



## ESTUDIO DEL EFECTO COMBINADO DE UN COMPATIBILIZANTE ACRÍLICO Y DOS PLASTIFICANTES SOBRE LA RESISTENCIA A TENSION Y LA ELONGACIÓN DE MEZCLAS DE PLA Y ALMIDÓN UTILIZANDO LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

### COMBINED EFFECT OF AN ACRYLIC COMPATIBILIZER AND TWO PLASTICIZERS ON THE TENSILE STRENGTH AND STRAIN OF PLA/STARCH BLENDS USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

M. Ku, P. Herrera-Franco, F. Hernández Fernández, A. Valadez-González\*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México.

Recibido 30 de Junio de 2014; Aceptado 3 de Noviembre de 2014

#### Resumen

Utilizando la metodología de superficie de respuesta se estudió el efecto combinado de un compatibilizante acrílico (Joncryl-ADR-4370) y dos agentes plastificantes, el acetil-trietil-citrato y el sorbitol, sobre la resistencia a tensión y la elongación a la ruptura de una mezcla inmiscible de poli(ácido láctico) (PLA) y almidón. Las propiedades mecánicas resultantes se analizaron mediante el método de superficie de respuesta. Los resultados muestran que el agente compatibilizante Joncryl mejoró considerablemente la resistencia a tensión de la mezcla PLA/almidón. La combinación Joncryl y el agente plastificante sorbitol, incrementaron la elongación a la ruptura y un cambio en el modo de fractura de la mezcla que pasó de frágil a dúctil. En lo que respecta al plastificante citrato, los resultados sugieren que más que mejorar la ductilidad de las mezclas, su presencia inhibe la eficiencia de plastificación del sorbitol y de compatibilización del Joncryl. *Palabras clave:* mezclas inmiscibles, diseño factorial, poli (ácido láctico), almidón, compatibilizantes, plastificantes.

#### Abstract

Using the response surface methodology the combined effect of an acrylic compatibilizer Joncryl and two plasticizers, acetyl triethyl citrate and sorbitol, on the tensile strength and the elongation at break of an immiscible blend of poly (lactic acid) (PLA) and starch was studied. The resulting mechanical properties were analyzed using the response surface methodology. The results show that the compatibilizing agent Joncryl improved the tensile strength of the PLA/starch blend. The addition of Joncryl and sorbitol, enhanced the elongation at break to the PLA/starch blend. These agents also contributed to improve the morphology of the mixture, since there was a change in fracture mode from brittle to ductile. The citrate plasticizer not only did not help in improving the ductility of the blends, but inhibits both the sorbitol plasticization and Joncryl compatibilization efficiency.

*Keywords:* immiscible blends, RSM, compatibilization, PLA, starch.

## 1 Introducción

En la producción industrial de materiales para empaques, se utilizan preferentemente polímeros basados de fuentes no renovables. Existen materiales plásticos i.e. las taparrosas, las etiquetas para bebidas carbonatadas, que por su tamaño diminuto, bajo costo, composición variada y, masa liviana, no son comúnmente reutilizadas o recicladas, terminando como desechos municipales. Recientemente se han dedicado esfuerzos importantes para desarrollar nuevas tecnologías que utilizan

materiales biodegradables para la fabricación de empaques. El poli (ácido láctico), (PLA), es un polímero biodegradable que ha sido utilizado principalmente en el sector médico, sin embargo, sus propiedades mecánicas ha despertado el interés del sector industrial (Carlson, 1998). Entre sus propiedades, destacan su resistencia a tensión 70 MPa, su alto módulo a tensión 3 GPa, (Bastioli, 2005; Pillin, 2006); es 100 % biodegradable y, puede ser reciclado de 7 a 10 veces, (Zhu, 2011). Entre sus desventajas principales se puede mencionar, su estructura molecular corta, rígida y poco ramificada,

\* Autor para la correspondencia. E-mail: avaladez@cicy.mx

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 %. La mezcla biodegradable PLA y almidón, representa una sustitución muy atractiva de los materiales convencionales ya que combina la alta resistencia mecánica del PLA con la elevada elongación a ruptura del almidón plastificado (Huneault y col, 2007). Sin embargo, debido al carácter hidrófobo del PLA y el carácter hidrófilo del almidón, existe alta inmiscibilidad entre las fases promoviendo baja interacción y adhesión interfacial, conllevando a propiedades mecánicas deficientes para la mayoría de las aplicaciones donde las poliolefinas han sido utilizadas. La compatibilización entre el PLA y el almidón, ha sido ampliamente estudiada en la literatura. Los compatibilizadores reactivos como los tipos isocianato, epóxido-acrílico y anhídrido son los que han mostrado tener una mayor efectividad en incrementar la resistencia mecánica del sistema. Sin embargo, la elongación a la ruptura ha sido una de las propiedades que aún representan un gran desafío a resolver. Por otro lado, algunos autores han reportado que la utilización de plastificantes como el citrato o el sorbitol, incrementan la elongación a ruptura y la tenacidad del sistema PLA-almidón.

En este trabajo se estudia el efecto combinado de un plastificante acrílico, Joncryl, y dos plastificantes, acetil-trietil-citrato y sorbitol, sobre la resistencia a tensión y la elongación a la ruptura de mezclas de PLA/almidón utilizando la metodología de superficie de respuesta.

