
ANÁLISIS DE MEZCLAS DE ALMIDÓN Y HULE NATURAL CON ARCILLAS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Margarita Mondragón, Ma. Esther Sánchez-Espíndola, Saúl Sánchez-Valdés
y Francisco J. Rodríguez-González

RESUMEN

Se evaluó el desempeño de nanocompuestos de almidón termoplástico (ATP)/ hule natural (HN)/ arcilla tipo montmorillonita (MMT) bajo pruebas de tensión utilizando una metodología de superficie de respuesta. Se seleccionó un diseño central compuesto para estudiar el efecto combinado del glicerol utilizado como plastificante para preparar el ATP (24-40,08%), del hule natural (9-25,08%) y de la arcilla (2-7,36%). Se determinó que el efecto combinado del glicerol y el hule natural es el factor determinante en la formación de estructuras inter-

caladas, principalmente por moléculas de hule. La presencia de estas estructuras permitió obtener nanocompuestos de ATP/HN/MMT con una resistencia a la tensión hasta ocho veces mayor que la del ATP y con elongaciones considerablemente superiores, de hasta un 230%, al utilizar concentraciones de hule >10% y contenidos de glicerol <30% y >40%. Este efecto puede explicarse como resultado de la formación de puentes de hidrógeno y de interacciones hidrofóbicas entre los componentes del hule natural y del glicerol.

Introducción

La creciente preocupación por la conservación del medio ambiente ha llevado al desarrollo progresivo de materiales biodegradables basados en productos agrícolas. En especial, la penetración de materiales basados en almidón es ya muy significativa en aplicaciones donde tradicionalmente se utilizan polímeros sintéticos (Anglès y Dufresne, 2000; Ma *et al.*, 2005). Esto se debe, principalmente, a que el almidón puede formar películas con un amplio espectro de propiedades mecánicas, una vez que es transformado en un material que se comporta como una resina termoplástica sintética (Millärien *et al.*, 2002).

El almidón nativo es un polímero renovable obtenido de una gran variedad de cultivos, que por sus características físicas y químicas no se comporta intrínsecamente como un termoplástico. Sin embargo, se le puede conferir este carácter bajo determinados tratamientos de alta temperatura, alta presión y elevados esfuerzos de corte en presencia de plastificantes. Al almidón preparado de esta manera se le conoce como almidón termoplástico (ATP) (Hulleman *et al.*, 1998; Avérous *et al.*, 2000; Mathew y Dufresne, 2002; McGlashan y Halley, 2003).

El almidón que es tratado por estos procesos resulta en un material higroscópico, causando no solamente un detrimento en sus propiedades me-

cánicas sino también una variación en las mismas de acuerdo con el contenido de agua; esto, aunado a la retrogradación que experimenta, constituye un obstáculo mayor en el uso de sus productos. Se han establecido diferentes alternativas para remediar estas deficiencias del ATP, entre las que se encuentran la elaboración de nanocompuestos poliméricos y de mezclas con algunos polímeros sintéticos o naturales (Carvalho *et al.*, 2003; Avérous y Boquillon, 2004; Rouilly *et al.*, 2004; You-Ping *et al.*, 2004).

Los nanocompuestos poliméricos pueden ser considerados materiales híbridos orgánico-inorgánicos en los cuales, cargas inorgánicas nanométricas (1-20nm) se distribuyen en

la matriz polimérica orgánica, llegando a obtenerse materiales con propiedades muy superiores a las de sus matrices poliméricas (Ray y Bousmina, 2005; Varghese y Karger-Kocsis, 2005; Hussain *et al.*, 2006; Goettler *et al.*, 2007; Sorrentino *et al.*, 2007). Se ha reportado que los nanocompuestos de ATP/hule natural (HN; cis-poliisopreno)/arcilla montmorillonita (MMT) representan una alternativa atractiva para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera del ATP (Mondragón *et al.*, 2009).

