



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Postgrado en Materiales Poliméricos

ESTUDIO DEL EFECTO COMBINADO DE
COMPATIBILIZANTES Y PLASTIFICANTES SOBRE
LA RESISTENCIA A TENSION Y LA ELONGACION A
RUPTURA DE MEZCLAS DE ALMIDON Y PLA

Tesis que presenta

MANUEL DE JESÚS KU

En opción al título de

DOCTOR EN CIENCIAS

(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, México, Diciembre 2018

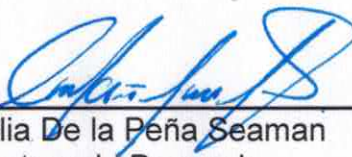
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis del **M. C. Manuel de Jesús Ku** titulado "**Estudio del efecto combinado de compatibilizantes y plastificantes sobre La resistencia a tensión y la elongación a ruptura de mezclas de almidón y PLA**", fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de Materiales Compuestos, en el Laboratorio de Materiales Compuestos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



Dra. Clelia De la Peña Seaman
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 27 de octubre de 2018

Mérida, Yucatán, México, diciembre 2018

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

A rectangular box containing a handwritten signature in black ink. The signature is stylized and appears to be 'Manuel de Jesús Ku'. Below the box is a horizontal line.

Manuel de Jesús Ku

AGRADECIMIENTOS

UN SINCERO AGRADECIMIENTO AL DR. ALEX VALADEZ GONZALEZ, POR SU ASESORÍA, AMISTAD, CONOCIMIENTOS TRANSMITIDOS Y EL APOYO BRINDADO DURANTE LA ELABORACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

A MI MAMÁ MARÍA DE LAS NIEVES KU Y MIS HERMANOS SILVIA, ROMY, ALFONSO Y ELDA POR TODOS SUS CONSEJOS Y APOYO EN TODO MOMENTO.

EN ESPECIAL A MI ESPOSA SANDRA POR SU “COMPRESIÓN, CARIÑO Y SU GRANDÍSIMA AYUDA PRESTADA” DURANTE TODO MI DOCTORADO.

AL QUÍMICO MANUEL CASTILLO CASTRO, POR LAS FACILIDADES OTORGADAS PARA MI REALIZACIÓN ACADÉMICA

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) POR LA BECA OTORGADA Y AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN POR LA FORMACIÓN ACADÉMICA PROPORCIONADA.

DEDICATORIAS

ESTA TESIS SE LA DEDICO A LAS TRES PERSONAS MÁS IMPORTANTES EN
MI VIDA: MI HIJA “NATHALY ESMERALDA”, MI HIJO “RICARDO
EMMANUEL” Y A MI ESPOSA “SANDI”.

A LA MEMORIA DE RODOLFO DE JESUS ICAZBALCETT, MI PADRE.

Y MI MADRE MARÍA DE LAS NIEVES

Y

A TODOS MIS HERMANOS.

INDICE

| | |
|---|----------|
| LISTADO DE FIGURAS..... | IX |
| LISTADO DE TABLAS | XII |
| RESUMEN | XIV |
| ABSTRACT | XV |
| | |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| | |
| CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES | 3 |
| | |
| CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO..... | 5 |
| 3.1 COMPATIBILIZACIÓN | 5 |
| 3.1.1 Compatibilizadores Reactivos..... | 5 |
| 3.1.1.1 <i>Tipo di-Isocianato</i> | 6 |
| 3.1.1.2 <i>Tipo Acrílico</i> | 7 |
| 3.1.1.3 <i>Tipo Anhídrido</i> | 7 |
| 3.1.1.4 <i>Iniciadores</i> | 9 |
| 3.1.2 Compatibilizadores No Reactivos | 9 |
| 3.2 PLASTIFICACIÓN | 10 |
| 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN MEZCLAS | 12 |
| 3.3.1 Caracterización Morfológica..... | 13 |
| 3.3.1 Caracterización Reológica | 14 |
| 3.3.1 Caracterización Mecánica | 14 |
| 3.3 CONSIDERACIONES PARA POTENCIALES APLICACIONES | 17 |

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS | 19 |
| CAPÍTULO 5. OBJETIVOS | 21 |
| 5.1 OBJETIVOS GENERALES | 21 |
| 5.2 OBJETIVOS PARTICULARES | 21 |
| CAPÍTULO 6. MATERIALES Y METODOS | 23 |
| 6.1 MATERIALES..... | 23 |
| 6.2 METODOS EXPERIMENTALES | 25 |
| 6.2.1 Preparación de Mezclas | 25 |
| 6.2.2 Diseño Experimental Estadístico (D.E.E.)..... | 25 |
| 6.2.3 Tratamientos, Mezclas y Obtención de Probetas | 28 |
| 6.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (Pruebas a Tensión)..... | 30 |
| 6.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA (SEM)..... | 30 |
| 6.5 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA (Platos Paralelos)..... | 30 |
| 6.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (FTIR) | 31 |
| 6.7 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA (DSC)..... | 31 |
| CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 33 |
| 7.1 PROPIEDADES MECÁNICAS (Pruebas a Tensión)..... | 34 |
| 7.1.1 Comportamiento Mecánico de los Plastificantes en la Mezcla Almidón y PLA | 35 |
| 7.1.2 Comportamiento Mecánico del Compatibilizante DOM y su Combinación con los Plastificantes | 36 |
| 7.1.3 Comportamiento Mecánico del Compatibilizante Joncryn y su Combinación con los Plastificantes | 35 |
| 7.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL | 39 |
| 7.2.1 Elongación a Ruptura..... | 40 |
| 7.2.2 Resistencia a Tensión..... | 49 |

| | | |
|---------------------------------------|--|-----------|
| 7.3 | CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA (SEM)..... | 59 |
| 7.3.1 | Efecto del Almidón en el PLA | 59 |
| 7.3.2 | Efecto de los Compatibilizantes en la Mezcla Almidón y PLA | 61 |
| 7.3.3 | Efecto de los Plastificantes en Combinación con los Compatibilizantes en la Mezcla Almidón y PLA..... | 62 |
| 7.4 | CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA (Platos Paralelos)..... | 65 |
| 7.4.1 | Modelamiento de los Datos Experimentales..... | 65 |
| 7.4.2 | Efecto del Almidón en el PLA | 65 |
| 7.4.3 | Efecto de los Aditivos en la Mezcla Almidón y PLA | 67 |
| 7.5 | CARACTERIZACIÓN TÉRMICA (DSC)..... | 69 |
| 7.5.1 | Propiedades Térmicas del PLA | 69 |
| 7.5.2 | Propiedades Térmicas del Almidón..... | 70 |
| 7.5.3 | Estudio Térmico de la Mezcla Almidón y PLA | 71 |
| 7.5.4 | Efecto Térmico de Aditivos en la Mezcla Almidón y PLA..... | 71 |
| | 7.5.4.1 <i>Incorporación del Compatibilizante DOM</i> | 75 |
| | 7.5.4.2 <i>Incorporación del Compatibilizante Joncryl</i> | 76 |
| 7.6 | CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (FTIR) | 77 |
| CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES | | 85 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | | 86 |
| ARTÍCULO PUBLICADO | | 93 |

LISTADO DE FIGURAS

CAPITULO 3.

| | |
|--|---|
| Figura 3.1. Mecanismo de Reacción del Isocianato con los Grupos Hidroxilo y el Ácido Carboxílico | 6 |
| Figura 3.2. Reacciones Químicas Posibles entre el Joncryl y el PLA y el Almidón. | 7 |
| Figura 3.3. Mecanismo de Reacción entre el PLA, Almidón, Anhídrido Maleico y el Iniciador L101. | 8 |

CAPITULO 6.

| | |
|---|----|
| Figura 6.1. Estructuras Químicas del a) PLA, b) Almidón, c) DOM, d) Joncryl, e) Citrato y f) Sorbitol. | 24 |
| Figura 6.2. Representación Gráfica del Diseño Factorial 2^3 para el bloque DOM y Joncryl. | 26 |
| Figura 6.3. Procesos Realizados en la Investigación. | 29 |

CAPITULO 7.

| | |
|--|----|
| Figura 7.1. Fotografías de los Extruidos de la Mezcla Almidón y PLA con los aditivos a) Citrato, b) Sorbitol, c) Joncryl y d) DOM. | 33 |
| Figura 7.2. Comportamiento Mecánico de los Plastificantes..... | 35 |
| Figura 7.3. Comportamiento Mecánico del Compatibilizante DOM con los Plastificantes..... | 36 |
| Figura 7.4. Comportamiento Mecánico del Compatibilizantes Joncryl con los Plastificantes..... | 37 |
| Figura 7.5. Diagrama de Pareto para los Efectos Individuales e Interacciones de la Elongación a Ruptura, en Función de los Efectos Estandarizados para el bloque DOM (a) y el bloque joncryl (b). | 40 |
| Figura 7.6. Ajuste Predicho del Modelo vs Datos Experimentales para el compatibilizante (a) DOM y (B) Joncryl para la Propiedad de “Elongación a la Ruptura”. | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 7.7. Elongación a Ruptura en Función del (a) DOM y (b) Joncryl, a Diferentes Valores de los Factores Individuales de los Plastificantes Citrato y Sorbitol | 44 |
| Figura 7.8. Superficie de Respuesta de la Elongación a Ruptura en Función de los Plastificantes Citrato y Sorbitol a Diferentes Concentraciones del (a) DOM y (b) Joncryl. | 46 |
| Figura 7.9. Contornos de la Superficie de Respuesta de la Elongación a Ruptura para los Bloques (a) DOM y (b) Joncryl | 47 |
| Figura 7.10. Diagrama de Pareto de los Efectos Individuales e Interacciones sobre la Resistencia a la Tensión para el Bloque (a) DOM y (b) Joncryl..... | 49 |
| Figura 7.11. Ajuste Predicho del Modelo vs Datos Experimentales del (a) DOM y (B) Joncryl, para la Resistencia a la Tensión | 52 |
| Figura 7.12. Resistencia a Tensión en Función del (a) DOM y (b) Joncryl, a Diferentes Valores de los Factores Individuales de Citrato y Sorbitol..... | 53 |
| Figura 7.13. Resistencia a la Tensión en Función de las Interacciones de los Plastificantes Citrato y Sorbitol con los Compatibilizantes (a) DOM y (b) Joncryl a Niveles Bajos y Altos..... | 54 |
| Figura 7.14. Superficie de Respuesta de la Resistencia a la Tensión en Función de los Plastificantes Citrato y Sorbitol a Diferentes Concentraciones del (a) DOM y (b) Joncryl. | 55 |
| Figura 7.15. Contornos de la Superficie de Respuesta de la Resistencia a Tensión para los bloques (a) DOM y (b) Joncryl a Niveles Altos de Concentración..... | 56 |
| Figura 7.16. Micrografías de la Superficie de Fractura a Tensión de la Mezcla REF a 250X y 500X..... | 59 |
| Figura 7.17. Micrografías de la Superficie de Fractura a Tensión de REF-DOM (a) y REF-Joncryl (b) a 250X y 1500X | 61 |
| Figura 7.18. Micrografías de la Superficie de Fractura de REF/DOM/Citrato/Sorbitol (DOM) y REF/Joncryl/Sorbitol (Joncryl) a 250X y 1500X | 63 |
| Figura 7.19. Datos Experimentales de la Viscosidad Dinámica a 165°C. | 66 |
| Figura 7.20. Termograma Individual del PLA y la Mezcla 70/30 PLA/Almidón..... | 71 |

| | |
|---|----|
| Figura 7.21. Temperatura de Transición Vítrea de la Mezcla 70/30 PLA/Almidón..... | 72 |
| Figura 7.22. . Comportamiento Térmico de los Agentes Compatibilizantes y Plastificantes sobre la Mezcla Almidón y PLA | 74 |
| Figura 7.23. Espectrograma Individual del PLA, Almidón y la Mezcla 70/30 PLA/Almidón..... | 77 |
| Figura 7.24. Espectrograma Individual de la mezcla PLA/Almidón con la Incorporación de los Compatibilizantes y Plastificantes | 78 |
| Figura 7.25. Reacciones de Acoplamiento del Grupo Epóxido con el PLA..... | 80 |
| Figura 7.26. Mecanismo de Reacción del Iniciador en el PLA, causando ruptura de cadena (A) y Desproporción (B)..... | 81 |
| Figura 7.27. Mecanismos Posibles de las Reacciones de Entrecruzamiento (A) y Ramificación (B) entre el PLA | 82 |
| Figura 7.28. Espectrograma Individual de la Mezcla PLA/Almidón con la Incorporación de los Compatibilizantes y Plastificantes | 83 |
| Figura 7.29. Espectrograma Individual de los residuos insolubles de la mezcla PLA/Almidón con la incorporación de los compatibilizantes DOM y Joncryn | 84 |

LISTADO DE TABLAS

CAPITULO 3.

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1. Intervalos aproximados de técnicas experimentales al estudio de la morfología de mezclas de: (1) interatómico; (2) molecular, esferulitas; (3) cargas, mezclas compatibilizadas; (4) reforzamientos, mezclas nano-compatibles y (5) espacios vacíos. | 13 |
| Tabla 3.2. Revisión sobre Compatibilización y Plastificación del Almidón y el PLA | 15 |

CAPITULO 6.

| | |
|--|----|
| Tabla 6.1. Propiedades del PLA 3251 D, Ingeo | 24 |
| Tabla 6.2. Niveles de Factores en el D.E.E. (Compatibilizante DOM) | 25 |
| Tabla 6.3. Niveles de Factores en el D.E.E. (Compatibilizante Joncryn) | 26 |
| Tabla 6.4. Variables Normalizadas Codificadas para el Bloque 1y 2 | 26 |
| Tabla 6.5. Matriz de Diseño de las Variables Experimentales para el bloque DOM... | 27 |
| Tabla 6.6. Matriz de Diseño de las Variables Experimentales para el bloque Joncryn | 27 |

CAPITULO 7.

| | |
|---|----|
| Tabla 7.1. Resultados de las Pruebas Mecánicas del Bloque DOM..... | 39 |
| Tabla 7.2. Resultados de las Pruebas Mecánicas del Bloque Joncryn | 39 |
| Tabla 7.3. Anova de la Propiedad “Elongación a Ruptura” para el Compatibilizante DOM..... | 41 |
| Tabla 7.4. Anova de la Propiedad de “Elongación a Ruptura” para el Compatibilizante Joncryn | 42 |
| Tabla 7.5. Modelos de Regresión Ajustados a la Propiedad de Elongación a Ruptura | 42 |
| Tabla 7.6. Anova de la Resistencia a la Tensión para el Compatibilizante DOM | 50 |
| Tabla 7.7. Anova de la Resistencia a la Tensión para el Compatibilizante Joncryn..... | 51 |
| Tabla 7.8. Modelos de Regresión Ajustados a la Propiedad de Resistencia a la Tensión | 51 |
| Tabla 7.9. Parámetros de Regresión del Modelo de Carreau-Yasuda | 66 |

| | |
|---|----|
| Tabla 7.10. Números de Onda Característicos del PLA | 78 |
| Tabla 7.11. Números de Onda de las Formulaciones para el Bloque DOM..... | 79 |
| Tabla 7.12. Números de Onda de las Formulaciones para el Bloque Joncryl | 79 |

RESUMEN


Utilizando un diseño factorial 2^3 se estudiaron los efectos combinados de dos agentes compatibilizantes, DOM (Dioctil Maleato) y JoncrylTM, y un par de plastificantes, el acetil-trietil-citrato y el sorbitol, sobre el comportamiento mecánico a tensión de una mezcla inmiscible de 70/30 de ácido poliláctico (PLA) y almidón. Las propiedades mecánicas resultantes se analizaron mediante el método de superficie de respuesta. De acuerdo a los resultados del diseño estadístico experimental, se seleccionaron las formulaciones con las propiedades mecánicas más atractivas y las más deficientes para realizarle estudios reológicos y morfológicos. Se encontró que las formulaciones a base del agente compatibilizante joncryl y el plastificantes sorbitol presentaron las resistencias mecánicas más atractivas, ya que incrementaron la elongación a la ruptura en un 145 % y la resistencia a tensión en 180 % de la mezcla 70/30 de ácido poliláctico (PLA) y almidón.

ABSTRACT

The combined effects of two compatibilizers, DOM (Dioctyl Maleate) and joncryl™, and a couple of plasticizers, acetyl-triethyl-citrate and sorbitol, on the tensile mechanical behavior an immiscible blend of 70/30 polylactic-acid (PLA) and starch using a 2³ factorial design was studied. The resulting mechanical properties were analyzed using the response surface methodology and according to the results the formulations with the most attractive and poorer mechanical properties were further characterized (rheological, morphological, physicochemical and thermal). It was found that the formulations based on the joncryl compatibilizer and combined with sorbitol plasticizer showed the best mechanical properties since they increased 145% the elongation at break and 180% the tensile strength of the raw 70/30 PLA/Starch blend.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

 En la producción industrial de materiales plásticos se utilizan polímeros derivados de fuentes no renovables como el petróleo. De acuerdo a los problemas secundarios que esto conlleva, como ser un recurso no renovable, tener alto impacto ambiental y su agotamiento en las próximas décadas, se han realizado actividades varias como el reciclar o reutilizar estos materiales, con la finalidad de disminuir el problema. Sin embargo, este reciclado no siempre se puede realizar eficazmente por diversas circunstancias. Es por ello, se presenta en esta investigación una alternativa para sustituir los polímeros derivados del petróleo con materiales que pueden ser amigables al ambiente como los polímeros biodegradables.

El ácido poliláctico (PLA), es un importante polímero biodegradable que ha sido utilizado principalmente en el sector médico, aunque recientemente por sus propiedades se ha vuelto atractivo para el sector industrial [1]. Entre sus propiedades, destacan su resistencia a tensión, la más alta entre los polímeros biodegradables (70 MPa), similar al polietileno-tereftalato (PET); su alto módulo a tensión (3 GPa), equivalente hasta cuatro veces el módulo del HPDE [2, 3]; es 100 % biodegradable y, puede ser reciclado de 7 a 10 veces [4]. Entre sus desventajas principales se puede mencionar, su estructura molecular rígida y poco ramificada, factores que ocasionan elongaciones a la ruptura entre 2 a 5 %, dramáticamente menores que las de polímeros como el polipropileno (PP) que van del orden de 50 a 90 %.

Con la finalidad de incrementar la capacidad de elongación del PLA, se le han realizado varias adecuaciones a su estructura molecular como incremento en la masa molecular, disminución de la cristalinidad, la incorporación de elastómeros o polímeros entrecruzados núcleo-coraza [5, 6], incorporación de plastificantes y, copolimerizarlo o mezclarlo con polímeros dúctiles. En la mayoría de las modificaciones se encontró que los polímeros tenían una deformación a la ruptura baja para satisfacer las aplicaciones más comunes excepto, cuando fue mezclado con polímeros dúctiles [5].

El almidón, es una buena alternativa para mezclarlo con el PLA ya que también es biodegradable, es procesable de manera similar a los plásticos sintéticos mediante extrusión e inyección, se encuentra disponible a volúmenes altos y a costos relativamente bajos [2, 7, 8]. Cuando el almidón es sometido a un proceso de plastificación, se convierte en almidón termoplástico (TPS), el cual es un material con comportamiento mecánico dúctil, con elongaciones que van de 5 a 320 % (dependiendo del plastificante y la fuente del almidón) [7, 9]. Entre los plastificantes reportados que imparten una mayor elongación a ruptura al almidón se encuentra el acetil-trietil-citrato y el sorbitol.


La combinación de la resistencia a tensión del PLA y la propiedad de elongación del almidón con el plastificante, hacen considerarlos como una mezcla potencialmente aplicable como sustituto de los plásticos comunes. Sin embargo, el problema que se presenta al ser mezclados, es la inmiscibilidad ocasionada por la naturaleza hidrófoba del PLA con la hidrófila del almidón, que pueden traducirse en falta de adhesión interfacial y bajas propiedades mecánicas; por lo tanto, es necesario compatibilizarlos.

Entre los métodos de compatibilización reportados en la literatura más prometedores en la mezcla almidón y PLA, destacan los compatibilizadores reactivos tipo anhídrido y el acrílico en combinación con un iniciador peróxido. Entre estos, los más atractivos por su muy baja toxicidad y la resistencia mecánica de las mezclas resultan ser, el dioctil-malato (DOM) y el glicidil metacrilato (joncryl).

En este trabajo, se estudiará utilizando un diseño factorial 2^K el efecto combinado de dos plastificantes (el acetil-trietil-citrato y el sorbitol) y dos agentes compatibilizantes (el dioctil malato (DOM) y el glicidil metacrilato (joncryl)) sobre la resistencia a tensión y la deformación a la fractura de la mezcla almidón y PLA. Las formulaciones que hayan presentado los más altos resultados mecánicos, serán comparadas con aquellas formulaciones que presentaron los valores más deficientes, aplicando técnicas morfológicas, térmicas, reológicas y espectroscópicas.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

 El PLA es un poliéster alifático de cadena molecular corta, rígida y no ramificada. Entre sus propiedades deseables se encuentra la baja permeabilidad a los gases y líquidos, es translúcido, elevada resistencia a tensión a ruptura (70 MPa) similar al polietilen-tereftalato (PET) y su alto módulo a tensión (3 GPa) el cual puede ser hasta cuatro veces el módulo del HPDE [2, 3]. Es 100 % biodegradable y puede ser reciclado de 7 a 10 veces [4]. A pesar de sus numerosas ventajas, su aplicación industrial ha sido muy limitada debida a su baja resistencia a la humedad, su alto costo comparado con las poliolefinas, la alta viscosidad de fundido, su bajo resistencia al estirado en fundido y la fragilidad similar al poliestireno [10, 11, 5].

Con la finalidad de mejorar la ductilidad del PLA, se le han realizado varias modificaciones entre ellas, incrementar la masa molecular y disminuir su cristalinidad al ser procesado. Sin embargo, estos cambios han sido insuficientes para el campo de sus aplicaciones. En vista de ello, se han llevado a cabo diversos estudios dirigidos a mejorar su procesabilidad mediante la incorporación de plastificantes, la síntesis de copolímeros, y su mezclado con cargas u otros polímeros flexibles. Puesto que la incorporación de plastificantes en el PLA disminuye la temperatura de transición vítrea (T_g) de 60 °C a temperaturas entre 20 y 42 °C además que, disminuye la resistencia a tensión [5], se considera que la mejor opción es mezclarlo con un polímero dúctil, como el almidón plastificado.

El almidón plastificado o gelatinizado, es obtenido de la ruptura de la estructura granular del almidón a través de un tratamiento termo-mecánico en presencia de plastificantes [7, 9]. Los almidones se componen de una mezcla polimérica de amilosa lineal y la amilopectina ramificado. El almidón es obtenido de fuentes diversas, entre ellas la papa, el trigo, el maíz, el arroz, el mango, el plátano y la yuca. Dependiendo de la planta, el almidón contiene de 16 a 36 % de amilosa (estructura lineal amorfa) y el correspondiente de amilopectina, la cual presenta una estructura ramificada y cristalina

[12, 13]. Entre sus ventajas se encuentra su biodegradabilidad en amplias variedades de ambiente, es disponible a volúmenes altos y costos relativamente bajos, su incineración y sus productos de degradación producen bajas emisiones CO₂, es procesable de manera similar a los plásticos sintéticos mediante extrusión e inyección [2, 8], etc. También es posible su utilización como carga, lo cual proporciona características biodegradables [14]. Sin embargo, entre sus desventajas se encuentran su limitada estabilidad térmica, alta tendencia a degradación durante el procesado, sensible a la humedad, pérdida de plastificantes y re-cristalización (retrogradación), es hidrofílico y presenta bajas propiedades mecánicas.

En la última década, han sido reportadas numerosas investigaciones sobre mezclas de almidón y PLA. En ellas, reportan principalmente estudios sobre los métodos de compatibilización reactiva [15, 16, 17, 18, 19]; la compatibilización no reactiva [20, 21]; los plastificantes utilizados en el almidón [22, 23, 24]; las propiedades térmicas [25]; las propiedades mecánicas [23, 26; 27, 28]; las propiedades reológicas [21, 29, 30]; y las propiedades morfológicas [7, 31].

CAPÍTULO 3

MARCO TEORICO

3.1 COMPATIBILIZACIÓN

La compatibilización, inter-difusión [32] o adhesión [33], es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla de polímeros inmiscibles, mediante la utilización de agente llamados compatibilizantes, compatibilizantes o agentes interfaciales [34]. El resultado de este proceso es crear una aleación modificando 1) la reducción de la tensión interfacial, que facilita la dispersión, 2) la estabilización de la morfología, evitando la coalescencia y crecimiento de tamaño de partícula, después de los efectos de la temperatura y los efectos de corte durante la etapa de procesado y 3) mejorar los adhesión entre los dominios en estado fundido y mantenerlo en estado sólido [2].

3.1.1 Compatibilizadores Reactivos.

Consiste en la incorporación de un componente el cual reacciona químicamente con al menos uno de ellos, formando copolímeros al azar, en bloque, injertados y, entrecruzamientos [32]. Este tipo de compatibilización, mejora la resistencia interfacial, evita la fractura de la mezcla aún después del esfuerzo de cedencia, ya que promueve a la existencia de enredamientos moleculares, convenientes para el PLA, que presenta estructuras moleculares lineales. La compatibilización reactiva se lleva a cabo preferentemente en estado fundido, como es en el proceso de extrusión o inyección y en algunos casos van acompañados de iniciadores. A continuación, se presentan los diferentes compatibilizadores reactivos y los iniciadores utilizados en mezclas almidón y PLA:

Los agentes compatibilizantes reactivos más utilizados son los tipo disocianatos, los grupos acrílicos y los anhídridos. Este tipo de compatibilizante frecuentemente va acompañado de aditivos iniciadores, A continuación, se presentan los compuestos más relevantes de cada tipo de compatibilizante:

3.1.1.1 Tipo di-Isocianato.

Son los más eficientes y son los más utilizados en mezclas de PLA y almidón. Esto se debe a los fuertes enlaces químicos de uretano entre el carboxilo del PLA y el hidroxilo del almidón, formando enlaces entrecruzados. El mecanismo posible de reacción propuesta por Lee, se presentan en la siguiente figura [35]:

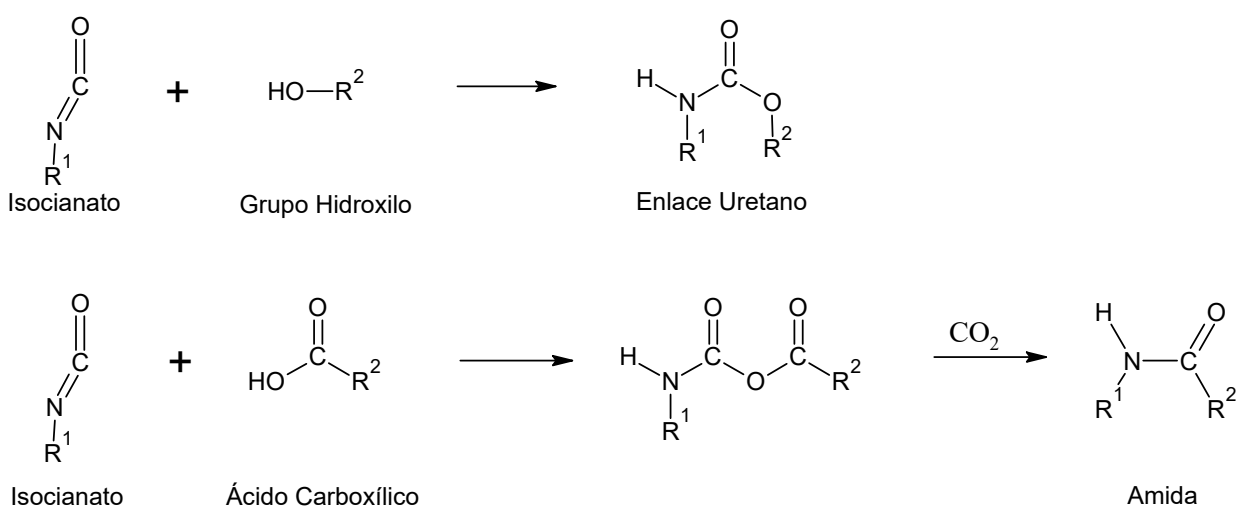


Figura 3.1. Mecanismo de Reacción del Isocianato con los Grupos Hidroxilo y el Ácido Carboxílico.

Entre este tipo de compatibilizantes se encuentra el metilen-difenil-diisocianato (MDI) [30], tolueno-disocianato (TDI), Dietiltriamina-1-6-di-isocianato-hexano (DIH), [15], etc. El grado de reactividad es altamente eficiente, mejorando notablemente las propiedades mecánicas de mezclas de PLA y almidón. Sin embargo, entre sus desventajas se encuentra la ligera toxicidad de sus productos de degradación [36, 37, 38], lo cual limita su aplicación en empaques para alimentos.

3.1.1.2 Tipo Acrílico.

Son copolímeros multifuncionales utilizados como extendedores de cadenas, mediante la polimerización en bloques. Los reportados en la literatura que ofrecen notables incrementos en las propiedades mecánicas son el “glicidil metacrilato” (nombre comercial “joncryn”), el epoxi-acrílico-estireno y el ácido acrílico [21, 39, 40]. El joncryn, es un copolímero de acrílico modificado con una función epoxi que aprovecha los grupos terminales de la cadena del PLA (ácidos carboxílicos nucleofílicos) uniéndolos covalentemente con los grupos electrofílicos del almidón [39]. El mecanismo de reacción de compatibilización propuesto, se presenta a continuación [41]:

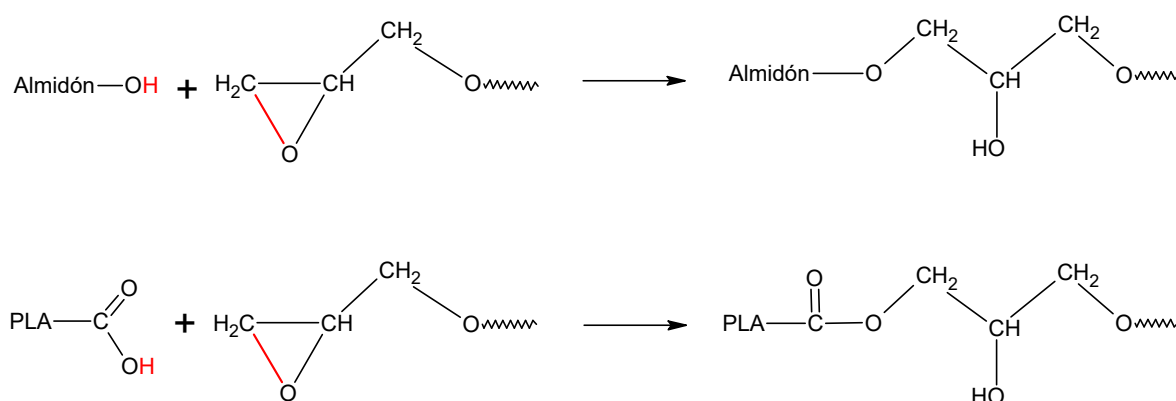


Figura 3.2. Reacciones Químicas Posibles entre el Joncryn y el PLA y el Almidón.

El joncryn se encuentra regulado su dosificación por directivas europeas a menos de 5 mg/kg en empaques que van en contacto con alimentos. La utilización en poliésteres de los compatibilizantes del tipo acrílico, ha tenido un gran incremento en los últimos años. Se reportó que el agente compatibilizante el “copolímero epoxi-acrílico-estireno”, mejoró notablemente las propiedades morfológicas y contribuyó a incrementar la transferencias de esfuerzos mediante el mejoramiento interfacial de la mezcla almidón y PLA [40]. Wu, encontró que el ácido acrílico injertado al PLA, a 70 % de almidón, la resistencia de la mezcla disminuye de 53 MPa a 40 MPa [21].