## 2 Parte experimental

### 2.1 Materiales

Se utilizó Poli(ácido láctico) PLA Biopolymer 3251-D, grado inyección adquirido de "NatureWorks LLC". El almidón de maíz usado se adquirió de "KMD-CP Ingredientes S. A. de C. V." Los agentes plastificantes, el sorbitol y el acetil-trietil-citrato, el iniciador, el 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)-hexano (Luperox L101) fueron obtenidos de "Sigma Aldrich". El compatibilizante, el glicidil-metacrilato "Joncryl-ADR-4370" fue adquirido de BASF.

### 2.2 Preparación de las mezclas

La formulación del PLA/almidón usada fue 70/30 w/w y procesada con un 1% del iniciador L101 (formulación identificada como "REFERENCIA").

Se evaluará el agente compatibilizante Joncryl (en proporciones del 2 y 4 % w/w) con los plastificantes acetil-trietil-citrato (5 y 10 % w/w) y el sorbitol (15 y 30 % w/w en base al almidón) usando un diseño estadístico factorial 2<sup>3</sup>. Antes de procesar las mezclas los componentes fueron sometidos a un proceso de secado a 100° C durante 3 horas en una estufa de convección de aire marca "Terlab" para reducir el contenido de humedad del almidón y del PLA a 3 y 0.01 % en peso con la finalidad de reducir la degradación durante el procesado (Shin, 2006, Wang, 2002). La mezcla física se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por Xie y col. 2007, aunque fue necesario realizar un premezclado del PLA con el agente compatibilizante e iniciador, y luego adicionarle el almidón previamente mezclado con el (los) plastificantes. Para mejorar la difusión de los aditivos en los componentes, el mezclado fue realizado a una temperatura de 100° C, utilizando en un mezclador de cuchillas de marca "Thyssen Henschel" tipo FM-10C, a una velocidad de 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 (Li, 2010). 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 (Wootthikanokkhan, 2012). 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.

### 2.3 Pruebas mecánicas a tensión

Las probetas de tensión fueron obtenidas mediante la inyección del material extruido siguiendo la norma ASTM D-3641. Se utilizó una inyectora marca DEMAG de 7 toneladas, con un perfil de temperaturas de barril entre 166 a 205° C, y temperaturas de la zona de alimentación y el molde de 20 y 25 °C respectivamente. La presión sostenida de 66 bares y velocidades de husillo de 150 rpm.

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 2 mm/minuto de velocidad de cabezal, Las probetas fueron acondicionadas a 25 °C y 50 % de humedad relativa, ensayando 6 especímenes de cada tratamiento como señala la norma ASTM D-638.

### 2.4 Diseño experimental estadístico

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 estadístico experimental, y ajustar un modelo de regresión polinomial para analizar los efectos de los factores seleccionados sobre la o las variables de respuesta deseados. En este trabajo, se plantea un diseño factorial completo en bloques de dos niveles 2<sup>3</sup> con tres repeticiones en el punto central, para investigar los efectos de cada agente compatibilizante en combinación con los plastificantes, sobre las propiedades mecánicas a tensión del sistema 70/30 de PLA/almidón. Los niveles de las variables independientes estudiadas se presentan en las tablas 1 y 2:

Con la finalidad de reducir los errores de redondeo y simplificar el cálculo de los coeficientes de

regresión, las variables independientes investigadas fueron codificadas en el intervalo de valores de [-1, 1] de acuerdo a la ecuación (1).

$$X_1 = \frac{A-2}{2}; \quad X_2 = \frac{B-5}{5}; \quad X_3 = \frac{C-15}{15} \quad (1)$$

La variables experimentales de la matriz del diseño factorial 2<sup>3</sup> son presentadas en la tabla 2 donde en las columnas 2 a la 4, se presentan las variables codificadas mientras que en las columnas 5 a la 7 proporciona los niveles variables naturales.

El análisis estadístico de los datos se realizó utilizando el software comercial “Design Expert 7<sup>TM</sup>”. 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. Se ajustó un modelo de regresión polinomial de primer orden considerando como variables independientes el agente compatibilizante y los plastificantes y las resistencia a tensión y elongación a ruptura como variables dependientes (respuestas) la resistencia a tensión y la elongación a la ruptura.

Tabla 1. Niveles de factores en el diseño experimental.

| Niveles          | Factores                        |   |    |
|------------------|---------------------------------|---|----|
|                  | Compatibilizante<br>Joncryl (A) | Plastificantes<br>Citrato (B)    Sorbitol (C) |    |
| <b>Bajo (-1)</b> | 0                               | 0   | 0  |
| <b>Alto (+1)</b> | 4                               | 10  | 30 |

Tabla 2. Matriz de diseño experimental.

| Corridas<br>(Orden<br>Estándar) | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Joncryl<br>(A) | Citrato<br>(B) | Sorbitol<br>(C) |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 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              |

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + \varepsilon \quad (2)$$

Donde,  $X_i$ , son los valores codificados de los factores considerados y  $a_i$  los coeficientes del modelo a ajustar.

