

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y MECÁNICA DE MEZCLAS TERNARIAS DE POLILACTIDA (PLLA), POLICAPROLACTONA (PCL) Y ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)

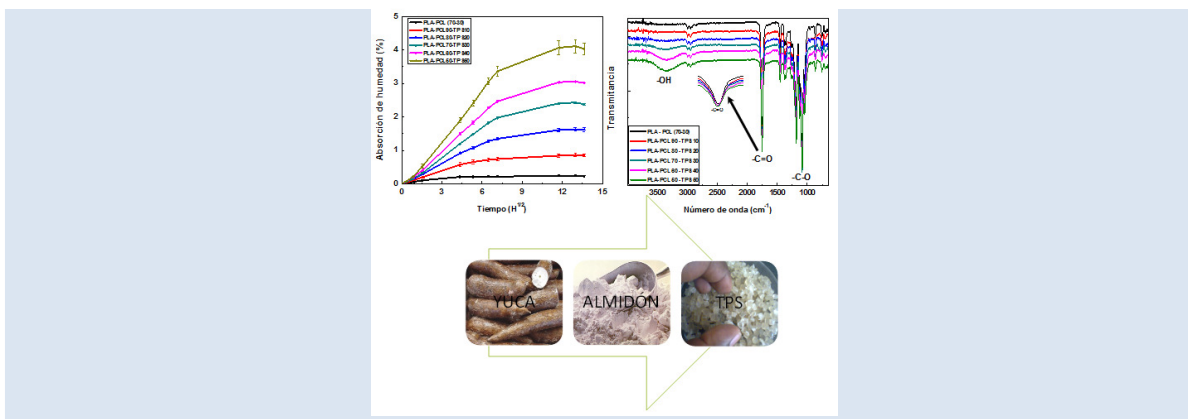
Jose H. Mina^{1*}, Alex Valadez-González², Pedro Herrera-Franco², Fabio Zuluaga³, Silvio Delvasto¹

1: Escuela de Ingeniería de Materiales, GMC, Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia

2: Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY). Mérida, Yucatán, México

3: Departamento de Química, SIMERQO, Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia

* e-mail: jose.mina@correounivalle.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se evaluó la influencia de la incorporación de un almidón termoplástico en las propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas de mezclas ternarias de almidón termoplástico (TPS), polilactida (PLLA) y policaprolactona (PCL). El TPS empleado se preparó a partir de la plastificación de almidón de yuca con un 30 % de glicerol usando la tecnología de extrusión. Se emplearon contenidos de TPS de 10, 20, 30, 40 y 50 % en masa, manteniendo una relación constante de PLLA/PCL en 70:30. Se encontró que aunque la mezcla binaria inicial de PLLA/PCL fue predominantemente inmisible, las propiedades mecánicas y térmicas fueron proporcionales a la cantidad de cada uno de los constituyentes, resultando ser la policaprolactona la fase continua a pesar de encontrarse en menor proporción; así mismo la incorporación del almidón termoplástico generó una disminución de la resistencia mecánica y el módulo de elasticidad a tracción, siendo dicha disminución una función directa de la cantidad de TPS añadida, de igual manera se redujo la estabilidad térmica y se incrementó la absorción de humedad de la mezcla ternaria, con el almidón termoplástico.

Palabras Claves: Almidón Termoplástico, Policaprolactona, Polilactida, mezclas termoplásticas.

PREPARATION AND PHYSICAL-CHEMICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TERNARY BLENDS OF POLYLACTIDE (PLLA), POLYCAPROLACTONE (PCL) AND THERMOPLASTIC STARCH (TPS)

ABSTRACT

In this work we studied the thermoplastic starch incorporation on physico-chemical, thermal and mechanical properties of ternary blends of thermoplastic starch (TPS), polylactide (PLLA) and polycaprolactone (PCL). The TPS worked was obtaining from cassava starch and it was plasticized with 30 % (w/w) of glycerol using the extrusion technology. Five different percentages (10, 20, 30, 40 and 50 % w/w) of TPS were varying, maintaining constant the relation PLLA/PCL at 70:30. It was found that the binary blend PLLA/PCL was non-miscible and the polycaprolactone was the continua phase, with the TPS incorporation the mechanical strength and tensile modulus were reduced proportionally to the TPS added, also the moisture absorption was increasing and thermal stability was reduced in the ternary blends with the TPS incorporated.

Keywords: Thermoplastic starch, polycaprolactone, polylactide, thermoplastic blends.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad buena parte de los estudios de investigación en el área de materiales poliméricos se están enfocando hacia el desarrollo de polímeros biodegradables que se caractericen por proceder de fuentes renovables como almidones, proteínas, hidroxialcanoatos, etc. y por presentar biodegradabilidad completa en condiciones de compostaje [1-3].

A diferencia de los polímeros sintéticos tradicionales, estos materiales no son dependientes del petróleo y por tanto tienen valor agregado como una alternativa viable para la producción de polímeros medioambientalmente amigables; esto es de gran importancia, sobre todo, proyectándose a futuro cuando el petróleo como materia prima de los polímeros tradicionales comience a escasear. Entre esta familia de materiales se destacan, por la abundancia y bajo costo del almidón, los almidones termoplásticos (TPS) [2, 4].