3.1.1.3 Tipo Anhídrido.

Los más utilizados en mezclas de PLA y almidón, es el anhídrido maléico (MA) [30], o unos de sus derivados, el “Bis-(2-ethylhexyl)-malato” o “di-octil-malato-polimérico” (DOM). El mecanismo de reacción se basa en injertar el almidón al PLA, tal como es presentado en la siguiente figura [1, 27, 28, 42,]:

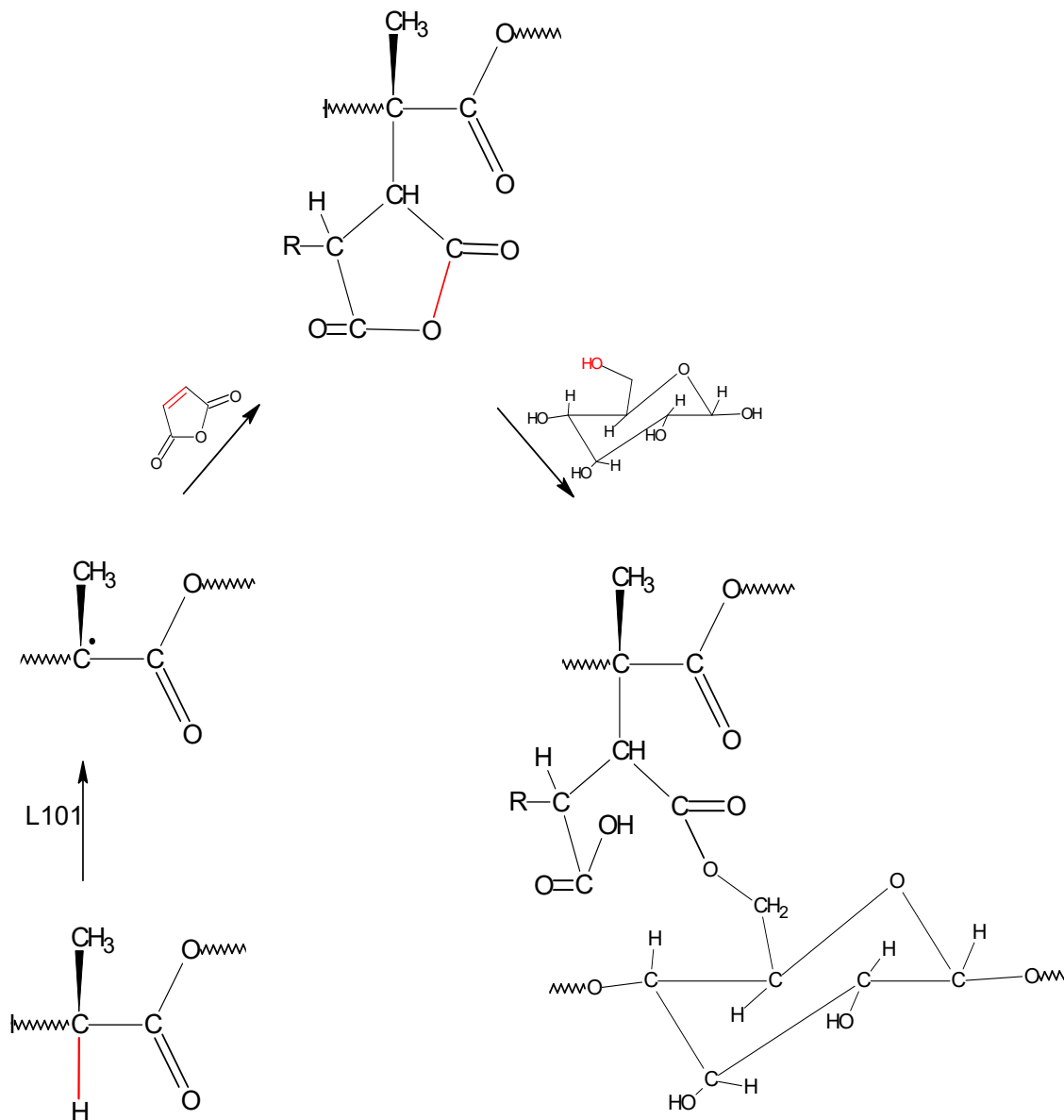


Figura 3.3. Mecanismo de Reacción entre el PLA, Almidón, Anhídrido Maleico y el Iniciador L101.

3.1.1.4 *Iniciadores.*

Son de gran ayuda para llevar a cabo las compatibilizaciones reactivas [38]. Los iniciadores más comunes se encuentran los peróxidos, anhídridos u oxazolinos. Entre ellos, el más común es el tipo peróxido como el como el dicumilo o el 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane (nombre comercial, “Luperox-101”) [38, 43]. Su función principal es generar centros activos o radicales libres en las moléculas de almidón o en el PLA, que favorezcan su reacción con los agentes compatibilizantes, para producir polímeros injertados, entrecruzados, en bloque y/o combinaciones [15]. Sin embargo, se han encontrado en la literatura la utilización solo de iniciadores en las mezclas almidón y PLA (sin plastificar y sin compatibilizar) y aún a composiciones del 70 % en masa de almidón, se encontró mejoras notables en la adhesión interfacial así como, en las propiedades morfológicas [44]. El inconveniente en este caso particular, es la alta humedad que queda absorbido por la exposición directa del almidón al ambiente [45].

3.1.2 Compatibilizantes no Reactivos.

Se basa en la incorporación de un tercer componente como lo es un almidón o PLA modificado con grupos funcionales afines químicamente, de manera que existan interacciones físicas de atracción intermolecular ya sean por puentes de hidrógeno, las interacciones entre dipolos (Van der Waals), y las fuerzas de dispersión de London [37, 39, 46]. Este método reduce la energía interfacial, mejora la miscibilidad, la dispersión, y la adhesión entre las fases, además que promueve una elongación mayor que en la compatibilización reactiva [42]. Sin embargo, entre sus desventajas se encuentran, 1) la morfología no en equilibrio tendiente a cristalizar, 2) la purificación de compatibilizantes e iniciadores con solventes, y 3) elevados costos de producción [32].

Schwach y col., compararon la eficiencia en las propiedades mecánicas de una mezcla almidón y PLA, compatibilizado reactivamente (disocianato + iniciador peróxido) contra otro compatibilizado de manera no reactiva (PLA con amilosa injertada) [47]. Este fue uno de los pocos autores que reportó que la compatibilización no reactiva fue mejor en la resistencia mecánica que la compatibilización reactiva.

La resistencia a tensión, es el factor más importante para varios autores que miden la eficacia de su compatibilización. Sin embargo, la elongación a ruptura también es una propiedad mecánica necesaria para el diseño de nuevos materiales compuestos. Autores como Jun y Tanrattanakul, sugirieron la utilización de plastificantes para mejorar esta propiedad cuando formularon con un 70 % w/w de almidón en PLA, luego de obtener resistencias a tensiones adecuadas pero elongaciones a ruptura menores a 5 % [15, 44].

3.2 PLASTIFICACIÓN.

Los plastificantes son aditivos que al incorporarse a un polímero, puede facilitar su procesabilidad, mejorar la flexibilidad del polímero o la mezcla, reducen la temperatura de transición vítrea de los dominios amorfos, reduce el punto de fusión de la fase cristalina, además de otros, que incrementan la elongación a ruptura [37, 48]. Al ser incorporadas al almidón, además cumple con las funciones macroscópicas de destruir las zonas granulares, hasta llegar a niveles moleculares causando la ruptura de los enlaces físicos, (enlaces secundarios), implicando la destrucción de la fase cristalina del almidón, cuya composición normalmente es encontrada entre 20 y 45 %. Este efecto es necesario, ya que la temperatura de fusión se encuentra muy cerca a la temperatura de degradación del almidón, entre 220 y 240°C; aunque entre su desventaja, es el sacrificio de la resistencia a tensión [37, 39].

Las consideraciones necesarias al formular el almidón con los plastificantes son: 1) formular entre 20 y 40 % w/w (base almidón) del plastificante, para no promover nuevas fases, 2) presentar miscibilidad o afinidad química con el PLA, 3) evitar plastificantes a base de agua, ya que causan la degradación hidrolítica y depolimerización en el PLA [3, 39] y 4) proteger al almidón de la humedad ambiental.

Entre los plastificantes más utilizados en el almidón, se encuentran el grupo de los polioles, como, el glicerol, el glicol, el sorbitol y los azúcares. Entre ellos, el glicerol es el plastificante más utilizado debido a su alta actividad sobre la ruptura de los enlaces de hidrógeno, lo cual facilita el procesamiento, además de desempeñar un papel humectante y de barrera contra la humedad [49]. Sin embargo, la desventaja de este

plastificante, es su alta tendencia a migrar fuera del almidón, causa la retrogradación prematura, manifestándose en un incremento de la fragilidad del material [39]. El sorbitol al 36 % (base almidón), 1) colabora en la propiedad morfológica mejorando la distribución y la dispersión del almidón en el PLA, 2) mejora la estabilidad térmica del almidón en la mezcla [24, 40, 50], 3) actúa como compatibilizador no reactivo, colabora en las propiedades mecánicas incrementando la resistencia a tensión, la elongación a ruptura, y el módulo a tensión, así como disminuye la fragilidad [51].

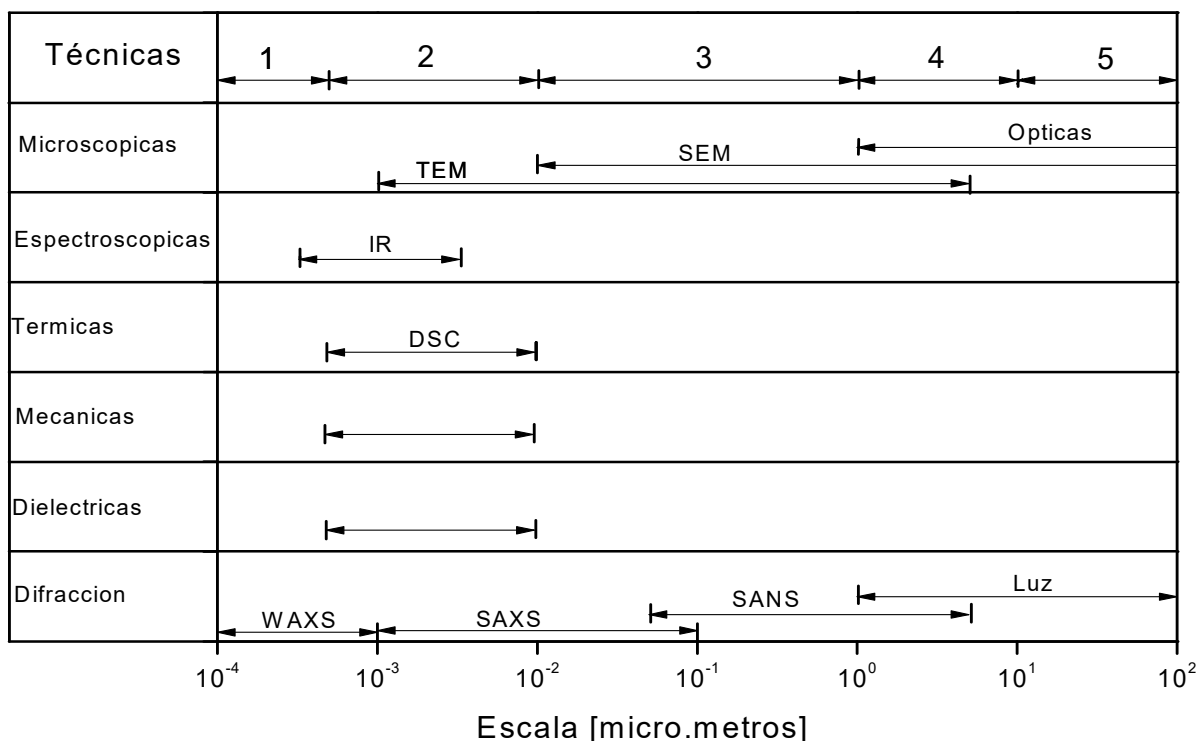
Otros plastificantes como los aceites vegetales, incrementan la velocidad de biodegradación [36]. Los cítricos y citratos, como el acetyl-triethyl-citrate, incrementa la elongación a ruptura, disminuyen la absorción de agua durante 25 - 30 días [37, 39, 52]. La formamida, mediante estudios de reología, microscopia y pruebas mecánicas, al mezclar PLA y almidón 50 - 50 % w/w, promueve 1) incrementando la fluidez del almidón en el PLA en determinadas parámetros de extrusión, 2) mejora la dispersión de los componentes, 3) incrementa la elongación a ruptura de la mezcla, de 2 % a 4.2 % y, 4) la resistencia a tensión de la mezcla no es significativamente afectada, disminuyendo de 36 MPa a 31 MPa, funcionando además de agente plastificante, como agente compatibilizante no reactivo [22, 29, 30]. La combinación formamida y agua al 30 y 10 % w/w respectivamente, ofrece la mejores propiedades de elongación, incrementando de 2 a 6.6 % de la mezcla almidón y PLA [30]. Jun aprovechando la miscibilidad hidrofóbica e hidrofílica del plastificante “polietileno-polipropileno-glicol”, logró incrementar considerablemente la elongación a ruptura de películas elaboradas con mezclas hasta del 50 % de almidón en PLA [53].

En relación a ofrecer a las mezclas de almidón y PLA, la combinación de la compatibilización y la plastificación de manera simultánea, se han desarrollado almidones modificados con grupos carboxílicos y con grupos éster. Estos almidones modificados son como almidón-vinil-acetato, el almidón-fosfato, el carboximetil-almidón y el almidón-citrato. Este mecanismo promueve puntos reactivos potenciales para formar injertos y entrecruzamientos con el PLA. La limitante de estas modificaciones radica en el alto costo de modificación estructural, además que, no es fácilmente escalable a nivel industrial [39].

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN MEZCLAS

Existen muchas numerosas técnicas reportadas en la literatura utilizadas para estimar la compatibilidad en mezclas de polímeros. Entre ellas se encuentra, la microdureza [38], los análisis termogravimétricos [30], pruebas reológicas [29, 52, 54, 55], las pruebas termodinámicas [63], la claridad óptica [64]. Sin embargo, entre las técnicas más comunes, son las denominadas pruebas indirectas, como i) los estudios espectroscópicos, como resonancia magnética nuclear (RMN), radiación infrarroja (FTIR) [16, 22, 25, 29, 30, 38]; ii) los estudios microscópicos, como el microscopio electrónico de barrido (SEM) [18, 24, 27, 60, 61, 65, 69]; iii) los térmicos, como el calorímetro diferencial de barrido (DSC), [18, 24, 27, 29, 40]; análisis termogravimétricos y iiii) los mecánicos [29, 37, 39, 40, 57, 58, 60, 65, 67, 68, 69, 70].

Tabla 3.1. Intervalos de Estudio de Técnicas Experimentales. (1) interatómico; (2) molecular, esferulitas; (3) mezclas compatibilizadas; (4) reforzamientos, mezclas nano-compatibles y (5) espacios vacíos.



Donde, TEM, es microscopía electrónica de transmisión; WAXS, es ángulo amplio de dispersión de rayos X; SAXS, ángulo pequeño de dispersión de rayos X y, SANS, es dispersión de neutrones de ángulo pequeño.

La miscibilidad entre dos o más mezclas de polímeros, significa la existencia de una sola fase hasta niveles moleculares; aunque en otras áreas de la ciencia e industria, el término miscibilidad significa un sistema homogéneo según la técnica aplicada para el estudio [32]. En la tabla 3.1, se presentan los niveles de detección de las técnicas aplicadas para estimar la miscibilidad y/o la compatibilidad.

3.3.1 Caracterización Morfológica

La morfología, estudiada mediante técnicas microscópicas y micro-reología [32] se basa en la observación de la deformación de la fase dispersa o del tamaño de partículas para considerar la existencia de miscibilidad. El método de la realización de la prueba, se basa en aplicar deformaciones estacionarias o las dinámicas, son aplicadas a tiempos largos con el objetivo de generar estructuras que pueden ser de formas como las esféricas, las elipsoidales, las cilíndricas, las cintas, las co-continuas y las sub-inclusiones. Basándose en el tamaño de las fases, que va de sub-micrones a cientos de micrones es considerado la existencia de miscibilidad [71, 72, 73]. Huneault, encontró que en mezclas sin compatibilizar, el tamaño de la fase dispersa (almidón), tiene medidas que oscilan de 5 a 30 μm , mientras cuando ya ha sido compatibilizado, esta medida descende a 1 - 3 μm , en el cual ya existe ductilidad del material [7].

Cuando una mezcla inmiscible se procesa mediante el moldeo por inyección, la operación se torna mucho más compleja, debido a la influencia de los parámetros de procesado, propiedades físico-químicas de cada material, propiedades del sistema de procesado, etc [71, 72]. Estos factores influyen en la dispersión homogénea de los componentes, la formación de enlaces químicos, la facilidad de reacción a través de la interface, la velocidad y estabilidad de la formación de enlace [32]. Sin embargo, se ha encontrado un fenómeno denominado “*piel-núcleo*” que se refiere a las diferentes morfologías en los diferentes espesores de la probeta como consecuencia de los esfuerzos de corte con las superficies metálicas, viscosidad y velocidad del material dentro de los conductos del molde [76]. Estos son:

1) *la piel*, es la zona en contacto con la superficie del molde, donde la fase dispersa se encuentra más deformada con un espesor de 100-300 μm ;

2) *la sub-piel*, zona intermedia que tiene un espesor de 400 a 600 μm y

3) *el núcleo*, zona con mayor tiempo de enfriamiento, los menores esfuerzos de corte, por lo tanto, la fase dispersa es la menos deformada.

3.3.2 Caracterización Reológica

Las propiedades reológicas han sido utilizadas principalmente para determinar los efectos que imparten los plastificantes a la viscosidad [52, 69]. Sin embargo, varios autores [35, 74] lo han aplicado para estimar la compatibilización, mediante la diferencia en la viscosidad a corte cero, el índice de consistencia y/o, la variación de la ley de potencia, de la muestra de referencia con la muestra compatibilizada [54].

3.3.2 Caracterización Mecánica

Los ensayos mecánicos son métodos ampliamente utilizados para estimar la compatibilidad en una mezcla polimérica [16, 23, 26, 27, 28, 37]. Se realiza comparando los datos de la mezcla compatibilizada, con los datos de cada constituyente no mezclado, o bien, con los datos de la mezcla sin compatibilizar. La curva esfuerzo-deformación obtenida de la prueba de tensión, proporciona información sobre el módulo a tensión, el punto de cedencia, el módulo de resiliencia, la deformación plástica, la resistencia última, resistencia a ruptura, módulo de tenacidad, el porcentaje de elongación, etc. Estos datos son asociados a las propiedades del material como son la cristalinidad, la masa molecular y su distribución, la temperatura de transición vítrea, la orientación molecular, las ramificaciones, los entrecruzamientos, la plastificación, la co-polimerización y la composición de los materiales en el mezclado [34, 75]. La resistencia a tensión, la elongación a ruptura y el módulo, son los datos que normalmente son discutidos en los trabajos reportados en la literatura sobre el comportamiento mecánico de mezclas de almidón y PLA [47]. Respecto a la deformación plástica, no fue encontrado reportes de este comportamiento, pudiendo deberse a la coincidencia o cercanía del punto de cedencia con el punto de fractura [75].

En la tabla 3.2, se presentan algunos de los trabajos reportados en la literatura sobre mezclas de PLA, almidón y aditivos, estimando la compatibilización, mediante pruebas mecánicas.

Tabla 3.2. Revisión sobre Compatibilización y Plastificación del Almidón y el PLA.

| Ref. | Almidón/PLA | Compatibilizador | Iniciador | Plastificante | Resistencia [MPa] | Elongación [%] | Velocidad Cabezal [mm/min] |
|------|------------------|------------------|-----------|--|-------------------|----------------|----------------------------|
| [77] | 45 / 55 | ---- | ---- | ---- | 45.89 | 3.07 | 5 |
| | 45 / 55 | MDI | ---- | ---- | 63.4 | 4.09 | |
| [78] | 100(papa) / 0 | ---- | ---- | H ₂ O | 1.6 | 40.78 | 2.5 |
| | 100(tapioca) / 0 | ---- | ---- | H ₂ O | 0.37 | 48.33 | |
| [22] | 100 / 0 | ---- | ---- | Glicerol (30%) | 8 | 35 | 50 |
| | 100 / 0 | ---- | ---- | HidroEtil-Formamida (30%) | 4 | 80 | |
| [68] | 0 / 100 | ---- | ---- | ---- | 60 | 2 | 5 |
| | 27 / 73 | AM (1%) | ---- | Glicerol | 45 | 250 | |
| | 40 / 60 | AM (1%) | ---- | Glicerol | 32 | 140 | |
| [24] | 100 (Nativo) / 0 | ---- | ---- | Sorbitol (39%) | 25 | >140 | 5 |
| | 100 (Nativo) / 0 | ---- | ---- | Glicerol (39%) | 3 | ---- | |
| | 100 (Nativo) / 0 | ---- | ---- | Sorbitol (33%) | 20 | ---- | |
| | 100 (Nativo) / 0 | ---- | ---- | Glicerol (33%) | 15 | ---- | |
| [42] | 27(trigo) / 73 | AM (1%) | ---- | ---- | 42.9 | ---- | 5 |
| | 27(arróz) / 73 | AM (1%) | ---- | ---- | 42 | ---- | |
| | 27(guisante)/73 | AM (1%) | ---- | ---- | 42.3 | ----- | |
| [29] | 50 / 50 | ---- | ---- | ---- | 36.2 | 2 | 10 |
| | 50 / 50 | ---- | ---- | Formamida (40%) | 31.1 | 4.2 | |
| | 45 / 55 | AM (1%) | L101 (1%) | ---- | 52.4 | 4.1 | |
| [36] | 0 / 100 | ---- | ---- | ---- | 62.1 | 5.69 | 5 |
| | 45 / 55 | ---- | ---- | ---- | 36 | 2.58 | |
| | 45 / 55 | MDI (2%) | ---- | ---- | 65.3 | 4.5 | |
| [56] | 0 / 100 | ---- | ---- | ---- | 36 | 2.0 | 10 |
| | 50 / 50 | ---- | ---- | ---- | 20 | 3.2 | |
| | 50 / 50 | ---- | ---- | Formamida (40%) | 31 | 4.2 | |
| | 50 / 50 | ---- | ---- | Formamida / H ₂ O (30% / 10%) | 21 | 6.6 | |

| Ref. | Almidón/PLA | Compatibilizador | Iniciador | Plastificante | Resistencia [MPa] | Elongación [%] | Velocidad Cabezal [mm/min] |
|------|--------------------|-------------------|-------------|--|-------------------|----------------|----------------------------|
| [69] | 0 / 100 | ----- | ----- | ----- | 36 | 2 | 10 |
| | 50 / 50 | ----- | ----- | Glicerol (40 %) | 26 | 2.1 | |
| | 50 / 50 | Ác. Cítrico (2 %) | ----- | Glicerol (40 %) | 41 | 4.6 | |
| | 50 / 50 | Ác. Cítrico (4 %) | ----- | Glicerol (40 %) | 35 | 5.7 | |
| [21] | 0 / 100 | ----- | ----- | ----- | 53 | ----- | 20 |
| | 70 / 30 | Ácido Acrílico | PB | ----- | 40 | ----- | |
| [39] | 0 / 100 (PLA-film) | ----- | ----- | ----- | 45 (110) | 40 (160) | 10 |
| | 20 / 80 | ----- | ----- | ----- | 40 | 15 | |
| | 20 / 80 | Joncryl 4370 (1%) | ----- | PLA/Tributil-acetil-citrato (90/10 %) | 43 | 50 | |
| | 40 / 60 | ----- | ----- | Almidón/Glicerol/TriEtil-citrato (65/25/10%) | 32 | 150 | |
| | 40 / 60 | Joncryl 4370 (1%) | ----- | ----- | 36 | 170 | |
| [28] | 0 / 100 | ----- | ----- | ----- | 61.6 | 5.2 | 5 |
| | 45 / 55 | ----- | 0.01 % L101 | ----- | 35.4 | 4.0 | |
| | 45 / 55 | AM (1%) | 0.1 % L101 | ----- | 52.4 | 4.1 | |
| [27] | 45 / 55 | ----- | ----- | ----- | 30 | 2.7 | 5 |
| | 45 / 55 | DOM (2%) | ----- | ----- | 43.6 | 2.38 | |
| | 45 / 55 | DOM (2%) | 0.1% L101 | ----- | 43.4 | 2.4 | |
| [37] | 0 / 100 | ----- | ----- | ----- | 53.2 | 3.58 | 5 |
| | 45 / 55 | AM (1%) | 0.1% L101 | Trietil Acetil Citrato (10 %) | 31.4 | 4.27 | |
| | 45 / 55 | AM (1%) | 0.1% L101 | Trietil Acetil Citrato (15 %) | 10 | 130 | |

MDI es metilen-difenil-diisocianato; Joncryl es el glicidil-metacrilato; DOM es dioctil malato; AM es anhídrido maléico; PB es peróxido de benzoilo y L101 es el iniciador 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxi)hexano.

3.4 CONSIDERACIONES PARA POTENCIALES APLICACIONES.


De esta revisión literaria, se eligieron los aditivos considerando que esta formulación pueda servir en la industria de los alimentos y bebidas, como contenedores primarios. Las consideraciones revisadas e investigadas documentalmente fueron:

- Alta efectividad de compatibilización y plastificación.
- No tóxico e inocuo.
- Disponible comercialmente y a bajo costo.
- Conservación de propiedades mecánicas.
- Baja retrogradación.
- Procesado en sistemas convencionales de moldeo como extrusión o inyección.
- Estable termo-mecánicamente a las temperaturas de moldeo.
- Miscible en ambos componentes.

Después de una minuciosa revisión, se encontró que los aditivos que cumplen con las consideraciones, son los compatibilizantes dioctil maleato (DOM) y el glicidil-metacrilato (joncryl) y de los agentes plastificantes del almidón “el acetil-trietil-citrato y el sorbitol”.

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS

 El efecto combinado de la incorporación de los agentes compatibilizantes dioctil maleato (DOM) y el glicidil-metacrilato (joncryl) y de los agentes plastificantes del almidón “el acetil-trietil-citrato y el sorbitol”, permitirán incrementar la resistencia mecánica a tensión y la elongación a la ruptura de la mezcla almidón y PLA.

CAPÍTULO 5

OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto combinado de los agentes compatibilizantes DOM y joncryl, y los agentes plastificantes citrato y sorbitol, sobre la resistencia a tensión y la elongación a la ruptura de una mezcla PLA/Almidón 70/30 w/w.

5.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Evaluar los efectos de los agentes compatibilizantes y plastificantes sobre la resistencia a tensión y la elongación a la ruptura de una mezcla 70/30 PLA/Almidón usando un diseño estadístico experimental Factorial 2³.
- Caracterizar las propiedades térmicas (DSC), las propiedades químicas (FTIR), reológicas (platos paralelos) y la morfología (SEM) de las mezclas que resultaron con las propiedades mecánicas a tensión más altas y compararlas con las más deficientes.

CAPÍTULO 6

MATERIALES Y MÉTODOS

La elección de los agentes compatibilizantes, los iniciadores y los agentes plastificantes, se realizó considerando mejorar sinérgicamente tanto la resistencia a tensión como la elongación a ruptura de la mezcla almidón y PLA.

La resistencia a tensión se pretenden alcanzar mediante un adecuado agente compatibilizante como es el caso del dioctil-malato (DOM), o el glicidil-metacrilato (joncryl), los cuales fueron los dos compatibilizantes reportados en la literatura que promovieron adecuadamente 1) el incremento de la masa molecular mediante ramificaciones, entrecruzamientos y extensiones de cadena, 2) la modificación interfacial, 2) la transferencia de esfuerzos entre fases, 3) la disminución de las energías interfaciales, 4) la prevención de la separación de fases y 4) la inocuidad para ser utilizado en contenedores primarios.

Para incrementar la eficiencia en la compatibilización reactiva entre los componentes, se utilizará el iniciador L101, el cual, presenta mayor eficiencia en la generación de radicales libres durante los procesos de extrusión (para la mezcla de materiales) e inyección para la obtención de las probetas.

Los plastificantes del almidón, el sorbitol y el acetil-trietil-citrato, fueron elegidos por 1) su afinidad química también con el PLA, 2) impartir elevadas elongación, 3) disminuir la retrogradación y, 4) proteger contra la humedad.

6.1 MATERIALES

El almidón que se utilizará en este trabajo, es el almidón de maíz del proveedor “CPIngredientes S. A. de C. V.”

El ácido poliláctico (PLA) es el Ingeo™ Biopolymer 3251D, grado Inyección del proveedor "NatureWorks LLC". En la tabla 6.1, se presentan las propiedades:

Tabla 6.1. Propiedades Físicas del PLA 3251 D, “Ingeo”

| | Valor | Método ASTM |
|---|---------|-------------|
| IMF, [g/10 min] (210°C, 2.16 kg) | 80 | D1238 |
| Temperatura de Transición Vítreo [°C] | 55-65 | D3417 |
| Temperatura de Fusión Cristalina [°C] | 160-170 | D3418 |
| Resistencia de Tensión a Cedencia [MPa] | 48 | D638 |
| Elongación a Tensión [%] | 2.5 | D638 |

Los compatibilizadores que se utilizarán son el dioctil-malato (DOM) del proveedor “Sigma Aldrich” y el glicidil-metacrilato ADR-4370 del proveedor BASF con el nombre comercial “joncryl®”. Los agentes plastificantes que se utilizarán son sorbitol y el acetil-trietil-citrato provisto por “Sigma Aldrich”. El iniciador a utilizar es el 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano, conocido con el nombre comercial como “L101”, de Sigma Aldrich. Las estructuras químicas de los materiales antes descritos, son presentadas en la figura 6.1.

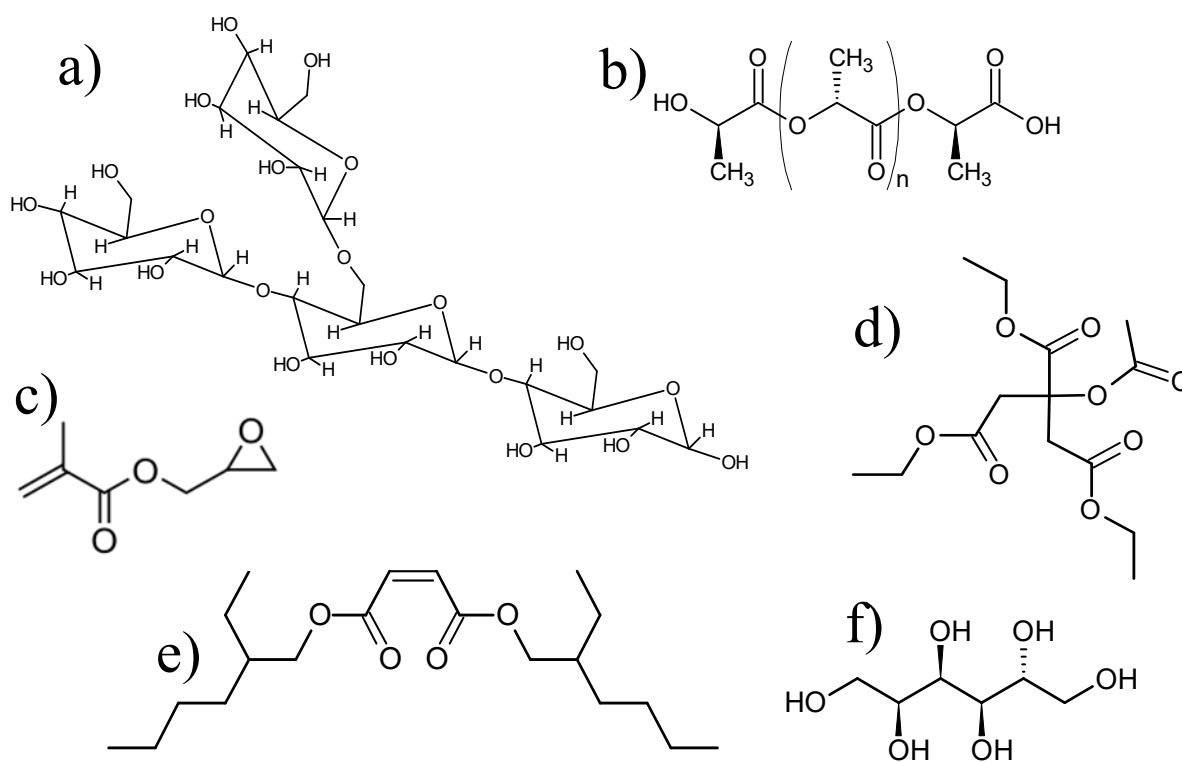


Figura 6.1. Estructuras Químicas del a) Almidón b), PLA, c) Joncryl, d) Citrato, e) DOM y, f) Sorbitol.