En el presente trabajo se evalúan las propiedades mecánicas de nanocompuestos de almidón termoplástico (ATP)/ hule natural (HN)/ arcilla tipo montmorillonita (MMT) bajo pruebas de tensión, utilizando

PALABRAS CLAVE / Almidón Termoplástico / Arcilla / Hule / Nanocompuestos / Propiedades Mecánicas /

Recibido: 18/02/2011. Modificado: 16/03/2012. Aceptado: 19/03/2012.

Margarita Mondragón. Licenciada en Física, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), México. M.C. en Polímeros, Universidad Autónoma de Coahuila (UAdeC), México. Doctora en Tecnología Avanzada, Centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional (CICATA-

IPN), México. Profesora Investigadora del, IPN. Dirección: Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctricam, IPN, Unidad Azcapotzalco, México D.F., México. e-mail: mmondragon@ipn.mx

Ma. Esther Sánchez Espíndola. Bióloga, Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), México. Especialidad en Microscopía Electrónica, Universidad

Nacional Autónoma de México (UNAM). Profesora, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN, México. e-mail: sanzespindola@gmail.com

Saúl Sánchez Valdés. Ingeniero Químico y M.C. en Polímeros, UAdeC, México; Doctor en Tecnología de Polímeros, Universidad Autónoma de Nuevo León, México. Investigador Catedrático, Centro de Investi-

gación en Química Aplicada (CIQA), México. e-mail: fcordz@ciqa.mx.

Francisco J. Rodríguez González. Ingeniero Químico y M.C. en Polímeros, UAdeC, México; Doctor en Ingeniería Química, École Polytechnique de Montréal, Canadá. Investigador y Catedrático, CIQA, México. e-mail: fcordz@ciqa.mx.

ANALYSIS OF CLAY MIXTURES WITH STARCH AND NATURAL RUBBER USING A SURFACE RESPONSE METHODOLOGY

Margarita Mondragón, Ma. Esther Sánchez-Espindola, Saúl Sánchez-Valdés and Francisco J. Rodríguez-González

SUMMARY

A surface response methodology was used to evaluate the behavior of nanocompounds made of thermoplastic starch (TPS), natural rubber (NR) and montmorillonite-type clay (MMT) under tension tests. A central compound design was chosen to study the combined effect of glycerol used as plasticizer to prepare the TPS (24-40.08%), of NR (9-25.08%) and of clay (2-7.36%). It was found that the combined effect of glycerol and natural rubber is the determining factor in the formation of intercalated structures, mainly by the rubber molecules.

The presence of these structures allowed to obtain nanocompounds of TPS/NR/MMT with a resistance to tension up to eight times that of TPS and with considerably higher elongation capacity, of up to 230%, when using rubber concentrations >10% and glycerol contents <30% or >40%. This effect can be explained as the result of the formation of hydrogen bonds and hydrophobic interactions among the components of natural rubber and glycerol.

ANÁLISE DE MISTURAS DE AMIDO E BORRACHA NATURAL COM ARGILAS UTILIZANDO UMA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Margarita Mondragón, Ma. Esther Sánchez-Espindola, Saúl Sánchez-Valdés e Francisco J. Rodríguez-González

RESUMO

Avaliou-se o desempenho de nanocompósitos de amido termoplástico (ATP)/ borracha natural (BN)/ argila tipo montmorilonita (MMT) sob testes de tensão utilizando uma metodologia de superfície de resposta. Selecionou-se um desenho central composto para estudar o efeito combinado do glicerol utilizado como plastificante para preparar o ATP (24-40,08%), da borracha natural (9-25,08%) e da argila (2-7,36%). Determinou-se que o efeito combinado do glicerol e a borracha natural é o fator determinante na formação de estruturas interca-

ladas, principalmente por moléculas de borracha. A presença destas estruturas permitiu obter nanocompósitos de ATP/BN/MMT com uma resistência à tensão até oito vezes maior que a do ATP e com elongações consideravelmente superiores, de até 230%, ao utilizar concentrações de borracha >10% e conteúdos de glicerol <30% y >40%. Este efeito pode explicar-se como resultado da formação de pontes de hidrogênio e de interações hidrofóbicas entre os componentes da borracha natural e do glicerol.

una metodología de superficie de respuesta, con el objetivo de determinar el efecto de los componentes utilizados en la formulación y de sus interacciones en el desempeño mecánico de los nanocompuestos.