Debido a que los TPS tienen bajas propiedades mecánicas, se han llevado a cabo investigaciones en torno al mejoramiento de los plastificantes usados para su modificación, la mezcla con polímeros biodegradables de mayor desempeño y/o la incorporación de fibras naturales. Resaltándose desde el punto de vista de las mezclas, la incorporación de poliésteres biodegradables como la polilactida y la policaprolactona, con el fin de mejorar el desempeño mecánico y térmico del TPS. En este sentido, actualmente se encuentran investigaciones [5, 6] donde evalúan la influencia de la incorporación de policaprolactona en las propiedades físicas, químicas, térmicas y mecánicas de mezclas binarias TPS-PCL. En dichos estudios parten de almidones termoplásticos procedentes de diferentes fuentes botánicas; a partir de los resultados reportados se ha encontrado que a mayores contenidos de almidón termoplástico se reduce el valor del índice de fluidez, la resistencia mecánica a tracción y la elongación en el punto de ruptura del material. Aunque en el caso de emplear TPS con bajos contenidos de glicerol, podría llegar a invertirse el comportamiento de tal manera que el aumento de policaprolactona implicara una menor resistencia máxima y módulo de elasticidad en tracción, de la mezcla binaria [7]. De igual manera, hay que resaltar que la presencia del TPS contribuye en la disminución de costos y el incremento de la biodegradabilidad de la mezcla binaria TPS-PCL

[6]. A pesar de las buenas propiedades mecánicas de las mezclas binarias, en los últimos años se han llevado a cabo trabajos [6, 8] en los que se ha incorporado adicionalmente polilactida (PLLA) para la preparación de mezclas ternarias TPS-PLLA-PCL, buscando con la incorporación del PLLA elevar el desempeño mecánico del material, gracias a la alta resistencia y módulo de elasticidad a tracción que exhibe el PLLA, en estos estudios se ha evaluado el almidón con y sin plastificación, así como el uso de agentes acoplantes para mejorar la compatibilidad entre las diferentes fases de la mezcla ternaria, las cuales se caracterizan por ser termodinámicamente inmiscibles.

Debido a la poca información actual en referencia a las mezclas ternarias, sobretodo con el empleo de almidones termoplásticos procedentes de yuca como fuente botánica, en la presente investigación se estudian las propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas en mezclas ternarias TPS-PLLA-PCL a diferentes contenidos de almidón termoplástico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El almidón de yuca (*manihot sculenta* Crantz) utilizado fue suministrado por la empresa Industrias del Maíz de Cali – Colombia. Este material perteneció a la variedad CM4919 con un contenido de amilosa y amilopectina de 22 - 24 y 78 - 74 %, respectivamente. La polilactida empleada fue de la referencia 2002D de Carguill Dow Chemical, con una masa molecular de 120000 g/mol y un índice de fluidez de 6 g/10 min. La Policaprolactona trabajada fue de la referencia capa 6800 adquirida en Perstorp, este material presentaba un índice de fluidez de 3 g/10 min y una masa molecular de 80000 g/mol. El Glicerol empleado como plastificante presentó una pureza del 99 % y fue adquirido en Farmacias Comercio de Mérida, México.

2.2 Preparación de la mezcla ternaria TPS-PLLA-PCL

Antes de la preparación de la mezcla ternaria, se elaboró el almidón termoplástico (TPS) de yuca usando un contenido de glicerol del 30 % en masa; este material fue plastificado en un equipo de extrusión mono husillo, acoplado a un plasticorder marca Brabender modelo PLE-330, provisto con un tornillo de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. Previo a

la preparación de la mezcla ternaria, tanto el TPS como la polilactida y la policaprolactona fueron previamente secados en una estufa con sistema de vacío, por un periodo de tiempo de 12 horas y 40 °C de temperatura. Posteriormente se preparó la mezcla empleando la cámara de mezclado del Plasticorder modelo PLE-330 de marca Brabender. Se manejó una temperatura constante de 165 °C, una velocidad de giro de los husillos de 40 RPM y durante el proceso de mezcla se fue incorporando gradualmente el TPS, la PCL y finalmente el PLLA. Para todas las mezclas se utilizó una bomba de vacío con trampa de humedad, acoplada al plasticorder, con el fin de disminuir la absorción de agua proveniente del ambiente.

Todas las mezclas elaboradas se hicieron manteniendo una relación constante PLLA-PCL de 70:30 e incorporando almidón termoplástico de yuca en proporciones de 10, 20, 30, 40 y 50 % en masa total, así como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las mezclas ternarias.

TPS (% en masa)	PLLA (% en masa)	PCL (% en masa)
0	70	30
10	63	27
20	56	24
30	49	21
40	42	18
50	35	15

* La relación PLLA – PCL (70:30) se mantuvo constante para todas las mezclas realizadas.

2.3 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR, provisto de un microscopio Inspect IR Plus con el accesorio para reflectancia total atenuada (ATR). El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La superficie de fractura en tracción, de la mezcla binaria PLLA-PCL y las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400

operado a 20 keV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro.

2.5 Isotermas de Absorción de Humedad

Las muestras de la mezcla binaria PLLA/PCL y la mezcla ternaria a cinco porcentajes de almidón termoplástico, fueron secadas en un horno a 60 °C durante 12 horas y luego se introdujeron en un desecador con nitrato de magnesio hexahidratado para que se mantuvieran a una humedad relativa del 54 ± 2 %. Se fueron tomando datos de ganancia de masa en función del tiempo (Mt) para una temperatura de 25 ± 2 °C, la absorción de humedad (H) se calculó en forma de porcentaje tomando como valor de masa inicial el obtenido después del secado en horno (Ms), tal como se especifica en la ecuación 1.

$$H_{(\%) } = \left(\frac{M_t - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad \text{Ec.1}$$

Con la información de la absorción de humedad en función del tiempo, se obtuvieron las isotermas de absorción de todos los materiales acondicionados. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo en cinco muestras y para efecto de análisis se tuvo en cuenta el valor promedio de dichas valoraciones.