6.2 METODOS EXPERIMENTALES

6.2.1. Preparación de Mezclas

Todas las mezclas serán formuladas con el 70/30 % w/w de PLA y almidón más el 1% del iniciador L101. La dosificación de los agentes compatibilizantes y los agentes plastificantes, serán de acuerdo a un diseño factorial estadístico 2^3 , fijando un intervalo de la dosificación de 0 a 4 % w/w de los compatibilizantes (DOM y joncryl) en base a la masa total, y los plastificantes, el acetyl-triethyl-citrate y el sorbitol, dosificados en 10 y 30 % respectivamente (en base al almidón).

6.2.2. Diseño Experimental Estadístico (D.E.E.)

Un método común utilizado para investigar el efecto combinado de dos o más factores de manera simultánea, es mediante la utilización de la metodología de superficies de respuesta. Este método consiste básicamente en plantear un diseño experimental estadístico y ajustar un modelo de regresión polinomial para analizar los efectos de los factores seleccionados sobre la variable de respuesta deseada. Con la finalidad de estudiar el efecto combinado de los plastificantes con cada compatibilizante, se plantea un diseño factorial completo en bloques de dos niveles 2^3 , con tres repeticiones en el punto central. Las variables independientes estudiadas se presentan en las tablas 6.2 y 6.3.

Tabla 6.2. Niveles de Factores en el D.E.E. (Compatibilizante DOM).

| Niveles | Factores (Bloque 1) | | |
|-----------|--------------------------|----------------|--------------|
| | Compatibilizante DOM (D) | Plastificantes | |
| | | Citrato (E) | Sorbitol (F) |
| Bajo (-1) | 0 | 0 | 0 |
| Alto (+1) | 4 | 10 | 30 |

Tabla 6.3. Niveles de Factores en el D.E.E. (Compatibilizante Joncryl).

| Niveles | Factores (Bloque 2) | | |
|-----------|------------------------------|----------------|--------------|
| | Compatibilizante Joncryl (J) | Plastificantes | |
| | | Citrato (K) | Sorbitol (L) |
| Bajo (-1) | 0 | 0 | 0 |
| Alto (+1) | 4 | 10 | 30 |

Para minimizar el error numérico en el procesamiento de datos y para simplificar el cálculo de los coeficientes de regresión, las variables independientes investigadas fueron re-codificadas a fin de obtener las variables normalizadas en el intervalo de valores de [-1, 1]. Las variables son presentadas en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Variables Normalizadas Codificadas para el Bloque 1 y 2

| Bloque 1 (Compatibilizante DOM) | | | Bloque 2 (Compatibilizante Joncryl) | | |
|------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|-----------------------|-------------------------|
| $X_1 = \frac{D-2}{2}$ | $X_2 = \frac{E-5}{5}$ | $X_3 = \frac{F-15}{15}$ | $Y_1 = \frac{J-2}{2}$ | $Y_2 = \frac{K-5}{5}$ | $Y_3 = \frac{L-15}{15}$ |

La vista geométrica de este diseño, es presentado en la figura 6.2:

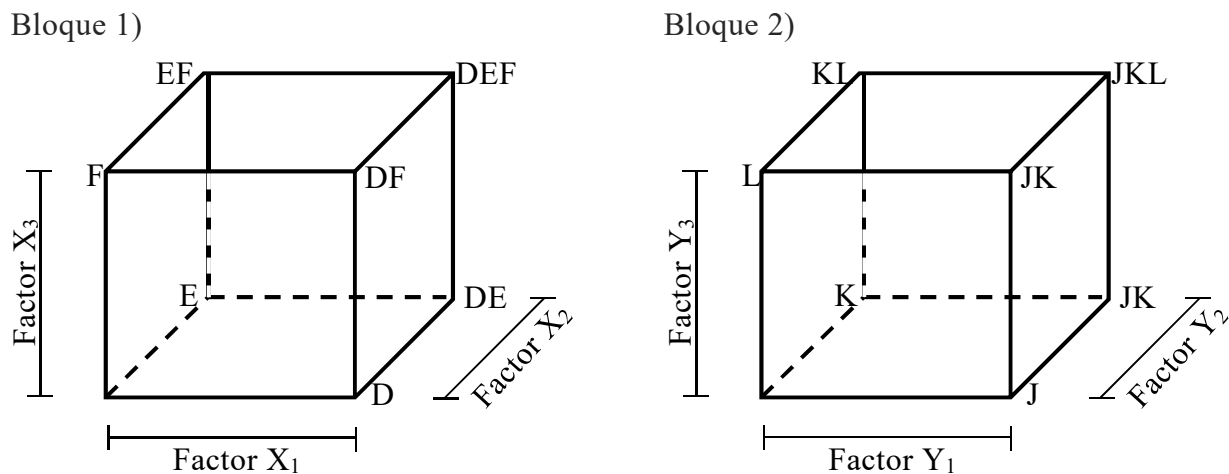


Figura 6.2. Representación Gráfica del Diseño Factorial 2^3 para el Bloque 1 y 2.

Este diseño permitirá reconocer las colaboraciones de los efectos principales, así como las interacciones entre dos factores y tres factores [79].

Las variables experimentales de la matriz del diseño factorial 2^3 para el bloque 1 (DOM) y bloque 2 (Joncryl) son presentadas en las tablas 6.6 y 6.7 respectivamente. De las columnas 2 a la 4, proporciona los niveles variables codificadas en la dimensión de coordenadas, mientras que de las columnas 5 a la 7, proporciona los niveles variables naturales.

Tabla 6.5. Matriz de Diseño de las Variables Experimentales para el Bloque 1 (DOM)

| Corridas (Orden Estándar) | X ₁ | X ₂ | X ₃ | DOM (D) | Citrato (E) | Sorbitol (F) |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------|----------------|-----------------|
| 1 | - 1 | - 1 | - 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | - 1 | + 1 | - 1 | 0 | 10 | 0 |
| 3 | - 1 | - 1 | + 1 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | - 1 | + 1 | + 1 | 0 | 10 | 30 |
| 5 | + 1 | - 1 | - 1 | 4 | 0 | 0 |
| 6 | + 1 | + 1 | - 1 | 4 | 10 | 0 |
| 7 | + 1 | - 1 | + 1 | 4 | 0 | 30 |
| 8 | + 1 | + 1 | + 1 | 4 | 10 | 30 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 |

Tabla 6.7. Matriz de Diseño de las Variables Experimentales para el Bloque 2 (Joncryl)

| Corridas (Orden Estándar) | Y1 | Y2 | Y3 | Joncryl (J) | Citrato (K) | Sorbitol (L) |
|------------------------------|-----|-----|-----|----------------|----------------|-----------------|
| 1 | - 1 | - 1 | - 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | - 1 | + 1 | - 1 | 0 | 10 | 0 |
| 3 | - 1 | - 1 | + 1 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | - 1 | + 1 | + 1 | 0 | 10 | 30 |
| 5 | + 1 | - 1 | - 1 | 4 | 0 | 0 |
| 6 | + 1 | + 1 | - 1 | 4 | 10 | 0 |
| 7 | + 1 | - 1 | + 1 | 4 | 0 | 30 |
| 8 | + 1 | + 1 | + 1 | 4 | 10 | 30 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 |

El análisis estadístico de los datos se realizó utilizando el software comercial “Minitab 16 Statistical”. ((Minitab Inc., Pennsylvania, USA). El análisis de la varianza (ANOVA) proporcionó un estudio de las variaciones en los datos experimentales en la prueba de significación estadística, valor de p, el cual se determinó que de acuerdo con los criterios de error total un nivel de confianza de 95%. La influencia de un factor se considera significativa si el valor del nivel crítico (p) es inferior a 0.05; descartando los parámetros sin sentido de los valores de p superior a 0,05. Se calculó un modelo de regresión empírica que abarca los agentes compatibilizantes en combinación con los plastificantes (factores) sobre las propiedades mecánicas a tensión medidas como resistencia a tensión y elongación a ruptura (respuesta) del sistema PLA/almidón. Este diseño experimental, las variables pueden ser relacionadas mediante el siguiente modelo de regresión polinomial de primer orden:

$$E, R_{(DOM)} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + \varepsilon$$

$$E, R_{(Joncry)} = b_0 + b_1Y_1 + b_2Y_2 + b_3Y_3 + b_{12}Y_1Y_2 + b_{13}Y_1Y_3 + b_{23}Y_2Y_3 + b_{123}Y_1Y_2Y_3 + \varepsilon$$

Donde, E, es la elongación a ruptura; R, es resistencia a tensión, X_i y Y_i , son los valores codificados de los factores y a y b , son las constantes.

6.2.3 Tratamientos, Mezclas y Obtención de Probetas.

El tratamiento previo de los componentes, fue reducir el contenido de humedad del almidón y del PLA a 3 y 0.01 % en masa respectivamente [16]. Fueron sometidos a 100° C durante 3 horas en una estufa de convección de aire marca “Terlab”. A estas condiciones se encontraron los menores índices de degradación [45].

La mezcla física se realizó de acorde a Xie y col. donde encontró las mejores propiedades mecánicas [55]. Se realizó un pre-mezclado por separado del PLA con el agente compatibilizante e iniciador, y del almidón con el (los) plastificantes. Para mejorar el proceso de difusión, el mezclado fue realizado a 100° C, en un mezclador de cuchillas de marca “Thyssen Henschel” tipo FM-10C, a 2500 rpm durante 3 min.

Para la extrusión de los materiales, Li y colaboradores, recomiendan utilizar un sistema de extrusión con zonas de desgasificación y específicas configuraciones de husillo [24]. Sin embargo, para disminuir costos de operación y hacer más atractivo su producción industrial, los materiales serán alimentados todos juntos. La extrusión fue realizada en un extrusor de doble-husillo corrotativo, modelo BC 21 de “C. W. Brabender Instruments Inc.”, con un diámetro de husillos de 25 mm, con relación L/D de 13:1, longitud de carcasa 500 mm. Con la finalidad de mejorar las mezclas y la eficiencia en la compatibilización, las mezclas fueron extruidas a los mayores perfiles de temperaturas y las más altas velocidades de giro del husillo [80]. Las condiciones encontradas fueron de 80 rpm de husillo y el perfil de temperaturas de 145, 146, 154 y 144° C en las zonas de alimentación, compresión, bombeo y dado capilar respectivamente.

Para la inyección del material extruido fue siguiendo la norma ASTM D-3641 [81] y también los parámetros mencionados por Wentao [94, 105]. Fue utilizada la inyectora DEMAG de 7 toneladas y las condiciones que fueron utilizadas fueron a las temperaturas de barril entre 166 a 205° C, de la alimentación y molde de 20 y 25° C respectivamente, aplicar la presión sostenida de 66 bares y velocidades de husillo entre 100 y 200 rpm. Las piezas obtenidas por inyección fueron sometidas a un proceso de “recocido”, mencionado por Tábi [76]. Estos parámetros de inyección y el tratamiento posterior, fue aplicado con la finalidad de incrementar el contenido de las zonas cristalinas en el PLA, que conllevaría a presentar una mayor resistencia mecánica.

El procedimiento para la caracterización, se presenta en la figura 6.3.

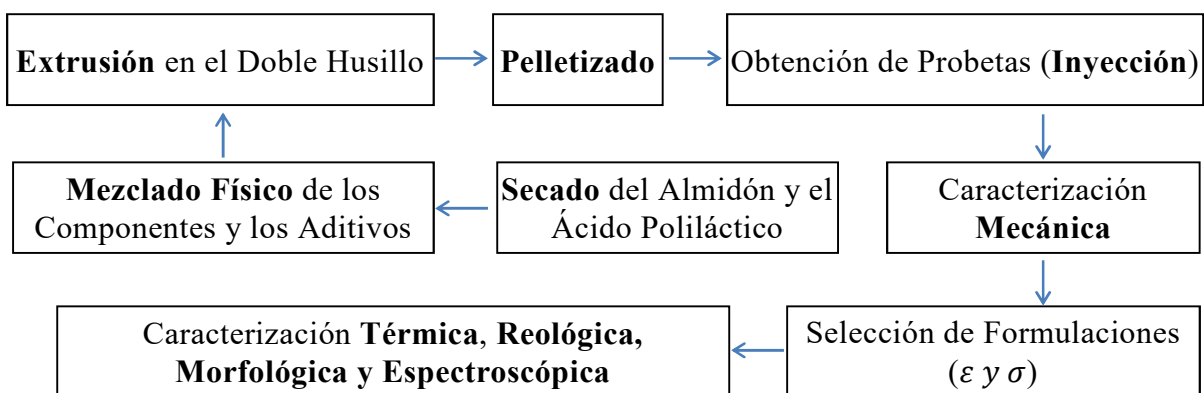


Figura 6.3. Metodología de la Investigación.

6.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (Pruebas a Tensión)

Los ensayos a tensión se realizarán en una máquina de pruebas universales marca Shimadzu, modelo AGI 100 KN, con una celda de carga de 500 N a 25° C y 50 % de humedad relativa, obteniendo mínimo 6 réplicas de cada tratamiento como señala la norma ASTM D-638. Para fijar la velocidad de prueba, se probó una muestra de cada formulación, midiendo el tiempo de ruptura no sea menor a 30 segundos. La velocidad de cabezal determinado, fue de 2 mm/minuto.

Se utilizaron probetas del tipo 1 obtenidas mediante inyección. El promedio de sus dimensiones fueron de 3.2 mm de espesor, 12.5 mm de ancho y una longitud de prueba de 57 mm. Las probetas elegidas para los ensayos fueron las que presentaban masas de 10.42 grs y dimensiones semejantes.

La formulación o muestra de cada bloque que haya presentado las propiedades mecánicas más altas en términos de resistencia a tensión y elongación a ruptura, será analizado su comportamiento comparando con aquella formulación que presentó el valor más deficiente, mediante técnicas siguientes.

6.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA (SEM)

La caracterización morfológica, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), marca JEOL modelo JSM-6360LV. Las pruebas fueron examinadas con una fuente de luz de 15 kv y con lente de X100 y X150. Se evaluará compatibilidad según la morfología bajo el principio “tamaño de la fase dispersa”. Las muestras que se analizarán son las probetas obtenidas mediante inyección y las probetas ensayadas mecánicamente.

6.5 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA (Platos Paralelos)

De las pruebas reológicas disponibles se encuentra, i) la estacionaria, para obtener curvas de flujo, ii) la dinámica, para obtener curvas viscoelásticas y iii) las

trascendentales, como relajación de esfuerzos y de permitibilidad a fluencia lenta. Entre estas pruebas se eligió la viscoelástica, ya que con ella se pueden estimar las ramificaciones, entrecruzamientos, o incrementos de longitud de cadena mediante el módulo de almacenamiento (G') y el nivel de plastificación mediante el módulo de pérdida (G'') [74, 80].

La caracterización se llevó a cabo con el reómetro marca “Anton Paar” modelo MCR 501, con la unidad de control de temperatura: CTD 600 (Cámara de Temperatura de 600 °C con Sistema Peltier) aplicado a una temperatura de prueba de 165 y 195° C, usando el sistema de medición: PP25 (Platos Paralelos) con separación entre ellas de 1mm (GAP) y el software “Rheoplus V2.66” con una frecuencia y deformación angular de 0.1 a 500 [1/s] y 5 %, respectivamente. Estas pruebas dinámicas, son realizadas a bajas velocidades del plato superior, lo cual favorece a que el material, no tienda a salirse por las fuerzas centrífugas.

6.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (FTIR)

Los grupos funcionales y los enlaces químicos de la compatibilización serán determinados mediante espectroscopia de Infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) de marca “Perkin Elmer”, modelo “Spectrum GX”, dotado de una lámpara de tungsteno, filtro de bromuro de potasio y cámara de lectura tipo ATR. Las lecturas se determinaron en la región media ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Las muestras analizadas fueron las obtenidas del proceso de inyección y de las probetas fracturas mecánicamente.

6.7. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA (DSC)

Se utilizó un calorímetro diferencia de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para determinar las temperaturas de transiciones del PLA, y sus mezclas con el almidón y aditivos. El equipo es de marca Perkin Elmer, Pyris 1 y se realizará un barrido de temperatura de 50 a 190° C a 10° C/min a las probetas fracturas, obtenidas del proceso de inyección.

CAPÍTULO 7 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Todas las formulaciones con las mezclas de PLA y almidón, fueron procesadas por extrusión bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo de residencia y velocidad de giro de husillo. Al procesar la mezclas con los agentes compatibilizantes, el par de torsión incrementó hasta un 50 % más que al procesar las mezclas con los plastificantes. Otras diferencias muy marcadas fue la apariencia de los materiales extruidos, que presentaron consistencias, hinchamientos, distorsiones y texturas particulares impartido por el aditivo. En la figura 7.1, se presentan una serie de fotografías de estos extruidos.

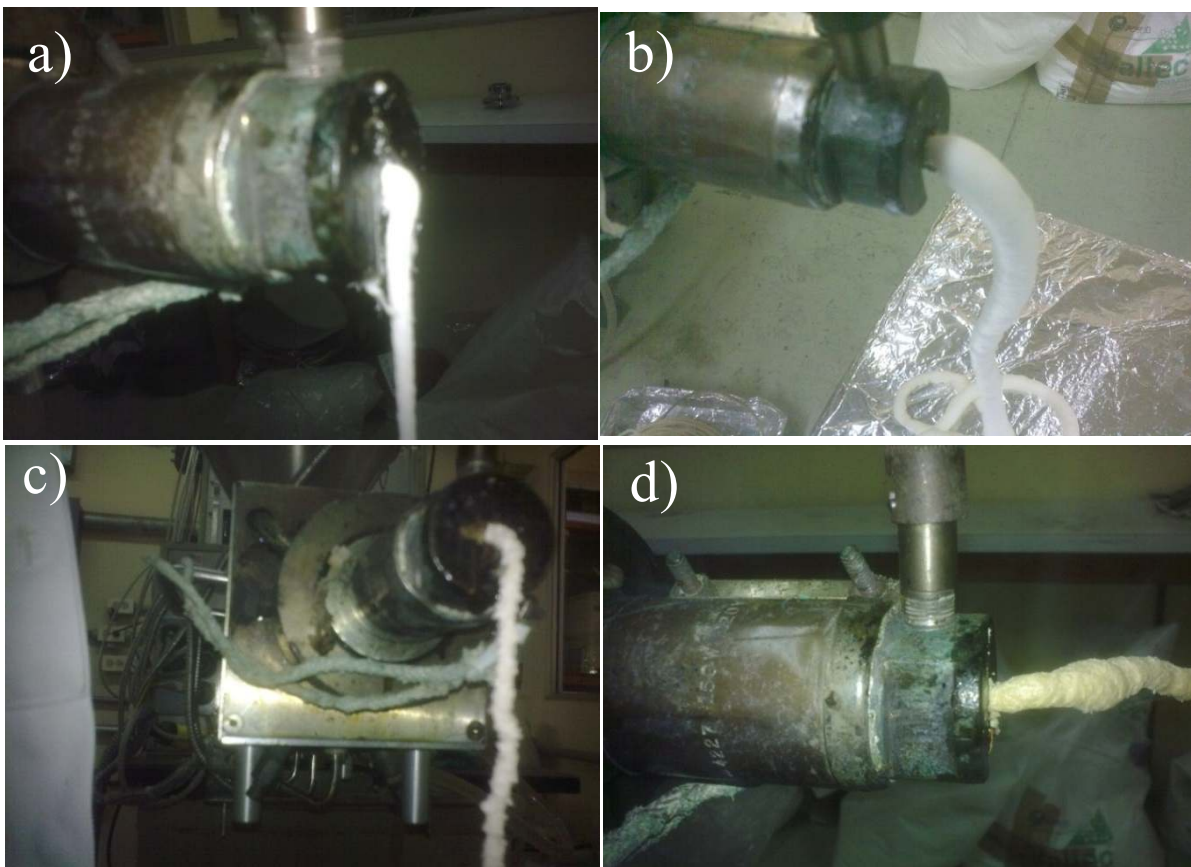


Figura 7.1. Fotografías de los Extruidos de la Mezcla Almidón y PLA con los aditivos a) REF-Citrato, b) REF-Sorbitol, c) REF-DOM y d) REF-Joncryl.

En la figura 7.1, son observados comportamientos contrastantes que presentaron los agentes plastificantes y compatibilizantes en el perfil del extruido de la mezcla almidón y PLA. Se observa que el plastificante citrato (figura 7.1.a) disminuye drásticamente la viscosidad de la mezcla, a diferencia del sorbitol (figura, 7.1.b), que tiende expandir o incrementar radialmente el extruido, efecto conocido como hinchado de extruido (“*die swell*”, en inglés). Estos efectos son los normalmente ocasionados por los plastificantes, donde en el primer caso, el citrato actúa disminuyendo la temperatura de transición vítrea en este caso del PLA, observando un incremento en el flujo. Por otro lado, el sorbitol actúa incrementando el volumen libre intermolecular [68].

Respecto a las demás mezclas con los agentes compatibilizantes, se observó un extruido continuo y resistente para la mezcla con el joncryl (figura 7.1.c). Este extruido continuo, se encuentra dentro de las ventajas de este compatibilizante, el cual se menciona en la literatura que es promovido por el incremento de la masa molecular lograda mediante las extensiones de cadenas [61].

En el caso del agente compatibilizante DOM, se observa la figura 7.1.d, que promueve a un extruido altamente discontinuo, el cual puede ser atribuido a la falta de la ruptura de la estructura granular del almidón.

7.1 PROPIEDADES MECANICA (Pruebas a Tensión)

En esta investigación, fueron seleccionados para el estudio, dos de los agentes compatibilizantes que presentaron mejores resistencias a tensión, y dos plastificantes que incrementaron notablemente la elongación a ruptura de la mezcla almidón y PLA.

El valor de la resistencia mecánicas que será utilizado como referencia, es del polipropileno (PP). En las figuras 7.2 - 7.4, son presentadas una línea horizontal que representa la resistencia a tensión de 37 MPa de este polímero, y servirá como referencia para discutir y comparar los datos obtenidos en esta investigación. La elongación a cedencia del PP, que se encuentra entre 8 y 9 %, servirá como referencia para la elongación a ruptura (debido a la fragilidad) de los sistemas estudiados.

7.1.1 Comportamiento Mecánico de los Plastificantes en la Mezcla Almidón y PLA.

En la figura 7.2, se presenta el comportamiento mecánico del PLA y de las mezclas PLA, iniciadores y almidón (REF) con los plastificantes.

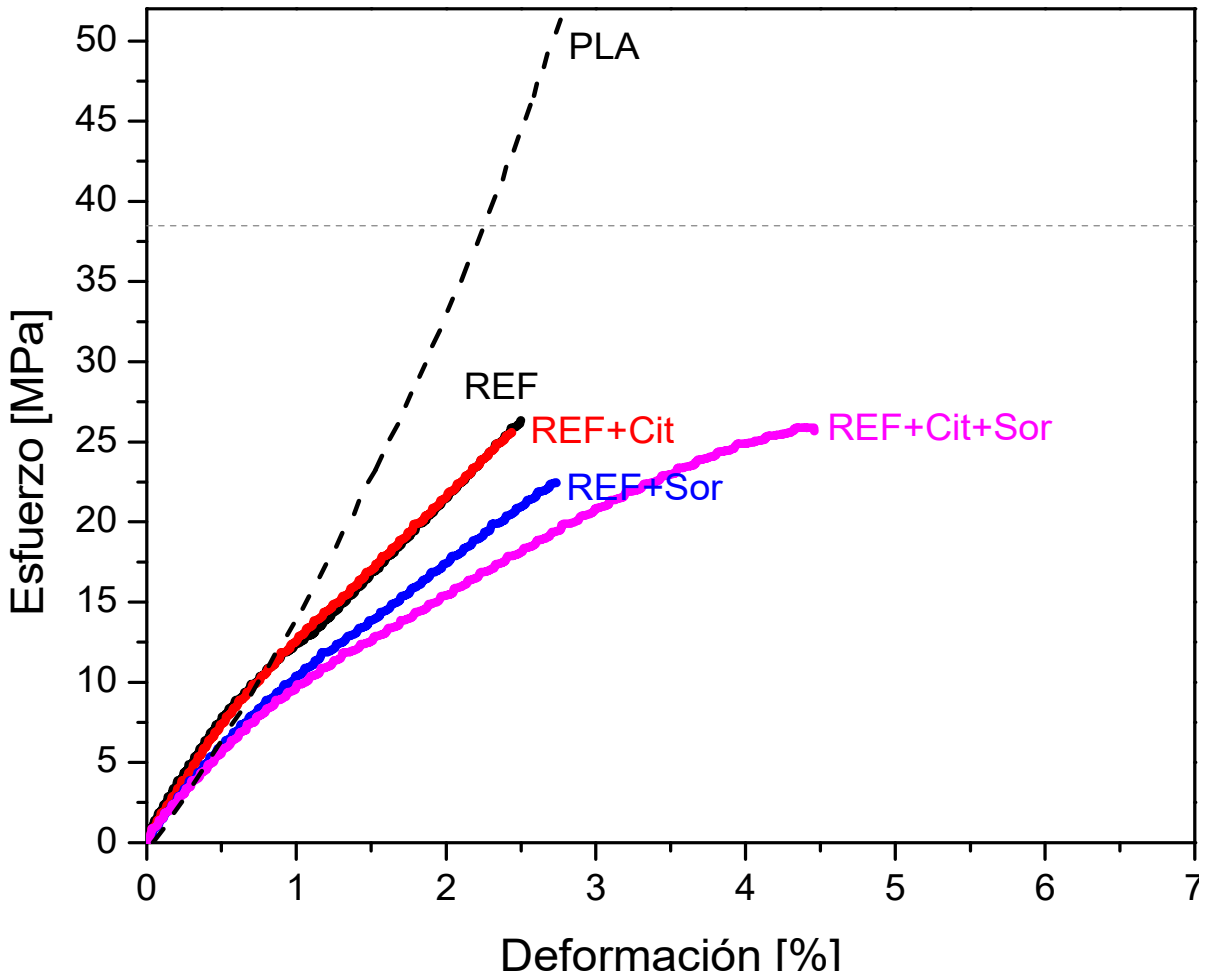


Figura 7.2. Comportamiento Mecánico de los Plastificantes

Es evidente en esta figura que la incorporación de individual y combinada de los plastificantes no mejora la resistencia a la tensión de la mezcla. En lo que a la deformación a la ruptura se refiere, la presencia individual de los plastificantes no la incrementa, sin embargo cuando se los combina, la deformación se incrementa un 50 %.

7.1.2 Comportamiento Mecánico del Compatibilizante DOM y su Combinación con los Plastificantes

En la figura 7.3, se puede observar el efecto de la inclusión del compatibilizante DOM en la mezcla almidón y PLA, así como su efecto combinado con los plastificantes citrato y sorbitol.

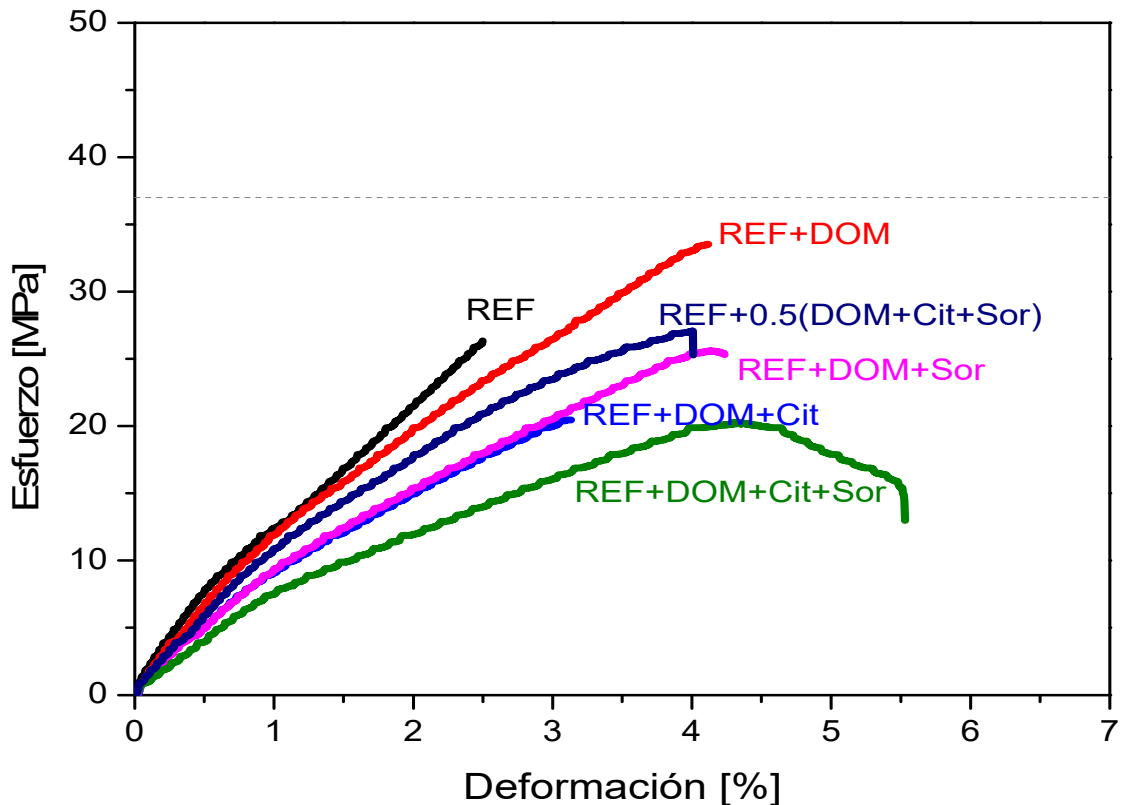


Figura 7.3. Comportamiento Mecánico del Compatibilizante DOM con los Plastificantes

Se observa que la sola incorporación del agente compatibilizante DOM incrementa la resistencia a tensión de la mezcla REF en aproximadamente un 40% y la deformación a la ruptura en un 50 %. Así mismo, es evidente que los plastificantes disminuyen la resistencia a la tensión de la mezcla pero incrementan la deformación a la ruptura. Según la regla de mezclas del modelo aditivo (compatibilización ideal), la resistencia mecánica esperada debe ser 37 MPa, tomando como base los 52 MPa del PLA y 20 MPa del almidón (utilizando el glicerol como plastificante [24]).

7.1.3 Comportamiento Mecánico del Compatibilizante Joncryl y su Combinación con los Plastificantes.

En la figura 7.4, se presenta los resultados de la incorporación del compatibilizante joncryl a la mezcla y su efecto combinado con los plastificantes. En dicha figura se observa que cuando se lo mezcla de manera individual el joncryl incrementa la resistencia a la tensión de las mezclas en un 80 %. En lo que respecta a la deformación a la ruptura el incremento alcanza el 100 %. Es importante hacer notar que este incremento en la resistencia a tensión le permite a la mezcla almidón y PLA alcanzar propiedades mecánicas superiores al polipropileno e incluso son superiores a los reportados en la literatura, aun en ellas donde fue utilizado PLA de grado extrusión con elongaciones a ruptura de 6 % [18].

