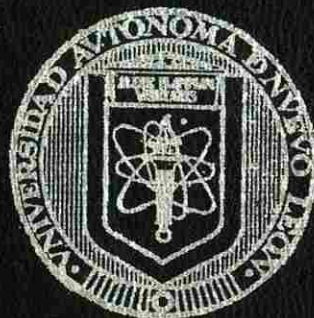


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**MEZCLAS DE POLIMEROS CON INTERACCIONES  
ESPECIFICAS. QUITINA Y QUITOSAN  
CON POLIAMIDAS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**VIRGILIO ANGEL GONZALEZ GONZALEZ**

**CD. UNIVERSITARIA**

**MARZO DE 1996**

MEZCLAS DE POLIMEROS CON INTERACCIONES

ESPECIFICAS. QUITINA Y QUITOSAN

CON POLIAMIDAS

ID

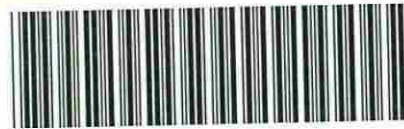
Z5853

.M2

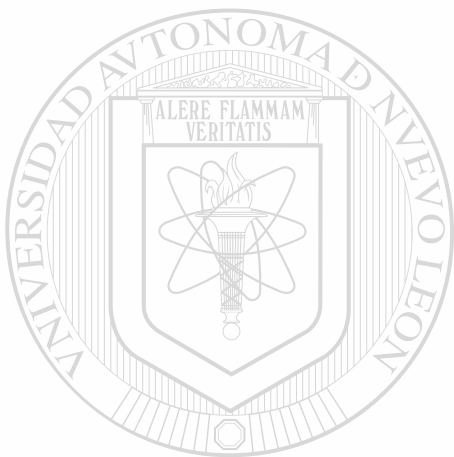
FIME

1996

G6



1020119968



# UANL

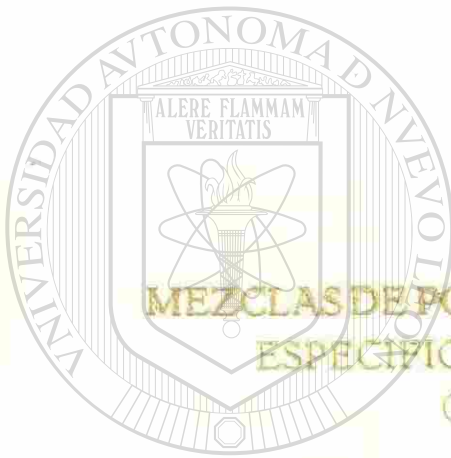
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



MEZCLAS DE POLÍMEROS CON INTERACCIONES  
ESPECÍFICAS. QUITINA Y QUITOSAN  
CON POLIAMIDAS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DEL GRADO DE CAS  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

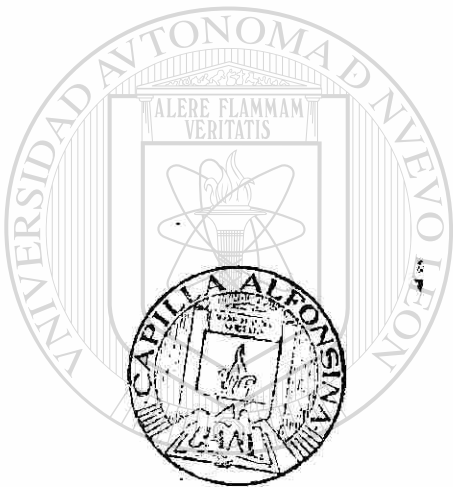
VIRGILIO ÁNGEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ

CD. UNIVERSITARIA

MARZO DE 1996

TD  
25853  
.M2  
FIME  
1996  
G6

0119-29160



# UANL

FONDO TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN


®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis Mezclas de polímeros con interacciones específicas. Quitina y quitosán con poliamidas realizada por el M.C. Virgilio Angel González González sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis




Asesor  
Dr. Carlos Guerrero Salazar



Revisor  
Dr. Ubaldo Ortiz Méndez



Coasesor  
Dr. Luis Francisco Ramos De Valle



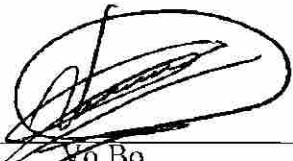
Revisor  
Dra. Marcela García Ramírez

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



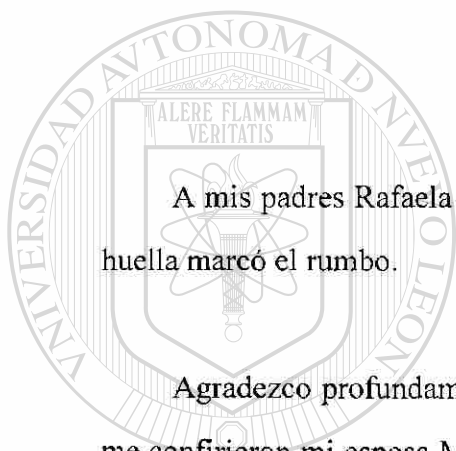
Revisor

Dra. Patricia Rodríguez López



Vo.Bo.  
M.C. Roberto Villareal Garza  
Division de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L. a Marzo de 1996



A mis padres Rafaela González de González y Virgilio González Martínez<sup>(†)</sup>, cuya huella marcó el rumbo.