2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La evaluación de la estabilidad térmica de los materiales se hizo en un equipo de Análisis Termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7 a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 20 ml/min y un intervalo de calentamiento entre 50 y 650 °C. La masa promedio de las muestras ensayadas fue de 7 mg.

2.7 Propiedades Mecánicas (ensayo de tracción)

Se determinaron las propiedades mecánicas a tracción de la mezcla binaria PLLA/PCL y las mezclas ternarias con TPS. En todos los casos ésta caracterización fue realizada después de dos semanas, tiempo en el cual se alcanzó la absorción de equilibrio bajo condiciones de humedad relativa y temperatura de 54 % y 25 °C, respectivamente. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos mecánicos marca Shimadzu Modelo AG-1 100 kN equipada con una celda de carga de 500 N. Se utilizaron probetas tipo IV y se ensayaron con una rapidez de 5 mm/min, siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638, el cálculo del

módulo de elasticidad se efectuó tomando como base el desplazamiento de las mordazas. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo en cinco muestras y para efecto de análisis se tuvo en cuenta el valor promedio de éstas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR para la mezcla binaria PLLA/PCL y las mezclas ternarias con 10, 20, 30, 40 y 50 % en masa de almidón termoplástico. Es de resaltar el incremento gradual de la banda a 3340 cm^{-1} de los grupos hidroxilos -OH conforme se fue aumentando el contenido del TPS en el material.

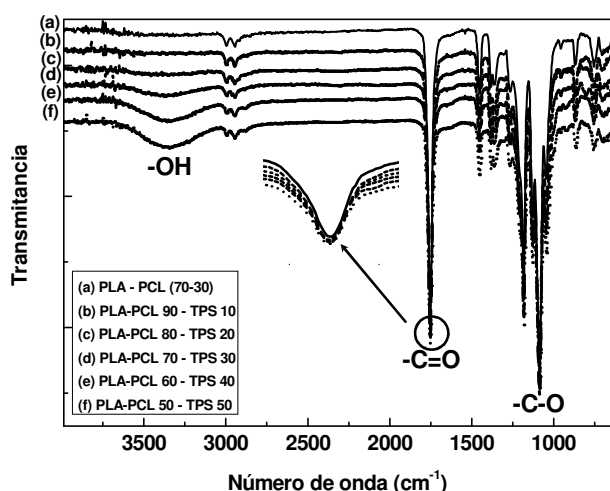


Figura 1. Espectros FTIR para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporados.

En la Tabla 2 se especifica la asignación correspondiente a los picos principales evidenciados en los espectros de las mezclas.

De acuerdo con Cesteros [9], cabe esperar que las mezclas formadas por polímeros en los que uno de los componentes contiene grupos donadores y el otro, grupos aceptores de protones, tiendan a ser miscibles por la formación de enlaces de hidrógeno. Para efecto de la mezcla de estudio, este par podría ser formado por los grupos hidroxilos -OH del TPS y los grupos carbonilos -C=O procedentes de los enlaces éster existentes tanto en el PLLA como en la PCL, de tal manera que al menos teóricamente se podría esperar que estas mezclas formadas pudieran tener algún grado de miscibilidad. No obstante, en los espectros de la Figura 1 se puede observar que

en la banda a 1753 cm^{-1} correspondiente a la vibración en tensión del carbonilo -C=O, no se presentaron desplazamientos a frecuencias menores, que implicaran la formación de enlaces de hidrógeno entre el TPS y la mezcla binaria inicial de PLLA y PCL. Para todas las mezclas ternarias formadas con los diferentes contenidos de TPS, la banda permaneció constante a este número de onda, lo cual podría indicar que en el material tuvo más relevancia la tendencia al fenómeno de auto-asociación (al interior del TPS) que la inter-asociación (entre el TPS y la mezcla binaria PLLA - PCL).

Tabla 2. Bandas típicas en espectros FTIR de las mezclas ternarias PLLA-PCL-TPS.

Tipo de enlace	Número de onda (cm^{-1})
Estiramiento en tensión -OH	3340
Estiramiento asimétrico -CH	2944
Estiramiento -C=O (éster)	1753
Estiramiento C-CH ₃	1045
Flexión CH del -CH ₃	1452
Estiramiento C-O-C	1267
Estiramiento CO	1250-1900
Estiramiento en tensión -OH	3340

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) presentada en la Figura 2 (a), hace referencia a la superficie de ruptura en tracción de la mezcla binaria PLLA/PCL, aquí se puede observar que se presentan dos fases que evidencian la naturaleza predominantemente inmisible de esta mezcla, como se corroborará posteriormente con los resultados de la caracterización térmica.

En este caso, la fase continua presentó una superficie fibrosa que indicó una cierta elongación de la matriz en el punto de ruptura del material compuesto, es decir una falla de tipo dúctil. Aquí vale la pena resaltar que Wu *et al.* [10] trabajaron con mezclas binarias de PLLA/PCL a diferentes porcentajes y encontraron que en las muestras en las cuales la fase continua era la polilactida, la superficie de ruptura vista con SEM, se caracterizó por ser frágil, mientras que en el caso de la PCL como matriz, la estructura vista en las imágenes de microscopia electrónica de barrido fue fibrosa

(alargada) debido a la alta ductilidad de la policaprolactona; este mismo comportamiento fue reportado en otros trabajos [11-12].