Materiales y Métodos

Materiales

Se adquirió almidón de maíz Maizena® de Unilever de México SA de CV y látex de hule natural (con un contenido de sólidos de 37%, estabilizado con amoniaco) de un productor local. El glicerol y el ácido esteárico se adquirieron de Productos Químicos de Monterrey SA de CV. La arcilla natural del tipo montmorillonita, Na⁺-MMT, se adquirió de Nanocor Inc. y el homopolímero de polietileno PE, A-C® 316, de Honeywell International Inc.

Preparación de los nanocompuestos

Las mezclas del almidón y látex de hule natural con arcilla se prepararon en un mezclador interno Haake Rheocord PolyLab System, con rotores tipo J a 65rpm, a una temperatura de 150°C por 15min, de acuerdo al diseño central compuesto, mostrado en el Tabla I. También se agregó a cada formulación ácido esteárico 0,5% y homopolímero de PE 1,5% respecto al almidón, como lubricante interno y externo respectivamente. Estas mezclas se moldearon por compresión a 170°C en placas de 2mm para obtener las probetas de caracterización de los nanocompuestos. De igual manera se prepararon probetas de blancos de ATP, con 24 y 36% de glicerol, sin hule ni arcilla.

Difracción de rayos X

La dispersión de las arcillas en las mezclas del almidón y el hule se evaluó por difracción

de rayos-X en un difractómetro Siemens 7KP202 con radiación Cu K_α a 35kV y 20mA. Las muestras se midieron a 2°/min en un intervalo 2θ<10°. La dis-

TABLA I
DISEÑO DE EXPERIMENTOS: VALORES REALES Y CODIFICADOS

Nanocompuesto	Glicerol (X ₁)	Hule (X ₂)	Arcilla (X ₃)
1	24(-1)	9(-1)	2(-1)
2	24(-1)	9(-1)	6(1)
3	24(-1)	21(1)	2(-1)
4	24(-1)	21(1)	6(1)
5	36(1)	9(-1)	2(-1)
6	36(1)	9(-1)	6(1)
7	36(1)	21(1)	2(-1)
8	36(1)	21(1)	6(1)
9	19,92 (-1,68)	15(0)	4(0)
10	40,08(1,68)	15(0)	4(0)
11	30(0)	4,92(-1,68)	4(0)
12	30(0)	25,08(1,68)	4(0)
13	30(0)	15(0)	0,64(-1,68)
14	30(0)	15(0)	7,36(1,68)
15	30(0)	15(0)	4(0)
16	30(0)	15(0)	4(0)
17	30(0)	15(0)	4(0)

Los valores entre paréntesis corresponden a las variables codificadas.

tancia interlamina de la arcilla (d) se calculó de acuerdo a la ecuación de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta$.

Microscopía electrónica de transmisión

La dispersión de las arcillas y del hule también se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Se cortaron secciones muy delgadas (~100nm) de las placas moldeadas y se observaron en un microscopio JEOL-1010 operando a 60kV.

Ensayos de tensión

Las pruebas de tensión de los materiales moldeados se realizaron de acuerdo al método ASTM D638 utilizando una Máquina Universal Instron modelo 3345, con una velocidad de cruceta de 10mm/min. Se cortaron cinco probetas de cada placa y se almacenaron a una HR de ~50% durante 15 días a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ antes de su evaluación.

Análisis estadístico

Los nanocompuestos se elaboraron de manera aleatoria y los resultados de los ensayos de tensión y absorción de humedad se analizaron utilizando el programa estadístico Statgraphics versión XV. La significación global de los modelos se probó usando un análisis de varianza (prueba F) y los coeficientes de correlación R^2 . Los datos experimentales se ajustaron en función de las variables dependientes a la ecuación de segundo orden

$$Y_i = b_0 - b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (1)$$

donde b_n : coeficientes de regresión, Y_i : variables dependientes (propiedades mecánicas y solubilidad), y X_1 , X_2 y X_3 : variables independientes codificadas (contenido de glicerol, de hule y de arcilla, respectivamente). El efecto de las variables se presenta como gráficos de medias y de superficie de respuesta.