### 2.5 Morfología

La caracterización morfológica, se llevó a cabo mediante la observación de la superficie de fractura de los especímenes utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca “Jeol”, modelo “JSM-6360LV”; dotado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS), con detector elemental.

## 3 Resultados y discusiones

### 3.1 Pruebas mecánicas a tensión

En la figura 1, se presentan las curvas esfuerzo-deformación típicas para algunas de las formulaciones estudiadas en este trabajo.

En dicha figura se puede observar que el Joncryl en combinación con los plastificantes tiende a disminuir las propiedades mecánicas del sistema. Pero también es evidente que la combinación Joncryl-citrato-sorbitol, promueve un comportamiento plástico

del sistema. Yuan, y col. (2010) han reportado incrementos en las propiedades de elongación en mezclas compatibilizadas PLA/Almidón a contenidos mayores del 20 % de almidón.

### 3.2 Análisis estadístico

En la tabla 3, se presentan los resultados promedio de 8 ensayos mecánicos de la resistencia a la tensión y elongación a la ruptura de las diferentes mezclas estudiadas.

Estos resultados fueron analizados con el programa estadístico Design Expert 7<sup>TM</sup>.

#### 3.2.1 Resistencia a la ruptura

En la figura 2, se presentan en forma gráfica los resultados del análisis de Anova para la resistencia a la tensión de las mezclas PLA/almidón. En dicha gráfica puede observarse que de las tres variables estudiadas, es el contenido del compatibilizante Joncryl la única estadísticamente significativa. Las otras dos variables, contenido de citrato y de sorbitol no lo son. Así mismo, puede verse que la interacción Joncryl-sorbitol es significativa. Esto significa que existe una sinergia entre ambas variables.

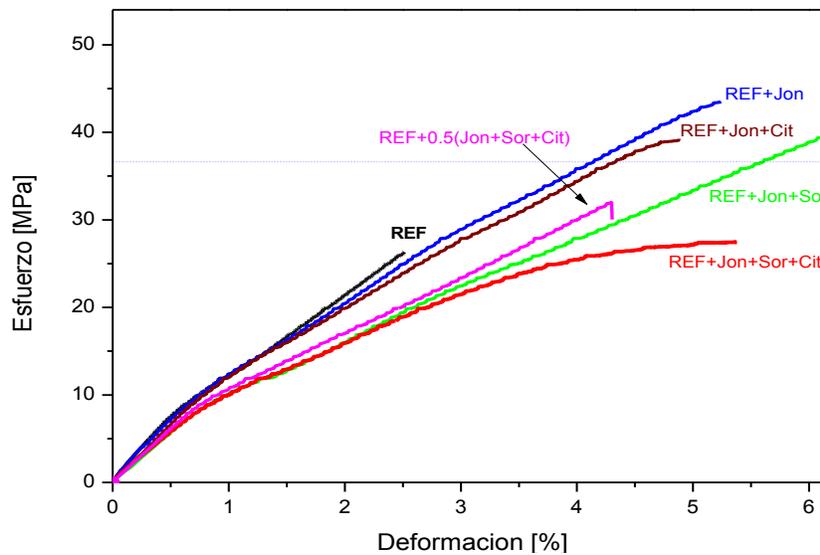


Fig. 1. Curvas del Comportamiento Mecánico de Mezclas PLA/Almidón

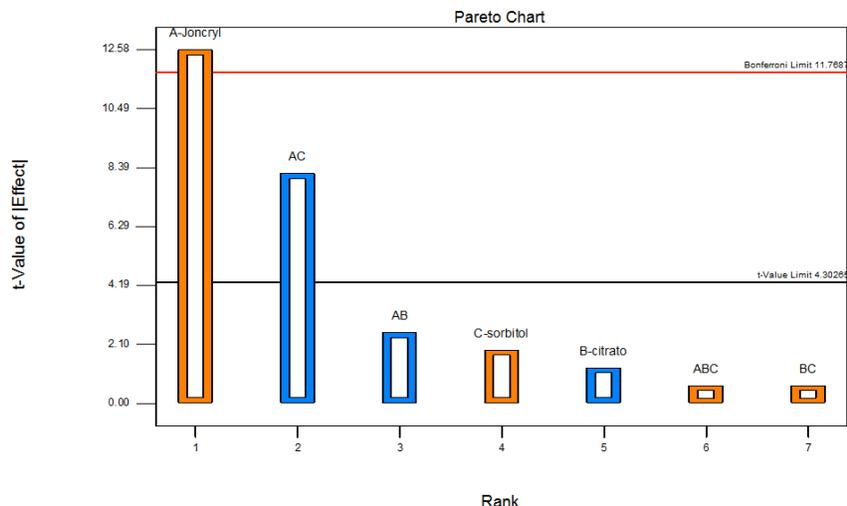


Fig. 2. Diagrama de Pareto para la resistencia a la tensión (MPa)