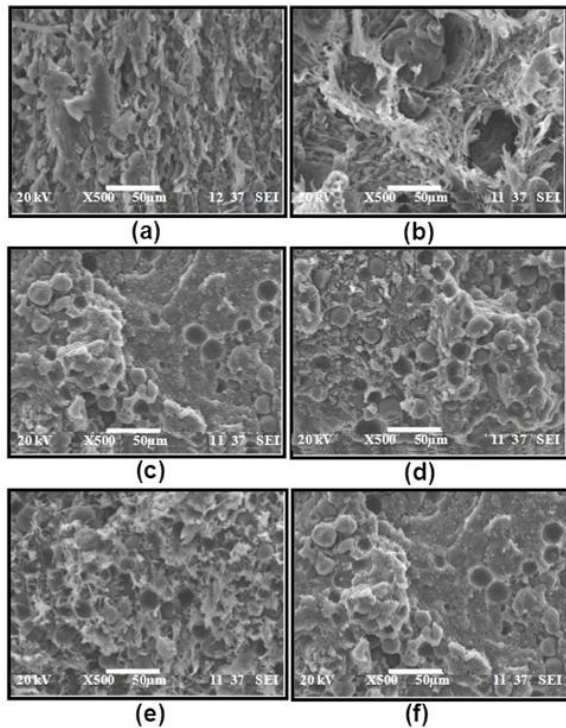


Figura 2. Imágenes SEM de la mezcla ternaria con: (a) 0 % de TPS, (b) 10 % de TPS, (c) 20 % de TPS, (d) 30 % de TPS, (e) 40 % de TPS y (f) 50 % de TPS.

A pesar de que el porcentaje 70:30 empleado en el presente trabajo podría en principio sugerir que la fase continua fue el PLLA, hay que resaltar que la forma alargada que presentó la superficie de ruptura de la matriz corresponde a la falla dúctil típica de la policaprolactona, implicando este comportamiento que es posible que para las condiciones seguidas en la producción del material (temperatura, rapidez de giro de los husillos, tiempo), esta composición haya estado muy próxima al valor umbral donde las fases se invierten y no necesariamente la de mayor proporción es la continua [10].

Con la incorporación del TPS se generó una nueva fase dispersa con forma de partículas redondeadas, cuya morfología se puede apreciar en las micrografías (b) - (f) de la Figura 2. En este sentido, hay que resaltar que Liao & Wu [8] encontraron geometrías similares, en la caracterización por SEM igualmente realizadas en la sección transversal de probetas previamente ensayados en tracción. En estas imágenes también se resalta que hay espacios vacíos que por su morfología indicaron que hubo un

desprendimiento de las partículas de TPS, al generarse la ruptura a tracción del material, lo anterior planteó que la interacción entre el TPS y la mezcla binaria PLLA/PCL fue deficiente y que en la medida que se incrementó el porcentaje de almidón termoplástico incorporado, también aumentó la proporción de esta interface débil y por tanto las propiedades mecánicas del material se vieron reducidas.

En el estudio de imágenes correspondientes a la superficie de ruptura, en tracción, de mezclas binarias de TPS y PCL Ishiaku et al. [13] encontraron evidencias de desprendimientos o arrancamientos del TPS, formando surcos o huecos en el material, aquí se referencian morfologías similares a las que se presentan en la Figura 2. Los investigadores plantearon que con el calentamiento prolongado entre el TPS y la PCL durante el moldeo, se formó vapor de agua que a su vez generó espacios vacíos alrededor de las partículas de TPS, reduciendo la adhesión interfacial y repercutiendo en el detrimento de las propiedades mecánicas del material.

3.3 Isotermas de Absorción de Humedad

Como ya se había confirmado previamente, el TPS por su naturaleza hidrofílica forma enlaces tipo puente de hidrógeno con las moléculas de agua presentes en la humedad del ambiente, en este sentido su incorporación al material formado por la mezcla binaria PLLA/PCL (70:30 en masa) repercutió en el incremento del nivel de absorción de humedad de la mezcla ternaria, lo cual se puede apreciar en las isotermas de absorción de la Figura 3.

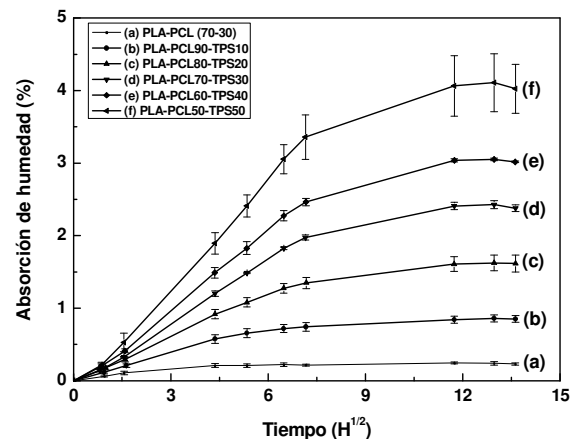


Figura 3. Isotermas de absorción para mezclas ternarias PLLA-PCL-TPS a diferentes porcentajes de almidón termoplástico.

El incremento en la masa debido al agua absorbida tendió a ser una función directa del porcentaje de TPS agregado, siendo por consiguiente la mezcla de 50 % de PLLA/PCL con 50 % de almidón termoplástico, la que fue más higroscópica.