TABLA II
VALORES Y SIGNIFICANCIA DE LOS COEFICIENTES DE REGRESIÓN

Variable	Coeficientes de regresión								
	Lineal			Cuadrático			Interacciones		
	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Módulo de Young	0,255 (0,856)*	-7,089 (0,000)	10,423 (0,001)	-0,043 (0,055)	0,093 (0,000)	-0,668 (0,001)	0,106 (0,000)	-0,097 (0,217)	-0,076 (0,330)
Resistencia	-0,396 (0,000)	-0,2142 (0,000)	-0,2247 (0,013)	0,0052 (0,000)	0,0036 (0,000)	0,0103 (0,071)	0,0024 (0,002)	0,0038 (0,091)	0,0010 (0,639)
Elongación	-41,16 (0,000)	15,6318 (0,002)	0,7399 (0,957)	0,7609 (0,000)	0,0901 (0,369)	1,1356 (0,210)	-0,555 (0,000)	0,0901 (0,285)	0,1111 (0,754)

Los valores entre paréntesis corresponden a la significación estadística.

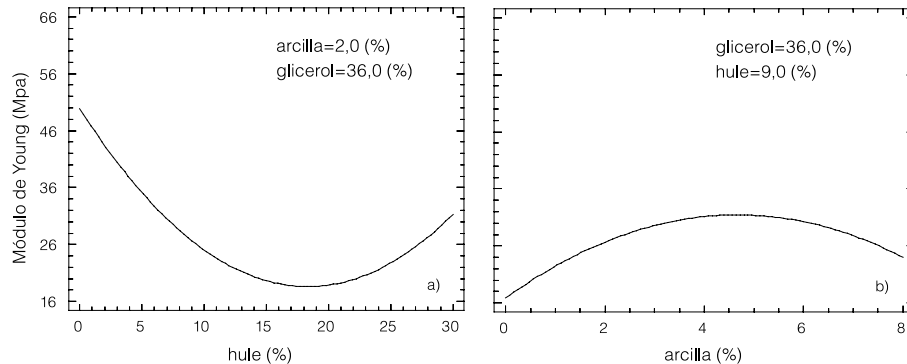


Figura 1. Módulo de Young en función del contenido de hule (a) y de arcilla (b).

Resultados y Discusión

Coeficientes de regresión

En la Tabla II se muestran los coeficientes de regresión para cada una de las propiedades evaluadas en la prueba de tensión y el nivel de significación correspondiente. Todas las propiedades se ajustan adecuadamente al modelo cuadrático ($p < 0,01$), con valores de $R^2 > 81,0\%$. El glicerol tiene un efecto muy significativo ($p < 0,01$) solamente en la resistencia y elongación de los nanocompuestos de ATP/HN/MMT, tanto en sus términos lineales como cuadráticos. El hule, por otra parte, tiene un efecto significativo de estos términos en todas las propiedades evaluadas, incluyendo el módulo de Young, excepto en su término cuadrático para la elongación. La arcilla, por su parte, afecta significativamente tanto a

la resistencia como al módulo de Young. La interacción del glicerol con el hule resultó ser la única que tiene un efecto muy significativo en todas las propiedades.

Módulo de Young

En la Figura 1 se muestra, en gráficos de medias, el efecto de los factores que influyen significativamente en el módulo de Young de los nanocompuestos ATP/HN/MMT; esto es, el hule y la arcilla MMT (a 36% de glicerol). Los valores máximos

del módulo de Young de los nanocompuestos ATP/HN/MMT (~56MPa) son muy superiores a los del ATP con esta concentración de glicerol (~10MPa). Sin embargo, al aumentar el contenido de hule disminuye la rigidez de los nanocompuestos debido a la naturaleza elástica del hule (Figura

1a), mientras que la rigidez aumenta al incrementarse el contenido de la arcilla (Figura 1b), por la rigidez característica de las cargas minerales (Varghese y Karger-Kocsis, 2003).