Agradezco profundamente el tiempo, paciencia, comprensión y todo el apoyo, que me confirieron mi esposa Ma. Del Roble e hijos Elisa y Virgilio. A ellos mi mas grande agradecimiento y la dedicatoria de este trabajo de tesis.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

A los Doctores Luis Francisco Ramos De Valle, Director General del CIQA y Ubaldo Ortiz, Coordinador del Doctorado en Ingeniería de Materiales de FIME en la UANL, les agradezco sus buenos oficios debido a los cuales recibí el apoyo de ambas instituciones para el desarrollo de ésta tesis.

Al Dr. Carlos Guerrero Salazar, por la atinada dirección de este trabajo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el financiamiento para el proyecto “Mezclas de polímeros con interacciones específicas. Quitina y quitosán con poliamidas y poliésteres” y por la beca para la realización de ésta tesis.

Al Dr. Jorge Romero García con quien inicié los trabajos exploratorios y cuyo entusiasmo y colaboración jugaron un papel muy importante durante el desarrollo del proyecto.

A todo el personal del Departamento de Fisicoquímica del CIQA, por haberme permitido, durante todo este tiempo, formar parte de este gran grupo de investigación y desarrollo. En particular deseo reconocer:

Al Dr. José Luis Angulo S. por las útiles discusiones científicas que sostuvimos sobre los resultados de este trabajo, a la Ing. Josefina Zamora R. y a la T.L.Q. Marcelina Sánchez A. por su valiosa colaboración en el laboratorio y, al M.C. Eduardo Ramírez V., a la Ing. Guadalupe Neira V. y a la Lic. Blanca Huerta M. por su importante colaboración en la solución de problemas de su especialidad.



## PROLOGO



... “Es la mejora de la calidad en investigación aplicada y el establecimiento de lazos entre básica y aplicada lo que debe ser el blanco primario de atención, no la modificación de la relación numérica entre las dos”...

... “La investigación industrial en países poco desarrollados es por lo general insignificante.

Estos países a menudo lo atribuyen al hecho de que su industria consiste primordialmente

de subsidiarias de compañías localizadas en países desarrollados”...

*Science Development.*

**Michael Moravcsik.**

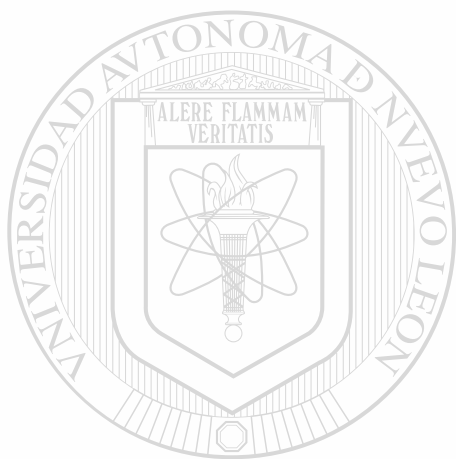
Los orígenes de la vida se remontan a los océanos en donde aparecieron las primeras unidades vivientes que poseían la habilidad de la reproducción, tal vez especies químicas poliméricas en forma de cadenas de aminoácidos de engañosa simplicidad

química pero asombrosa morfología. A través de millones de años de evolución se generaron organismos más complejos, algunos de ellos tendrían como hábitat las interfaces limítrofes entre el agua y la tierra, donde enfrentarían medios ambientes hostiles que provocarían nuevos y mayores cambios. Una vez más, los polímeros se encontraron asociados con estos cambios, en esta ocasión sirviendo para construir cubiertas duras y caparazones útiles para la protección contra el medio ambiente. Las caparazones y exoesqueletos han resultado tan eficientes que aún forman las cubiertas protectoras de quelonios, crustáceos, e insectos modernos. El material básico con el que están elaboradas estas “armaduras” es la quitina, polímero hidrocarbonado tan aparentemente eficiente como material de protección y soporte que, en la naturaleza, se emplea con una ligera modificación química para elaborar la celulosa. Estos dos constituyen los polímeros naturales más abundantes en el planeta.

En países con grandes litorales, como el nuestro, la pesca y procesamiento del camarón deja como residuo la caparazón de estos crustáceos, la quitina. Este material en sí mismo no es fácil de procesar para obtener artículos útiles pero la posibilidad de realizar modificaciones químicas que conduzcan a obtener materiales más procesables, constituye una gran opción para el posible aprovechamiento del recurso. Con base en estos hechos, el estudio básico de la estructura, morfología y otras características del polímero así como los cambios provocados al modificar la estructura y las propiedades finales, son de capital importancia para desarrollar materiales de ingeniería que puedan incrementar el valor agregado y el mercado del recurso, evitando además la venta de recursos naturales no elaborados. Como ...“aún el viaje más largo empieza con el primer paso”... este trabajo inicia con la caracterización fisicoquímica de la quitina y el quitosán (derivado de la primera) pero explora las posibilidades de desarrollo de materiales de ingeniería en base a un enfoque moderno para el desarrollo de materiales, elaboración de mezclas con otros polímeros, en particular una familia de plásticos de amplio uso: las

poliamidas o nylon. La continuación de actividades de investigación y desarrollo en este campo puede, en el mediano plazo, dar origen a compañías que favorezcan el desarrollo industrial del país.

