargamiento a la rotura, del 3,1%. Esta disminución en los valores mecánicos se debe principalmente a una escasa o nula interacción entre la matriz y las partículas. Esto se ve también reflejado en la resistencia a impacto que queda reducida hasta los 5,8 kJ/m², una reducción bastante considerable con respecto a los 34,5 kJ/m² del PLA.
2. Térmicamente el compuesto PLA/FF no muestra grandes diferencias con respecto al PLA. Aunque la presencia de las partículas, como es habitual, provoca cierto efecto núcleante reduciendo el valor de la T_{cc} en 5 °C. Pero teniendo en cuenta el leve incremento del índice de

cristalinidad, este efecto no resulta muy relevante. También, debido a la baja resistencia térmica de las partículas lignocelulósicas, la estabilidad térmica del compuesto es algo inferior a la del PLA.

3. Con el pre tratamiento con silanos de las FF (PLA/FF+GPTMS) se introducen en el sistema grupos funcionales silanol que pueden reaccionar con los grupos $-OH$ presentes en el PLA y en la celulosa de las FF. Esto permite que se formen enlaces tipo Si-C, C-H y N-H los cuales producen una mejor adherencia entre la matriz y las fibras, tal y como se puede apreciar en las imágenes FESEM. Al mejorarse la adherencia entre la matriz y las partículas, parámetros como la tensión de rotura y la resistencia a impacto se ven claramente incrementadas, alcanzando ésta última un valor de $21,9 \text{ kJ/m}^2$.

4. Por otro lado, se emplearon dos aditivos reactivos de origen petroquímico, un oligómero epoxídico (ESAO) y copolímero estireno-metacrilato (PS-*co*-GMA), los cuales desempeñan un papel muy similar al introducirse en el sistema, produciendo materiales con una tensión de rotura muy similar a la del PLA ($\sim 63 \text{ MPa}$) y un incremento significativo de la resistencia a impacto y alargamiento a la rotura. No obstante, los grupos epoxídicos presentes en el ESAO muestran una mayor reactividad, actuando como extensor de cadenas e induciendo posiblemente cierto entrecruzamiento en la estructura interna del polímero. Esto hace que el PLA/FF+ESAO ofrezca unos valores algo más superiores, concretamente un $6,8\%$ de ϵ_b y $24,1 \text{ kJ/m}^2$ de resistencia a impacto. Analizando las imágenes FESEM correspondientes a estos materiales (PLA/FF+ESAO y PLA/FF+PS-*co*-GMA) se aprecia como el espacio alrededor de las partículas se mantiene, por lo que la mejora de las propiedades mecánicas se atribuyen a la modificación de la estructura interna de la matriz de PLA.

5. Por último, también se estudió la efectividad del MLO en el compuesto PLA/FF. Esta sustancia de origen vegetal ejerce, como se esperaba, un efecto plastificante en la matriz polimérica. Claro síntoma de esto es la drástica disminución en el valor del E, el cual queda muy

próximo al del PLA virgen (~ 1195 MPa), y un notable incremento del ϵ_b el cual alcanza el 10,7%, siendo este valor superior al del PLA. Sin embargo, el MLO no parece inducir ningún tipo de mejora en la interacción con las FF, manteniéndose el espacio entorno a las fibras en las imágenes FESEM. A causa de esta pobre interacción entre los dos constituyentes del material, la resistencia a impacto no se ve tan incrementada como en los casos anteriores. Debido a la plastificación del PLA al añadirse MLO, el valor de T_g se ve más reducido que en los otros materiales. Este efecto también se aprecia en el índice de cristalinidad, el cual aumenta en comparación con el PLA/FF pero se mantiene inferior al de resto de materiales.

IV.6. CONCLUSIONES GENERALES.

De los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación se puede concluir a nivel general, que:

1. Mediante la combinación de ácido (poliláctico) – PLA y tierra de diatomeas se puede obtener un green composite biodegradable con potencial aplicabilidad en el sector del envasado activo de alimentos. Mediante procesos de extrusión y moldeo por inyección se consiguió incorporar un 10% de estas nanopartículas arcillosas, consiguiendo una reparto homogéneo de éstas en el seno del polímero, sin que se provocara un deterioro de su estructura porosa. El rendimiento mecánico del material resultante es algo inferior, pero la presencia de en buen estado de la DE permitiría su uso como contenedores/protectores de agentes activos, resultando en un potencial interesante desde el punto de vista de los materiales funcionalizados.
2. Es posible mejorar el rendimiento mecánico del green composite de PLA-DE sin dañar el carácter ecoeficiente de éste. El aceite de linaza maleinizado (MLO) resulta un aditivo bastante interesante desde el punto de vista de su doble funcionalidad, al actuar como plastificante del PLA, así como agente compatibilizante con las partículas arcillosas (DE).
3. En términos generales, tanto el rendimiento mecánico como el comportamiento térmico del green composite de PLA-DE compatibilizado con MLO mejora al incrementarse el contenido en MLO al menos hasta 10-15 phr. Al incrementarse el contenido de éste, se aumenta el nivel de plastificación del PLA, un material caracterizado por su fragilidad. Del mismo modo, la mejora en la compatibilidad entre el PLA y la DE también resulta más eficiente a mayor contenido de MLO.
4. El PLA puede ser reprocesado hasta tres ocasiones mediante extrusión sin que se deterioren sustancialmente las características del material. Esto posibilita el reciclado o reaprovechamiento del PLA para la producción de materiales compuestos, lo cual unido al uso de residuos agroforestales

u otros subproductos presenta una solución muy prometedora desde el punto de vista de la economía circular.

5. Resulta viable el uso de harina obtenida de la semilla del lino (FSF) hasta en un 30% en peso en materiales compuesto con matriz de PLA. Aunque el material resultante presenta cierto empeoramiento en características con respecto al PLA, el considerable contenido de material reaprovechado supondría una reducción de coste significativo.

6. Además, es posible emplear dos tipos de aceite de linaza modificados (ELO y MLO) para mejorar las características mecánicas del green composite PLA/FSF. Ambos actúan como plastificantes del PLA, reduciendo su fragilidad e incluso favoreciendo a su biodegradabilidad. Además, para el caso del MLO la mejora en la ductilidad y resistencia a impacto es algo superior, debido a la doble funcionalidad que ejerce éste.

7. También es posible emplear otro subproducto o residuo procedente de la industria del lino, la borra o fibra corta. Se han podido fabricar mediante moldeo por inyección green composites a partir de una matriz de PLA y un 20% en peso de fibra corta de lino (FF). Al igual que con el otro subproducto obtenido de la planta del lino, y debido a la baja compatibilidad entre el PLA y las partículas lignocelulósicas, el PLA/FF también resulta inferior al PLA en cuanto a propiedades mecánicas.

8. Se pueden emplear varias técnicas, como la maceración o el pretratamiento con silanos de la fibra, así como la adición de aditivos reactivos (tanto de origen petroquímico como de procedencia vegetal) para mejorar la compatibilidad entre el PLA y la FF, mejorando así el rendimiento mecánico del material. Entre las opciones estudiadas cabe destacar el uso de MLO, el cual permite obtener un material totalmente biodegradable de origen natural, con mayor ductilidad que el PLA y en términos generales, un comportamiento mecánico adecuado.