Como puede observarse en el gráfico de superficie del módulo de Young (Figura 2) en función de la interacción significativa glicerol/HN (a 6% de arcilla), a bajos contenidos de glicerol (19-30%) y de HN (0-10%) se presenta la región con valores máximos de módulo de Young (60-100MPa). La baja plastificación del almidón por la poca concentración del glicerol explicaría que a bajas concentraciones glicerol el módulo aumentara (Lourdin *et al.*, 1997), mientras que a altas concentraciones de glicerol y hule predominaría el efecto plastificante del glicerol y el carácter elástico del hule.

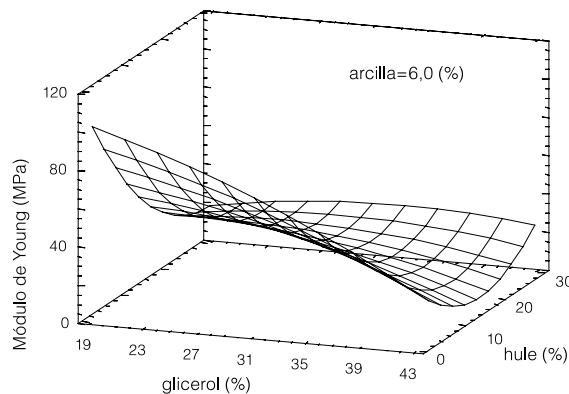


Figura 2. Módulo de Young en función de la interacción hule/glicerol.

Resistencia a la tensión

En la Figura 3 se muestran, en gráficos

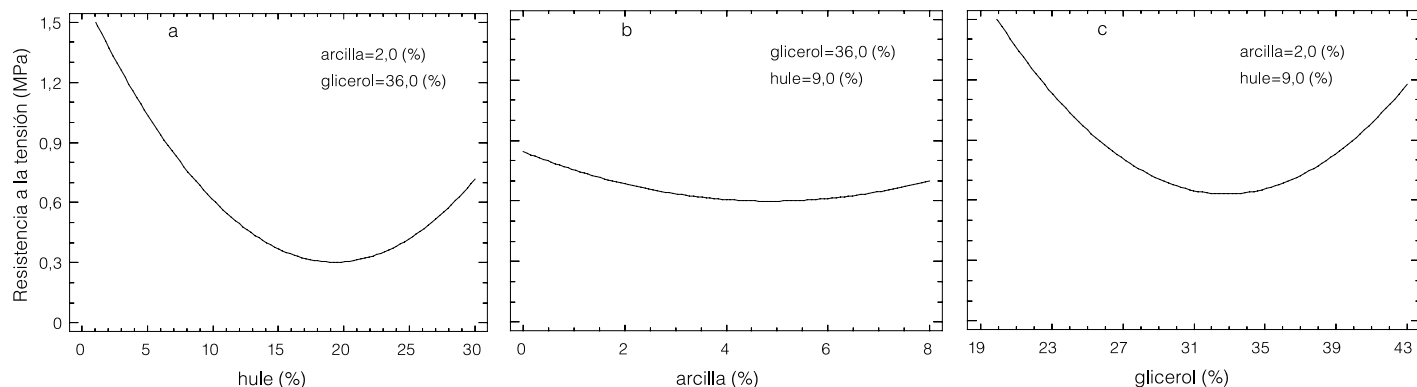


Figura 3. Resistencia a la tensión en función del contenido de hule (a), arcilla (b) y glicerol (c).

de medias, los efectos del glicerol, el hule y la arcilla, los que influyen de manera significativa en la resistencia a la tensión de los nanocompuestos de ATP/HN/MMT. La resistencia de éstos (~0,3-1,5MPa) llega a ser muy superior a la del ATP (0,2 y 0,3 MPa a 24 y 36% de glicerol, respectivamente). Conforme aumenta la concentración de las variables de manera individual, disminuye la resistencia de los nanocompuestos; el mínimo alcanzado depende de cada variable y a partir de éste la resistencia tiende a incrementarse nuevamente (Figura 2a-c).