**José Luis Angulo Sánchez.**



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



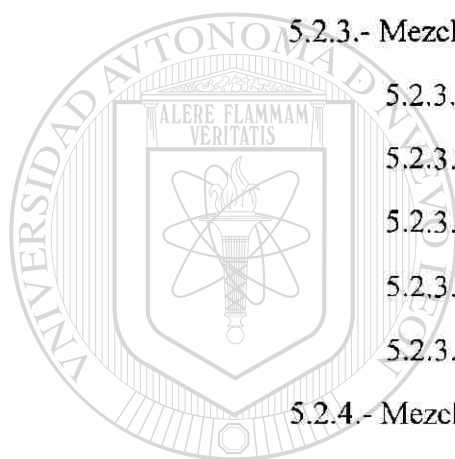
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Índice

1.- Síntesis	1
2.- Introducción general	3
3.- Antecedentes y fundamentación	6
3.1.- Mezclas de polímeros	6
3.1.1.- Introducción	6
3.1.2.- Compatibilidad y miscibilidad	7
3.1.2.1.- Aspectos generales	7
3.1.2.2.- Termodinámica de mezclas de polímeros	9
3.1.2.3.- La transición vítrea	14
3.1.2.4.- Cristalización, fusión y morfología	18
3.1.2.5.- Absorción de luz infrarroja	21
3.1.3.- Propiedades	22
3.2.- Los polímeros bajo estudio	24
3.2.1.- Quitina y quitosán	24
3.2.1.1.- Introducción	24
3.2.1.2.- Estructura química y modificación	26
3.2.1.3.- Cristalización y morfología	31
3.2.1.4.- Espectroscopía de infrarrojo	35
3.2.1.5.- Propiedades	36
3.2.2.- Las poliamidas (nylon-6 y nylon-66)	38
3.2.2.1.- Introducción	38
3.2.2.2.- Estructura química	39
3.2.2.3.- Cristalización y morfología	40
3.2.2.4.- Espectroscopía de infrarrojo	44
3.2.2.5.- Propiedades	45

3.3.- Mezclas de polímeros relacionadas	48
3.4.- Conclusiones	52
4.- Metodología experimental	54
4.1.- Los materiales utilizados	54
4.2.- Equipo e instrumentación	54
4.3.- Caracterización de los polímeros	56
4.3.1.- Las poliamidas	56
4.3.2.- Quitina y quitosán	57
4.4.- Solubilización de la quitina	58
4.5.- Preparación de las mezclas	59
4.6.- Deshidratación de quitina y quitosán	60
4.7.- Caracterización de las mezclas	60
4.7.1.- Análisis térmico	61
4.7.1.1.- Calorimetría diferencial de barrido	61
4.7.1.2.- Termogravimetría	61
4.7.2.- Espectroscopía de infrarrojo	61
4.7.3.- Análisis morfológico	62
4.7.3.1.- Microscopía óptica	62
4.7.3.2.- Microscopía electrónica de barrido	62
4.7.3.3.- Difracción de rayos-X	63
5.- Resultados y discusión	64
5.1.- Análisis de los polímeros base	64
5.1.1.- Nylon-6 y Nylon-66	64
5.1.1.1.- Estructura química	64
5.1.1.2.- Cristalización y morfología	67

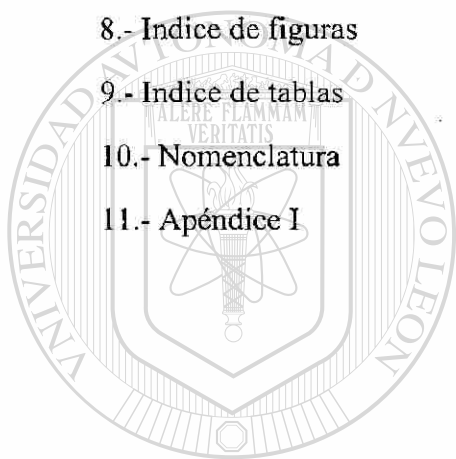
5.1.2.- Quitina y quitosán	71
5.1.2.1.- Estructura química	71
5.1.2.2.- Cristalización y morfología	74
5.1.2.3.- Estabilidad térmica	75
5.1.3.- Conclusiones	78
5.2.- Análisis de las mezclas	79
5.2.1.- Observaciones generales	79
5.2.2.- Secado	80
5.2.3.- Mezclas de quitosán con poliamida-6	87
5.2.3.1.- Análisis DSC	87
5.2.3.2.- Espectroscopía de infrarrojo	95
5.2.3.3.- Microscopía óptica	99
5.2.3.4.- Microscopía electrónica de barrido	105
5.2.3.5.- Conclusiones	112
5.2.4.- Mezclas de quitosán con poliamida-66	113
5.2.4.1.- Análisis DSC	113
5.2.4.2.- Espectroscopía de infrarrojo	120
5.2.4.3.- Microscopía óptica	122
5.2.4.4.- Microscopía electrónica de barrido	124
5.2.4.5.- Conclusiones	128
5.2.5.- Mezclas de quitina con poliamida-6	129
5.2.5.1.- Análisis DSC	129
5.2.5.2.- Espectroscopía de infrarrojo	132
5.2.5.3.- Microscopía óptica	134
5.2.5.4.- Microscopía electrónica de barrido	137
5.2.5.5.- Conclusiones	144



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



5.2.6.- Mezclas de quitina con poliamida-66	144
5.2.6.1.- Análisis DSC	144
5.2.6.2.- Espectroscopía de infrarrojo	149
5.2.6.3.- Microscopía óptica	151
5.2.6.4.- Conclusiones	153
5.2.7.- Análisis comparativo de las cuatro mezclas	154
6.- Conclusiones y recomendaciones	158
7.- Bibliografía	161
8.- Índice de figuras	169
9.- Índice de tablas	179
10.- Nomenclatura	181
11.- Apéndice I	184