Tabla 3. Resultados de Resistencia a la tensión (MPa) y Elongación a la ruptura (%)

| Corridas (Orden Estándar) | Joncryl (A) | Citrato (B) | Sorbitol (C) | Elongación a Ruptura [%] | Resistencia a Tensión [MPa] |
|---------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1                         | 0           | 0           | 0            | 2.51 ± 0.10              | 26.33 ± 2.21                |
| 2                         | 0           | 10          | 0            | 1.79 ± 0.04              | 19.88 ± 0.44                |
| 3                         | 0           | 0           | 30           | 5.24 ± 0.16              | 21.90 ± 0.32                |
| 4                         | 0           | 10          | 30           | 1.95 ± 0.17              | 36.40 ± 2.72                |
| 5                         | 4           | 0           | 0            | 5.24 ± 0.25              | 43.53 ± 1.40                |
| 6                         | 4           | 10          | 0            | 4.89 ± 0.28              | 39.22 ± 1.47                |
| 7                         | 4           | 0           | 30           | 6.14 ± 0.97              | 39.46 ± 1.17                |
| 8                         | 4           | 10          | 30           | 5.37 ± 0.89              | 27.44 ± 1.54                |
| 9                         | 2           | 5           | 15           | 4.29 ± 0.38              | 31.99 ± 1.77                |
| 10                        | 2           | 5           | 15           | 3.98 ± 0.45              | 32.80 ± 1.55                |
| 11                        | 2           | 5           | 15           | 4.08 ± 0.19              | 30.80 ± 0.72                |

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 es posible ello.

En la tabla 4, se presenta el modelo de regresión ajustado a la resistencia a la tensión en donde se puede ver que el coeficiente de determinación de 93.7 es bastante aceptable como puede observarse en la figura 3, donde se muestra la gráfica de valores experimentales contra los predichos con el modelo de regresión.

En este tipo de gráficas si la capacidad de predicción del modelo fuera del 100%, todos los

puntos caerían sobre la recta diagonal. En este caso se puede ver en la figura 3, la bondad del ajuste del modelo de regresión.

Una vez comprobada la pertinencia del modelo se puede utilizar éste para analizar las interacciones, superficie de respuesta y gráficas de contorno.

En la figura 4, se presenta la gráfica de interacción Joncryl-sorbitol para la resistencia a la tensión para un valor constante de citrato de 5%.

En esta gráfica puede verse con claridad el efecto de la interacción entre dos variables. Cuando el contenido de sorbitol es 0 %, el efecto del Joncryl sobre la resistencia a la tensión de las mezclas es directamente proporcional a su contenido y la máxima resistencia (40 MPa) se alcanza cuando el Joncryl se

adiciona en un 4 %. Sin embargo, al incluir en la formulación un 2 % de sorbitol, aunque el efecto del Joncryl sigue siendo directamente proporcional a su contenido, el valor máximo de la resistencia a tensión

de las mezclas cae a 32 MPa. Es decir, la presencia del sorbitol causa un decremento en la eficiencia del compatibilizante Joncryl.

Tabla 4. Modelos de regresión para resistencia a tensión y elongación a la ruptura

| Compatibilizante | Propiedad   | Modelo de Regresión  | R <sup>2</sup> |
|------------------|-------------|--|----------------|
| Joncryl          | Resistencia | $R = 32.7 + 5X_1 - 0.5X_2 + 0.75X_3 - X_1X_2 - 3.25X_1X_3 + 0.25X_2X_3 + \epsilon$                               | 93.7           |
|                  | Elongación  | $z = 26.33 + 4.3Y_1 - 0.645Y_2 - 0.147Y_3 - 0.053Y_1Y_2 - 0.003Y_1Y_3 + 0.069Y_2Y_3 - 0.023Y_1Y_2Y_3 + \epsilon$ | 99.64          |

Design-Expert® Software  
 RESTEN  
 (adjusted for curvature)  
 Color points by value of RESTEN:  
 43  
 24

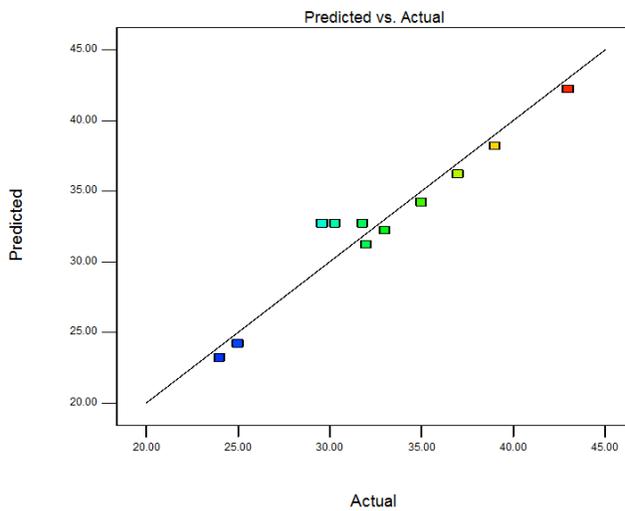


Fig. 3. Gráfica de resultados experimentales vs. predichos por el modelo para la resistencia a la tensión.