3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el estudio de la derivada del análisis termogravimétrico del PLLA y la PCL se encontró que la temperatura a la que se presentó la mayor rapidez de pérdida de masa para cada material fue de 381 y 453 °C respectivamente, siendo estos valores consistentes con los reportados en la literatura [14, 15]. En la Figura 4 se presentan los termogramas correspondientes a la derivada del análisis termogravimétrico (DTG) tanto de los materiales individuales como de la mezcla binaria PLLA/PCL a una proporción 70:30.

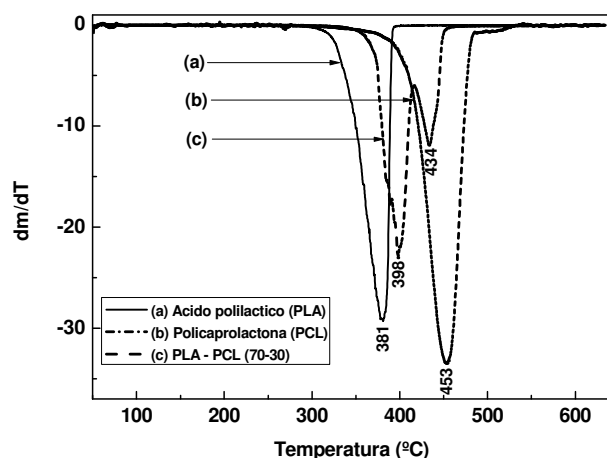


Figura 4. Derivada del TGA (DTG) de: (a) PLLA, (b) PCL y (c) mezcla PLLA-PCL (70:30).

De aquí se deduce que al menos a las condiciones de ensayo seguidas es claro que la PCL fue el material más estable térmicamente, presentando la mayor temperatura en el punto donde es máxima la rapidez de pérdida de masa. De igual manera, en el termograma de la mezcla binaria se presentaron dos fases que evidenciaron la naturaleza predominantemente inmisible de los materiales constituyentes; este comportamiento era de esperarse debido a que ambos materiales poseen grupos carbonilos $-C=O$ que actúan como aceptores de protones y por tanto no hay posibilidad de que se formen enlaces de hidrógeno intermoleculares que puedan contribuir a la miscibilidad de los componentes. No obstante, hay que resaltar que los picos de la derivada en la mezcla PLLA-PCL

(70:30) varían un poco con respecto a los registrados para los materiales puros; en el caso del PLLA aumenta de 381 a 398 °C, mientras que la PCL disminuye de 453 a 434 °C (ver Figura 4); esto sugiere que al menos a un nivel molecular podrían presentarse pequeñas regiones donde se de una solubilidad parcial de la PCL en el PLLA, tal como lo plantean López-Rodríguez *et al.* [16], quienes a partir de termogramas de DSC observaron corrimientos de la temperatura de transición vítrea en diferentes mezclas PLLA-PCL. Así mismo, en otros trabajos [10, 17] también se ha reportado el carácter predominantemente inmisible de esta mezcla binaria PLLA/PCL.

Por otro lado, hay que señalar que estos corrimientos en el termograma de la mezcla binaria de la Figura 4, con respecto a los picos observados también fueron reportados por Sivalingam & Madras [18] quienes estudiaron térmicamente el PLLA, la PCL y un copolímero de los dos; en su investigación observaron igualmente que la presencia del PLLA indujo una mayor rapidez de degradación en la PCL y atribuyeron este fenómeno a los ácidos que se comienzan a liberar por la descomposición térmica del PLLA.

La energía de activación (E_a) relacionada con la cinética de degradación en condiciones no-isotérmicas se calculó, mediante el método de Broido [19], en un intervalo de temperaturas que abarcó el pico relacionado a la derivada del análisis termogravimétrico (DTG), de igual manera para la mezcla PLLA/PCL se tuvieron en cuenta los dos picos asociados a la fases de los homopolímeros correspondientes; en la Figura 5 se presenta gráficamente el comportamiento de la E_a , aquí se puede apreciar que con la mezcla se redujo de manera marcada la E_a de la fase correspondiente a la PCL con respecto al valor calculado para el material puro, indicado por una línea constante a 253 kJ/mol en la Figura 5; vale la pena resaltar que este valor fue similar a los 232 kJ/mol reportados por Sivalingam & Madras [18] para la energía de activación de una policaprolactona igualmente de masa molecular alta. Así mismo, la incorporación adicional del almidón termoplástico contribuyó a decrecimientos graduales de este parámetro cinético con una tendencia que se asemejó a una exponencial negativa y que fue función de la cantidad de TPS incorporada.

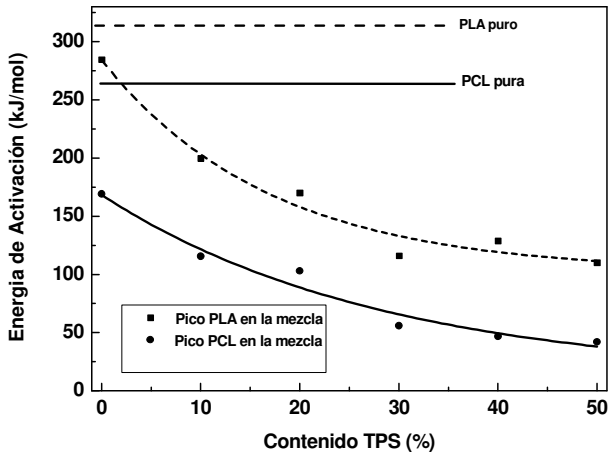


Figura 5. Energía de activación en función del contenido de almidón termoplástico de la mezcla PLLA-PCL-TPS.