# UANL

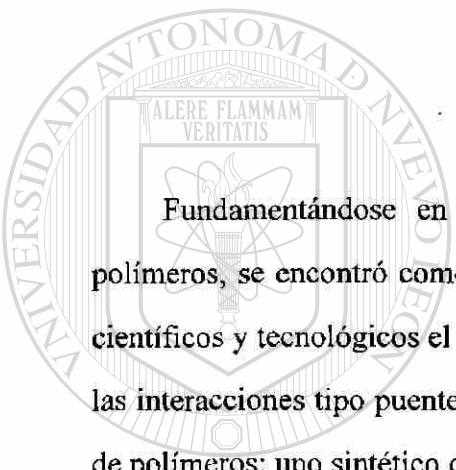
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## 1

## SINTESIS



Fundamentándose en el análisis de la literatura concerniente a mezclas de polímeros, se encontró como área de oportunidad para la generación de conocimientos científicos y tecnológicos el estudio sobre la miscibilidad de polímeros y su relación con las interacciones tipo puente hidrógeno. Para abordar este tema, se escogieron dos tipos de polímeros: uno sintético como son las poliamidas (nylon-6 y nylon-66) y otro natural, la quitina y su derivado el quitosán; ambos polímeros accesibles en México. Estos dos tipos de polímeros poseen la habilidad de formar puentes hidrógeno.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se planteó como hipótesis el que: “ya que tanto las poliamidas como la quitina y el quitosán, tienen posibilidad de formar puentes hidrógeno, es posible encontrar al menos una mezcla ya sea de nylon-6/quitina, nylon-6/quitosán, nylon-66/quitina o de nylon-66/quitosán cuyas interacciones específicas le confieran la característica de mezcla miscible o parcialmente miscible”.

Haciendo un estudio sistemático de dichas mezclas, desde la caracterización de los polímeros, la preparación de las mezclas a partir de disolución, hasta su caracterización



fisicoquímica mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía de infrarrojo, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microanálisis elemental, y difracción de rayos-X, se corroboró la hipótesis, encontrando que hay miscibilidad parcial entre el quitosán y las poliamidas. Teniendo mayor carácter miscible las mezclas de nylon66/quitosán que las mezclas nylon-6/quitosán. Por su parte las mezclas de quitina con las poliamidas resultan ser inmiscibles, inclusive las mezclas de nylon-6 con alto contenido de quitina son incompatibles.

Además de corroborar la hipótesis, los resultados de microscopía mostraron morfologías no reportadas, las cuales pueden dar fundamento a una mejoría en la eficiencia de algunas de las aplicaciones de la quitina y el quitosán, e incluso dar origen a nuevas aplicaciones.

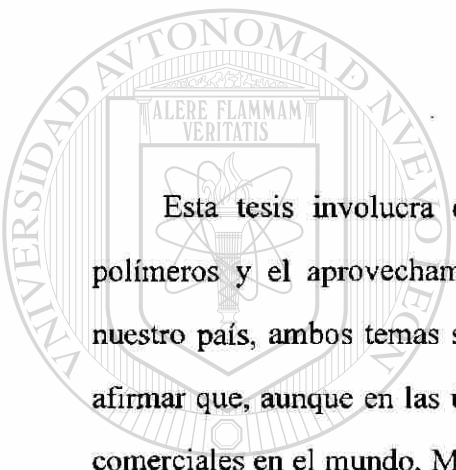
Por lo anterior se sugiere continuar con este trabajo, tanto en el estudio de nuevas mezclas, como en las aplicaciones que las mezclas aquí estudiadas podrían tener, por ejemplo en tratamiento de aguas, diálisis, separación de metales preciosos y filtros.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 2

## INTRODUCCION GENERAL



Esta tesis involucra dos aspectos prácticos de interés actual, las mezclas de polímeros y el aprovechamiento de recursos renovables. Para el caso específico de nuestro país, ambos temas son de gran importancia. Respecto al primer caso podemos afirmar que, aunque en las últimas décadas han surgido cientos de mezclas poliméricas comerciales en el mundo, México no goza de ninguna patente a este respecto. En cuanto

---

al aprovechamiento de recursos naturales renovables, en este trabajo se utiliza un biopolímero que es desechado en grandes cantidades por nuestra industria camaronera y de otros crustáceos como langostas, jaibas y cangrejos. El biopolímero a que nos referimos es la quitina y su derivado el quitosán. De la misma manera que en el caso de mezclas de polímeros, existen innumerables patentes que involucran el aprovechamiento de estos biopolímeros y de nuevo México, con sus grandes litorales e industria pesquera, no tiene ninguna patente que dé pie al aprovechamiento de este importante recurso que, además de representar un mercado potencial importante, su aprovechamiento significaría también una contribución al cuidado de los aspectos ecológicos. Los otros polímeros usados en este trabajo (nylon-6 y nylon-66) se producen en México, aunque con tecnologías extranjeras.

Gracias a que la quitina y el quitosán son polímeros naturales no tóxicos y con capacidad quelante, otros aspectos prácticos que están relacionados con esta tesis son materiales: a) biocompatibles, b) para recubrimiento de frutas, c) para purificación de aguas, d) para diálisis, e) para empaque de alimentos, f) para recuperación de metales preciosos, etc.

Los párrafos precedentes parecen indicar que esta tesis está dirigida hacia desarrollos tecnológicos alrededor de los temas antes mencionados. Sin embargo, el logro de un objetivo aplicado inmediato, sin contar con conocimientos de vanguardia sobre el o los temas involucrados y sin la experiencia en el manejo de los polímeros considerados, podría resultar azaroso y con muchas posibilidades de que los éxitos que se lograran duraran poco tiempo, y sean superados por investigadores de otros países que sí hubieran analizado los sistemas en búsqueda de nuevos conocimientos, en el desarrollo de nuevas habilidades, aprovechando aquellos para adquirir ventajas tecnológicas para las empresas de sus países o de su influencia.