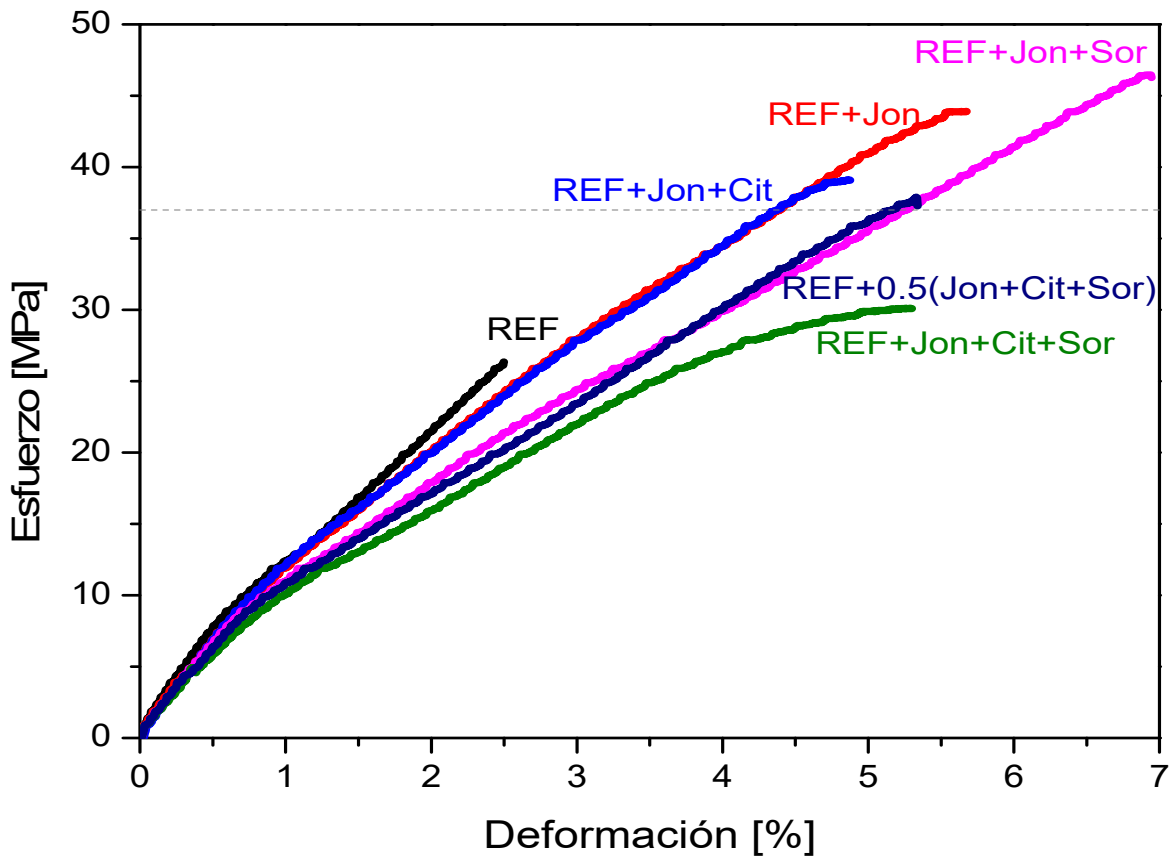


Figura 7.4. Comportamiento Mecánico del Compatibilizantes Joncryl con los Plastificantes

Las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles dependen en gran medida de la eficiencia en la modificación interfacial. Esta modificación también es dependiente de otros factores como, las estrategias del mezclado de los aditivos, la configuración del tornillo extrusor y zonas del extrusor, los parámetros de extrusión, etc. [32].

En la literatura existen varias maneras de mezclar el almidón con el PLA y los aditivos. Normalmente el almidón es alimentado al extrusor junto con su plastificante para obtener el almidón termoplástico (TPS) y posteriormente alimentarlo al extrusor junto con el PLA que contiene el compatibilizante y el iniciador [7, 9 40, 43]. Otros autores, funcionalizan el PLA antes de alimentarlo [24, 83]. Sin embargo, se han reportado trabajos donde el almidón es incorporado en seco al extrusor con el PLA y los aditivos [69, 29].

La alimentación en seco del almidón reporta ventajas como, la reducción de costos, la disminución de las degradaciones propias de reprocesados, y la plastificación in situ del almidón. Esto es logrado ya que la estructura granular del almidón desaparece al estar sometida a temperaturas entre 70 y 90° C en presencia de plastificantes o por la humedad relativa contenida en el almidón [7, 9, 43]. Otra particularidad de este método, es que permite la difusión de los aditivos entre las fases ayudado por la polaridad o afinidad física o química [60].

7.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

En las tablas 7.1 y 7.2, son presentas las matrices del diseño experimental, que corresponden a un diseño experimental estadístico factorial 2^3 , así como los resultados obtenidos para las variables independientes seleccionadas para los compatibilizantes DOM y joncryl respectivamente.

Tabla 7.1. Resultados de las Pruebas Mecánicas del Bloque DOM.

| Sistemas | X ₁ | X ₂ | X ₃ | DOM (D) | Citrato (E) | Sorbitol (F) | Elongación [%] | Esfuerzo [MPa] |
|----------|----------------|----------------|----------------|---------|-------------|--------------|----------------|----------------|
| 1 | - 1 | - 1 | - 1 | 0 | 0 | 0 | 2.8 | 18.0 |
| 2 | - 1 | + 1 | - 1 | 0 | 10 | 0 | 2.5 | 18.6 |
| 3 | - 1 | - 1 | + 1 | 0 | 0 | 30 | 3.0 | 22.4 |
| 4 | - 1 | + 1 | + 1 | 0 | 10 | 30 | 3.0 | 23.7 |
| 5 | + 1 | - 1 | - 1 | 4 | 0 | 0 | 4.1 | 29.0 |
| 6 | + 1 | + 1 | - 1 | 4 | 10 | 0 | 3.1 | 22.0 |
| 7 | + 1 | - 1 | + 1 | 4 | 0 | 30 | 4.2 | 25.3 |
| 8 | + 1 | + 1 | + 1 | 4 | 10 | 30 | 5.5 | 21.0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 | 3.9 | 21.9 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 | 3.7 | 21.3 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 | 4.0 | 22.0 |

Tabla 7.2. Resultados de las Pruebas Mecánicas del Bloque Joncryl.

| Sistemas | Y ₁ | Y ₂ | Y ₃ | Joncryl (J) | Citrato (K) | Sorbitol (L) | Elongación [%] | Esfuerzo [MPa] |
|----------|----------------|----------------|----------------|-------------|-------------|--------------|----------------|----------------|
| 1 | - 1 | - 1 | - 1 | 0 | 0 | 0 | 2.8 | 18.0 |
| 2 | - 1 | + 1 | - 1 | 0 | 10 | 0 | 2.5 | 18.6 |
| 3 | - 1 | - 1 | + 1 | 0 | 0 | 30 | 3.0 | 22.4 |
| 4 | - 1 | + 1 | + 1 | 0 | 10 | 30 | 3.0 | 23.7 |
| 5 | + 1 | - 1 | - 1 | 4 | 0 | 0 | 5.6 | 36.0 |
| 6 | + 1 | + 1 | - 1 | 4 | 10 | 0 | 5.3 | 27.0 |
| 7 | + 1 | - 1 | + 1 | 4 | 0 | 30 | 6.9 | 31.0 |
| 8 | + 1 | + 1 | + 1 | 4 | 10 | 30 | 6.3 | 22.0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 | 4.7 | 26.5 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 | 4.8 | 28.0 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 15 | 5.0 | 29.0 |

La ventaja de este tipo de diseño estadístico es que al ser ortogonal permite la estimación de los efectos principales de las variables estudiadas sin sesgo. El análisis del diseño se llevó a cabo con la ayuda del software estadístico Design Expert 9™.

7.2.1 Elongación a Ruptura.

En la figura 7.5 (a) y 7.5 (b), se presenta la gráfica de pareto que resultan del análisis de varianza (ANOVA) para la elongación a la ruptura (%) de las mezclas almidón y PLA para DOM y Joncryl, respectivamente. La utilidad de estas gráficas, es que permiten con facilidad identificar las variables que resultaron estadísticamente significativas, efectos principales, así como las posibles interacciones entre ellas (sinergia y/o antagonismo).

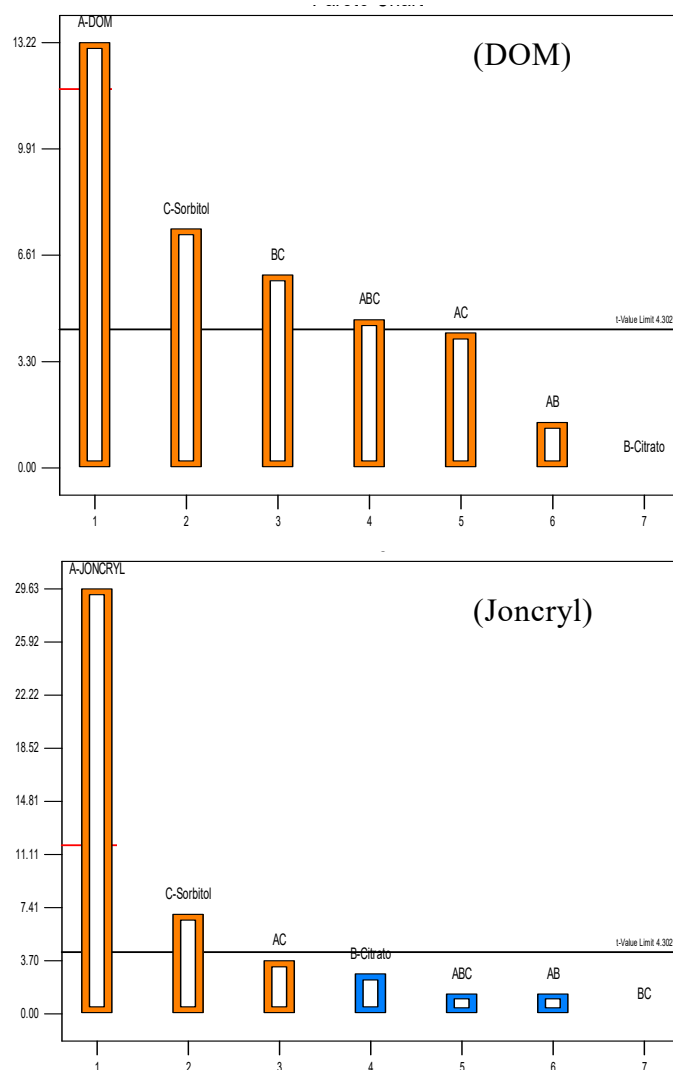


Figura 7.5. Diagrama de Pareto para los Efectos Individuales e Interacciones de la Elongación a Ruptura, en Función para el Bloque DOM y el Bloque Joncryl.

Como puede verse en la figura 7.5 (a), el contenido de DOM y de sorbitol resultaron ser significativos para la elongación a la ruptura. El color naranja indica que su influencia es positiva, es decir, el contenido de ambos incrementan la elongación a la ruptura. También puede observarse que las interacciones citrato-sorbitol son significativas, es decir la presencia combinada de ambos plastificantes contribuyen significativamente a incrementar la elongación. En la propiedad de elongación a ruptura para el bloque DOM, fueron los factores individuales DOM y sorbitol y las interacciones del citrato vs sorbitol y la mezcla de las tres variables, DOM vs citrato vs sorbitol, que resultaron ser estadísticamente significativos.

En lo que al joncryl respecta, pueden observarse que de las tres variables estudiadas, el contenido del sorbitol y del compatibilizante joncryl, son los factores estadísticamente significativos. El contenido de citrato no resultó ser significativo. Así mismo, puede verse que ninguna de las interacciones es significativa. Esto significa que no existe una sinergia importante entre las variables estudiadas. En las tablas 7.3 y 7.4, se presentan los resultados del análisis de varianza.

Tabla 7.3. Anova de la Propiedad “Elongación a Ruptura” para Bloque 1 (DOM)

| | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Mínimos Cuadrados | Valores de “F” | “p” valor Prob > F |
|---------------|-------------------|-------------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| Modelo* | 7.15 | 7 | 1.02 | 10.90 | 0.0378 |
| D-DOM | 4.08 | 1 | 4.08 | 43.47 | 0.0071 |
| E-Citrato | ≈0 | 1 | ≈0 | ≈0 | 0.9915 |
| F-Sorbitol | 1.29 | 1 | 1.29 | 13.74 | 0.0341 |
| DE | 0.047 | 1 | 0.047 | 0.50 | 0.5320 |
| DF | 0.41 | 1 | 0.41 | 4.37 | 0.1278 |
| EF | 0.84 | 1 | 0.84 | 8.94 | 0.0581 |
| DEF | 0.50 | 1 | 0.50 | 5.28 | 0.1052 |
| Residual | 0.28 | 3 | 0.094 | | |
| Lack of Fit** | 0.23 | 1 | 0.23 | 10.05 | 0.0867 |
| Pure Error | 0.047 | 2 | 0.023 | | |
| Cor total | 7.43 | 10 | | | |
| Std. Dev. | 0.31 | R ² | 0.9622 | | |
| Media | 3.63 | R ² Ajustado | 0.8739 | | |

Tabla 7.4. Anova de la Propiedad de “Elongación a Ruptura” para el Bloque 2 (Joncryl)

| | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Mínimos Cuadrados | Valores de “F” | “p” valor Prob > F |
|---------------|-------------------|-------------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| Modelo* | 22.20 | 7 | 3.17 | 23.17 | 0.0129 |
| J-Joncryl | 20.48 | 1 | 20.48 | 149.69 | 0.0012 |
| K-Citrato | 0.18 | 1 | 0.18 | 1.32 | 0.3346 |
| L-Sorbitol | 1.13 | 1 | 1.13 | 8.22 | 0.0642 |
| JK | 0.045 | 1 | 0.045 | 0.33 | 0.6065 |
| JL | 0.32 | 1 | 0.32 | 2.34 | 0.2237 |
| KL | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 | 1.0000 |
| JKL | 0.045 | 1 | 0.045 | 0.33 | 0.6065 |
| Residual | 0.41 | 3 | 0.14 | | |
| Lack of Fit** | 0.36 | 1 | 0.36 | 15.59 | 0.0586 |
| Pure Error | 0.047 | 2 | 0.023 | | |
| Cor Total | 22.61 | 10 | | | |
| Std. Dev. | 0.37 | R ² | 0.9818 | | |
| Mean | 4.54 | R ² Ajustado | 0.9395 | | |

* Valores que se consideran significativos

**Valores que se consideran No significativos

En la tabla 7.5, son presentados los modelos de regresión ajustados a los datos experimentales de la propiedad de elongación a la ruptura para los bloques DOM y joncryl. Otro valor presentado, es el coeficiente de determinación R², el cual por ser mayor al 95, indica un excelente ajuste a los datos experimentales.

Tabla 7.5. Modelos de Regresión Ajustados a la Propiedad de Elongación a Ruptura

| Compatibilizante | Modelo de Regresión | R ² |
|------------------|--|----------------|
| DOM | $E_{DOM} = 3.63 + 0.71X_1 + 0.00125X_2 + 0.4X_3 - 0.076X_1X_2 + 0.23X_1X_3 + 0.32X_2X_3 + 0.25X_1X_2X_3$ | 96.22 |
| Joncryl | $E_{Joncryl} = 4.54 + 1.6Y_1 - 1.5Y_2 + 0.38Y_3 - 0.075Y_1Y_2 + 0.2Y_1Y_3 - 0.075Y_1Y_2Y_3$ | 98.18 |

La bondad del ajuste entre el modelo de regresión ajustado y los datos experimentales se presenta en la figura 7.6, en donde puede observarse que el modelo es adecuado y que puede usarse para el análisis de las superficies de respuesta y las gráficas de contorno.

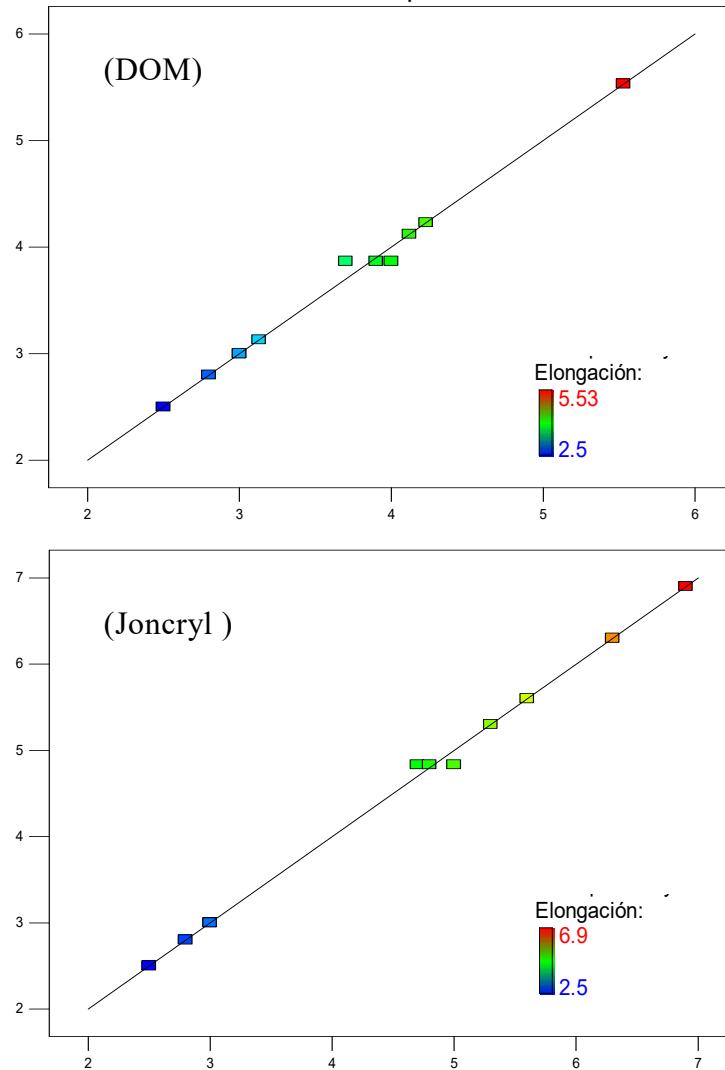


Figura 7.6. Ajuste del Modelo vs Datos Experimentales para el compatibilizante (a) DOM y (B) Joncryl para la Propiedad de “Elongación a la Ruptura”.

En la figura 7.7, se presentan los comportamientos de elongación a ruptura de la mezcla almidón y PLA en función del compatibilizante a contenidos constantes de los plastificantes.

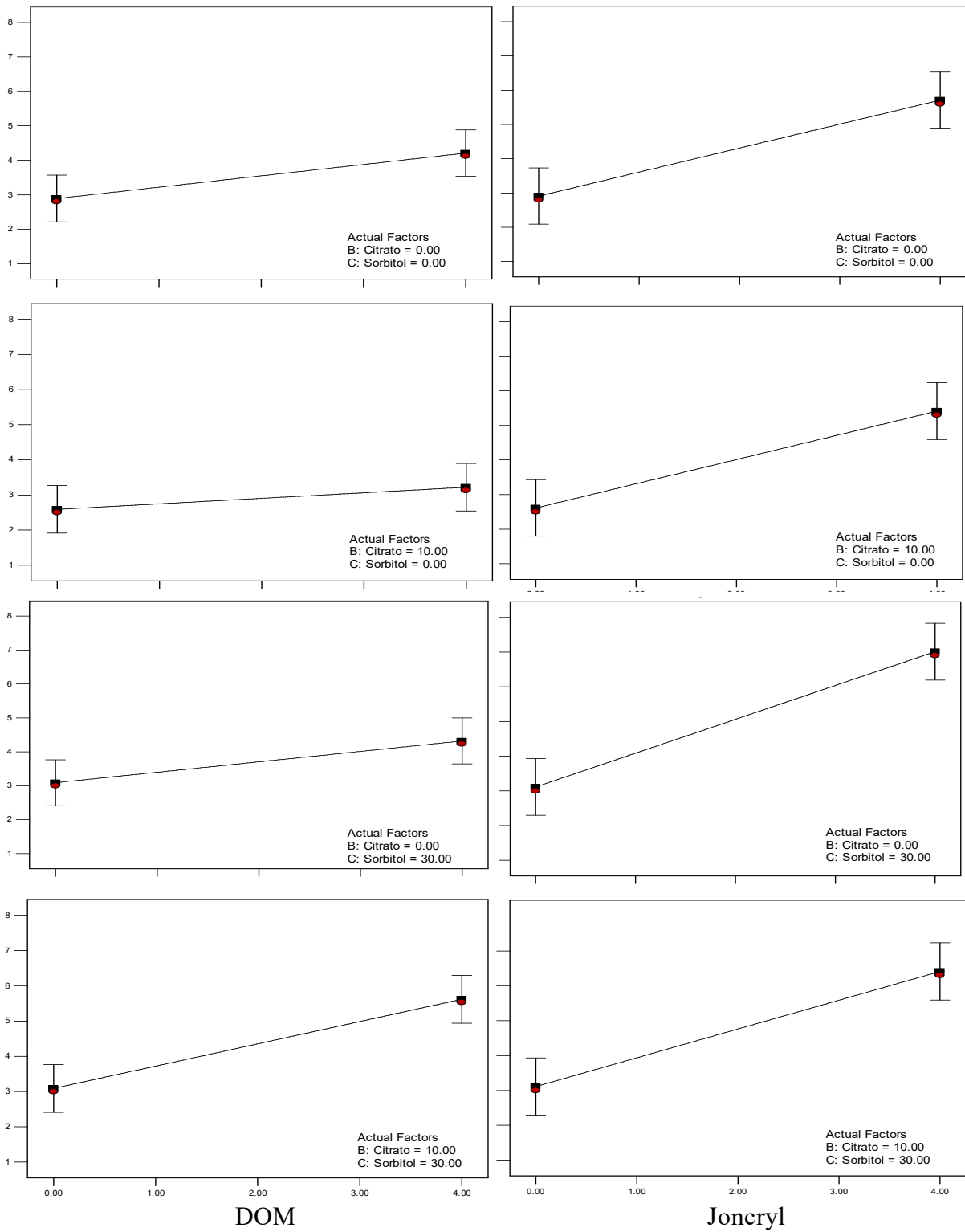


Figura 7.7. Elongación a Ruptura en Función del Compatibilizante DOM y Joncryl, a Diferentes Valores de los Factores Individuales de los Plastificantes Citrato y Sorbitol

Puede observarse en la figura 7.7, el efecto del compatibilizante joncryl sobre la resistencia a la elongación no depende del contenido de los plastificantes, no así el en el caso del DOM, cuyo efecto se ve influenciado por el contenido de plastificantes. Por ejemplo, puede verse que la elongación a la ruptura de la mezcla se incrementa hasta un 6% a contenidos de DOM del 4%, Sorbitol 30% y citrato 10%.

De acuerdo a los comportamientos vistos en la figura 7,7, la propiedad mecánica de elongación a ruptura, no se encontraron interacciones entre los compatibilizantes y los plastificantes, que afectara negativamente la propiedad. Por el contrario, se observa que existió cierta combinación positiva (sinergia) entre las variables, que promovieron adecuados incrementos en la elongación de la mezcla.

Cuando son incorporados ambos plastificantes en REF, físicamente fue observado durante la prueba de tensión que la parte externa de las probetas tendían a micro-agrietarse, mientras que la parte interna de las probetas se comportaba de manera dúctil. Esto puede deberse a los plastificantes adoptaron un perfil preferentemente parabólico en el molde de la probeta. Por otro lado, en la literatura es reportado que al utilizar un exceso en la cantidad de plastificantes, pueden promover a un efecto conocido como percolación, en donde los plastificantes encontrados cerca de la superficie de la probeta, tienden a migrar hacia el exterior, fragilizando los sustratos exteriores [27, 28, 37, 54, 60].

Los datos obtenidos de la resistencia mecánica con el agente compatibilizante DOM, fueron semejantes a los presentados por Zhang con su formulación del 5 % de DOM y 0.1% de iniciador, la diferencia estuvo en la elongación, que en este estudio fue 77 % mayor [27, 28].

Una de las ventajas del diseño experimental 2³ aplicado en esta investigación, es el poder graficar las superficies de respuesta y las gráficas de contorno, cuando el coeficiente de determinación (R^2) es mayor a 95 %.

En la figura 7.8, se presentan las superficies de respuesta para los agentes compatibilizantes DOM y joncryl a concentraciones de 0, 2 y 4 %, en función del contenido de los agentes plastificantes citrato y sorbitol en la mezcla almidón y PLA.

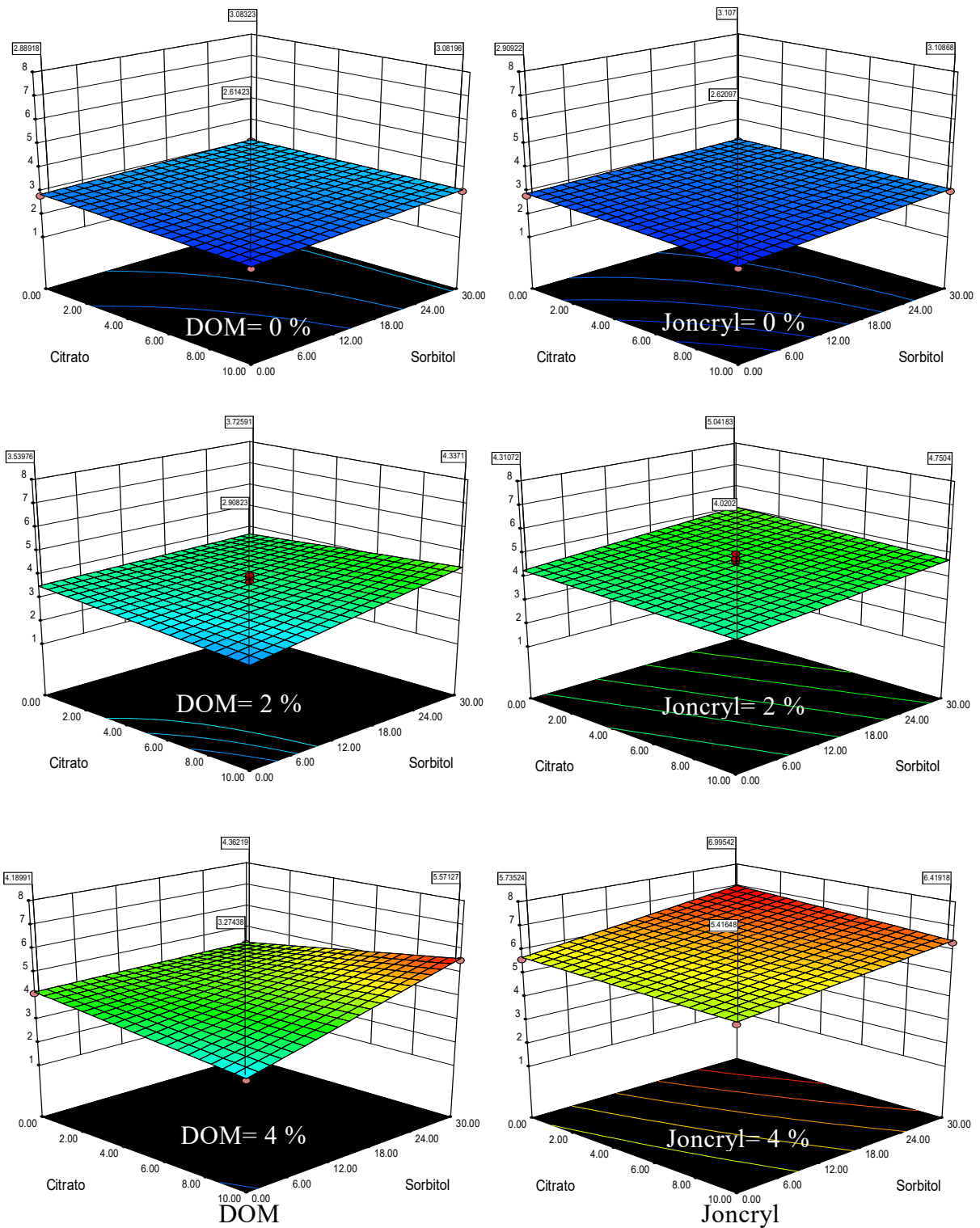


Figura 7.8. Superficie de Respuesta de la Elongación a Ruptura en Función de los Plastificantes Citrato y Sorbitol a Diferentes Concentraciones de DOM y Joncryl.

En la figura 7.8, se puede apreciar que la variable que tiene más influencia sobre la elongación a la ruptura es el contenido del compatibilizante. También es evidente que existen regiones en donde la propiedad alcanza sus valores mayores (zona roja). Es decir, si se requiere optimizar la elongación a la ruptura, en el caso del DOM la formulación debe contener altos contenidos de Sorbitol y de Citrato. En lo que al joncryl respecta, la presencia de los plastificantes disminuye la elongación a la ruptura. Es decir, los valores más altos se alcanzan usando solamente joncryl. Estos resultados muestran claramente que hay una diferencia en el mecanismo de reacción de cada uno de los compatibilizantes con el almidón, PLA y la interacción con los plastificantes.

Un análisis más detallado se puede realizar mediante las gráficas de contorno que se presentan en la figura 7.9. En la figura 7.9 (DOM), puede verse con contenidos de DOM del 4 % solamente se puede alcanzar valores de la elongación a la ruptura superiores al 5 % a contenidos de sorbitol del 24 al 30 %, combinados con la inclusión de citrato entre un 8-10. En la figura 7.9 (Joncryl), se puede observar que la sola incorporación del 4 % del joncryl a la mezcla incrementa la elongación a la ruptura en un 80 % y que la incorporación de sorbitol en un 30 % incrementa la propiedad hasta en un 200 %, es decir llega hasta un 7 % de elongación a la ruptura. Este resultado sugiere que existe una ligera sinergia entre el sorbitol y el joncryl, aunque a 5 % de significancia, los resultados del Anova señalan que no es estadísticamente significativa la interacción.

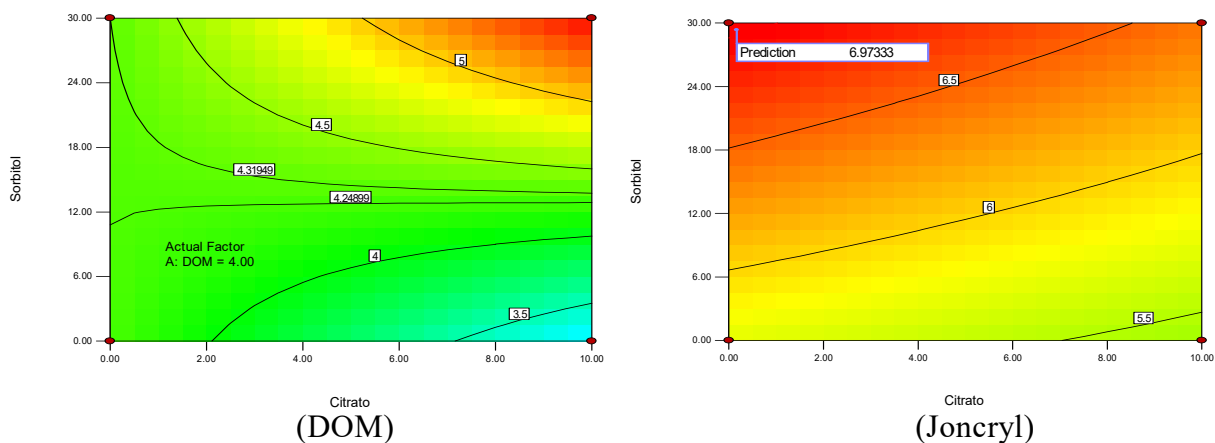


Figura 7.9. Contornos de la Superficie de Respuesta de la Elongación a Ruptura para los Bloques DOM y Joncryl

De acuerdo a lo reportado en la literatura [27, 28, 37], para lograr adecuados incrementos en la elongación a ruptura una mezcla de materiales inmiscibles, es necesario que exista enredos o interdifusión a nivel molecular que permitan incrementar en nivel de la resistencia de fractura interfacial. De acuerdo a los resultados obtenidos de la propiedad de elongación a ruptura, muestran que el sorbitol incrementa la tenacidad de las mezclas almidón y PLA, y que este efecto es potenciado por la presencia del agente compatibilizante joncryl pero restringido por la presencia del citrato.

En caso particular del agente compatibilizante DOM y el citrato que no promovieron eficazmente la elongación propiedades mecánicas deseadas, pudo deberse a 1) la cantidad insuficiente del iniciador que no generó los radicales libres adecuados en las moléculas o 2) la temperatura de reacción (185° C) no fue alcanzado durante el procesado por extrusión. En el segundo caso, es posible que la reacción no fuera llevada a cabo, ya que la temperatura de procesamiento fue entre 150 y 170° C considerando la temperatura de masa fundida, y Zhang sugiere temperaturas de 185° C para llevar a cabo la reacción. Esta temperatura no se logró llegar en extrusión debido a la alta fluidez del PLA que es de grado inyección [27, 28, 37].