Contrario a lo esperado, la interacción hule/arcilla no resultó tener un efecto significativo ($p > 0,05$) en la resistencia a la tensión (Tabla II). En trabajos anteriores sobre nanocompuestos ATP/HN/MMT se reportó la preferencia de las moléculas de hule a intercalarse entre las láminas de la arcilla montmorillonita, por lo que se esperaba encontrar una interacción significativa entre el hule y la arcilla. Estas estructuras intercaladas se relacionan generalmente con un aumento en la resistencia de los nanocompuestos (Mondragón *et al.*, 2009). De igual manera, otros autores han reportado el intercalamiento de la arcilla por cadenas poliméricas de diversos elastómeros (Usuki *et al.*, 2002; Gatos *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2004).

Los difractogramas de muestras con diferente contenido de hule y arcilla, y 36%

de glicerol (Figura 4), presentan un corrimiento del pico característico de la arcilla en $7,01^{\circ}2\theta$ hacia ángulos de difracción menores, indicativo del intercalamiento de moléculas poliméricas entre las láminas de la arcilla MMT (Chen y Evans, 2005). Sin embargo, estos resultados no esclarecen si son las moléculas de hule o de almidón las que están intercaladas.

lo que hace que en análisis TEM el hule aparezca como la fase gris oscuro. La arcilla dispersa o aglomerada se puede identificar en las partes negras de las micrografías (flechas).

La aparente contradicción entre este comportamiento y la falta de significación estadística en la interacción HN/arcilla podría explicarse considerando que la interacción HN/glicerol sí mostró tener un efecto significa-

que los grupos hidroxilo del glicerol formen puentes de hidrógeno con los grupos amino y carboxilo libres de las proteínas en las partículas de hule y que también se presenten interacciones hidrófobas con los metilenos del glicerol y los aminoácidos con cadenas hidrófobas (Carvalho *et al.*, 2003; Rouilly *et al.*, 2004; Wade, 2004).

Por otra parte, diversos tratamientos de arcilla con glicerol

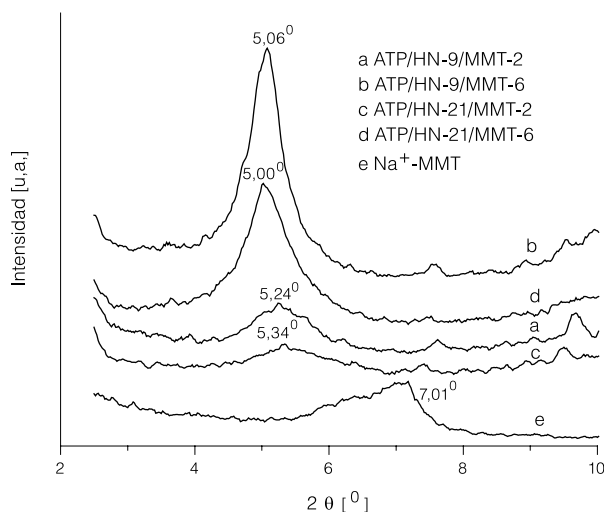


Figura 4. Difractogramas de nanocompuestos ATP/HN/arcilla MMT con diferente contenido de hule y arcilla MMT, a 36% de glicerol.

Por su parte, las micrografías TEM de los nanocompuestos con 24% de glicerol, 9% de hule y 6% de arcilla (Figura 5a), así como con 30% de glicerol, 15% de hule y 4% de arcilla (Figura 5b) confirman que, efectivamente, se presenta una preferencia de la arcilla hacia el componente elastomérico (fase gris oscuro). Estas muestras se trataron con osmio,