Para la fase asociada al PLLA en la mezcla, el comportamiento fue similar al de la PCL, diferenciándose básicamente en que la proporción que se disminuyó con la mezcla binaria inicial fue menor. Exceptuando esto, la influencia de la incorporación del TPS afectó de la misma manera que al pico correspondiente a la fase rica en PCL. Como era de esperarse, en la mezcla ternaria el inicio de la pérdida de masa (*onset*) se desplazó hacia valores de menores temperaturas, siendo dicho descenso una función directa del porcentaje de TPS introducido. Esto se puede observar en el termograma de masa residual Vs temperatura presentado en la Figura 6.

3.5 Propiedades Mecánicas (ensayo de tracción)

La polilactida empleada se caracterizó por ser un material rígido y resistente, siendo el componente de mayor desempeño mecánico en la mezcla ternaria trabajada; obtuvo una resistencia, un módulo de elasticidad y una deformación en el punto de ruptura de 60 MPa, 3.6 GPa y 2.1 % respectivamente, por otro lado la policaprolactona evaluada presentó valores de 23.9 MPa, 0.38 GPa y > 390 % en la resistencia máxima, el módulo de elasticidad y la deformación en el punto de ruptura.

Al mezclar el PLLA con la PCL a la relación 70:30 en masa, la resistencia y el módulo de elasticidad disminuyeron a valores de 35 MPa y 1.88 GPa respectivamente, mientras que la deformación se incrementó de 2.15 a 180 %, con respecto al PLLA puro, tal como se muestra gráficamente en la curva (f) de la Figura 7.

Resultados similares fueron reportados por Liao &

Wu [10] y Chen *et al.* [20] para una mezcla binaria igualmente de 70:30 PLLA-PCL, así mismo Chen *et al.* [21] estudiaron este tipo de mezclas a diferentes contenidos de PLLA, encontrando que la PCL modificó el comportamiento mecánico de la mezcla generando mayor deformación pero colateralmente perjudicando su resistencia a la tracción.

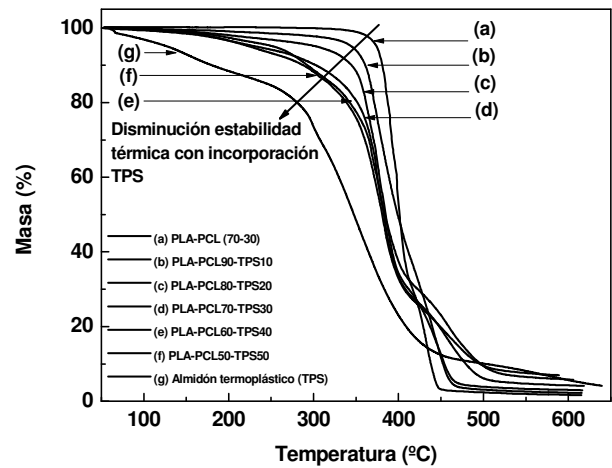


Figura 6. Análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas PLLA-PCL-TPS a diferentes contenidos de TPS.

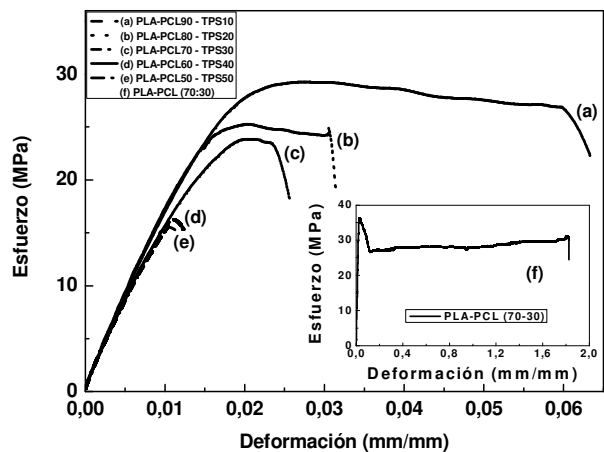


Figura 7. Curvas esfuerzo Vs deformación para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

El comportamiento mecánico de la mezcla PLLA/PCL se vio afectado negativamente por la incorporación del almidón termoplástico a todas las proporciones trabajadas, tal como se puede apreciar en las curvas de esfuerzo vs. deformación de las Figuras 7 (a) - (e). Los resultados experimentales indicaron que al menos para la resistencia y el

módulo de elasticidad, el descenso tendió a ser predominante lineal para contenidos de hasta el 40 % de TPS y que se generaron cambios de menor magnitud con incrementos adicionales del almidón termoplástico (hasta el 50 %), esto se puede ver en las gráficas de las Figuras 8 y 9.

El deterioro en las propiedades mecánicas de la mezcla binaria PLLA-PCL se debió en primer instancia a que el almidón termoplástico presenta una resistencia y un módulo de elasticidad a tensión muy bajos (1.4 y 43 MPa, respectivamente) [22] en comparación con el PLLA y la PCL. Además, como ya se había mencionado, es posible que la absorción de humedad de la fase de TPS contribuyera a la formación de una adhesión deficiente entre ésta y la mezcla binaria PLLA/PCL, que para efectos prácticos se puede considerar como de carácter hidrofóbico.