Es importante mencionar que debido a la alta fragilidad del PLA, se ha encontrado en la literatura que las reacciones químicas que pueden haber ocurrido en polímero como, extensiones de cadena, copolimerizaciones en bloque o injertos etc., no necesariamente indicarán un mejoramiento en las propiedades de elongación a ruptura [40, 84]. Esto quiere indicar que para incrementar la elongación a ruptura de una mezcla inmisible, es necesario mejorar las propiedades interfaciales, que puedan servir para conducir la adecuada transferencia de esfuerzos entre esta matriz rígida y la matriz dúctil del almidón.

En la formulación de materiales, las variables dependientes, la resistencia a tensión y la elongación a la ruptura, son comportadas por lo general como propiedades antagónicas. Esto es debido que al formular para incrementar la elongación a ruptura, la resistencia a tensión disminuye y, viceversa [18, 65].

7.2.2 Resistencia a Tensión

En la figura 7.10, se presentan en forma gráfica los resultados del análisis de Anova para la resistencia a la tensión de las mezclas almidón y PLA para DOM y joncryl respectivamente.

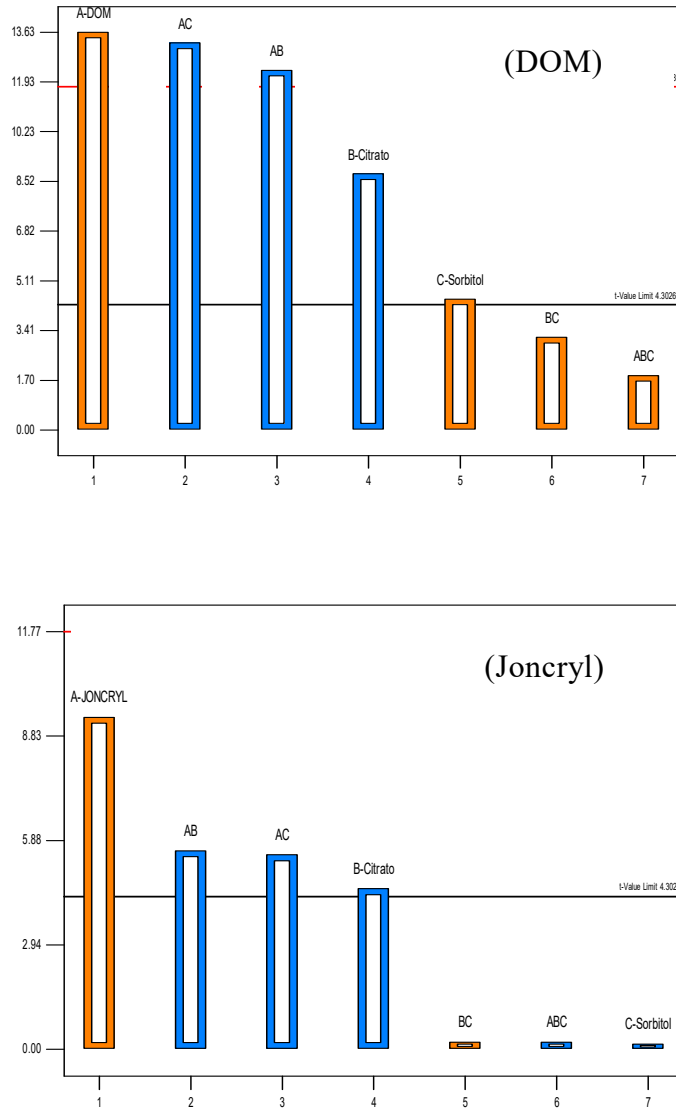


Figura 7.10. Diagrama de Pareto de los Efectos Individuales e Interacciones sobre la Resistencia a la Tensión para el Bloque (a) DOM y (b) Joncryl

En la figura 7.10 (DOM), se observa que las tres variables estudiadas, DOM, sorbitol y el citrato son significativas para la resistencia a la tensión. Entre ellas, el DOM y el sorbitol contribuyen a incrementar la propiedad, mientras que el citrato la disminuye. La importancia relativa de las variables es del orden DOM > sorbitol > citrato. Así mismo, puede verse que las interacciones DOM vs sorbitol y DOM vs citrato son estadísticamente significativas y su importancia relativa es superior a las variables sorbitol y citrato. En lo que al joncryl se refiere, la variable sorbitol no es significativa y si las interacciones joncryl vs sorbitol y joncryl vs citrato. La importancia relativa son, joncryl > joncryl-sorbitol > joncryl-citrato > citrato.

En las tablas 7.6 y 7.7, se presentan los resultados del análisis de varianza para el bloque DOM y el bloque joncryl, respectivamente. Mientras que en la tabla 7.8, son presentados los modelos de regresión ajustados a los datos experimentales de resistencia a tensión para los bloques DOM y joncryl. Otro valor presentado, es el coeficiente de determinación R², el cual por ser mayor al 95, indica un excelente ajuste.

Tabla 7.6. Anova de la Resistencia a la Tensión para el Compatibilizante DOM

| | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Mínimos Cuadrados | Valores de “F” | “p” valor Prob > F |
|---------------|-------------------|-------------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| Modelo* | 89.50 | 7 | 12.79 | 24.45 | 0.0120 |
| D-DOM | 26.65 | 1 | 26.65 | 50.94 | 0.0057 |
| E-Citrato | 11.05 | 1 | 11.05 | 21.12 | 0.0194 |
| F-Sorbitol | 2.88 | 1 | 2.88 | 5.51 | 0.1006 |
| DE | 21.78 | 1 | 21.78 | 41.64 | 0.0075 |
| DF | 25.20 | 1 | 25.20 | 48.19 | 0.0061 |
| EF | 1.45 | 1 | 1.45 | 2.76 | 0.1951 |
| DEF | 0.50 | 1 | 0.50 | 0.96 | 0.4003 |
| Residual | 1.57 | 3 | 0.52 | | |
| Lack of Fit** | 1.28 | 1 | 1.28 | 8.95 | 0.0960 |
| Pure Error | 0.29 | 2 | 0.14 | | |
| Cor Total | 91.07 | 10 | | | |
| Std. Dev. | 0.72 | R ² | 0.9828 | | |
| Mean | 22.29 | R ² Ajustado | 0.9426 | | |

* Valores considerados significativos.

**Valores considerados no significativos.

Tabla 7.7. Anova de la Resistencia a la Tensión para el Compatibilizante Joncryl

| | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Mínimos Cuadrados | Valores de “F” | “p” valor Prob > F |
|---------------|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| Modelo** | 268.20 | 7 | 38.31 | 5.05 | 0.1054 |
| J-Joncryl | 138.61 | 1 | 138.61 | 18.28 | 0.0235 |
| K-Citrato | 32.40 | 1 | 32.40 | 4.27 | 0.1306 |
| L-Sorbitol | 0.031 | 1 | 0.031 | 4.121E-003 | 0.9529 |
| JK | 49.50 | 1 | 49.50 | 6.53 | 0.0836 |
| JL | 47.53 | 1 | 47.53 | 6.27 | 0.0874 |
| KL | 0.061 | 1 | 0.061 | 8.077E-003 | 0.9341 |
| JKL | 0.061 | 1 | 0.061 | 8.077E-003 | 0.9341 |
| Residual | 22.75 | 3 | 7.58 | | |
| Lack of Fit** | 19.58 | 1 | 19.58 | 12.37 | 0.0722 |
| Pure Error | 3.17 | 2 | 1.58 | | |
| Cor Total | 290.95 | 10 | | | |
| Std. Dev. | 2.75 | R2 | 0.9218 | | |
| Mean | 25.65 | R2 Ajustado | 0.7394 | | |

Tabla 7.8. Modelos de Regresión Ajustados a la Propiedad de Resistencia a la Tensión

| Compatibilizante | Modelo de Regresión | R ² |
|------------------|--|----------------|
| DOM | $R_{DOM} = 22.29 + 1.83X_1 - 1.17X_2 + 0.6X_3 - 1.65X_1X_2 - 1.78X_1X_3 + 0.43X_2X_3 + 0.25X_1X_2X_3$ | 98.28 |
| Joncryl | $R_{Joncryl} = 25.65 + 4.16Y_1 - 2.01Y_2 - 0.63Y_3 - 2.49Y_1Y_2 - 2.44Y_1Y_3 + 0.088Y_2Y_3 - 0.087Y_1Y_2Y_3$ | 92.18 |

En la figura 7.11, se puede observar la bondad de ajuste del modelo de regresión. En esta figura, se observa que existe una bastante buena correlación entre los valores experimentales y los predichos con el modelo de regresión ajustado. Aunque el valor del coeficiente de determinación R² para joncryl es menor a 95 la aproximación es adecuada y puede ser utilizado estos modelos para predecir el comportamiento mecánico de las formulaciones. Reportes en la literatura se ha encontrado que aún con regresiones del 83.48, es suficiente [85], puesto que es recomendado que para un buen ajuste, el modelo no debe ser menor al 80 % [86].

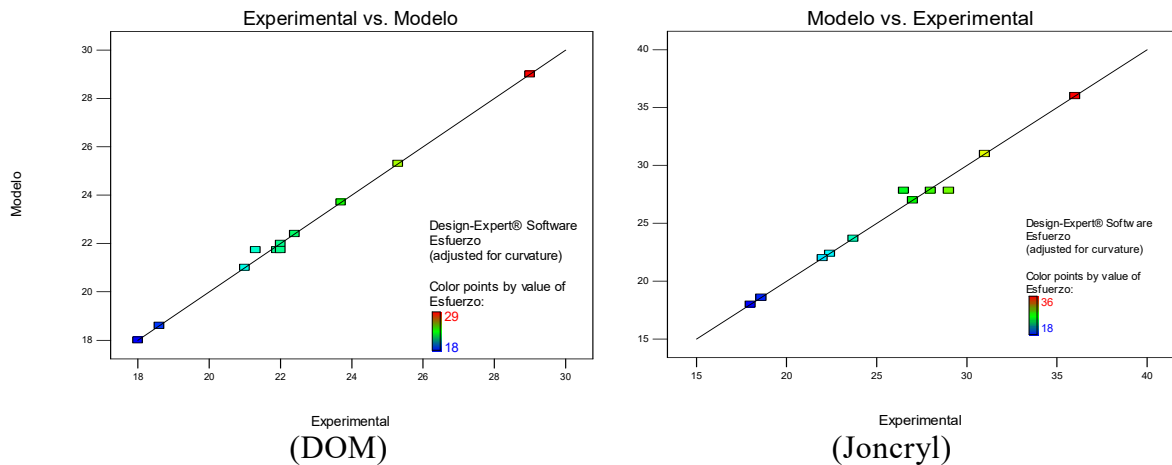


Figura 7.11. Ajuste Predicho del Modelo vs Datos Experimentales del DOM y Joncryl, para la Resistencia a la Tensión

En la figura 7.12, se presentan los efectos de los compatibilizantes DOM y joncryl, a diferentes contenidos de los plastificantes. Es evidente en ambas figuras, que la incorporación de los compatibilizantes incrementa la resistencia a la tensión, siendo más eficiente el joncryl comparado con el DOM. Por otra parte, es evidente que indistintamente que compatibilizante se utilice, la inclusión en la formulación de los plastificantes disminuye la resistencia a la tensión. Un aspecto importante que se puede resaltar en ambas figuras es la importancia de la interacción entre las variables estudiadas. Por ejemplo, a contenidos altos de sorbitol y citrato el efecto de los de ambos compatibilizantes se invierte, es decir, bajo estas condiciones el incremento en el contenido de los compatibilizantes tiende a disminuir la propiedad a diferencia de bajos contenidos de plastificantes en donde aumenta. La importancia de la interacción entre las variables se puede apreciar en las figuras 7.13 (a) y (b), en donde se puede ver como el efecto del compatibilizante se invierte en función del contenido del citrato, a niveles altos del sorbitol o con el sorbitol a bajos contenidos de citrato. Puede verse que la resistencia a la tensión es directamente proporcional al contenido del compatibilizante a bajos niveles del citrato, mientras que a altos contenidos del citrato la resistencia a la tensión es inversamente proporcional a la cantidad de compatibilizante. Este cambio en el comportamiento es más notorio en joncryl que en DOM. Este comportamiento indica que alguno de los plastificantes se encuentra ocasionando un efecto antagónico.

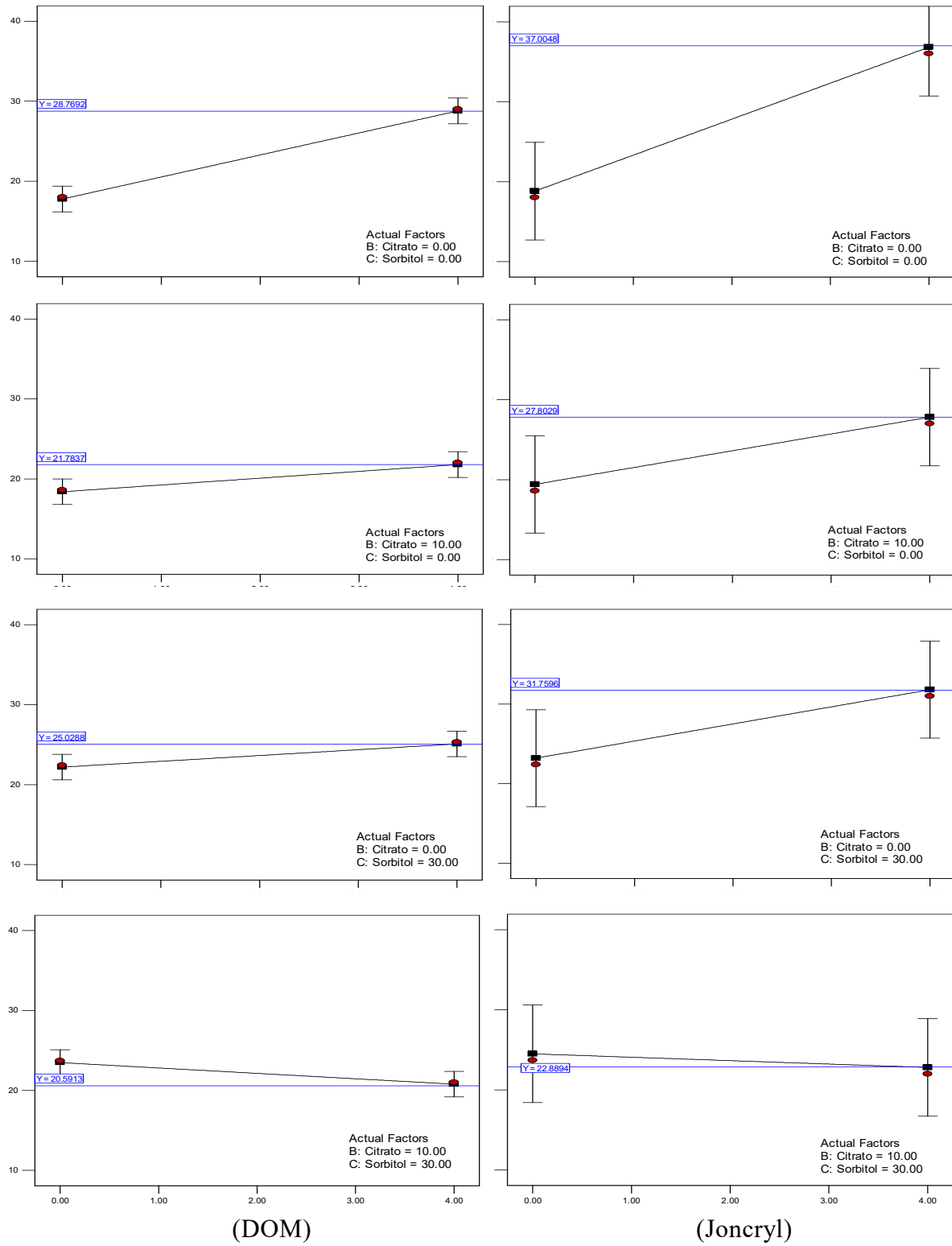


Figura 7.12. Resistencia a Tensión en Función del DOM y Joncryl, a Diferentes Valores de los Factores Individuales de Citrato y Sorbitol

La posibilidad de detectar este tipo de comportamientos es una de las ventajas de la utilización de diseños experimentales factoriales, ya que en el método tradicional de estudiar una sola variable a la vez, manteniendo las otras constantes no sería posible.

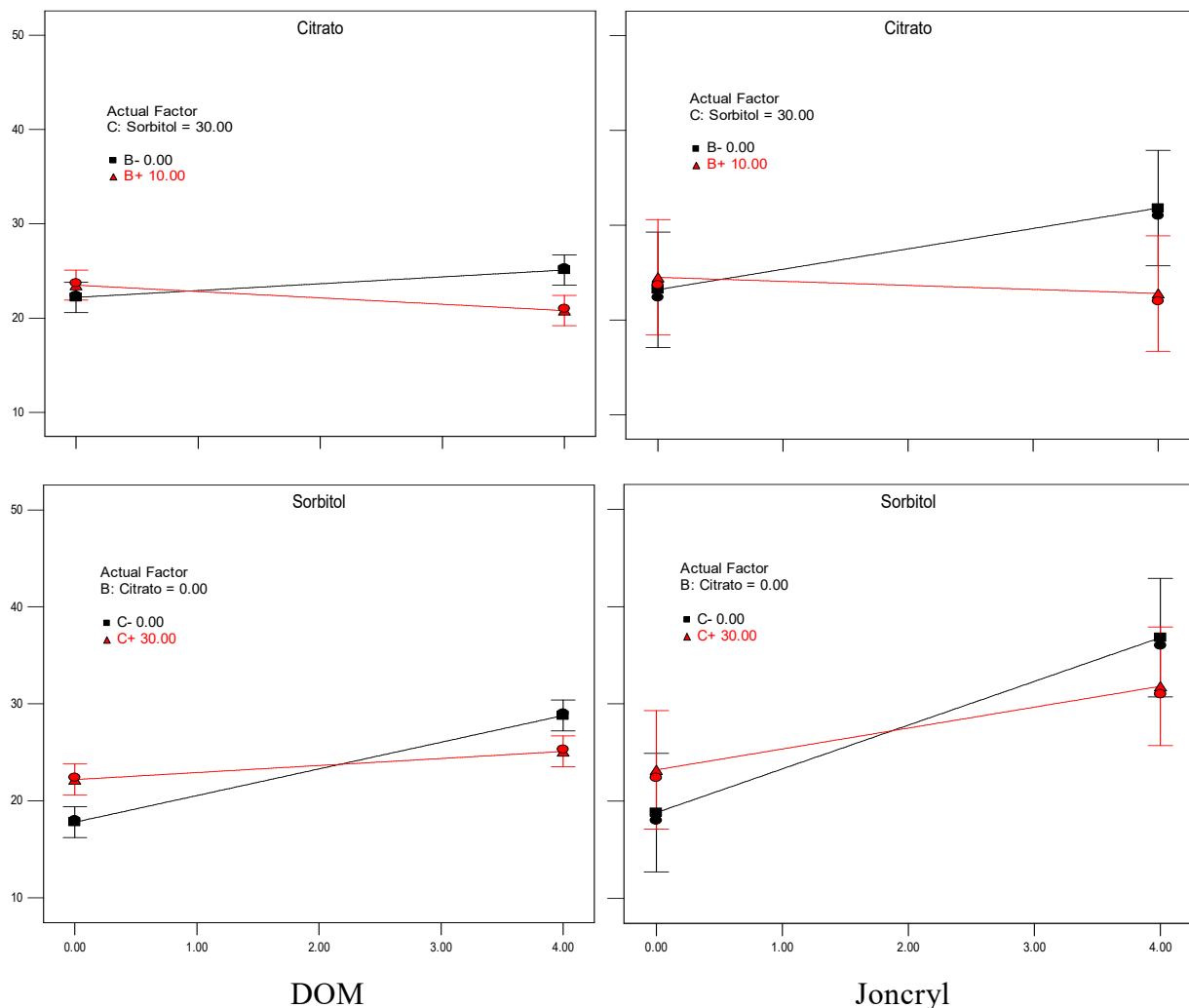


Figura 7.13. Resistencia a la Tensión en Función de las Interacciones de los Plastificantes Citrato y Sorbitol a Niveles Bajos y Altos de los Compatibilizantes

En la figura 7.14, se presentan las superficies de respuesta para la variable resistencia a la tensión, en función del contenido de sorbitol y citrato, para para las diferentes formulaciones de los compatibilizantes DOM y joncryl. Puede verse que la superficie es plana y sin alabeo, ya que la interacción sorbitol vs citrato, no es estadísticamente significativa.

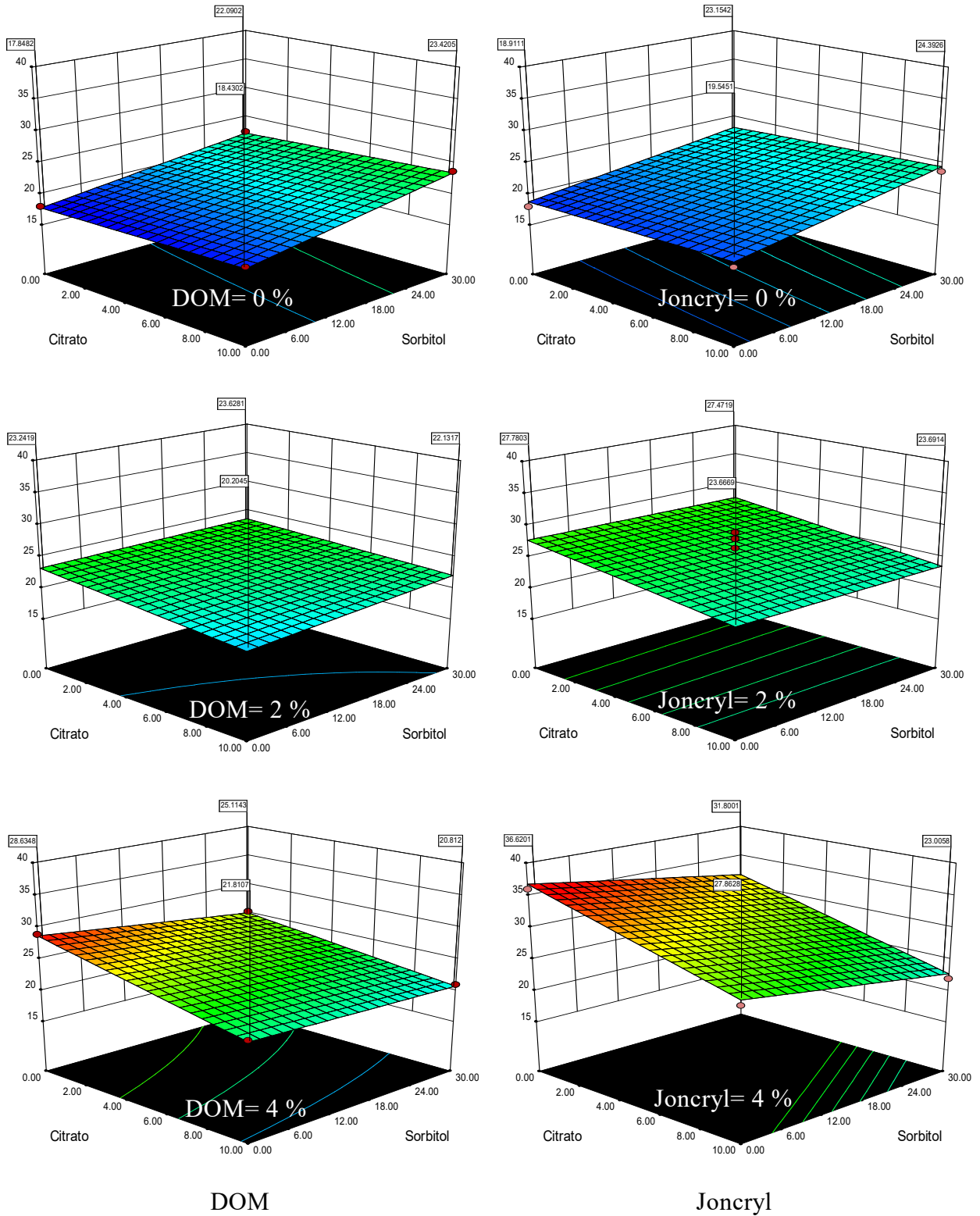


Figura 7.14. Superficie de Respuesta de la Resistencia a la Tensión en Función de los Plastificantes Citrato y Sorbitol a Diferentes Concentraciones del DOM y Joncryl.

En la figura 7.14, se observa que el plastificante citrato no promueve un mejoramiento en la propiedad estudiada. Sin embargo, al incorporar el plastificante sorbitol se observa un incremento, aunque, los valores más altos son observados fueron obtenidos con la combinación de ambos plastificantes. Sin embargo, a altos niveles de los compatibilizantes DOM y joncryl, el comportamiento se invierte.

En la figura 7.15, se presenta la gráfica de curvas de contorno o también llamadas curvas de nivel. En ellas se aprecia con claridad las zonas en donde es posible obtener los valores más altos de resistencia. En este caso las resistencias más altas se encuentran a valores de joncryl de 4 % y de sorbitol de menores al 2 %.

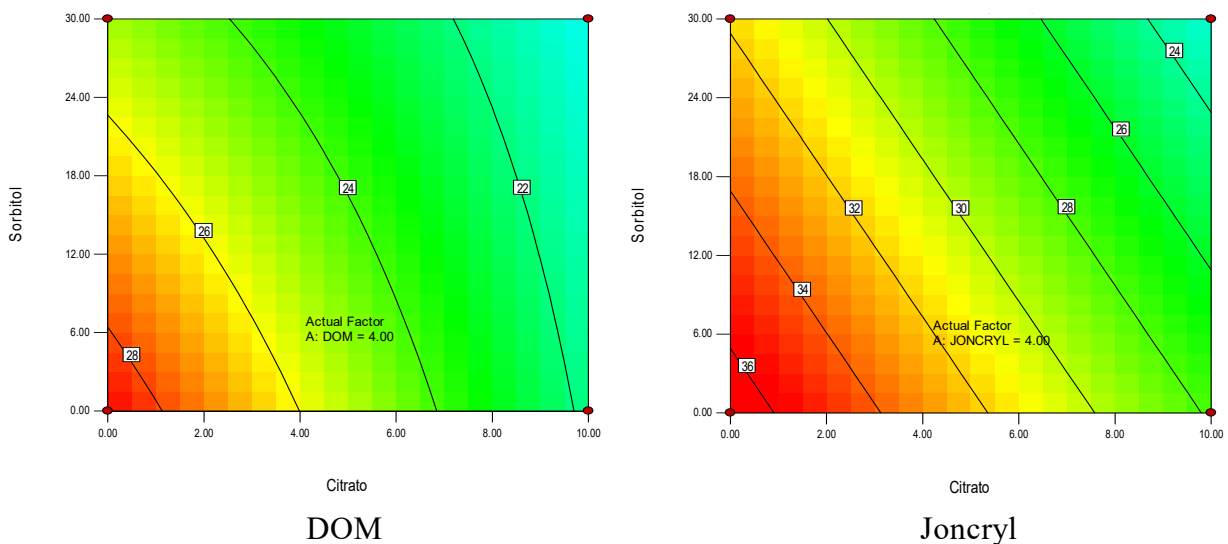


Figura 7.15. Contornos de la Superficie de Respuesta de la Resistencia a Tensión para los bloques (a) DOM y (b) Joncryl a Niveles Altos de Concentración

Los resultados mostrados indican que el aditivo joncryl está mejorando la compatibilidad entre el almidón y el PLA, lo que se refleja en un incremento en la resistencia a la tensión de las mezclas. Así mismo, se detectó que la presencia del sorbitol inhibe la eficiencia del joncryl, mientras que el citrato no lo afecta.

El efecto individual del agente plastificante se encuentra regido por la afinidad química entre los constituyentes y los anclajes o enredos moleculares que pudiera promover con la mezcla [29]. El plastificante citrato de acuerdo a los grupos metilenos que contiene en su estructura química, presenta mayor tendencia o afinidad química de

interactuar con el PLA. Ke y col, encontraron que al incorporar cantidades superiores a 15 %, la resistencia mecánica del PLA disminuye considerablemente de 50 a 20 MPa [102]. En este estudio al evaluarlo entre 0 y 10 % modificó el comportamiento de frágil a dúctil del PLA obteniendo valores que coinciden con lo reportado, ya que la resistencia mecánica disminuyó con la presencia del citrato en ambos bloques, aunque en el estudio de la elongación a ruptura, si mejoró esta propiedad solo cuando fue mezclado con el compatibilizante DOM. Este incremento, Ning lo relaciona a la completa destrucción granular, y la dispersión y distribución del almidón, permitido por la disminución de la viscosidad del PLA [29].

El plastificante sorbitol por contener grupos OH, presenta alta afinidad química tanto con el almidón, como con los grupos terminales del PLA [24]. Sin embargo, esta afinidad no promueve el incremento tanto de la elongación a ruptura como de la resistencia a tensión. La combinación de este plastificante con el compatibilizante joncryl, mejora la elongación a ruptura y la tenacidad de la mezcla. Esto puede ser debido o ayudado a que el sorbitol presenta un punto de fusión más alto que otros plastificantes. Esto es una ventaja, ya que no hay pérdidas a la entrada o a la salida del extrusor [24].

La combinación de plastificantes ha sido otro método reportado para incrementar la resistencia a tensión de la mezcla almidón y PLA. Entre ellos, la combinación el glicerol y el ácido cítrico, que incrementó la resistencia con ayuda de la destrucción completa de la estructura granular mediante los enlaces secundarios de puentes de hidrógeno del almidón, permitiendo que el mejoramiento de la dispersión del almidón en el PLA [30, 39]. En otros casos la combinación de formamida más agua, promueven significativamente la elongación a ruptura de la mezcla [56]. Aunque ambas investigaciones presentaron las desventajas de que la otra propiedad mecánica fue deficiente, degradación hidrolítica del PLA, y la retrogradación prematura del almidón. En este trabajo, se encontró que la combinación con los agentes plastificantes, prueben a un comportamiento plástico aunque con resistencias a tensión significativamente deficientes.

El compatibilizador joncryl fue utilizado por Yuan para mejorar la resistencia a la tensión de película bi-orientadas de almidón y PLA. Sin embargo, en sus resultados no fueron encontrados mejoras significativas en la elongación a ruptura [39]. En este trabajo, se encontró que el joncryl, además de mejorar la resistencia a la tensión, también mejora significativamente la elongación a ruptura de la mezcla almidón y PLA.

Las investigaciones reportadas en la literatura en las que han tenido como objetivo incrementar la elongación a ruptura de la mezcla almidón y PLA, han sido para el diseño de películas obtenidas por extrusión-soplado, en donde básicamente se interesan en aumentar la resistencia en fundido [40, 60, 70, 80, 87]. Uno de los trabajos reportados donde se obtuvieron las elongaciones más altas, fue el realizado por Zhang con una mezcla de 30/70 de almidón/PLA en presencia del joncryl y un plastificante interno en el PLA llamado tributil-acetil-citrato. El obtuvo películas con elongaciones cercanas a 250 %, aunque con la desventaja de una deficiente resistencia a tensión [70].

El PLA utilizado en esta investigación es grado inyección, que presenta una elongación a ruptura de 2.5 %. Este valor es menor que los otros PLA's de grados como, el grado extrusión que se encuentran normalmente entre 6 y 9 %, o, el grado extrusión-película que llega hasta 180 % su elongación a ruptura [82]. La deficiente propiedad de elongación del PLA grado inyección, causa mayores desafíos para lograr convertirla a propiedades semejantes al polipropileno. Se ha encontrado en la literatura que al intentar modificar al PLA, surgen problemas como el entrecruzamiento por los iniciadores o la disminución drástica de la viscosidad de fundido por el uso excesivo de plastificantes; estos efectos impiden la procesabilidad del material mediante inyección [27, 28, 37].

Los siguientes resultados presentados en este capítulo, fueron los estudios de las formulaciones de cada bloque que presentaron los comportamientos mecánicos diferentes, y serán comparados con la muestra de referencia (mezcla almidón y PLA), identificado como REF. Las muestras elegidas, fueron REF/DOM y REF/Joncryl, por presentar las mayores resistencias mecánicas; la formulación de REF/DOM/Cit/Sor, la cual presentó un comportamiento predominantemente plástico y REF/Joncryl/Sor, la cual presentó mayor elongación a ruptura.