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 RESTEN (MPa)  
 ● Design Points  
 X1 = A: Joncryl  
 X2 = C: sorbitol  
 Actual Factor  
 B: citrato = 0.00  
 ■ C- -1.00  
 ▲ C+ 1.00

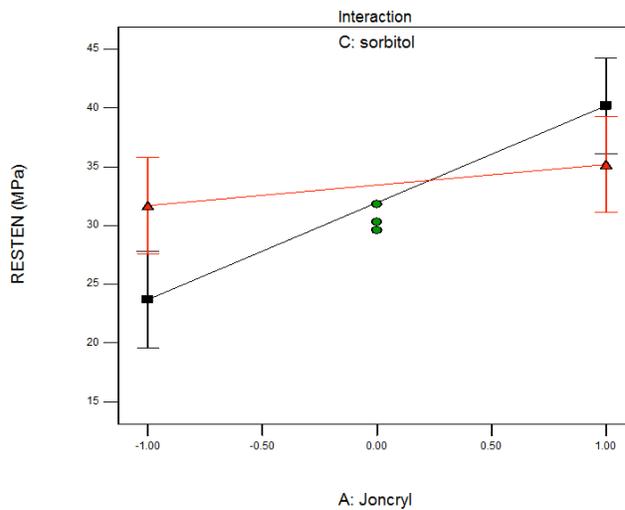


Fig. 4. Gráfica de interacción Joncryl-Sorbitol

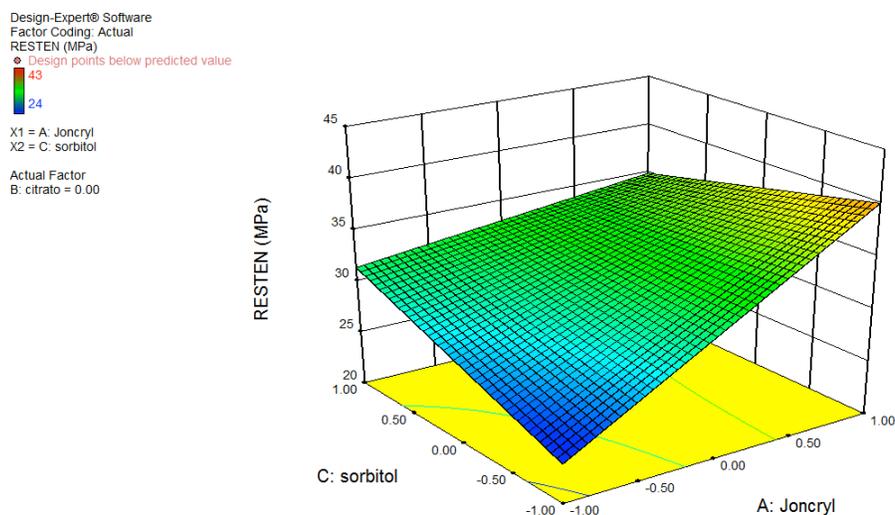


Fig. 5. Gráfica de superficie de respuesta para la resistencia a la tensión.

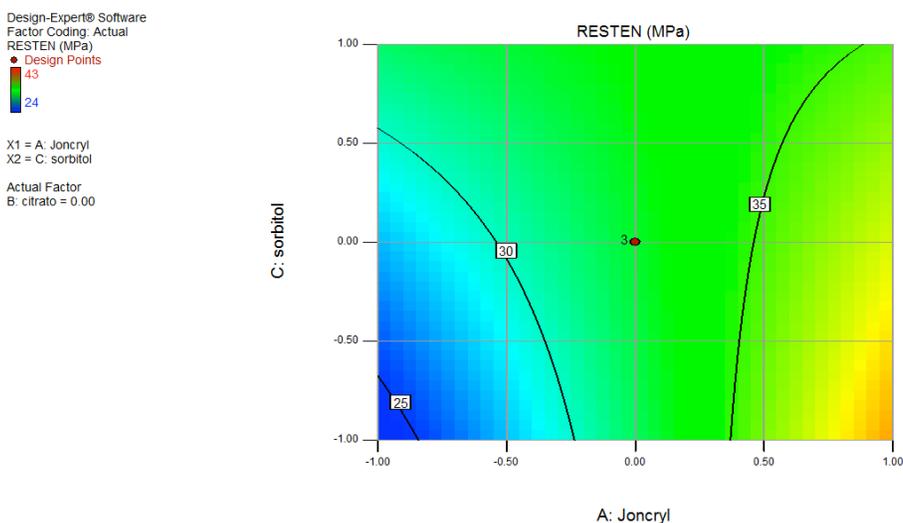


Fig. 6. Gráfica de contorno para la resistencia a la tensión.

En la figura 5, se presenta la superficie de respuesta para las variables Joncryl y sorbitol, en donde puede verse que la superficie es plana y alabeada. El hecho de que sea plana es un indicativo de que no existe en las cercanías de la región experimental estudiada evidencias de elevaciones o depresiones, es decir no hay curvaturas apreciables. El alabeo de la superficie es una consecuencia directa de la interacción entre ambas variables. En la figura 6, se presenta la gráfica de curvas de contorno o curvas de nivel en donde 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%.

Estos resultados muestran que el aditivo Joncryl está mejorando la compatibilidad PLA-almidón lo cual 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.