Este razonamiento nos lleva a desarrollar un trabajo en donde se generarán conocimientos relacionados a materiales y tecnologías accesibles en el país, de tal suerte que se esperaría que la continuación de esta tesis, produzca desarrollos tecnológicos de importancia, que den fundamento a una mejora social y económica para nuestra nación.

El tema que concierne a este trabajo es el de las relaciones entre las interacciones específicas entre los polímeros bajo estudio (enlaces tipo puente hidrógeno) y la miscibilidad en mezclas poliméricas, tema que aún no está bien comprendido científicamente. Los materiales seleccionados y sus mezclas (quitina, quitosán, nylon-6 y

nylon-66), amén de tener la habilidad de formar enlaces tipo puente hidrógeno, no han sido estudiados, o al menos no se encontraron reportes en la literatura al respecto.

En base a los conocimientos actuales sobre mezclas de polímeros y de las estructuras químicas de las poliamidas y la quitina y quitosán, en este proyecto se plantea como hipótesis: la posibilidad de encontrar mezclas al menos parcialmente miscibles de los materiales seleccionados y, usando metodologías desarrolladas por otros investigadores, nos abocamos a la aceptación o rechazo de la hipótesis después del análisis de los resultados a la luz de las teorías actuales de mezclado de polímeros.

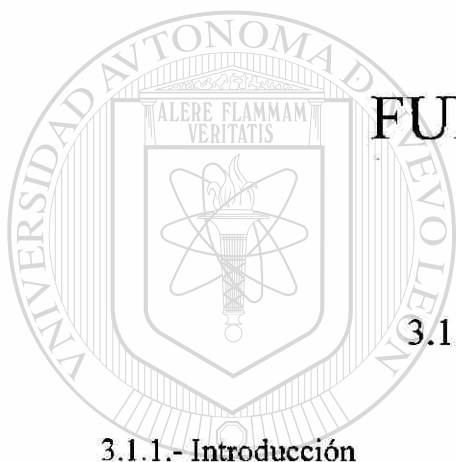
Antes de terminar con esta introducción, es importante hacer notar que esta tesis ha sido desarrollada gracias a los esfuerzos de tres instituciones nacionales de gran importancia; el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), quien financió este proyecto sobre mezclas quitina y quitosán, el Doctorado en Ingeniería de Materiales (**DIMAT**) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (**FIME**) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (**UANL**) y el Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**), Instituciones en donde se desarrolló este trabajo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 3

## ANTECEDENTES Y

## FUNDAMENTACION



## 3.1.- MEZCLAS DE POLIMEROS

## 3.1.1.- Introducción

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En las últimas décadas, las mezclas de polímeros se han convertido en una alternativa en el desarrollo de materiales poliméricos, cuyo costo en investigación y desarrollo resulta ser más atractivo que aquel asociado a las opciones de síntesis y modificación química. En principio, el mezclado de polímeros parece ser tan sencillo como tomar los polímeros seleccionados, mezclarlos y evaluar sus propiedades con la esperanza de encontrar la mezcla útil en alguna aplicación. Esta visión permitió que en este campo, el desarrollo tecnológico avanzara más rápido que el conocimiento científico.

La terminología para describir el comportamiento de las mezclas se hizo confuso, surgiendo términos como mezclas, aleaciones, compatibilidad, miscibilidad, composites, compatibilización, etc. utilizados bajo criterios particulares de los investigadores más activos en el campo. En esta tesis se plantea una terminología basada en consideraciones termodinámicas y en la utilidad de los diferentes tipos de mezclas. Cabe aclarar que todos los criterios que se expondrán se encuentran en la literatura y muchos de ellos ya son aceptados por la mayoría de la comunidad cinetífica<sup>1,2,3</sup>.

### 3.1.2.- Compatibilidad y miscibilidad

#### 3.1.2.1.- Aspectos generales

Como mezcla de polímeros se entenderá toda substancia o material compuesto por dos o más polímeros cuyas interacciones entre sí son físicas (incluyendo interacciones de puente hidrógeno). Estas mezclas de polímeros se pueden clasificar como miscibles, parcialmente miscibles e inmiscibles y estas últimas se pueden dividir en incompatibles, compatibles y compatibilizadas. Ver Fig. 1.

La primera división se hace esencialmente en base a consideraciones termodinámicas, esto es: si la energía libre de mezclado ( $\Delta G_m$ ) de los polímeros es negativa, la mezcla se considera miscible; si por el contrario es positiva, la mezcla es inmisible. De acuerdo a estas definiciones, puede parecer poco fundamentada el tipo de mezclas definidas en la Fig.1 como parcialmente miscibles. Sin embargo, la existencia de mezclas de polímeros que forman más de una fase, en donde  $\Delta G_m$  global es positiva, pero en las que cada fase constituida por ambos polímeros es homogénea hasta nivel microscópico, ( $\Delta G_m$  negativa para cada fase), hace posible la definición de mezclas parcialmente miscibles. Así, definimos como mezclas parcialmente miscibles aquellas

que forman más de una fase y que cuando menos una de ellas está compuesta por más de un polímero, siendo homogénea hasta nivel microscópico.