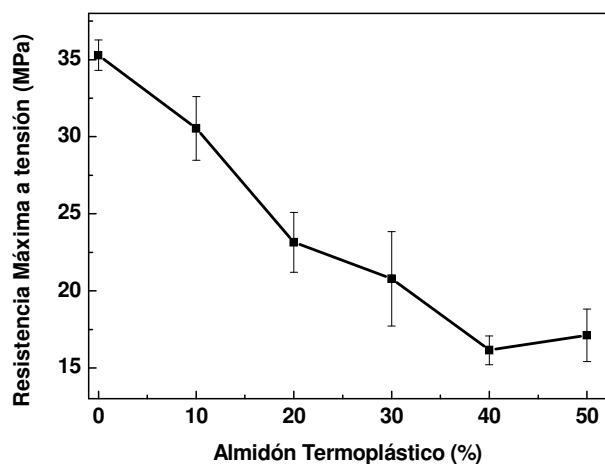


Figura 8. Resistencia a tracción para las mezclas ternarias PLLA-PCL-TPS a los diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

A diferencia de la resistencia y el módulo, que disminuyeron gradual y consistentemente, la deformación en el punto de ruptura de la mezcla ternaria presentó una caída muy notoria pasando de 180 a solamente un 6.2 % para el material con la menor incorporación de almidón termoplástico; a partir de este momento la reducción en este parámetro mecánico tendió a ser proporcional para los contenidos adicionales de TPS. En la Figura 10 se puede observar los cambios en la deformación para las diferentes proporciones de TPS trabajadas. En un trabajo similar Sarazin *et al.* [23] encontraron igualmente disminuciones en la deformación de la mezcla ternaria con el incremento en el contenido de

un almidón termoplástico preparado con 24 % de glicerol.

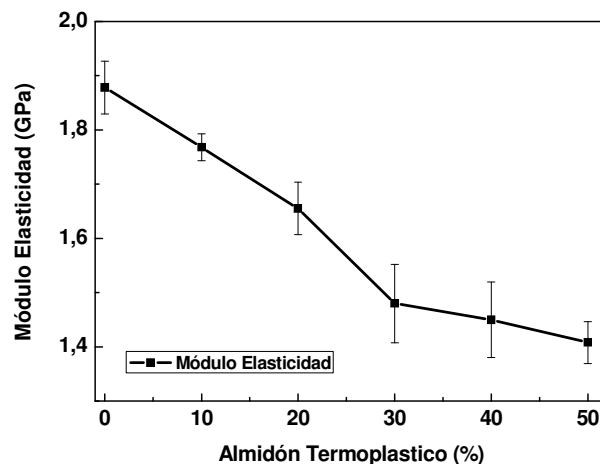


Figura 9. Módulo de elasticidad en tracción para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a los diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

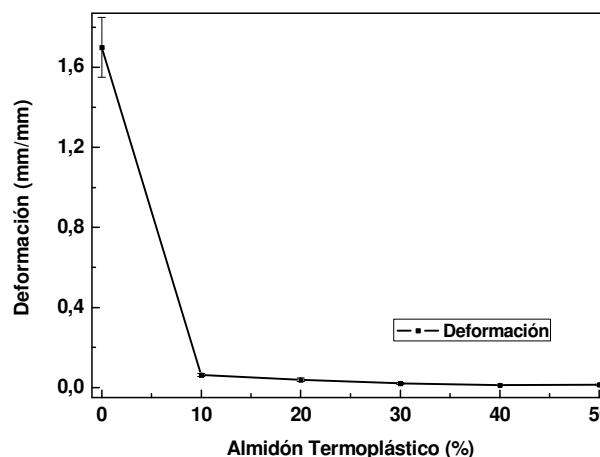


Figura 10. Deformación en tracción para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS a los diferentes porcentajes de almidón termoplástico incorporado.

En la Tabla 3 se presentan los valores experimentales encontrados para la resistencia máxima y el módulo de elasticidad a tracción de las mezclas a 0, 10, 20, 30, 40 y 50 % de TPS, de igual manera se presentan los valores de estos parámetros estimados a partir de la regla de mezclas.

Al comparar los datos es claro que la resistencia a la tracción, que es el parámetro más sensible a la calidad de la interface, disminuyó en mayor grado para los valores experimentales en comparación con el modelo de la regla de mezclas. En el caso del módulo de elasticidad los datos experimentales estuvieron ligeramente por encima de los valores

teóricos y esto se pudo deber en parte a que para este parámetro mecánico la morfología de la mezcla binaria favoreció para que hubiera una mayor contribución de las fases de PLLA y PCL que se caracterizaron por ser más rígidas con respecto al TPS, una situación de este tipo modifica el aporte ponderado en la regla de mezclas.

Tabla 3. Propiedades mecánicas a tracción para las mezclas ternarias PLLA/PCL/TPS.

TPS (Fracción volumen)	Resistencia a tracción (MPa)		Módulo de elasticidad (MPa)	
	Regla de mezclas	Valores experim.	Regla de mezclas	Valores experim.
0	-	35,3 ± 1.0	-	1,88 ± 0.05
0.0878	32.3	30.5 ± 2.1	1.717	1.77 ± 0.02
0.1780	29.3	23.1 ± 1.9	1.551	1.66 ± 0.05
0.2707	26.1	20.8 ± 3.1	1.381	1.48 ± 0.07
0.3661	22.9	16.1 ± 0.9	1.206	1.45 ± 0.07
0.4642	19.6	17.1 ± 1.7	1.026	1.41 ± 0.04

Con el análisis de la mezcla ternaria de polilactida (PLLA), policaprolactona (PCL) y almidón termoplástico (TPS), se encontró que la incorporación del TPS redundó en la disminución de las propiedades mecánicas y térmicas de la mezcla binaria de PLLA y PCL. No obstante, las desventajas comentadas anteriormente, la presencia del TPS en la mezcla ternaria se constituye en un aporte desde el punto de vista de la reducción de costos y el acortamiento de los tiempos de biodegradación del material [10].