### 3.2.2 Elongación a ruptura

En la figura 7, se presentan en forma gráfica los resultados del análisis de anova para la elongación

a la ruptura (%) de las mezclas PLA/almidón. En dicha gráfica, puede observarse que de las tres variables estudiadas, es el contenido del sorbitol y del compatibilizante Joncryl 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 la tabla 4, se presenta el modelo de regresión ajustado a la elongación a la ruptura en donde se puede ver que el coeficiente de determinación de 98.5 es bastante aceptable como puede observarse en la figura 8, donde se muestra la gráfica de valores

experimentales contra los predichos con el modelo de regresión. Y en la figura 9, se presenta el efecto del contenido de sorbitol sobre la elongación a la ruptura a valores bajos del Joncryl (0%) y del citrato. En esta gráfica, puede observarse que el sorbitol incrementa la elongación de las mezclas PLA/almidón hasta en un 120%. En la figura 10, se puede ver que la incorporación del 4% del Joncryl a la mezcla incrementa la elongación a la ruptura en un 150%. Este resultado sugiere que existe una ligera sinergia entre el sorbitol y el Joncryl, aunque los resultados del anova señalan que no es estadísticamente significativa la interacción.

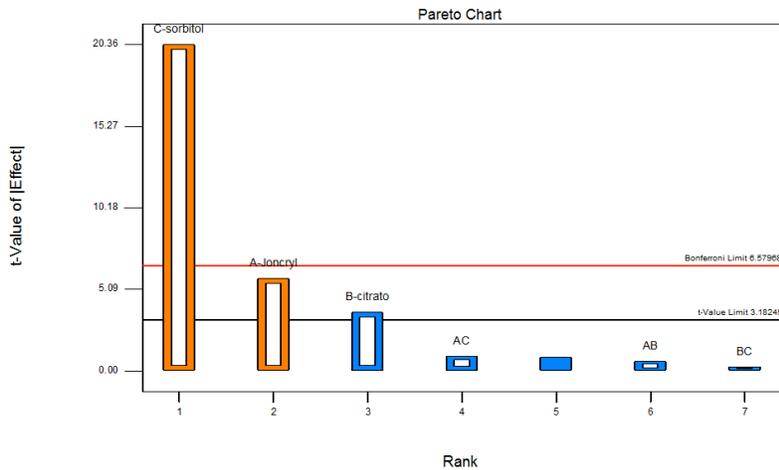


Fig. 7. Diagrama de Pareto para la elongación a la ruptura.

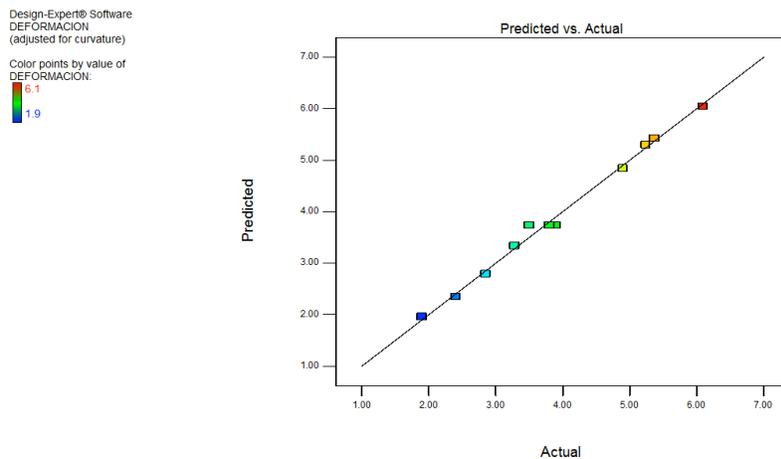


Fig. 8. Gráfica de resultados experimentales vs. predichos por el modelo para la elongación a la ruptura

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 DEFORMACION  
 ● Design Points  
 X1 = C: sorbitol  
 Actual Factors  
 A: Joncryl = -1.00  
 B: citrato = -1.00

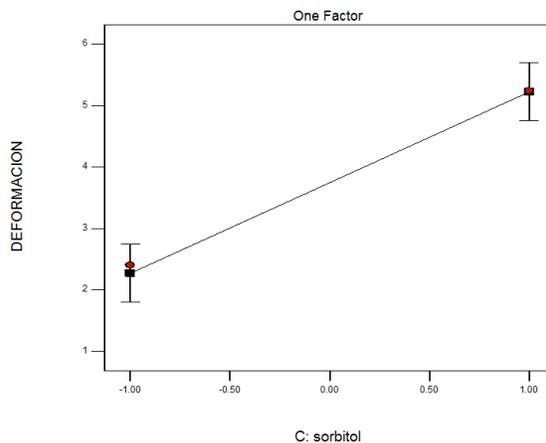


Fig. 9. Efecto del sorbitol sobre la elongación a la ruptura a valores bajos de Joncryl y citrato.

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 DEFORMACION  
 ● Design Points  
 X1 = C: sorbitol  
 Actual Factors  
 A: Joncryl = 1.00  
 B: citrato = -1.00

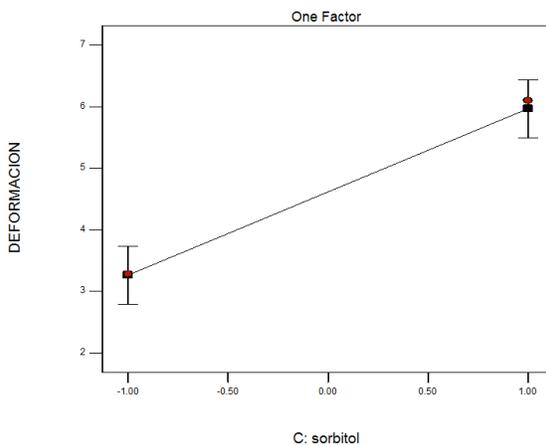


Fig. 10. Efecto del sorbitol sobre la elongación a la ruptura a valores altos de Joncryl y bajos de citrato.