Además, es posible

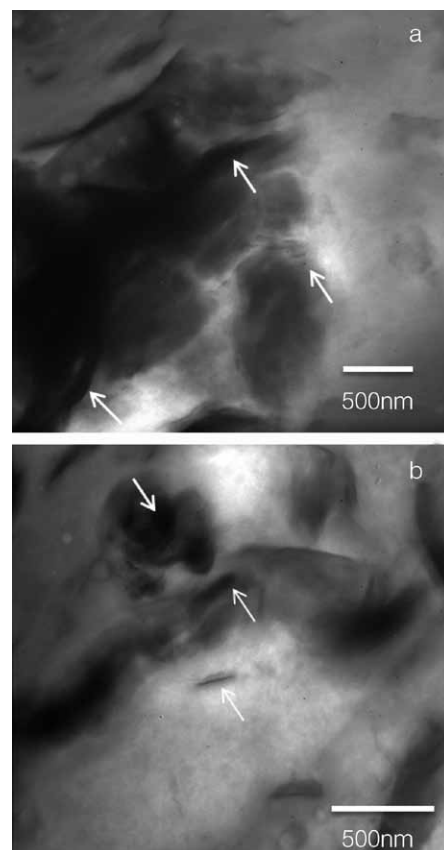


Figura 5. Micrografías TEM de los nanocompuestos ATP/HN-9/arcilla MMT-6, a 24% de glicerol (a) y ATP/HN-30/arcilla MMT-4, a 30% de glicerol (b).

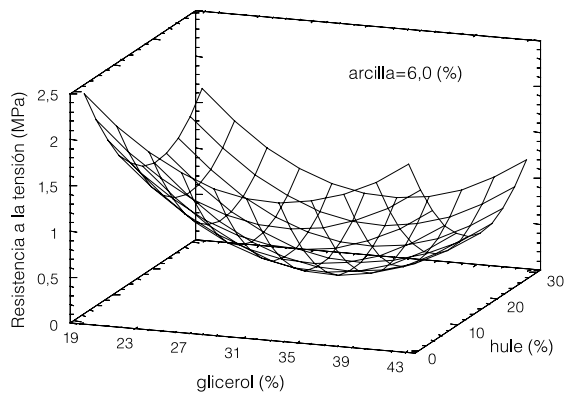


Figura 6. Resistencia a la tensión en función de la interacción hule/glicerol.

han confirmando que las moléculas de glicerol pueden intercalarse entre las laminas de las arcillas (Wilhelm *et al.*, 2003; Chen y Evans, 2005), por lo que es plausible considerar que las interacciones glicerol/hule ayudan al arrastre de las moléculas de hule entre las laminas de arcilla. Las interacciones entre el hule y el glicerol son más predominantes en la intercalación de las moléculas de hule que las interacciones entre el hule y la arcilla, por el exceso de cationes amonio en la superficie de las partículas de hule, como se propuso con anterioridad (Mondragón *et al.*, 2009). El efecto combinado del hule/glicerol en los nanocompuestos ATP/HN/MMT, aumenta hasta en ocho veces la resistencia a la tensión del ATP (Figura 6).

Elongación a la ruptura

El efecto combinado del HN y del glicerol, el cual influye significativamente en la elongación a la ruptura de los nanocompuestos ATP/HN/MMT, se muestra en el gráfico de superficie de la Figura 7. Se observa un incremento considerable en la elongación de los nanocompuestos ATP/HN/MMT (~230%) comparado con la elongación a la ruptura del ATP (5,7 y 7,7% a 24 y 36% de glicerol, respectivamente).

Al igual que en la resistencia a la tensión, el efecto del HN/glicerol lleva a tener regiones de máxima elongación en nanocompuestos de ATP/HN/MMT cuyo contenido de glicerol difiere del 30-40%. Se ha reportado

que un aumento en resistencia puede ir acompañado por un aumento significativo en elongación en sistemas elastoméricos con arcilla MMT, atribuido a una orientación de las laminas de la arcilla y al deslizamiento de las moléculas del polímero (Gatos *et al.*, 2004).

Conclusiones

Es posible elaborar materiales con base en nanocompuestos de almidón termoplástico ATP/hule natural HN/ y arcilla montmorillonita MMT, que presenten resistencia a la tensión hasta ocho veces mayores a las del ATP y con elongaciones considerablemente superiores, de hasta un 230%, si se utilizan concentraciones de hule >10% y contenidos de glicerol <30% y >40%. Esta región queda determinada por las interacciones que se presentan entre el HN y el glicerol, las que pueden influir en la formación de estructuras intercaladas preferencialmente por moléculas de hule natural, las cuales mejoran la resistencia y elongación de estos nanocompuestos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia técnica de J. Iturbe.

REFERENCIAS

Anglès MN, Dufresne A (2000) Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. I. Structural analysis. *Macromolecules* 33: 8344-8353.