7.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA (SEM)

La morfología es una propiedad fundamental para el estudio de mezclas de polímeros inmiscibles y de carácter importante para comprender las propiedades mecánicas [29, 30, 56, 60, 65].

7.3.1 Efecto del Almidón en el PLA

En la figura 7.18, se muestran las fotografías obtenidas por SEM de la superficie de fractura producida durante el ensayo de tracción en muestras de la mezcla de almidón y PLA (REF).

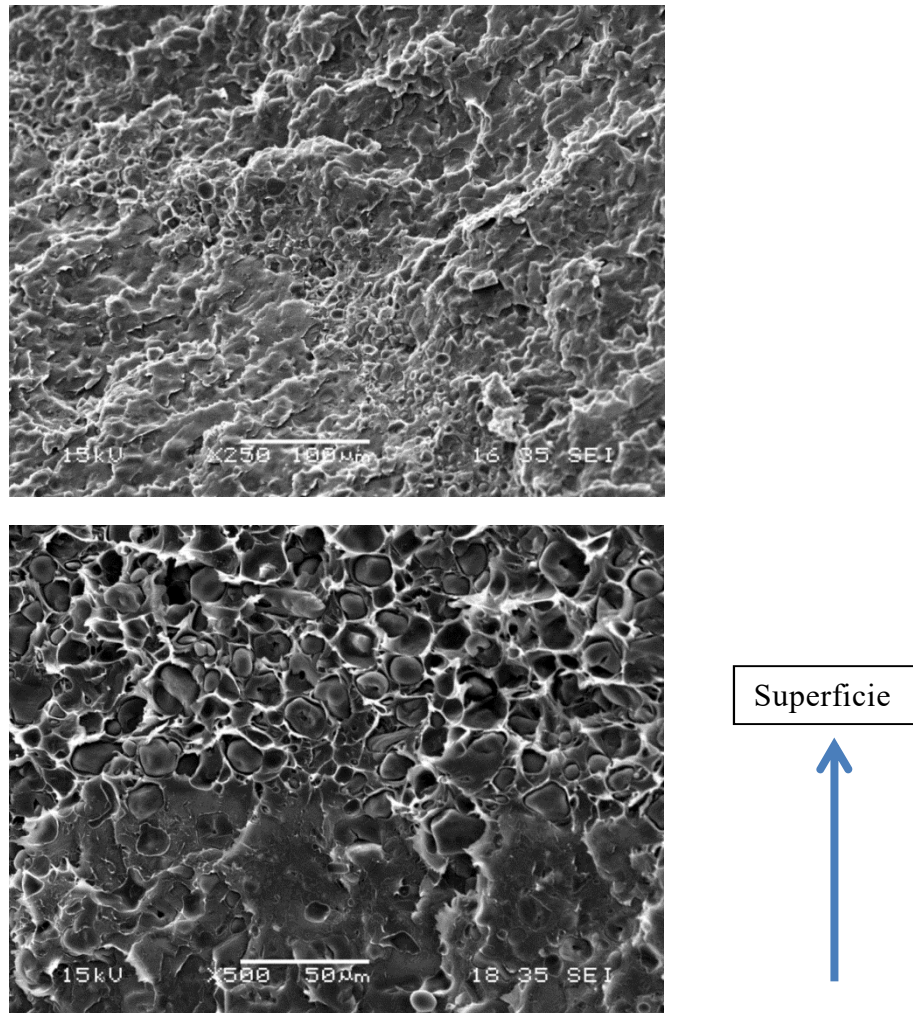


Figura 7.16. Micrografías de la Superficie de Fractura de la Mezcla REF a X250 y X500

En la figura 7.16, se puede apreciar las fases bien definidas de una fase dispersa correspondiente al almidón, y una fase continua, el PLA. En estas micrografías, el PLA se observa con una morfología lisa, mientras que el almidón presenta una morfología con notables perturbaciones. Asimismo, la morfología indica que el mecanismo de fractura es completamente frágil, indicando un comportamiento típico de una mezcla inmiscible [56, 65]. Sin embargo, cabe mencionar, en esta mezcla existe miscibilidad parcial entre el almidón y el PLA proporcionada por 1) los grupos OH del almidón y los grupos OH de los extremos de la cadena del PLA y 2) por la parcial compatibilidad proporcionada por la presencia del iniciador. En esta investigación se trabajó con una relación de almidón en PLA de 30/70 % w/w. Esta proporción, Zhang lo consideró como ideal, ya que mayores contenidos de almidón, tiende a promover la generación marcada por el efecto de coalescencia [70].

Un efecto normalmente presentado en probetas obtenidas mediante inyección con mezclas inmiscibles, es la diferente morfología obtenida a lo largo de la sección transversal. Esto es ocasionado por los esfuerzos de corte del material contra la pared del molde. Esto causa la sedimentación de las partículas de almidón en la superficie, mientras que en la parte central de la probeta, debido a la velocidad mayor propia al perfil de velocidad, es llevado a cabo mezclas meta-estables. Este efecto puede ser visto con claridad en la figura 7.16 a X500.

Los compatibilizantes tienen la función básicamente de disminuir la resistencia interfacial entre las fases, mediante la producción de polímeros bloque, injertados y en ocasiones entrecruzamientos [15, 30, 35, 38]. Los signos que indican una mejora en la compatibilización de mezclas inmiscibles son la disminución de los espacios vacíos, reducción de las cavidades o huecos y eliminación de los bordes claros [25, 38]. Cabe mencionar que existen dos tipos de espacios vacíos, los interfaciales y los que se encuentran en la parte central de los gránulos de almidón (humedad volatilizada).

7.3.2 Efecto de los Compatibilizantes en la Mezcla Almidón y PLA

En las figuras 7.17, son presentadas las micrografías de las mezclas compatibilizadas con DOM y Joncryl. Estas micrografías, corresponden a las formulaciones que presentaron los más altos valores en la propiedad de resistencia mecánica a la tensión.

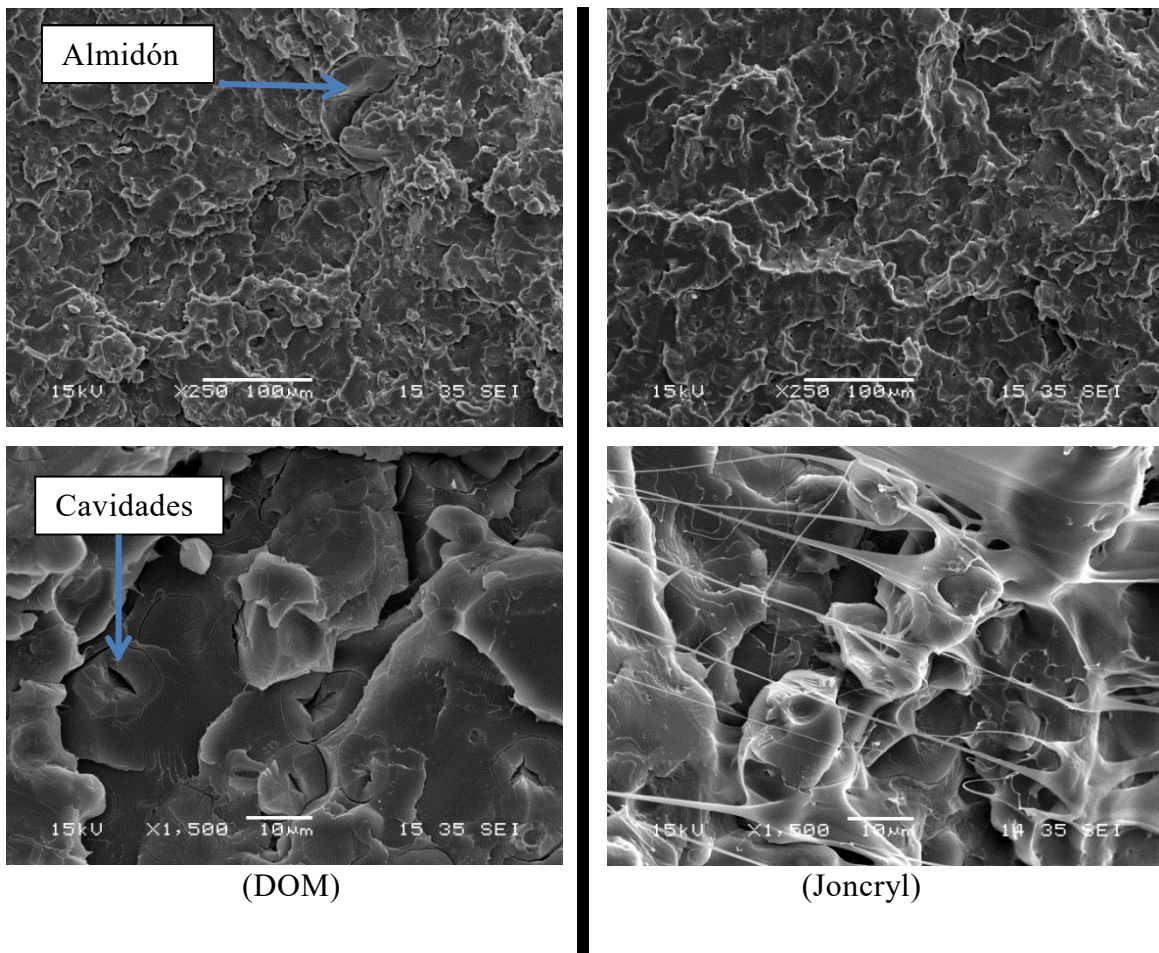


Figura 7.17. Micrografías de la Superficie de Fractura a Tensión de REF/DOM (a) y REF/Joncryl (b) a 250X y 1500X.

En la figura 7.17, son presentados las micrografías de las mezclas compatibilizadas, REF/DOM y REF/Joncryl a X250 y X1500 de magnificación. En ambos bloques de diseño se observa un comportamiento dúctil con la incorporación de

los agentes compatibilizantes. Sin embargo, se observa en el bloque DOM a X250, la existencia de islas de almidón (indicado con la flecha), a diferencia de bloque joncryl, en donde a X250 se observa un sistema completamente homogéneo, puesto que el tamaño de partícula disminuye adquiriendo una forma esférica, lo cual revela la adecuada compatibilización entre el almidón y el PLA [24, 25, 40]. Aunque a magnificaciones de X1500, se observan claramente los espacios vacíos en REF/DOM y la correcta humectación del compatibilizante en REF/Joncryl.

Los plastificantes tienen la función principal de incrementar el volumen libre intermolecular en el almidón, y no debe presentar reacción química con alguno de los constituyentes. Entre otras funciones, debe presentar mayor afinidad química y polaridad con el almidón [29]. Estos factores ayudarán a impregnar adecuadamente la superficie del almidón, para su posterior difusión, absorción y ruptura de la estructura granular. Esta ruptura, promoverá la distribución y dispersión del almidón en la fase del PLA, al mismo tiempo que también promoverá la movilidad y orientación de las cadenas del almidón mediante los esfuerzos de corte y la temperatura propios del procesamiento [30, 38]. Otro efecto deseado de los plastificantes es evitar la coalescencia, la retrogradación del almidón y la modificación del PLA [65, 68].

7.3.3 Efecto de los Plastificantes en Combinación con los Compatibilizantes en la Mezcla Almidón y PLA

En la figura 7.18, son presentadas las formulaciones de cada bloque del diseño experimental que presentaron comportamientos mecánicos particulares. En el bloque DOM, fue la formulación comprendida por REF/DOM/Cit/Sor la cual presentó un comportamiento predominantemente plástico. Del bloque Joncryl, fue la formulación REF/Joncryl/Sor, que presentó la mayor elongación a ruptura.

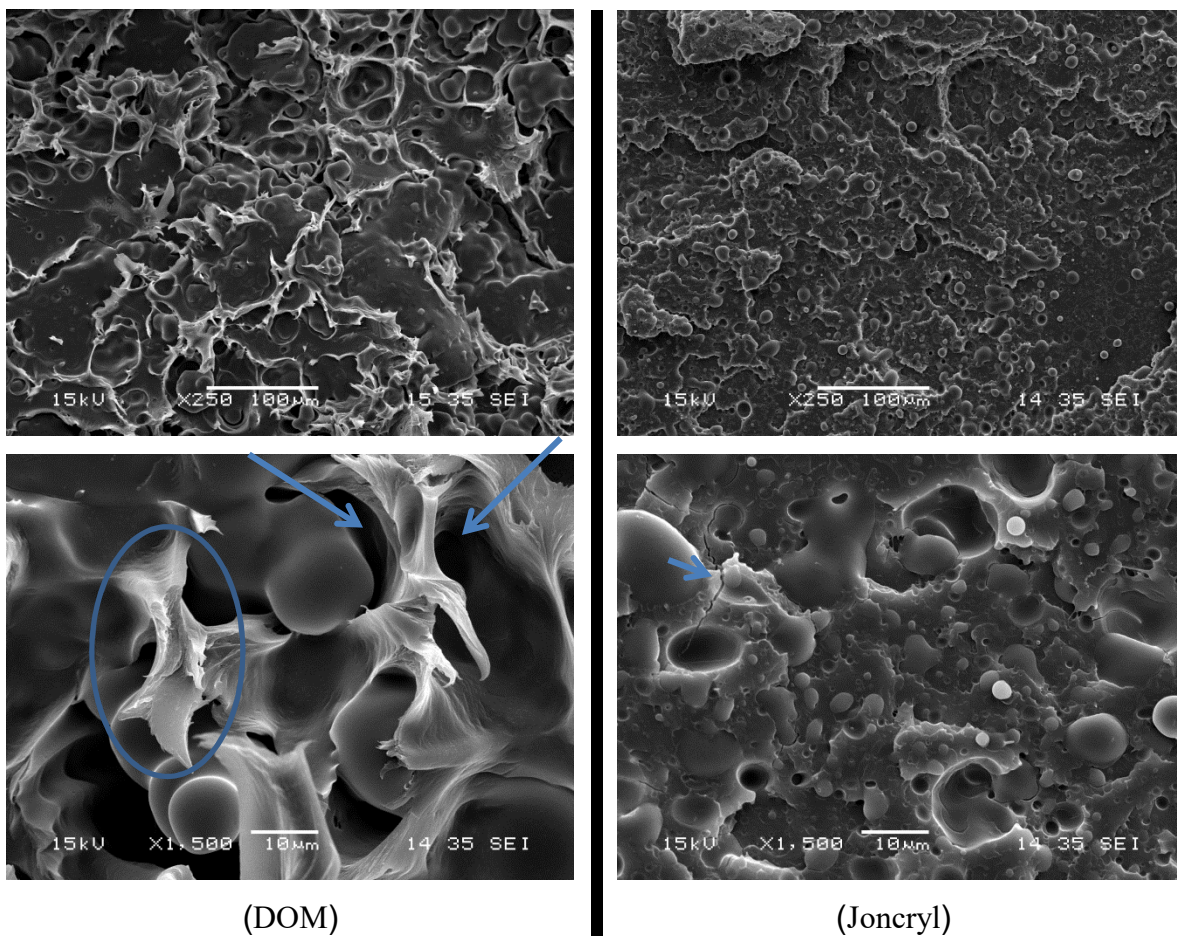


Figura 7.18. Micrografías de la Superficie de Fractura de REF/DOM/Citrato/Sorbitol (DOM) y REF/Joncryl/Sorbitol (Joncryl) a 250X y 1500X.

En la figura 7.18 del bloque DOM, se reafirma lo encontrado en las pruebas mecánicas, la formulación comprendida por REF/DOM/Cit/Sor, presenta un tipo de falla altamente dúctil. Estas fallas se originaron desde la interface indicado mediante las dos flechas, donde claramente se observa el desprendimiento de las partículas de almidón de la fase del PLA. En la literatura existe mucha controversia para describir intermolecularmente el comportamiento plástico de una mezcla inmiscible, pero básicamente es atribuido a los siguientes factores:

- a) Una buena adhesión interfacial, cuando es logrado la reacción del PLA con el compatibilizante y este, con los grupos hidroxilos del almidón, pero en presencia de los plastificantes [25, 30].
- b) Li, relaciona la falla plástica en mezclas de materiales inmiscibles a la existencia de enredos entre las fases que pueden transferir esfuerzos [40].
- c) Es atribuido a la disminución de la Tg del PLA ocasionada por la presencia tanto del DOM como del citrato, que indirectamente lo están plastificando [25, 61]. Esto está siendo considerado, ya que durante la prueba de tensión, fueron observadas la aparición de micro-grietas en la parte exterior de las probetas antes de la fractura, mientras que en la parte central, se comportó alargándose.
- d) Se considera la existencia de una tercera fase, que basándose en la morfología observada en la figura 7.18-(DOM) X1500, puede estar conformada por la combinación de los aditivos. Esto es sustentado por el efecto observado en la superficie de la probeta, donde fueron encontradas partículas de almidón que dificultaban la sujeción de las probetas con las mordazas al momento de realizar la prueba de tensión. Esto indica que durante el proceso de inyección, el flujo adquirió un perfil parabólico con velocidad máxima en el centro y velocidad cero en las paredes, provocando diferencias marcadas en la morfología en la sección transversal.

En la figura 7.18-(Joncryn), se observa que la mezcla conformada por REF/Joncryn/Sor, presenta dos mecanismos de falla de manera simultánea. Una de ellas, es la falla interfacial indica con la flecha, y la otra, es la fractura de la estructura granular del almidón. Estos dos tipos de fallas indican que la compatibilización fue adecuada mediante la incorporación de los agentes compatibilizantes [18] pero además, debido a la ruptura de la estructura granular del almidón, se puede decir que existió compatibilización física o no reactiva del PLA y el almidón, promovida por los enlaces de puente de hidrógeno [25]. Este tipo de fallas combinadas, representan una compatibilización y plastificación de alto nivel [7].

7.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA (Platos Paralelos)

La reología es una herramienta altamente sensible para caracterizar los niveles de compatibilización y/o plastificación en mezclas de almidón y PLA [29, 40, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 68, 74, 88, 89, 90]. Con los datos obtenidos y mediante posibles ajustes con modelos reológicos, se pueden hacer estimaciones de las propiedades moleculares, como lo son, el incremento y la distribución de la masa molecular, generación de ramificaciones o entrecruzamientos, mejoramiento en la compatibilidad o bien, estimaciones de degradaciones (oxidativa, mecánica y térmica), etc. [58, 61].

7.4.1 Modelamiento de los Datos Experimentales

Existen innumerables modelos empíricos utilizados para estimar el comportamiento reológico de mezclas de materiales inmiscibles [55, 59, 61, 62, 88]. Entre estos modelos, el modelo de “Carreau-Yasuda”, ha sido utilizado en mezclas almidón y PLA y que ha presentado mejor ajuste a los datos experimentales de flujo dinámico [59, 61, 74]. En la siguiente expresión se presenta este modelo:

$$\eta(\omega) = \eta_0 \left[1 + (\theta \cdot \omega)^m \right]^{\frac{n-1}{m}}$$

Donde, $\eta(\omega)$ es la viscosidad compleja, ω es la frecuencia angular, η_0 es la viscosidad a corte cero, θ es el tiempo característico de relajación y, m y n, son el factor de transición y el índice de ley de potencias, respectivamente.

Las formulaciones elegidas para el estudio reológico, son las mismas estudiadas en la sección de morfología. En la figura 7.19, se presentan los comportamientos de la viscosidad dinámica (símbolos) y el ajuste con el modelo de Carreau-Yasuda (líneas), para las mezclas de almidón y PLA (identificada como “REF”), con las combinaciones REF/Joncryl, REF/Joncryl/Sor, REF/DOM y REF/DOM/Cit/Sor. Los datos corresponden a la primera corrida, obtenidas a un tiempo total de corrida menor a tres minutos, bajo en atmósfera de nitrógeno, humedad controlada y temperatura de 165° C.

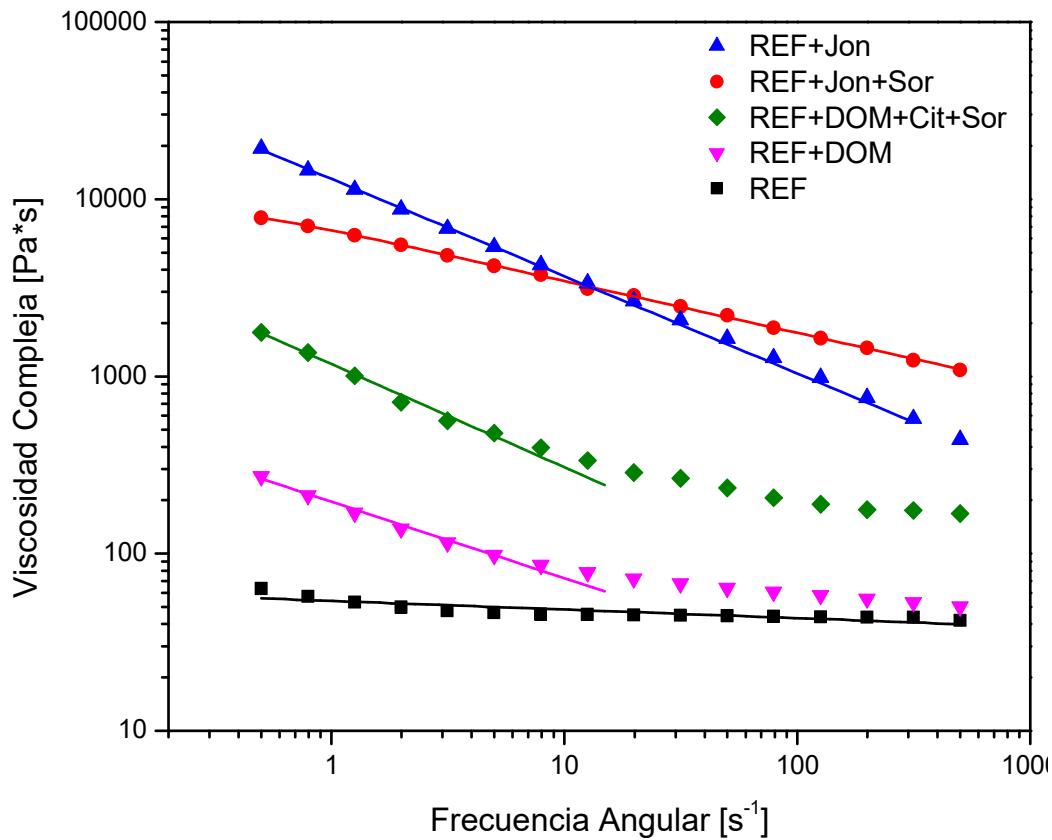


Figura 7.19. Datos Experimentales de la Viscosidad Dinámica a 165°C.

Tabla 7.9. Parámetros de Regresión del Modelo de Carreau-Yasuda

| Muestra | $\eta(0)$ [Pa*s] | θ [s] | M | n |
|-----------------|---------------------|-----------------|--------|------|
| REF | 77608588 | 3E10 | 0.0058 | 0.9 |
| REF/DOM | 447 | 6.80 | 99.79 | 0.56 |
| REF/DOM/Cit/Sor | 2065 | 2.64 | 99.81 | 0.42 |
| REF/Jon | 9360 | 3.04 | 1.99 | 0.70 |
| REF/Jon/Sor | 20269 | 2.24 | 107 | 0.45 |

7.4.2 Efecto del Almidón en el PLA

Es conocido que los materiales poliméricos, presentan un comportamiento predominantemente pseudoplástico, es decir, por analogía con las pruebas estacionarias, al incrementar la frecuencia angular, la viscosidad compleja tiende a disminuir [91]. Sin

embargo, se encontró en la figura 7.19, y en la tabla 7.9 ($n = 0.9$), que la mezcla de almidón y PLA no presenta un comportamiento pseudoplástico y si preferentemente un comportamiento newtoniano. Se ha reportado en la literatura que este comportamiento en el PLA utilizando grado extrusión, que la baja viscosidad y el comportamiento newtoniano se presenta cuando existen degradaciones significativas por ataque químico del iniciador, por hidrólisis, o degradaciones térmicas, mecánicas, etc. [9, 38]. Estas teorías son descartadas, ya que la cantidad del iniciador es la adecuada según las investigaciones realizadas por Tanrattanakul y Jun, así como las condiciones de proceso que para todas las formulaciones fueron de manera similar [15, 44]. Por lo tanto, el comportamiento newtoniano de esta mezcla es debido a la inmiscibilidad entre los componentes aunque en su mayoría es debido al PLA grado inyección utilizado. Esto es debido a que el PLA presenta una masa molecular menor, una estructura molecular corta, rígida con poca o nula ramificación, a diferencia del PLA grado extrusión reportada en la literatura [40, 55, 57, 58]. Esto permite al PLA grado inyección orientar sus moléculas con mayor facilidad a dirección del flujo desde muy bajas frecuencias angulares y sean constantes su flujo independiente de la frecuencia [60].

7.4.3 Efecto de los Aditivos en la Mezcla Almidón y PLA

El primero y más claro signo de compatibilización sobre las propiedades reológicas, es el incremento de la viscosidad en fundido de la mezcla [40]. Esto es notado como un incremento a corte cero de la viscosidad compleja o por el aumento en el carácter pseudoplástico o ley de potencia. Se observa en la figura 7.19, que la incorporación del DOM a la muestra de REF, causa un ligero incremento en la viscosidad a bajas frecuencias angulares. De acuerdo a este efecto en la viscosidad y la resistencia mecánica estudiada en el capítulo anterior, se considera que el aditivo DOM, se encuentra desempeñando una función de un compatibilizador no reactivo entre el almidón y el PLA, o bien, como un agente plastificante en el PLA. Este último concepto fue propuesto por Wang, donde se encontró un mejor mezclado con la disminución de la temperatura de transición promovida por la disminución de la viscosidad del PLA [30].

Respecto a la incorporación del citrato y el sorbitol en el DOM, se encontró que no modifica significativamente el factor de transición o también llamado, índice de consistencia (m), o la ley de potencia (n), aunque si incrementan la magnitud del comportamiento de la viscosidad compleja de la mezcla de almidón y PLA. Esto indica que estos tres aditivos se encuentran funcionando como compatibilizadores tipo “no reactivos”, que promueve mejores interacciones físicas del almidón con el PLA, mediante la destrucción de su fase cristalina [74].

Se observa en la figura 7.19, que los valores más altos en la viscosidad compleja, lo ofrecieron, la formulación con el joncryl y, la formulación de la combinación de joncryl con el sorbitol. Estos comportamientos hacen notar que el compatibilizante joncryl presenta mayor efectividad con la metodología seguida que el compatibilizante DOM. Los efectos del joncryl en la mezcla almidón y PLA son muy evidentes en la figura 7.19. El incremento observado de la viscosidad compleja a bajas frecuencias angulares fue debido al mecanismo de reacción del joncryl por extensión de cadena. EL comportamiento predominantemente pseudoplástico fue derivado a incremento de la polidispersidad en las masas moleculares [61, 92, 93].

La combinación de joncryl y sorbitol ofrece en la mezcla de almidón y PLA, un incremento en el nivel de miscibilidad tanto física como química. Esto es derivado de las reacciones químicas de compatibilización del joncryl mediante extensiones de cadena y posibles ramificaciones; así como el incremento de la afinidad física del plastificante sorbitol. Esta combinación de factores, puede ser observado desde el estudio reológico como una disminución de la ley de potencia [40].

Se ha reportado en la literatura, que el sorbitol a diferencia del citrato, no afecta las propiedades significativamente las propiedades intrínsecas del PLA, y no tiende a volatilizarse durante el procesado térmico [24].

Se observa que la incorporación de los aditivos modifica significativamente las propiedades reológicas de la mezcla 30/70 de almidón/PLA. Esto indica que ninguna de las formulaciones presenta una viscosidad que converja a altas frecuencias angulares. Esto es debido a la diferencia que le proporciona los aditivos para modificar los niveles de cortes interfaciales, la orientación de las cadenas y la disipación de energía [61].

7.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA (DSC)

La compatibilidad entre polímeros ha sido ampliamente estudiada mediante las temperaturas de transición vítrea (T_g). En este estudio, este parámetro no proporcionará información útil para estimar la compatibilidad, ya que tanto el PLA como el almidón cuando es plastificado, presentan T_g 's cercanas a 60°C [18, 24, 25, 60]. Sin embargo, muchos autores han aplicado esta técnica calorimétrica en sus estudios de compatibilización, para 1) examinar los cambios en las propiedades moleculares (amorfa y la cristalinidad), 2) estimar las interacciones fisicoquímicas entre el PLA y el almidón, 3) conocer influencia de los aditivos en la mezcla, 4) la correspondencia de la estructura molecular sobre las propiedades mecánicas y 5) la influencia de los métodos de procesado, etc. [18, 24, 27, 29, 38, 40, 57, 60, 61, 65, 69].

7.5.1 Propiedades Térmicas del PLA.

La componente cristalina en los materiales poliméricos es de suma importancia en el diseño de materiales. En el PLA, su presencia y su deseable mayor composición de esta estructura, mejoran la resistencia mecánica y amplía la estabilidad térmica [24, 61].

El moldeo por inyección, es el método de procesado que más influye en la generación de la estructura cristalinidad en el PLA [3, 61, 94, 99, 100]. Esto es debido a la baja cinética de cristalización del PLA, que con los parámetros normales aplicados a polímeros como las poliolefinas, no se logran alcanzar los niveles deseados [100]. Conociendo este comportamiento, en este trabajo se aplicó ciertos procedimientos como los mencionados por Wentao y Tábi, para incrementar el contenido cristalino en piezas de PLA inyectadas. Wentao y col. trabajó en la modificación de parámetros de inyección, tales como el aumento del tiempo de inyección, la disminución de la velocidad de carga del material, el incremento de la temperatura en el molde, y el aumento de la presión de sostenimiento [94, 105]. Tábi y col, aplicaron un tratamiento posterior al proceso de moldeo a través de conocido como “recocido” [76]. Lo observado durante los experimentos fue que el método presentado por Wentao, se obtuvieron probetas con adecuada estabilidad dimensional y mayor resistencia mecánica

contrario a la práctica de Tábi. Otras de las desventajas de Tabi y por la cual no fue seguido su método, fue que en las formulaciones compuestas por plastificantes, aunque si incrementaban su contenido cristalino, la resistencia mecánica tendía a disminuir. La razón por la cual disminuye, es debido a la separación de fases, ya que se encontraban en un estado meta-estable, desde el punto de vista termodinámico.

7.5.2. Propiedades Térmicas del Almidón.

La naturaleza térmica del almidón es más compleja que del PLA. Esto es debido a los cambios fisicoquímicos ocurridos durante el calentamiento que pueden envolver la transición vítrea, la gelatinización, “la fusión”, la cristalización, los cambios en la estructura cristalina, la expansión de volumen, la degradación molecular y los movimientos de la humedad. Sin embargo, cuando el almidón no contiene plastificante, estos cambios no se presentarán, ocurriendo básicamente la degradación térmica [106].

En este trabajo se decidió omitir el termograma del almidón, ya que no presentó ninguna señal en las temperaturas de transición vítrea (T_g), en la temperatura de cristalización (T_c) y en la temperatura de fusión (T_m). Las razones pueden ser las siguientes:

1) La T_g no se presenta cuando el plastificante se encuentra a menores de 13 % w/w en el almidón, tal como lo reporta Zeleznak y col. donde utilizó el almidón nativo y agua [104];

2) Respecto a la T_c , se ha reportado que la amilopectina la cual conforma la estructura cristalina, su composición solo depende de la fuente del almidón [108], aunque es posible que presente señal en las corridas de DSC, cuando el almidón se encuentre gelatinizado y exista grados de libertad con suficiente energía para romper los enlaces entre cadenas [109];

3) En el caso de la T_m , esta no se presenta en los termograma, ya que el almidón aunque contiene zonas cristalinas, estas no se funden, ya que antes de ocurrir, el almidón se degrada térmicamente [110].

7.5.3. Estudio Térmico de la Mezcla Almidón y PLA

Cuando es el PLA es mezclado con el almidón y los aditivos, los factores que se han encontrado que influyen significativamente en el comportamiento térmico son el tipo de almidón, el tamaño de partícula del almidón, la compatibilización reactiva o no reactiva, la interacción física de la amilosa y la amilopectina con el PLA, los grupos funcionales del plastificantes del almidón, entre otros [24].