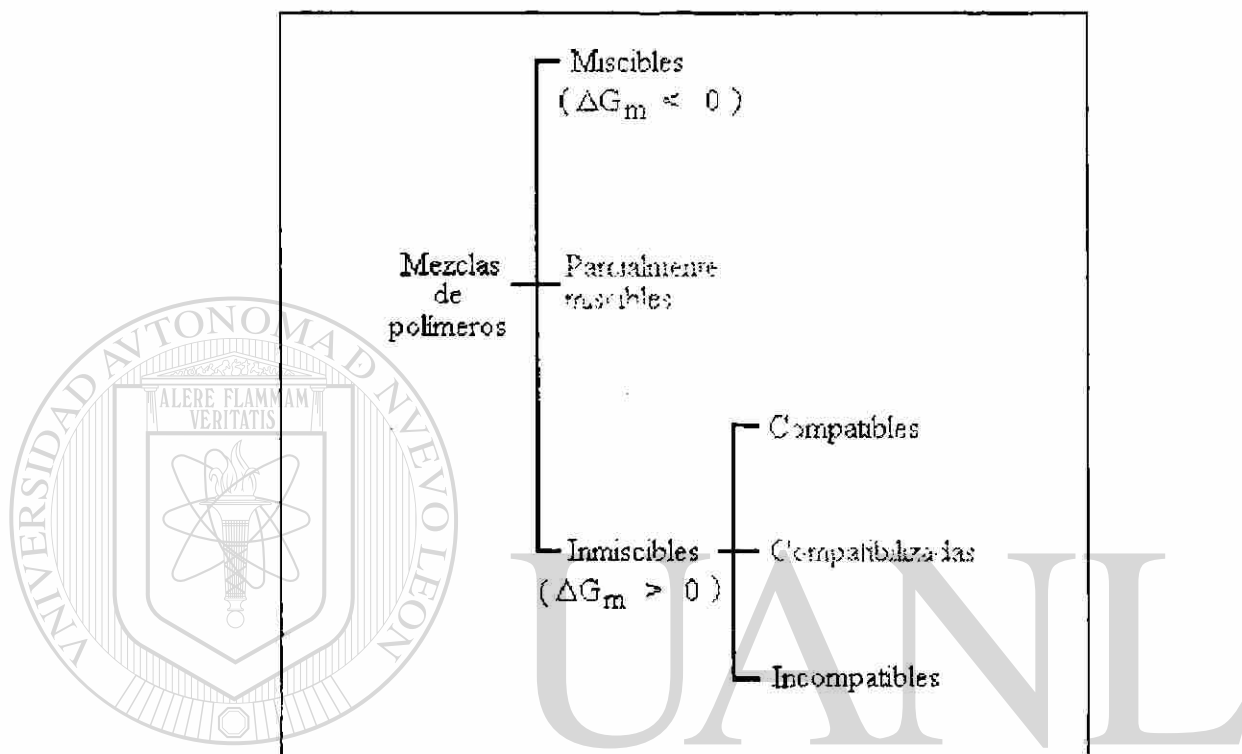


Figura 1.- Esquema de la clasificación de mezclas de polímeros

La clasificación de las mezclas inmiscibles como compatibles o incompatibles se hace en base a criterios utilitarios, así una mezcla compatible es aquella que aún siendo inmiscible, tiene propiedades útiles en alguna aplicación, por lo que otro requisito indispensable de estas mezclas es su estabilidad en el tiempo.

De esta manera, las mezclas incompatibles, automáticamente quedan definidas como aquellas que resultan en propiedades tan pobres que no es posible utilizarlas o que su inestabilidad es tan alta que pierden sus propiedades útiles rápidamente.

Sin embargo dos polímeros que son incompatibles se pueden compatibilizar, es decir: es posible añadir una sustancia de bajo peso molecular o polimérica que actúe de la misma manera que un jabón en una emulsión, mejorando las propiedades de la mezcla y estabilizándola en el tiempo. Estas mezclas se consideran como mezclas compatibilizadas.

Es necesario aclarar que en muchas ocasiones las mezclas de polímeros incompatibles que fueron sujetas a reacciones químicas como: a) el entrecruzamiento para formar redes interpenetradas o semi-interpenetradas, o b) la modificación química de los polímeros originales, se consideran como mezclas compatibilizadas. Sin embargo, desde nuestro punto de vista, en el primer caso lo que en realidad se obtiene es una sustancia nueva, de estructura química bien definida; en el segundo caso ya que se modificó uno de los polímeros, se tiene en realidad una mezcla compatible (no compatibilizada) en la que uno de los polímeros tiene una estructura nueva, obtenida de una reacción química.

### 3.1.2.2.- Termodinámica de mezclas de polímeros

Es bien conocido que un fenómeno cualquiera, como una reacción química o una disolución de una sustancia en un disolvente, es viable (espontáneo), siempre y cuando el cambio de energía libre involucrado sea negativo, de la misma forma, el mezclado de dos polímeros se traduce en una mezcla homogénea microscópicamente como fenómeno espontáneo (mezcla miscible), cuando la energía libre de mezclado es negativa (Ec. 1).

$$\Delta G_m = \Delta H_{mz} - T\Delta S_m \quad [1]$$



Ya que la entalpía de mezclado ( $\Delta H_{mz}$ ) es por lo general positiva, la única forma para que  $\Delta G_m$  sea negativo, sería cuando el término entrópico fuese grande, este término está definido por la temperatura absoluta (T) y la entropía de mezclado ( $\Delta S_m$ ). Al extender la teoría de disoluciones de sustancias de bajo peso molecular para las macromoléculas, el término  $\Delta S_m$  está determinado por el logaritmo del número de arreglos posibles en que se pueden acomodar las macromoléculas en una malla, en la que en cada celda de la malla está ocupada por una unidad monomérica (Ec. 2).

$$\Delta S_m = K \ln(\Omega) \quad [2]$$

Donde K es la constante de Boltzmann y  $\Omega$  es el número de combinaciones o arreglos de las macromoléculas en la malla.