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y mecánica de las mezclas ternarias mostraron que el material resultó ser predominantemente inmiscible, es decir, no se encontró evidencia experimental que indicará miscibilidad entre sus tres componentes, de igual manera la incorporación del almidón termoplástico generó una reducción en las propiedades mecánicas a tracción y la estabilidad térmica de las mezclas ternarias.

De igual manera, con el TPS incorporado se afectó principalmente el grado de deformación a la ruptura del material, este fenómeno se debió principalmente a la poca adhesión interfacial que se pudo evidenciar

en las imágenes de microscopía electrónica de barrido y que revelaron la descohesión por las partículas dispersas de TPS que dificultaron que se pudiera conseguir mayores grados de deformación en la fase de la PCL, que fue el componente de mayor ductilidad en la mezcla.

Para la mezcla ternaria con menor incorporación de TPS, los valores obtenidos en la resistencia y el módulo de elasticidad a tracción fueron del orden de 30 Mpa y 1.8 GPa, respectivamente; siendo estos valores similares a los que se obtienen con materiales convencionales como el HDPE y el PP, en aplicaciones como embalaje de productos alimentarios y no alimentarios. Lo anterior sugiere que se podría explorar la posibilidad de usar la mezcla ternaria estudiada, en aplicaciones como empaques rígidos, ganando adicionalmente desde el punto de vista de la disminución en costos y la mayor biodegradación en condiciones de compostaje que se adquieren por la presencia del almidón termoplástico en la mezcla.

5. AGRADECIMIENTOS

El trabajo se llevó a cabo con el soporte del Centro de Investigación Científica de Yucatán de México, la Universidad del Valle y COLCIENCIAS de Colombia; adicionalmente, los autores expresan su agradecimiento a la empresa Industrias del Maíz por suministrar el almidón empleado y a la Q.I. Tanit Toledano por las micrografías de SEM.

6. REFERENCIAS

- [1]. Huang M, Yu J, Ma X. Polym. Degrad. Stab. 2005; 90: 501-507.
- [2]. Guan J, Eskridge K, Hanna M. Ind. Crops Prod. 2004; 22: 109-123.
- [3]. Villada H. Influencia de mezclas de almidón agro, perfil de temperatura y velocidad de tornillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón termoplástico, su caracterización fisicoquímica, mecánica, microestructural y comportamiento durante el almacenamiento, Tesis Ph.D. Cali (Colombia): Universidad del Valle, 2005.
- [4]. Lai SM, Don TM, Huang YC. J. Appl. Polym. Sci. 2006; 100: 2371-2379.
- [5]. Rosa DS, Lopes, DR, Calil MR. Polym. Test. 2005; 24: 756-761.
- [6]. Shin BY, Lee SI, Sub Y, Balakrishnan S, Narayan R. Polym. Eng. Sci. 2004; 44 (8): 1429-1438.
- [7]. Matzinos B, Tzerki V, Kontoyiannis C, Panayioutou C. Polym. Degrad. Stab. 2002; 77:

- 17- 24.
- [8]. Liao HT, Wu ChS. *Mater. Sci. Eng.* 2009; 515: 207-214.
 - [9]. Cesteros LC. *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 2004; 5 (3): 111-132.
 - [10]. Wu D, Zhang Y, Zhang M, Zhou W. *Eur. Polym. J.* 2008; 44, 2171-2183.
 - [11]. Broz ME, VanderHart DL, Washburn NR. *Biomaterials.* 2003; 24, 4181-4190.
 - [12]. Simoes CL, Viana JC, Cunha AM. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009; 112, 345-352.
 - [13]. Ishiaku US, Pang KW, Lee WS, Ishack ZA. *Eur. Polym. J.* 2002; 38, 393-401.
 - [14]. Arberlaiz A, Fernández B, Valea A, Mondragón I. *Carbohydr. Polym.* 2006; 64, 224-232.
 - [15]. Acioli R. The effect of physical aging, Starch particle size, and Starch oxidation on thermal-mechanical properties of Poly(lactic acid)/Starch composites, Tesis Ph.D. Manhattan (Kansas). Kansas State University, 2006.
 - [16]. López-Rodríguez N, López-Arraiza A, Meaurio E, Sarasua JR. *Polym. Eng. Sci.* 2006; 46: 1298-1308.
 - [17]. Dell'Erba R, Groeninckx G, Maglio G, Malinconico M, Migliozi A. *Polymer.* 2001; 42: 7831-7840.
 - [18]. Sivalingam G, Madras G. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 84, 393-398.
 - [19]. Broido A. *J. Polym. Sci., A-2.* 1969; 7: 1761.
 - [20]. Chen L, Yang J, Wang K, Chen F, Fu Q. *Polym. Int.* 2010; 59: 1154-1161.
 - [21]. Chen Ch, Chueh JY, Tseng H, Huang HM, Lee SY. *Biomaterials.* 2003; 24: 1167-1173.
 - [22]. Mina J, Valadez A, Herrera P, Zuluaga F, Delvasto S. *Dyna.* 2011; 78 (166): 185-193.
 - [23]. Sarazin P, Li G, Orts WJ, Favis BD. *Polymer.* 2008; 49, 599-609.