En la gráfica 7.20, se presenta los termogramas del PLA y de la mezcla de PLA y almidón.

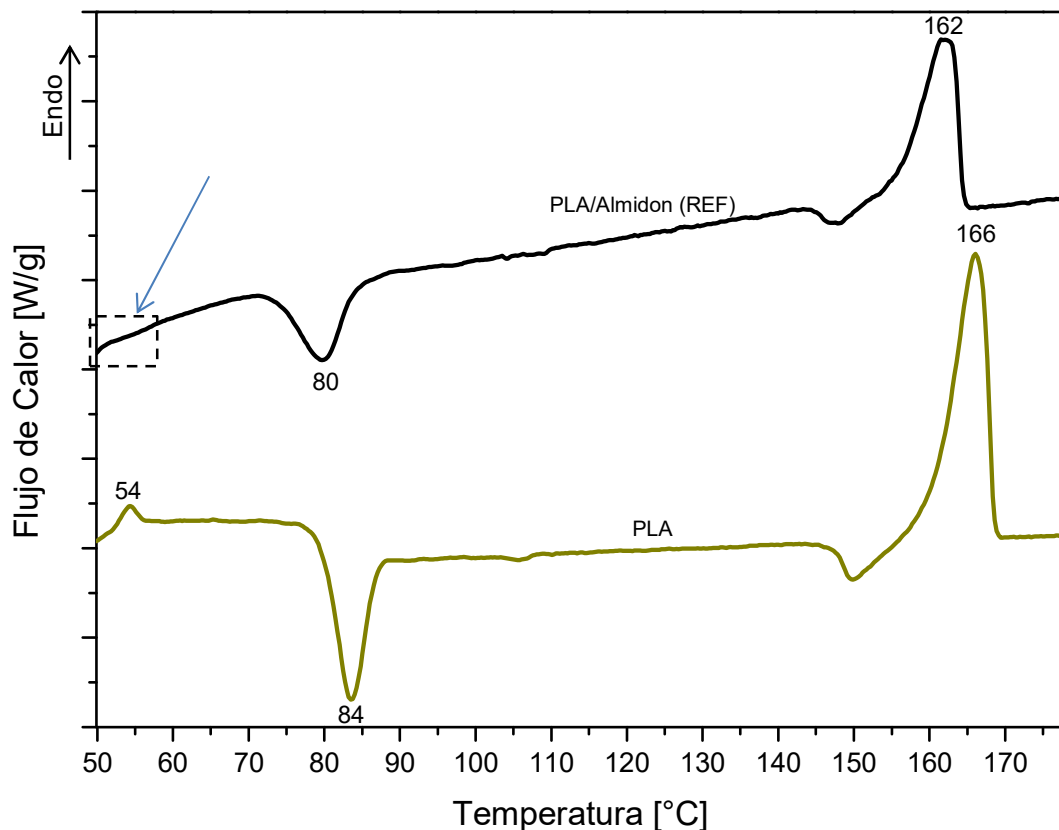


Figura 7.20. Termograma Individual del PLA y la Mezcla 70/30 PLA/Almidón.

Las temperaturas de transición del PLA en promedio reportadas son de 60° C para la Tg, y 180° C para la temperatura de fusión (Tm) [95]. En la figura 7.20, se encontró que la Tg y la Tm del PLA, fueron 4 y 14° C respectivamente menores a las reportadas.

Estas transiciones a temperaturas menores, se ha encontrado que puede estar asociado a una masa molecular menor y un índice de poli-dispersidad más amplio [82]. Estas propiedades moleculares caracteriza al PLA grado inyección utilizado diferencia al PLA grado extrusión utilizado en investigaciones reportadas [82].

Con la finalidad de comparar los comportamientos térmicos del PLA con la mezcla almidón y PLA, fueron sometidas a condiciones semejantes de enfriamiento durante la etapa de inyección de las probetas. En la figura 7.27, se pueden observar los efectos de la incorporación del almidón en el PLA. Lo notorio es que las transiciones T_c y T_m fueron desplazadas a temperaturas menores, así como sus entalpías tendieron a disminuir. Estos dos comportamientos son signos evidentes de la inmiscibilidad entre el almidón y el PLA [57, 60]. Los cambios térmicos ocurridos, no fueron de gran magnitud, debido a que el almidón presenta baja sensibilidad térmica en las corridas del DSC [57], además que su proporción en la mezcla, es relativamente bajo [97, 98].

La T_g se puede decir que no se observa una señal definida de esta transición. Sin embargo como se han reportado la presencia normal de esta transición en mezclas de PLA y almidón, se maximizó la región indica por la flecha de la figura 7.21.

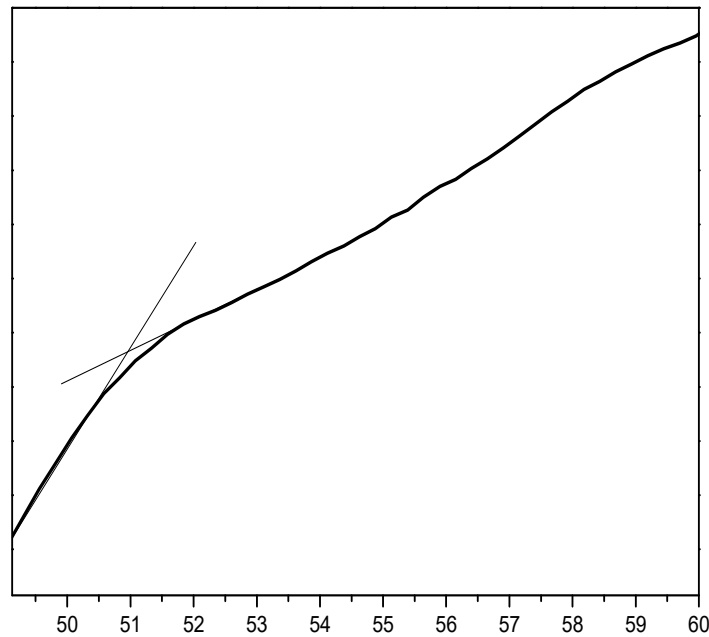


Figura 7.21. Temperatura de Transición Vítrea de la Mezcla 70/30 PLA/Almidón.

Se ha reportado que al incorporar almidón en el PLA, la Tg del PLA tiende a ocurrir a temperaturas más bajas [24, 40]. En la figura 7.21, se observa que cerca de 51° C, se presenta un cambio en la pendiente de manera gradual en el comportamiento térmico de la mezcla. Este ligero cambio es atribuido a la Tg del PLA, lo cual, solo es claramente observada a barridos menores a 10° C/min. La razón es que gran parte de la energía calorífica es absorbida por la estructura amorfa del almidón impidiendo la libre vibración de la estructura amorfa del PLA [3, 60, 101]. Por lo tanto, la Tg del PLA en las siguientes formulaciones, no serán consideradas.

7.5.4 Efecto Térmico de Aditivos en la Mezcla Almidón y PLA

Para poder discutir comparativamente los comportamientos térmicos entre las diferentes formulaciones, se tuvo el cuidado de procesarlo bajo las mismos parámetros de procesado tanto de extrusión como inyección. La elección de los parámetros dependió de la formulación más difícil de procesar, la cual exigiría las condiciones más extremas tanto para temperatura, tiempo de residencia, velocidades de husillo, presiones de sostenimiento, etc. En la literatura se sugiere este procedimiento 1) para poder comparar las formulaciones, 2) para maximizar la efectividad de las reacciones de compatibilización, y 3) evitar significativamente la degradación térmica, mecánica y oxidativa de los componentes durante el procesamiento [111].

Los análisis térmicos de la mezcla almidón y PLA en combinación con los aditivos compatibilizantes y plastificantes de mayor relevancia en los estudios mecánicos, son presentados en la figura 7.22.

Los datos del análisis térmico corresponden a la primera corrida, los cuales contienen las historias térmicas del procesamiento. Estos efectos no fueron borrados con la intención de evaluar la influencia de los parámetros de procesado sobre la cinética de cristalización.

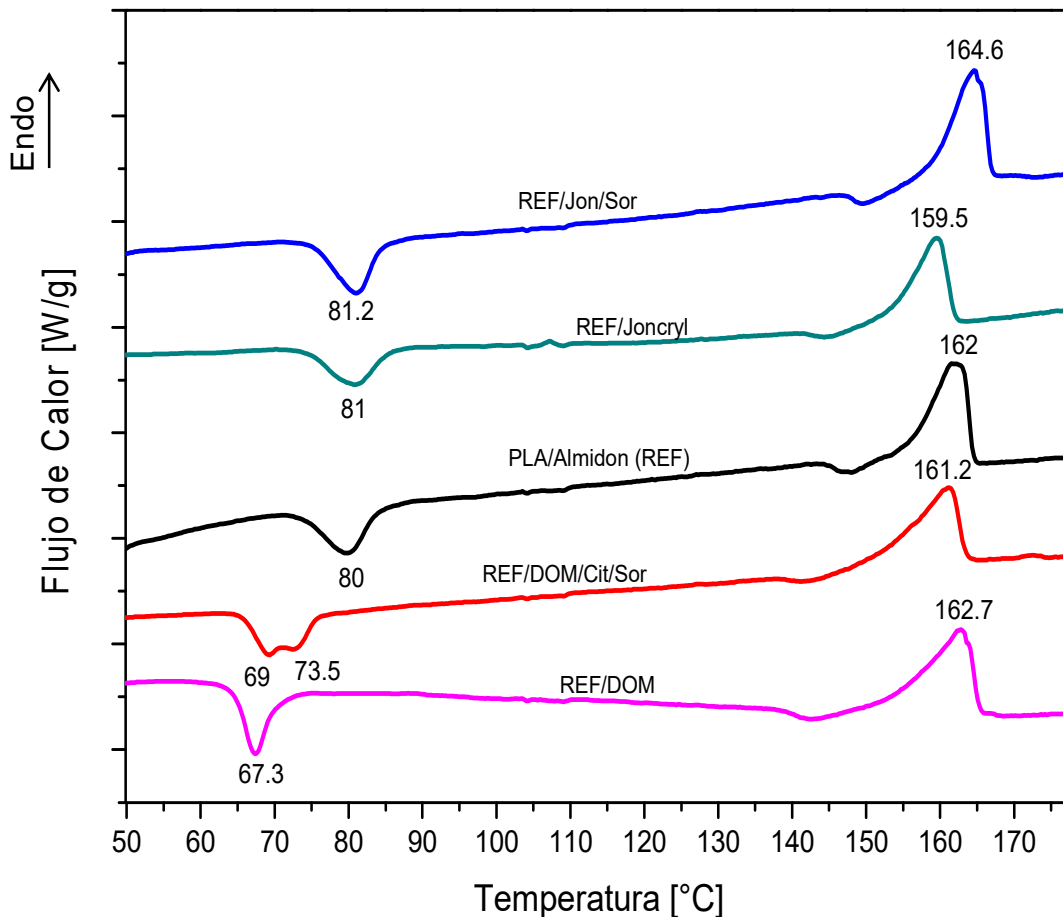


Figura 7.22. Comportamiento Térmico de los Agentes Compatibilizantes y Plastificantes sobre la Mezcla Almidón y PLA.

En las formulaciones donde incluye los compatibilizantes DOM y Joncryl, se encontró el corrimiento de las temperaturas de transición respecto a la formulación de referencia. Estos corrimientos se deben al cambio de la componente cristalina del PLA [60] que demuestran la existencia de reacciones de compatibilización [18]. Los corrimientos más notorios de la figura 7.22, son 1) las disminuciones de las temperaturas de la transición cristalina (T_c) con la incorporación del compatibilizante DOM, 2) los ligeros incrementos de esta transición, con la incorporación del compatibilizante Joncryl, y 3) el incremento de la temperatura de fusión ocurrida solo en la formulación comprendida por la combinación del compatibilizante Joncryl y plastificante sorbitol. Las posibles causas a estos efectos, son mencionados a continuación.

7.5.4.1 Incorporación del Compatibilizante DOM

La disminución de la T_c en la mezcla de almidón y PLA al incorporar el compatibilizante DOM, es un indicativo que existió la debida reacción de compatibilización [18]. De acuerdo a la literatura, se encontró que esta disminución está asociada a una combinación de reacciones físicas y químicas entre el DOM y el PLA [18, 24]. La colaboración de cada una de ellas, se mencionan a continuación:

- Se ha reportado que el compatibilizante DOM ofrece una reacción de compatibilización física con el PLA [18]. Esto es otorgado por los grupos éster y metilenos del DOM que incrementa las interacciones físicas con los metilenos del PLA. También se ha encontrado que cuando es dosificado en cantidades excedentes, puede comportarse como agente nucleante entre las mismas moléculas del PLA [60]. Estos dos comportamientos propicia que a temperaturas menores inicie la transición para la formación cristalina, tal como es observado en la mezcla REF/DOM en la figura 7.22.
- Por parte de la reacción química, se encontró en la literatura que con ayuda del iniciador, los grupos metilenos del DOM tienden a reaccionar preferencialmente con los metilenos del PLA, promoviendo la formación de ramificaciones [24, 111]. En la figura 7.22, se puede ver la aparición de dos picos exotérmicos de cristalización en la mezcla REF/DOM/Cit/Sor, presentados en las temperaturas de 69 y 73.5° C (menor a los 80° C de la mezcla almidón y PLA). Se ha encontrado que la razón de la aparición de estos picos se debe a la inducción a dos tipos de esferulitas que crean diferentes tamaños de zonas cristalinas [27, 28, 37]. Algunas de las razones reportadas, se han encontradas que son debidas a 1) el incremento de las ramificaciones en el PLA [18, 24], 2) la combinación simultanea de compatibilizantes y plastificantes en corridas de cristalización [60, 103] y 3), la incorporación de más del 30 % de aditivos en la mezcla PLA y almidón [60].

7.5.4.2 Incorporación del Compatibilizante Joncryl

Los efectos térmicos más importantes con la incorporación del Joncryl a la mezcla PLA y almidón, son el ligero incremento de la T_c , y de manera particular, la disminución de la T_m con la incorporación de solo Joncryl, y el incremento de esta transición cuando es combinado el Joncryl con el sorbitol.

El Joncryl es un aditivo que ofrece la compatibilización reactiva y no reactiva entre el PLA y almidón [60], pero además, funcionaliza los extremos de las moléculas del PLA para su reacción mediante la extensión de cadena [105, 111], y en presencia del iniciador, promueve principalmente en el PLA, la generación de ramificaciones que disminuyen la cantidad de cristalinidad, tal como es observado en la figura 7.22, REF/Joncryl. Estas bondades del compatibilizador, ofrecen una adecuada efectividad de reacción, y aunque con bajas proporciones de la cristalinidad, conllevaron a una elevada resistencia mecánica.

El contenido cristalino en el PLA es altamente dependiente de las condiciones de procesamiento. Se encontró que en la formulación con Joncryl/sorbitol, la temperatura de masa fundida incrementaba a un nivel, que necesitaba el doble de tiempo para enfriarse, respecto a las muestras con DOM/sorbitol. Este efecto favoreció a que se generara mayor composición cristalinidad, además de las normalmente que se lograrían de las interacciones físicas intermoleculares [105, 111], que aunado a los bondades mencionadas anteriormente en REF/Jon, promovieron una combinación de propiedades mecánicas como lo son elevada resistencia mecánicas y elongaciones a ruptura comparables con polímeros dúctiles como el polietileno de alta densidad, tal como se puede observar en la figura 7.22, REF/Joncryl/sorbitol.

7.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (FTIR)

En la figura 7.23, se presentan los espectros individuales de infrarrojo del PLA, el almidón y la mezcla PLA/Almidón (70/30) identificada como REF.

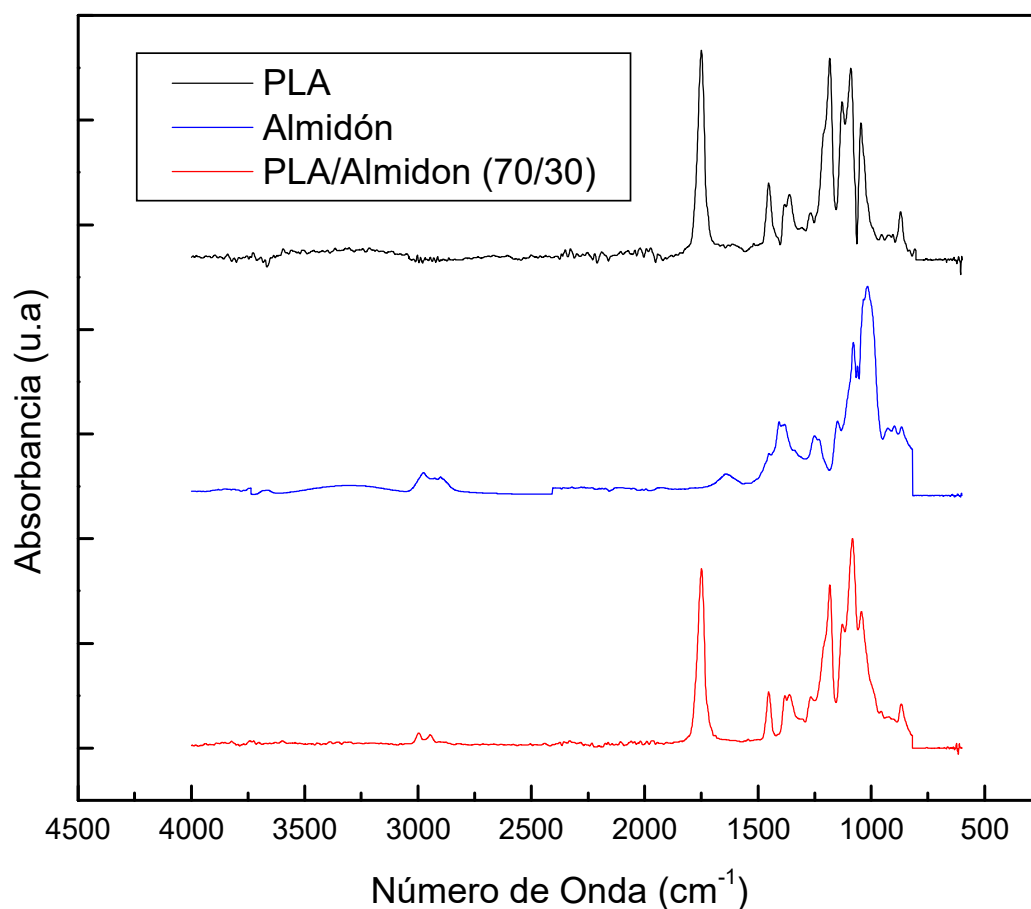


Figura 7.23. Espectrograma Individual del PLA, Almidón y la Mezcla 70/30 PLA/Almidón.

En la figura 7.23, se observa que el espectro correspondiente a la mezcla REF, presenta gran similitud al espectro del PLA puro. Esto significa que el PLA por encontrarse en mayor proporción en la mezcla, dificulta la obtención de los espectros del almidón y sus posibles enlaces químicos. De tal manera, para encontrar bandas atribuibles a reacciones de compatibilización, en la tabla 7.10, se presentan las bandas más importantes del PLA.

Tabla 7.10. Números de Onda Característicos del PLA

| Número de Onda [cm^{-1}] | Grupos Característicos |
|-------------------------------------|------------------------|
| 2997 y 2947 | -CH ₃ |
| 1750 | C=O |
| 1183 | C-O-C+CH ₃ |
| 1090 | C-O-C |
| 1046 | C-CH ₃ |
| 921 | Banda Cristalina |
| 875-860 | C-COO |

Cuando existe enlaces epoxi, se presenta en el número de onda 1250 cm^{-1}

En la figura 7.24, se presentan los espectros individuales de cada agente compatibilizante y agente plastificante.

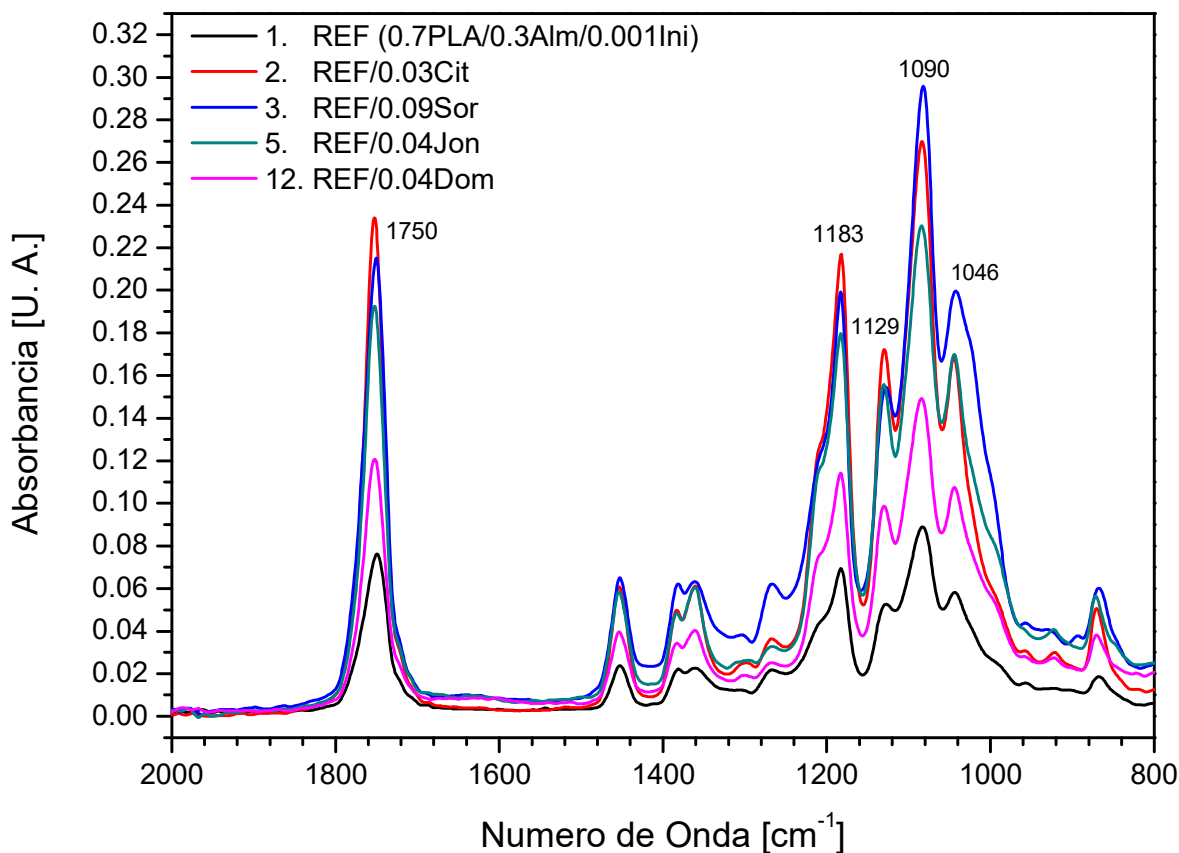


Figura 7.24. Espectrograma Individual de la mezcla PLA/Almidón con la Incorporación de los Compatibilizantes y Plastificantes.

Como puede verse en la figura 7.24, los espectros de las diferentes mezclas de REF con los compatibilizantes y plastificantes son muy similares entre sí.

En las tablas 7.11 y 7.12, son presentados los números de onda de los enlaces de hidrógeno del PLA, las mezclas con el almidón y los aditivos:

Tabla 7.11. Números de Onda de las Formulaciones para el Bloque DOM

| MEZCLA | Vibración del Número de Onda [cm^{-1}] | | |
|------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | —C=O (Carbonilo) | —C—O— en —CH—O— | —C—O— en —O—C=O |
| PLA (puro) | 1750 | 1183 | 1129, 1090, 1046 |
| REF (0.7PLA/0.3Alm/0.001Ini) | 1749 | 1183 | 1127, 1083, 1044 |
| REF/Cit | 1752 | 1182 | 1130, 1084, 1044 |
| REF/Sor | 1750 | 1183 | 1128, 1082, 1042 |
| REF/Sor/Cit | 1751 | 1183 | 1129, 1084, 1044 |
| REF/DOM | 1752 | 1183 | 1130, 1084, 1044 |
| REF/DOM/Cit | 1753 | 1182 | 1130, 1084, 1045 |
| REF/DOM/Sor | 1749 | 1182 | 1128, 1083, 1045 |
| REF/DOM/Cit/Sor | 1752 | 1182 | 1129, 1084, 1044 |
| REF/0.5(DOM/Cit/Sor) | 1752 | 1182 | 1129, 1083, 1044 |

Tabla 7.12. Números de Onda de las Formulaciones para el Bloque Joncryl

| MEZCLA | Vibración del Número de Onda [cm^{-1}] | | |
|--------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | —C=O (Carbonilo) | —C—O— en —CH—O— | —C—O— en —O—C=O |
| REF | 1749 | 1183 | 1127, 1083, 1044 |
| REF/Cit | 1752 | 1182 | 1130, 1084, 1044 |
| REF/Sor | 1750 | 1183 | 1128, 1082, 1042 |
| REF/Cit/Sor | 1751 | 1183 | 1129, 1084, 1044 |
| REF/Joncryl | 1753 | 1183 | 1130, 1084, 1044 |
| REF/Joncryl/Cit | 1750 | 1183 | 1128, 1083, 1044 |
| REF/Joncryl/Sor | 1752 | 1183 | 1130, 1083, 1043 |
| REF/Joncryl/Cit/Sor | 1749 | 1183 | 1128, 1083, 1045 |
| REF/0.5(Joncryl/Cit/Sor) | 1750 | 1182 | 1128, 1083, 1045 |

El PLA presenta alta adsorción a 1750 cm^{-1} del grupo carbonilo, en 1183 cm^{-1} del enlace $-\text{C}-\text{O}-$ de $-\text{CH}-\text{O}-$ y $1129, 1090$ y 1046 cm^{-1} del enlace $-\text{C}-\text{O}-$ de $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$. Se observa que al incorporar el almidón junto con el iniciador, estos valores son modificados especialmente el enlace $-\text{C}-\text{O}-$ en $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ de la longitud de onda 1090 cm^{-1} que cambia a 1083 y 1084 cm^{-1} , lo cual proporciona indicios de mejoras en la compatibilización. Al observar que estos valores son semejantes para las demás mezclas que contienen agentes plastificantes y compatibilizantes, indicaría que el iniciador es el único componente que está promoviendo la compatibilidad entre el PLA y el almidón durante el proceso de extrusión.

Es posible que la magnitud de los datos no fuera semejante a los reportados por Wang [56]. Esto puede deberse a que el PLA y el almidón que no reaccionó pudo haber migrado a la superficie, impidiendo obtener el espectro de los reaccionados. Esto se puede decir, ya que en la pruebas reológicas se encontraron diferencias lo cual, proporciona indicios de que existieron reacciones además del iniciador. Para corroborar lo mencionado, será necesario realizar pruebas de solubilidad, y obtener espectros del material residual, material reaccionado químicamente. Sin embargo, aquí se presentan algunos mecanismos probables de reacción, en base a lo reportado con lo obtenido.

Los centros activos que pueden reaccionar pueden ser los carboxilos, hidroxilos, peróxidos, isocianatos o grupos epóxidos [61]. De acuerdo a los resultados reológicos, donde se encontró que el joncryl fue el compatibilizante que modificó en mayor grado la mezcla almidón/PLA, son presentadas las reacciones entre el grupo carboxilo u hidroxilo del PLA con el grupo epóxido del compatibilizante, para formar extensiones de cadena:

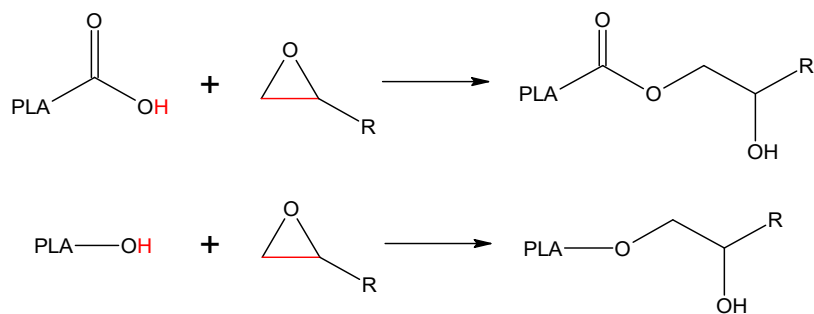


Figura 7.25. Reacciones de Acoplamiento del Grupo Epóxido con el PLA.

Se ha reportado que los grupos epoxi del compatibilizador Joncryl, reacciona con los grupos OH encontrados al final de la cadena del PLA [105]. Los compuestos producidos, contienen grupos OH, los cuales presentan afinidad química con el almidón. Sin embargo, con ayuda del iniciador o las degradaciones ocurridas durante el procesado, las moléculas poliméricas del PLA pueden reaccionar en posiciones intermedias a lo largo de la cadena. En los siguientes párrafos se presentan las razones:

- En el procesamiento de materiales plásticos como extrusión o inyección, existen degradaciones como la térmica, la oxidativa, la mecánica y la hidrolítica, que generan radicales libres o ruptura de enlaces. Estos efectos son favorables en los casos de mezclas de materiales inmiscibles. Sin embargo, para mejorar la eficiencia de reacción se emplean los iniciadores [77].
- La función de los iniciadores, es generar los radicales libres o sitios activos para la reacción de los compatibilizadores y en algunos casos con los agentes plastificantes.
- Los efectos negativos de los iniciadores, es que al ser utilizado en cantidades excesivas en la formulación, pueden producir rupturas termo-hidrolítica de las cadenas del PLA, mediante reacciones como las siguientes: [70, 83]:

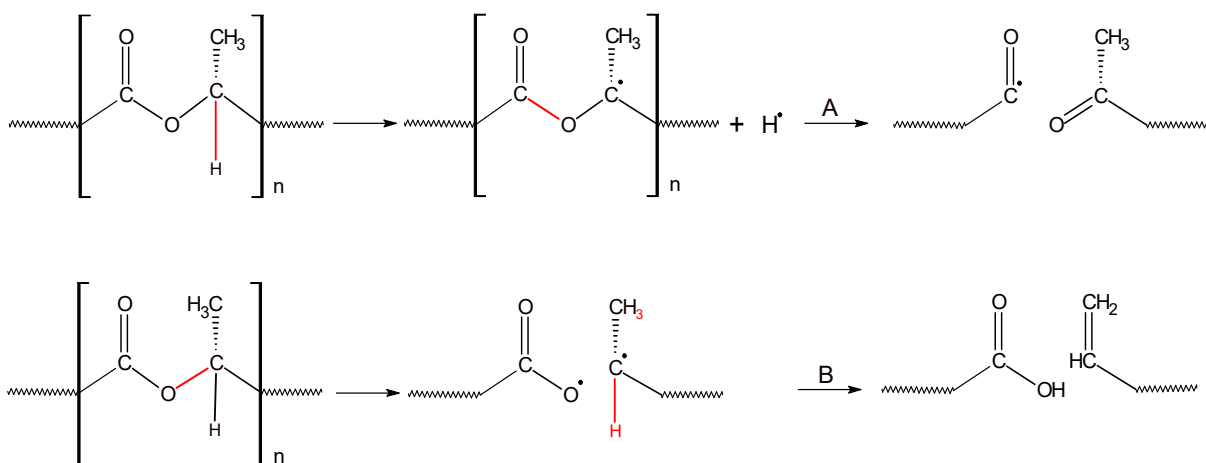


Figura 7.26. Mecanismo de Reacción del Iniciador en el PLA, causando ruptura de cadena (A) y Desproporción (B).

Un efecto notorio en la mezcla de iniciadores y compatibilizantes, en la existencia de ramificaciones y entrecruzamientos [21]. Sin embargo, el método de incorporación del iniciador y el compatibilizador en el PLA, desempeña un papel decisivo en el mecanismo de reacciones final.

Al incorporar el iniciador impregnándolo directamente al PLA, aumenta la posibilidad que las reacciones predominantes sean las de entrecruzamiento en el caso del Joncryl y, ramificaciones en el caso del compatibilizante DOM. Esto se supone, de acuerdo al estado sólido del joncryl que necesitaría los efectos térmicos del procesado para reaccionar, teniendo como primer evento la reacción entre moléculas de PLA.