En la Fig. 2 se muestra el esquema de mallas para el caso de dos sustancias de bajo peso molecular. La Fig. 3 representa una sustancia de bajo peso molecular y una de alto peso molecular (polimérica) y en la Fig. 4 se muestra el caso de dos sustancias poliméricas. En estas figuras se aprecia que las disoluciones de dos sustancias de bajo peso molecular tienen un número grande de combinaciones posibles (Fig. 2), por lo que es relativamente fácil encontrar dos sustancias de bajo peso molecular que sean solubles entre sí; también se observa que al substituir una de las sustancias por un polímero,  $\Omega$  disminuye considerablemente (Fig. 3), lo que explica lo difícil que es encontrar buenos disolventes para los polímeros y por último, que al substituir ambas sustancias por macromoléculas,  $\Omega$  se reduce mucho más (Fig. 4), razón por la que la gran mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles.

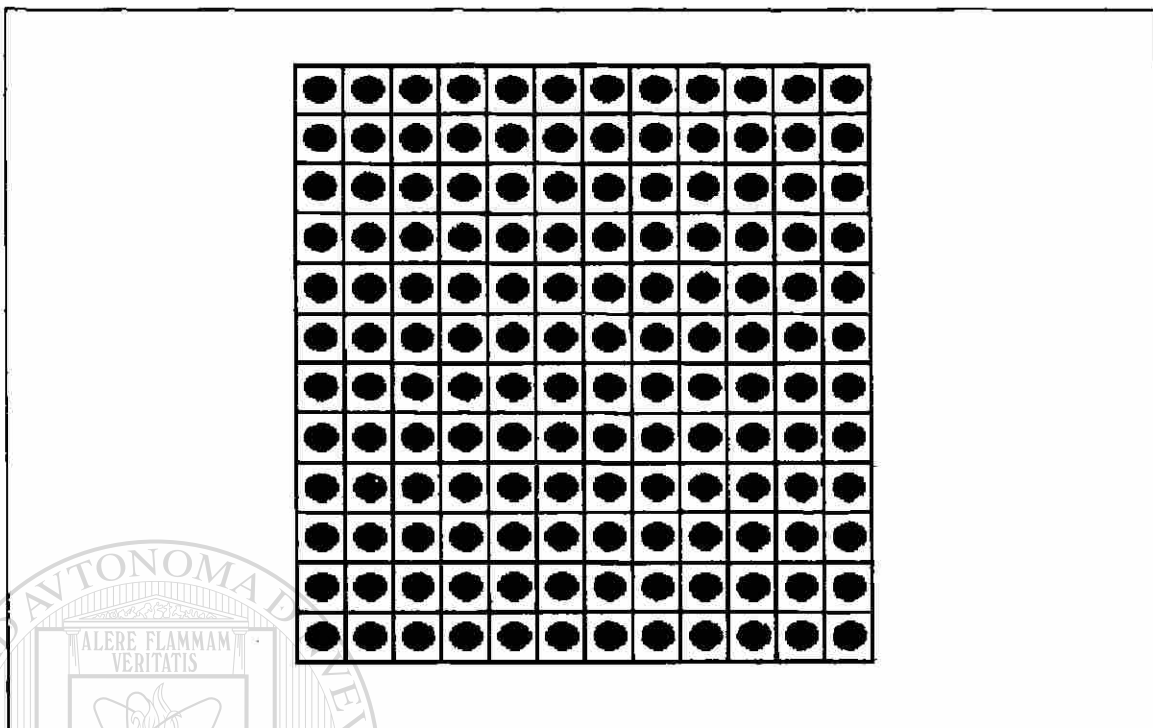


Figura 2.- Esquema de mallas para una disolución de moléculas de bajo peso molecular, cada celda está ocupada por una molécula (cada componente se representa con un color).