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 DEFORMACION  
 ● Design Points  
 X1 = C: sorbitol  
 Actual Factors  
 A: Joncryl = -1.00  
 B: citrato = 1.00

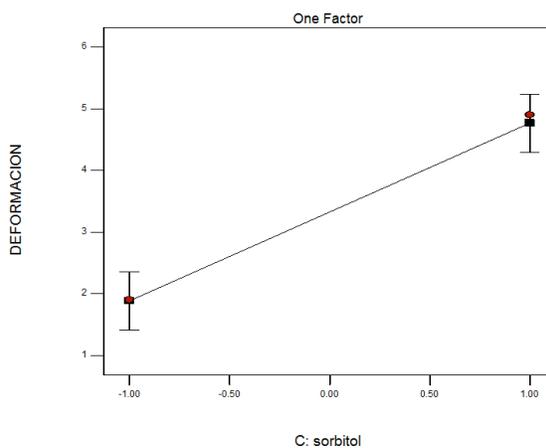
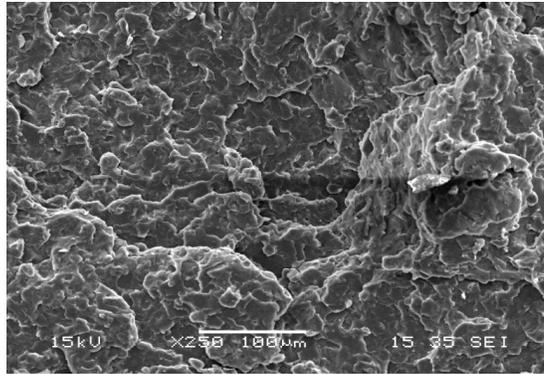
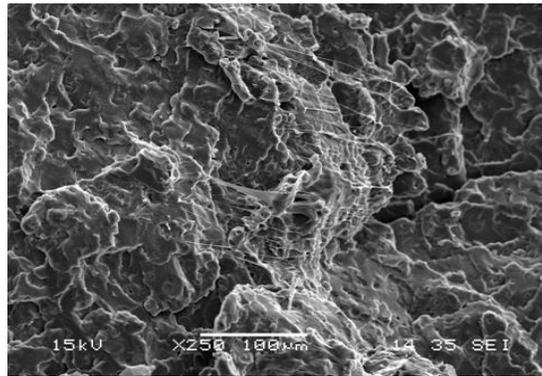


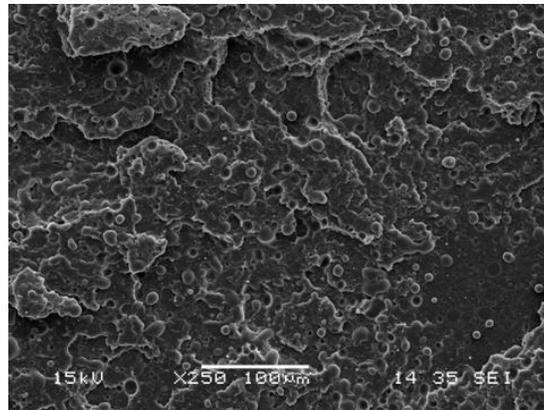
Fig. 11. Efecto del sorbitol sobre la elongación a la ruptura a valores bajos de Joncryl y altos de citrato



(a) PLA/almidón (70/30) Referencia



(b) PLA/almidón (70/30) + Joncryl



(c) PLA/almidón (70/30) + Joncryl + Sorbitol

Fig. 12. Micrografías de la superficie de fractura a tensión de mezclas PLA/almidón: (a) PLA/Almidón (Referencia); (b) +Joncryl y (c) +Joncryl+Sorbitol

Por otra parte, en la figura 11 se presenta el cambio en la elongación a la ruptura en ausencia de Joncryl (0%) y un 10% de citrato. En esta figura, puede observarse que la presencia del citrato disminuye la eficiencia del sorbitol para incrementar la elongación de las mezclas PLA/almidón.

Estos resultados muestran que el sorbitol incrementa la tenacidad de las mezclas PLA/almidón y que este efecto es potenciado por la presencia del agente compatibilizante Joncryl y restringido por la presencia del citrato.

### 3.3 Morfología

En la Fig. 12 (a) - (c), se muestran fotografías obtenidas por SEM de la superficie de fractura producida por el ensayo de tracción en muestras de las mezclas PLA/almidón.

En la figura 12 (a), se puede ver el comportamiento típico de una mezcla inmiscible con zonas de fractura frágiles, característica del PLA, y con la presencia del almidón en forma de islas. En la figura 12 (b), con la incorporación del Joncryl se observan cambios importantes en la morfología de las mezclas. Se pueden ver un cambio en la fractura del material que pasa de un comportamiento frágil a uno más dúctil y una mayor afinidad entre el almidón y el PLA. Por último en la figura 12 (c), se observa una mayor cantidad de islas de almidón deformadas y menos desprendidas lo cual sugiere una mayor interacción con el PLA y el tipo de fractura que prevalece es más dúctil comparada con la muestra de referencia, es decir sin aditivos ni compatibilizante. Puede decirse que el plastificante sorbitol promueve la plastificación del almidón, permitiendo que pueda dispersarse y distribuirse uniformemente en la matriz PLA, ya que el tamaño de partícula fue menor respecto a las demás formulaciones.