En caso contrario, el DOM al estar en estado líquido, existe mayor probabilidad que el iniciador se diluya en el compatibilizante y su probabilidad de reacción con el PLA mediante injertos sea más alta.

Los mecánicos de reacción por entrecruzamiento y ramificación son presentados en la figura 7.27 [58]:

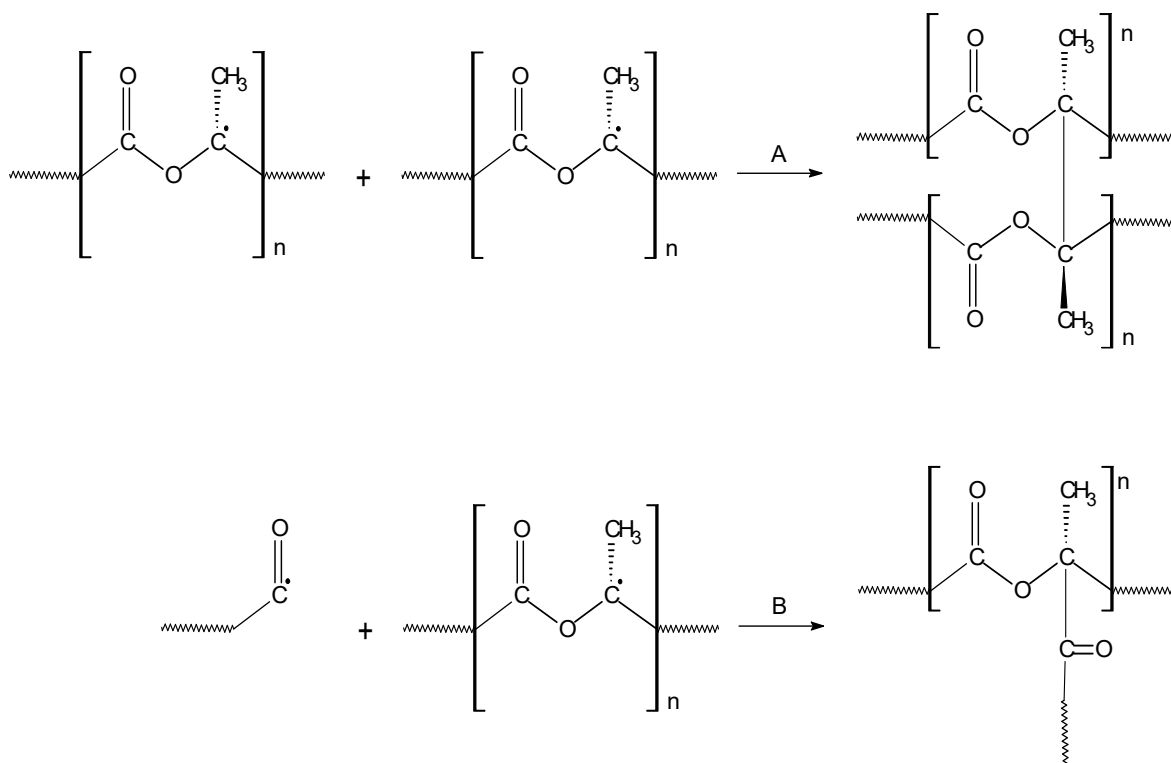


Figura 7.27. Mecanismos Posibles de las Reacciones de Entrecruzamiento (A) y Ramificación (B) entre el PLA

Con la idea de tratar de observar las posibles interacciones de los compatibilizantes con el PLA y el almidón, se procedió a realizar una disolución selectiva de las mezclas. Para ello, se disolvieron las mezclas en cloroformo y en dimetilsulfoxido para aislar la fracción de PLA y almidón no reaccionado [18, 28]. Los espectros de IR de los residuos, se muestran en la figura 7.28.

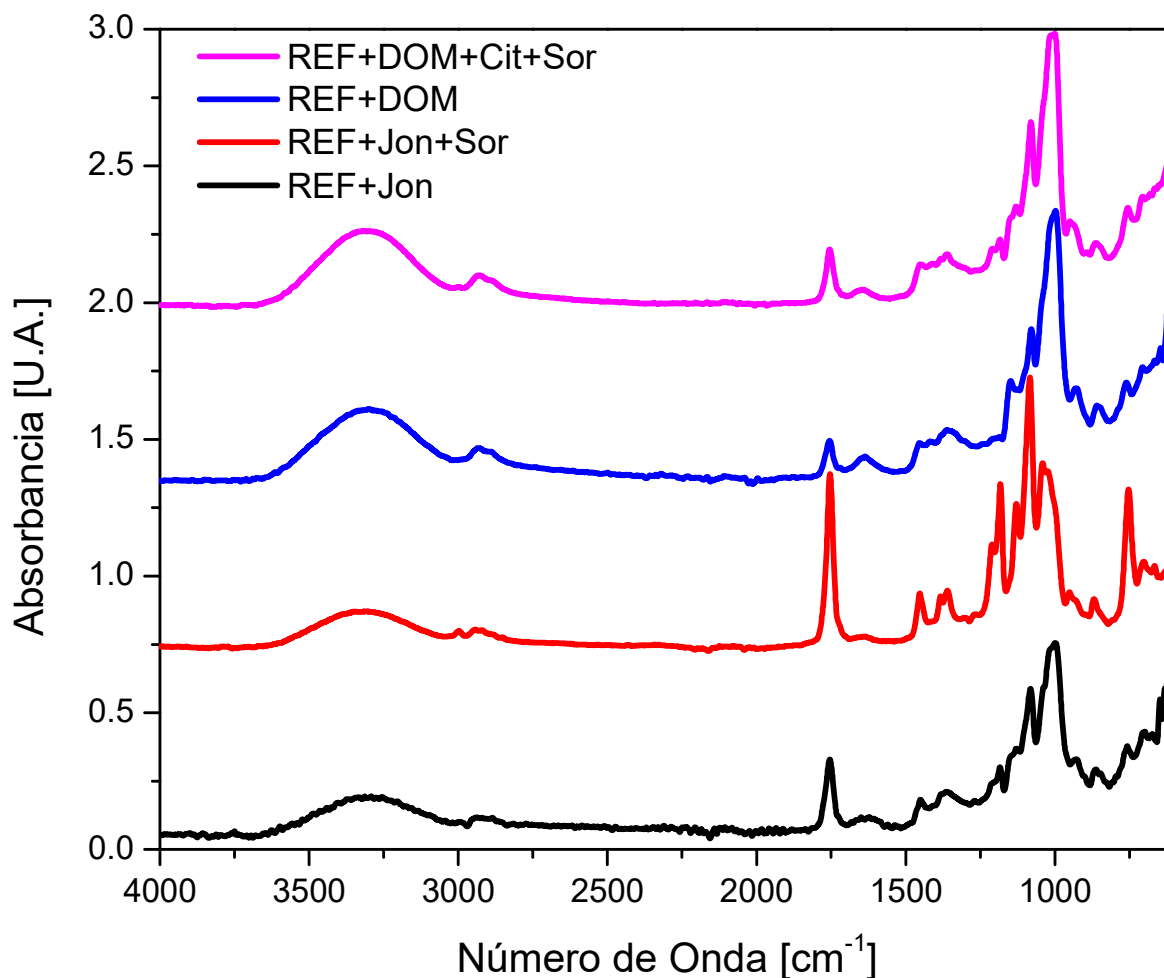


Figura 7.28. Espectrograma Individual de la Mezcla PLA/Almidón con la Incorporación de los Compatibilizantes y Plastificantes

En la figura 7.29, se observa que el compatibilizante DOM aparentemente propicia una mayor reacción con el almidón, comparado con el joncryl, esto es de acuerdo a las bandas de absorción correspondientes al almidón que son de mayor intensidad comparado con las del PLA.

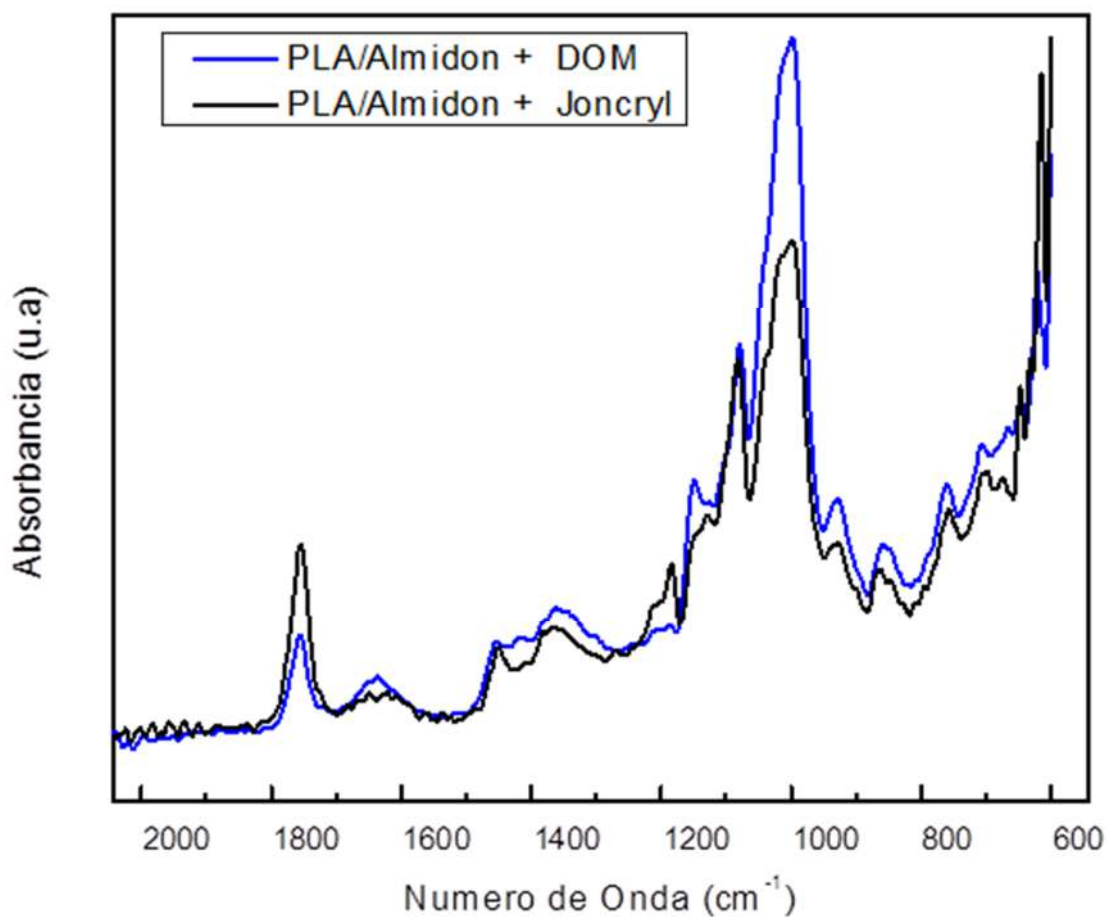


Figura 7.29. Espectrograma Individual de los residuos insolubles de la mezcla PLA/Almidón con la incorporación de los compatibilizantes DOM y Joncryn

El mecanismo de compatibilización del joncryn es mediante la extensión de cadena, tal como lo encontró Li y col [24], mientras que el compatibilizante DOM, se encontró que su reacción principal es mediante la inserción a lo largo de la molécula del PLA ayudada por los agentes iniciadores.

CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES

Se encontró que la incorporación de los agentes compatibilizantes DOM o el joncryl, mejoraron significativamente la resistencia a tensión de la mezcla 70/30 PLA/Almidón, mientras que la incorporación de los plastificantes esencialmente incrementan la elongación a la ruptura de la mezcla.

El análisis de los resultados experimentales usando la metodología de superficies de respuestas muestran que el efecto combinado del compatibilizante joncryl y el agente plastificante sorbitol, incrementan en un 145% la resistencia a la tensión y en un 180% la elongación a la ruptura de la mezcla.

Los resultados del análisis de microscopia electrónica de barrido muestran un cambio en el modo de fractura que pasó de frágil a dúctil.

El agente plastificante citrato, no solo no ayudó en mejorar la ductilidad de las mezclas, sino inhibe la eficiencia de plastificación del sorbitol y de compatibilización del joncryl.

Los resultados encontrados muestran claramente que el efecto combinado de joncryl y el agente plastificante sorbitol le imparte a la mezcla PLA/Almidón propiedades mecánicas adecuadas para poder utilizarse como sustituto de polímeros como el polietileno de alta densidad o polipropileno con la ventaja de que los productos manufacturados son 100% biodegradables.

CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carlson D., Nie L., Narayan R. y Dubois P.; “Maleation of PLA by Reactive Extrusion”; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, 477-485, (1998).
- [2] Bastioli, C.; “Handbook of Biodegradable Polymers”, Ed. Smithers Rapra Technology, 2005.
- [3] Pillin I., Nicolas M. y Yves G.; “Thermo-Mechanical Characterization of Plasticized PLA: Is the Miscibility the Only Significant Factor?”, *Polymer* 47, 4676–4682, (2006).
- [4] Zhu R.; “Preparation of Maleic Anhydride Grafted Poly(Lactid Acid) (PLA) and its Compatibilization Effects on PLA/Soy Protein Composites”; Thesis Master of Science in Materials Science, Washington State University. USA, (2011).
- [5] Liu J. y Zhang W.; “Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid)”, *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1051–1083, (2011).
- [6] Taib R., Ghaleb Z. y Mohd Z.; “Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Polylactic Acid Toughened with an Impact Modifier”; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 000, 000–000 (2011).
- [7] Huneault M. y Li H.; “Morphology and Properties of Compatibilized polylactide/Thermoplastic Starch Blends” *Polymer* 48, 270-280, (2007).
- [8] Janssen L. y Moscicki L.; “Thermoplastic Starch, A green Material for Various Industries”, Wiley-VCH, (2009)
- [9] Huneault M., Hongbo L., y Nathalie C.; “PLA/TPS Blends with Improved Ductility”, ANTEC 2628-2631, (2007).
- [10] Kulshreshtla A. y Vasile C.; “Handbook of Polymer Blends and Composites” Ed. Rapra Technology Limited; Volume 3A, UK. (2003).
- [11] Yoong S. y Hanna M.; “Tapioca Starch-Poly(lactic acid)-Cloisite 30B Nanocomposite Foams”; *Polymer Composites*, 2009.
- [12] Procter Gamble Company; “Estructura Absorbente, Flexible de Fibras de Almidón” Oficina Española de Patentes y Marcas; Patente ES2243160T3, España, (2005).
- [13] Wang X., Yang K. y Wang Y.; “Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers”; *Journal of Macromolecular Science, Part C, Polymer Reviews*, Vol. C43, No. 3, 385–409, (2003).
- [14] Fabunmi O., Lope G., Tabil J., Satyanarayan P. y Peter R.; “Developing Biodegradable Plastics from starch”, An ASABE Section Meeting Presentation, Paper Number: RRV-07130, (2007).
- [15] Jun C.; “Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch”, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 8, No. 1, (2000).

- [16] Shin B., Jo G., Kim B. y Hong K.; “Properties of Compatibilized PLA/Starch Blends”; *Applied Chemistry* Vol. 10, No. 1. May, 77-80, (2006).
- [17] Andrade C.; “Investigating Methods for the Compatibilization of Thermoplastic Starch Blends” 11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro Brazil, (2009).
- [18] Leadprathom J., Suttiruengwong S., Threepopnatkul P. y Seadan M.; “Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Starch by Reactive Blend”; *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.20 No.3, 87-90, (2010).
- [19] DeLeo C.; “Reactively Compatibilized Starch-Based Renewable Polymer Blends”; University of Pittsburgh, (2010).
- [20] Carvalho A., Curvelo A. y Gandini A.; “Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride” *Industrial Crops and Products* 21, (2005).
- [21] Wu C.; “Improving Polylactide/Starch Biocomposites by Grafting Polylactide with Acrylic Acid Characterization and Biodegradability Assessment” *Macromol. Biosci.*, 5, 352–361, (2005).
- [22] Dai H., Chang P. R., Peng F., Yu J. y Ma X.; “N-(2-Hydroxyethyl)formamide as a New Plasticizer for Thermoplastic Starch”; *Journal Polym Res.* 16, 529, (2009).
- [23] Jo G., Shin B., Lee S., Jang S. y Cho B.; “Mechanical Properties and Biodegradation Study on Blends of PLA and Chemically Modified Plasticized Starch”; *Applied Chemistry*; Vol. 10, No. 2, November, 405-408, (2006).
- [24] Li H. y Huneault M.; “Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends”; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 2439–2448, (2010).
- [25] Jang W. y Boo Y.; “Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends”; *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No.3, 457-464, (2007).
- [26] Ge X., George S., Shiang L., y Mohini S.; “Mechanical Properties and Morphology of Polylactide Composites with Acrylic Impact Modifier” *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 50:2070–2083, (2011).
- [27] Zhang J. y Xiuzhi S.; “Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Starch Blends with Dioctyl Maleate”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, 1697–1704, (2004).
- [28] Zhang J. y Xiuzhi S.; “Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride”, *Biomacromolecules*, 5 (4), pp 1446–1451, (2004).
- [29] Ning W., Jiugao Y. y Xiaofei M.; “Preparation and Characterization of Compatible Thermoplastic Dry Starch/Poly(lactic acid)”; *Polymer Composites*, 551-560, (2008).
- [30] Wang N., Yu J., Chang P. R. y Ma X.; “Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly(lactic acid) Blends”; *Starch/Stärke* 59, 409–417, (2007).

- [31] Ke T. y Sun X.; “Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios”, *Cereal Chem.* 77(6):761–768, (2000).
- [32] Utracki L. A.; “Polymer Blends Handbook”, Ed. Kluwer Academic Publisher, Volumen I, USA. (2002).
- [33] Lipatov Y. y Nesterov A.; “Thermodynamics of Polymers Blends”; *Polymer Thermodynamic Library*, Ed. Lancaster Besel, Vol. 1. Ukraine, (1997).
- [34] Lloyd M.; “Polymers Blends. A Comprehensive Review”; Ed. Carl Hanser Verlag. Munich, (2007).
- [35] Lee J. y McCarthy S.; “Biodegradable Poly(lactic acid) Blends with Chemically Modified Polyhydroxyoctanoate Through Chain Extension”; *J Polym Environ*, 17, 240–247, (2009).
- [36] Wang H., Xui S. y Paul S.; “Strengthening Blends of Poly(lactic acid) and Starch with Methylenediphenyl Diisocyanate”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 1761-1767, (2001).
- [37] Zhang J. y Xiuzhi S.; “Physical Characterization of Coupled Poly(lactic acid)/Starch/Maleic Anhydride Blends Plasticized by AcetylTriethyl Citrate”, *Macromol. Biosci.* 4, 1053–1060, (2004).
- [38] Orozco V., Brostow W., Chonkaew W. y Lopez B.; “Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride+Starch Blends”; *Macromol. Symp.* 277, pp. 69–80, (2009).
- [39] Yuan H., Qiang L., Adrew H., Michael T. y Jie R.; “Thermoplastic Potato Starch Blends and Bioplastic Films”, *Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Plastics Engineers, ANTEC, (2010).
- [40] Li H. y Huneault M.; “Effect of Chain Extension on the Properties of PLA/TPS Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, 134–141, (2011).
- [41] Kim Y., Chang N., Young D., Ki Y. y Moo S.; “Compatibilization of Immiscible Poly(l-lactide) and Low Density Polyethylene Blends”; *Fibers and Polymers* Vol.5, No.4, 270-274, (2005).
- [42] Razak A., Wan A., Lee T. y Yussuf A.; “Approaches to improve compatibility of starch Filled polymer system: A review”; *Materials Science and Engineering C* 29, 2370–2377, (2009).
- [43] Huneault M., Li H. y Nathalie C.; “PLA/TPS Blends With Improved Ductility”, *Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Plastics Engineers, ANTEC, (2007).
- [44] Tanrattanakul V. y Panwiriyarat W.; “Compatibilization of Low-Density Polyethylene/Cassava Starch Blends by Potassium Persulfate and Benzoyl Peroxide”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, 742–753 (2009).
- [45] Wang H., Sun X. and Seib P.; “Mechanical Properties of Poly(lactic Acid) and Wheat Starch Blends with Methylenediphenyl Diisocyanate”; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 1257–1262, (2002).
- [46] Alain C., Céline B., Longieras A., Coma V. y Cout V.; “Photodegradation and Biodegradation Study of a Starch and Poly(Lactic Acid) Coextruded

- Material”, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 11, No. 4, (2003).
- [47] Schwach E. y Six J.; “Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization”; *J Polym Environ* 16, 286–297, (2008).
- [48] ASTM D883-12e1, Standard Terminology Relating to Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2012).
- [49] George W., “Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers”, ChemTec Publishing, (2004).
- [50] Chum H.; “Polymers from Biobased Materials”, William Andrew Publishing/ Noyes, 90-120, (1991).
- [51] Masschelein L.; “Los Solventes”, Ed. CNCR, Santiago de Chile, (2004).
- [52] Sarazin P., Huneault M., Orts W. y Favis B.; “Blends of Polylactide with Thermoplastic Starch”, *Plastics: Annual Technical Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers, ANTEC*, (2009).
- [53] Jun C.; “Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch”, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 8, No. 1, (2000).
- [54] Schwach E. y Avérous L.; “Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties”; *Polym Int* 53, 2115–2124 (2004).
- [55] Xie F., Tao X., Long Y., Ling C., Xiaoxi L. y Zhang X.; “Rheological Properties of Starch-Based Materials and Starch-Poly(lactic acid) Blends”, *Macromol. Symp.* 249–250, 529–534, (2007).
- [56] Wang N., Yu J., Chang P. y Ma X.; “Influence of Formamide and Water on the Properties of Thermoplastic Starch/Poly(lactic acid) Blends”; *Carbohydrate Polymers* 71, 109–118, (2008).
- [57] Zhang K., Ran X., Zhuang Y., Yao B. y Dong L.; “Blends of Poly(lactic acid) with Thermoplastic Acetylated Starch”, *Chem. Res. Chinese Universities*, 25, 5, 748—753, (2009).
- [58] Boo Y., Do H. y Ramani N.; “Rheological and Thermal Properties of the PLA Modified by Electron Beam Irradiation in the Presence of Functional Monomer”, *Journal Polymer Environmental*, May, (2010).
- [59] Aho, J.; “Rheological Characterization of Polymers Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing” *Julkaisu*, Publication 964, p. 29, Tampere, (2011).
- [60] Shin B., Jang S. y Kim B. S.; “Thermal, Morphological, and Mechanical Properties of Biobased and Biodegradable Blends of Poly(lactic acid) and Chemically Modified Thermoplastic Starch”; *Polymer Engineering And Science*, (2011).
- [61] Corre Y., Duchet M., y Maazouz A.; “Melt Strengthening of PLA through Reactive Extrusion with Epoxy-Funcionalized Chains”; *Rheol Acta*, 50, 613–629, (2011).
- [62] Hosseinalipour S., Tohidi A. y Shokrpour M.; “A review of dough rheological models used in numerical applications”, *Journal of Computational and Applied Research in Mechanical Engineering*, Vol. 1, No. 2, March, (2012).
- [63] Eitouni H. y Nitash P. B.; “Thermodynamics of Polymer Blends”; Chapter 19; *Chemical Engineering*, California, (2006).

- [64] Kammer H., Kressler J. y Kummerloew E.; “Phase Behavior of Polymer Blends- Effects of Thermodynamics and Rheology”, *Advances in Polymer Science*, Vol. 106, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1993).
- [65] Jian-Feng Z. y Xiuzhi S.; “Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride”, *Biomacromolecules* 5, 1446-1451, (2004).
- [66] Rui S., Quanyong L., Tao D., Yanming H., Liqun Z., Dafu C., Wei T.; “Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content”, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 574–586 (2007).
- [67] Schwach E. y Luc A.; “Starch-based Biodegradable Blends: Morphology and Interface Properties”, *Polym Int* 53, 2115–2124 (2004).
- [68] Li H, y Huneault M.; “Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends”, *ANTEC* (2009).
- [69] Wang N., Jiugao Y., Peter R. y Xiaofei M.; “Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/ Poly(lactic acid) Blends”, *Starch/Stärke* 59, 409–417, (2007).
- [70] Zhang Y., Xin Y., Qiang L., Andrew H.; “The Effect of Polymeric Chain Extenders on Physical Properties of Thermoplastic Starch and Polylactic Acid Blends”, *J Polym Environ*, 20, 315–325, (2012).
- [71] Paul D. y Bucknall C.; “Polymer Blend. Volume 1: Formulation”, Ed. John Wiley & Sons, pag. 56, 293, 502, 509, 511, 532, Canada, (2000).
- [72] Paul D. y Bucknall C.; “Polymer Blend. Volume 2: Performance”, Ed. John Wiley & Sons, pag. 45, Canada, (2000).
- [73] Utracki L.; “Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology”, Ed. Hanser Publisher, pag. 2, 43, 64, 84, 93 y 124; New York, (1990).
- [74] Lehermeier H. y Dorgan J.; “Melt Rheology of Poly(lactic acid): Consequences of Blending Chain Architectures”; *Polymer Engineering and Science*, December, 41, 12, (2001).
- [75] Nielsen L. y Landel R.; “Mechanical Properties of Polymers and Composites”; Ed. Marcel Dekker, USA, (1994).
- [76] Tábi T., Sajo F., Szabó A., Luyt, J.; “Crystalline Structure of Annealed Polylactic Acid and its Relation to Processing”; *eXPRESS Polymer Letters*, 1.4, 10, 659–668, (2010).
- [77] Acioli, M. & Xiuzhi, S.; “Thermal Degradation and Physical Aging of Poly(lactic acid) and its Blends with Starch”, *Polymer Engineering and Science*, 829-836, (2008).
- [78] Bei H., Jeng R., Sain M., Saville B. y Hubbes M.; “Production, Characterization, and Mechanical Properties of Starch Modified by *Ophiostoma* SPP”, *BioResources* 1, 2, 257-269, (2006).
- [79] Montgomery D.; “Design and Analysis of Experiments” Fifth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 5170-286, USA, (2001).
- [80] Wootthikanokkhan J., Wongta N., Sombatsompop N., Kositchaiyong A., Wong J., Isarankura Ayutthaya S. y Kaabbuathong N.; “Effect of Blending Conditions on Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Plasticized PLA_Maleated TPS Blends”; *J. Applied Polymer Science*, 0, (2011).

- [81] ASTM D3641-12, Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2012).
- [82] www.matweb.com, visitada el día, 2012/10/19
- [83] Dubois P. y Narayan R.; “Biodegradable Compositions by Reactive Processing of Aliphatic Polyester/Polysaccharide Blends”, *Macromol. Symp.* 198, 233-243, (2003).
- [84] Liu H. y Zhang J.; “Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid)”; *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1051–1083, (2011).
- [85] Hernández R., Bello L., Martín M., Hernández S. y Mora R.; “Effect of Extrusion Cooking on the Functional Properties and Starch Components of Lentil/Banana Blends: Response Surface Analysis”, *Revista Mexicana de Ingeniería*, 10, 3, Diciembre, (2011).
- [86] Rodríguez J., Serna J., Uribe M.; “Application of Response Surface Methodology to Evaluate the Effect of the Concentration of Sugar and Commercial Starters on the Fermentation Kinetics of Yogurt”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13, 1, 213-225, (2014).
- [87] Yokesahachart C. y Yoksan R.; “Effect of Amphiphilic Molecules on Characteristics and Tensile Properties of Thermoplastic Starch and its Blends with Poly(lactic acid)”; *Carbohydrate Polymers*; 83, 22-31, (2011).
- [88] Hicks C. I. y See H.; “The Rheological Characterization of Bread Dough Using Capillary Rheometry”; *Rheol Acta*, 49, 719–732, (2010).
- [89] Liu Z., Yi X. y Feng D; “Effects of Glycerin and Glycerol Monostearate on Performance of Thermoplastic Starch”, *Journal of Material Science*, 36, 1809– 1815, (2001).
- [90] Xu Y., You M. y Quu J.; “Melt Rheology of Poly (Lactic Acid) Plasticized by Epoxidized Soybean Oil”, *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 14, 4, 349-354, (2009).
- [91] Ramos L.; “Extrusión de Plásticos: Principios Básicos”, Centro de Investigación de Química Aplicada, CIQA, Ed. Limusa, México, (2000).
- [92] Macosko C.; “Rheology, Principles, Measurements and Applications”; Ed. Wiley-VCH, Canada, (1994).
- [93] Lutz J. y Grossman R.; “Polymer Modifiers and Additives”; Ed. Marcel Dekker Inc, EUA, (2001).
- [94] Wentao Z., Yoorim K., Wenli Z., Anson W. y Chul B.; “Study of the Crystallization, Melting, and Foaming Behaviors of Polylactic Acid in Compressed CO₂”, *Int. J. Mol. Sci.*, 10, 5381-5397, (2009).
- [95] Long Y. y Ling C.; “Polymeric Materials from Renewable Resources”, *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*. Edited by Long Yu Copyright, John Wiley & Sons, Inc, (2009).
- [96] Long Y., Dean K., Qiang Y., Ling C. y Ximei Z.; “Effect of Compatibilizer Distribution on the Blendsof Starch/Biodegradable Polyesters”, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 812–818 (2007).

- [97] Beninca C., Demiate I., Lacerda L., Carvalho M., Ionashiro F. y Schnitzler E.; “Thermal Behavior of Corn Starch Granules Modified By Acid Treatment at 30 and 50°C”; *Eclet. Quím.*, 33, 3, São Paulo, (2008).
- [98] Larrosa V., Lorenzo G., Zaritzky N. y Califano A.; “Effect of the Addition of Proteins and Hydrocolloids on the Water Mobility in Gluten-Free Pasta Formulations”; *Water Journal* 4, 1-17, Jun 24, (2012).
- [99] Yu L., Dean K., Li L.; “Polymer Blends and Composites from Renewable Resources”; *Prog. Polym. Sci.* 31, 576–602, (2006).
- [100] Li H. y Huneault, M.; “Crystallization of PLA/thermoplastic starch blends”. *Int. Polym. Process*, 5, 412–418, (2008).
- [101] Tábi T., Sajó I. Szabó F., Luyt A. y Kovács J.; “Crystalline Structure of Annealed Polylactic Acid and its Relation to Processing”; *eXPRESS Polymer Letters*, 14, 10, 659–668, (2010).
- [102] Ke T. y Xiuzhi S.; “Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch/Methylenediphenyl Diisocyanate Blending with Triethyl Citrate”, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2947–2955, (2003).
- [103] Wang H., Sun X. y Seib P.; “Properties of Poly(lactic acid) Blends With Various Starches as Affected by Physical Aging”, 90, 1320, 3683–3689, (2003).
- [104] Zeleznak K. y Hosney R.; “The Glass Transition in Starch”, *Cereal Chem.*, 64, 2, 121-124, (2011).
- [105] Racha A., Khalid L. y Abderrahim M.; “Improvement of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and their Blends by Reactive Extrusion with Functionalized Epoxy”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1898-1914, (2012).
- [106] Yu L. y Christie G.; “Measurement of Starch Thermal Transitions Using Diferrencial Scanning Calorimetry”; *Carbohydrate Polymers*, 46, 179-184, (2001).
- [107] Seyedmohammadkazem F., Patrizia C., Coltelli M., Anguillesi I. y Lazzeri A.; “Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent”, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7, 2, April, (2016).
- [108] Fengwei X., Luckman P., Milne J., Lachlan M.; “Thermoplastic Starch: Current Development and Future Trends”, *J. Renew. Mater.*, 2, 2, May, (2014).
- [109] Koppmann M.; “Manual de Gastronomía Molecular”, 2da Edición, Buenos Aires, Argentina: Siglo Veintiuno, (2011).
- [110] Abdorreza M., Mahdiyeh M., Maliheh S. y Abd K.; “Thermoplastic Starches: Properties, Challenges and Prospects”, *Starch/Starke*, 65, 61–72, (2013).
- [111] Yodthong B. y Onanong C.; “Effect of Chain Extension on Thermal Stability Behaviors of Polylactide Bioplastics”; *Oriental Journal of Chemistry*, 31, 2, 635-641, (2015).