Avérous L, Fauconnier N, Moro L, Fringant C (2000) Blends of

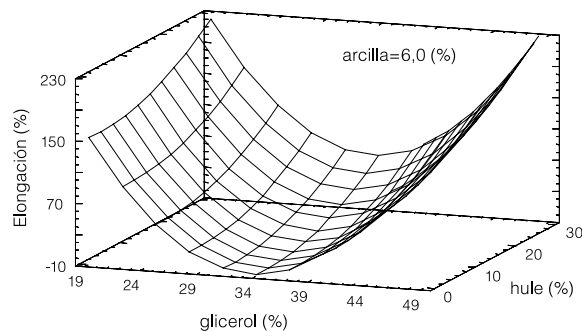


Figura 7. Elongación a la ruptura en función de la interacción hule/glicerol.

thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 76: 1117-1128.

Avérous L, Boquillon N (2004) Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr. Polym.* 56: 111-122.

Carvalho AJF, Job AE, Alves N, Curvelo AAS, Gandini A (2003) Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydr. Polym.* 53: 95-99.

Chen B, Evans JRG (2005) Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydr. Polym.* 61: 455-463.

Gatos KG, Sawanis NS, Apostolov AA, Thomann R, Karger-Kocsis J (2004) Nanocomposite formation in hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organo-montmorillonite as a function of the intercalant type. *Macromol. Mater. Eng.* 289: 1079-1086.

Goettler LA, Lee KY, Thakkar H (2007) Layered silicate reinforced polymer nanocomposites: development and applications. *Polym Rev.* 47: 291-317.

Hulleman SHD, Janssen FHP, Feil H (1998) The role of water during plasticization of native starches. *Polymer* 39: 2043-2048.

Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE (2006) Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *J. Compos. Mat.* 40: 1511-1575.

Lourdin D, Bizot H, Colonna P (1997) "Anti-plasticization" in starch-glycerol films. *J. Appl. Polym. Sci.* 63: 1047-1053.

Ma X, Yu J, Kennedy JF (2005) Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr. Polym.* 62: 19-24.

Mathew AP, Dufresne A (2002) Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules* 3: 609-617.

McGlashan SA, Halley PJ (2003) Preparation and characterization of biodegradable starch-based

nanocomposite materials. *Polym. Int.* 52: 1767-1773.

Millärinen P, Partanen R, Seppälä J, Forsell P (2002) Effect of glycerol on behavior of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.* 50: 355-361.

Mondragón M, Hernández EM, Rivera-Armenta JL, Rodríguez-González FJ (2009) Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: morphology and mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* 77: 80-86.

Ray SS, Bousmina M (2005) Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.* 50: 962-1079.

Rouilly A, Rigal L, Gilbert RG (2004) Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer* 45: 7813-7820.

Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V (2007) Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food. Sci. Technol.* 18: 84-95.

Usuki A, Tukigase A, Kato M (2002) Preparation and properties of EPDM-clay hybrids. *Polymer* 43: 2185-2189.

Varghese S, Karger-Kocsis J (2003) Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer* 44: 4921-4927.

Varghese S, Karger-Kocsis J (2005) Layered silicate/rubber nanocomposites via latex and solution intercalations. En Friedrich K, Fakirov S, Zhang Z (Eds.) *Polymer Composites: from Nano-to Macro-Scale*. Springer. Nueva York, EEUU. 77 pp.

You-Ping W, Mei-Qin J, Qing Q, Yi-Qing W, Zhang LQ (2004) Preparation, structure, and properties of starch/rubber composites prepared by co-coagulating rubber latex and starch paste. *Macromol. Rap. Commun.* 25: 565-570.

Wade LG Jr (2004) *Organic Chemistry* 5th ed. Pearson. Upper Saddle River, NJ, EEUU. 1131 pp.

Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, Wypych F (2003) Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydr. Polym.* 52: 101-110.

Wu YP, Ma Y, Wang YQ, Zhang LQ (2004) Effects of characteristics of rubber, mixing and vulcanization on the structure and properties of rubber/clay nanocomposites by melt blending. *Macromol. Mater. Eng.* 289: 890-894.