### Conclusiones

El agente compatibilizante Joncryl mejoró considerablemente la resistencia a tensión en un 165 % de la mezcla PLA/almidón. La combinación Joncryl con el agente plastificante sorbitol, impartió al sistema mayor elongación a ruptura, logrando un incremento del 205 %. Estos agentes también colaboraron en mejorar la morfología de la mezcla, ya que se observó un cambio en el modo de fractura que pasó de frágil a dúctil. El 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.

### Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar el doctorado y el apoyo a través del proyecto SNI2009-118954. Así mismo, a la I.Q. Silvia B. Andrade Canto por las micrografías de SEM y al departamento de procesamiento del CIQA, por el apoyo brindado para la inyección de los especímenes de tensión.

### Referencias

- Bastioli, C. (2005). Starch-based technology y poly(lactic acid and copolyesters). In: *Handbook of Biodegradable Polymers*, (C. Bastioli y S.J. Huang, Ed.), Pp. 257-294. Rapra Technology, UK.
- Carlson, D., Nie, L., Narayan, R. y Dubois, P. (1999). Maleation of pla by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 72, 477-485.
- Carvalho, A.J.F., Curvelo A.A.S., y Gandini A. (2005). Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride. *Industrial Crops and Products* 21, 331-336.
- Huneault, M. y Li, H. (2007); Morphology and properties of compatibilized poly(lactide)/thermoplastic starch blends. *Polymer* 48, 270-280.
- Ke, T. y Sun, X. (2000). Physical properties of pla and starch composites with various blending ratios. *Cereal Chemistry* 6, 761-768.
- Li, H. y Huneault, M.A. (2011). Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in tps/pla blends. *Journal of Applied Polymer Science* 119, 2439-2448.
- Li, H. y Huneault, M.A. (2011). Effect of chain extension on the properties of pla/tps blends. *Journal of Applied Polymer Science* 122, 134-141.
- Liu, H. y Zhang, J. (2011). Research progress in toughening modification of pla. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49, 1051-1083.
- Pillin, I., Montrelay, N. y Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized pla: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer* 47, 4676-4682.
- Sarazin, P., Huneault, M.A., Orts, W. y Favis, B.D. (2009). Blends of poly(lactide) with thermoplastic starch. ANTEC Plastics: *Annual Technical Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers*.
- Shin, B.Y., Jo, G.S., Kim, B.S. y Hong, K.H. (2006). Properties of compatibilized pla/starch blends. *Applied Chemistry* 10, 77-80.

- Shin, B.Y., Jang, S.H. y Kim, B.S. (2011). Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of pla and chemically modified thermoplastic starch. *Polymer Engineering and Science* 10, 826-834.
- Wang, H., Xui, S. y Paul, S. (2001). Strengthening blends of pla and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 1761-1767.
- Wang, H., Sun, X. y Seib, P. (2002). Mechanical properties of pla and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science* 84, 1257-1262.
- Wang, N., Yu, J., Chang, P.R. y Ma, X. (2007). Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/pla blends. *Starch/Stärke* 59, 409-417.
- Wootthikanokkhan, J., Wongta, N., Sombatsompop, N., Kositchaiyong, A., Wong, J., Isarankura, S. y Kaabuaathong, N. (2012). Effect of blending conditions on mechanical, thermal, and rheological properties of plasticized pla maleated tps blends. *Journal of Applied Polymer Science* 0, 1-8.
- Xie, F., Tao, X., Long, Y., Ling, C., Xiaoxi, L. y Ximei, Z. (2007). Rheological properties of starch-based materials and starch-pla blends. *Macromol. Symp.* 249-250, 529-534.
- Yuan, H., Qiang, L., Hrymak, A., Thompson, M. y Ren, J. (2010). Thermoplastic potato starch blends and bioplastic films. ANTEC 2010 Plastics: *Annual Technical Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers.*
- Zhang, J.F. y Xiuzhi, S. (2004). Mechanical and thermal properties of pla/starch blends with dioctyl maleate. *Journal of Applied Polymer Science* 94, 1697-1704.
- Zhang, J.F. y Xiuzhi, S. (2004). Mechanical properties of pla/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules* 4, 1446-1451.
- Zhang, J.F. y Xiuzhi, S. (2004). Physical characterization of coupled poly(lactic acid)/starch/maleic anhydride blends plasticized by acetyltriethyl citrate. *Macromol. Biosci* 4, 1053-1060.
- Zhang, Y., Xin, Y., Qiang, L. y Hrymak, A. (2012). The effect of polymeric chain extenders on physical properties of rhermoplastic starch and pla blends. *J Polym Environ* 20, 315-325.
- Zhu, R. (2011). *Preparation of maleic anhydride grafted pla and its compatibilization effects on pla/soy protein composites.* Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Universidad del Estado de Washington, USA.