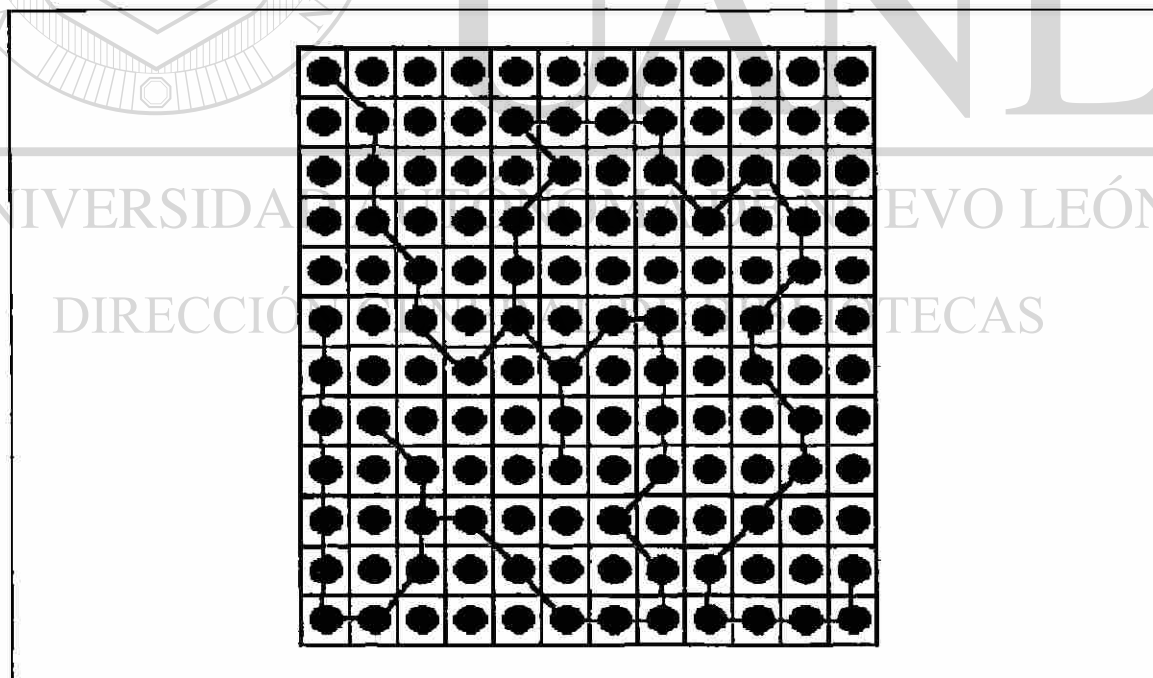


Figura 3.- Esquema de distribución de moléculas de una sustancia de bajo peso molecular y una polimérica en una malla donde cada celda está ocupada por una molécula de bajo peso molecular (●) o una unidad repetitiva del polimero (●)

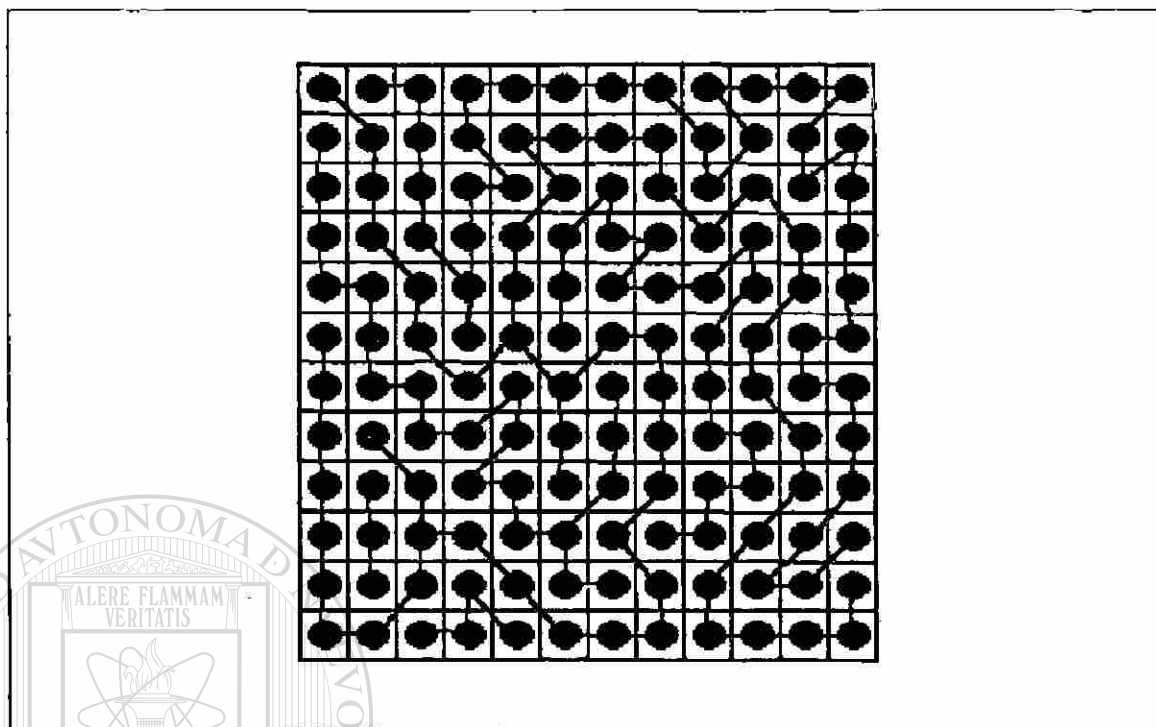


Figura 4.- Esquema de distribución de dos macromoléculas en una malla donde en cada celda cabe una unidad repetitiva (cada color es distintivo de cada componente).

De este modelo, Flory y Huggins<sup>1-3</sup> propusieron por primera vez una ecuación termodinámica para mezclas binarias de polímeros (Ec. 3)

$$\Delta G_m/RT = (\phi_a/N_a)\ln\phi_a + (\phi_b/N_b)\ln\phi_b + \chi_{ab}\phi_a\phi_b \quad [3]$$

En esta ecuación  $\phi_a$  y  $\phi_b$  son las fracciones en volumen de los polímeros a y b,  $N_a$  y  $N_b$  son los grados de polimerización correspondientes y  $\chi_{ab}$  es el parámetro de interacción efectivo entre los componentes. Como término puramente entálpico,  $\chi_{ab}$  puede escribirse en función de los parámetros de solubilidad de los constituyentes según la ecuación [4].

$$\chi_{ab} = (\delta_a - \delta_b)^2/RT \quad [4]$$

Al analizar las ecuaciones [3] y [4] observamos que todos los términos son siempre positivos, por lo que esta teoría no prevee la existencia de mezclas poliméricas miscibles. Esto a diferencia de disoluciones de sustancias de bajo peso molecular, donde hay un valor crítico ( $\chi_c$ ) por debajo del cual  $\Delta G_m$  es negativa. Para el caso de mezclas de polímeros  $\chi_c$  debe tender a 0.

De nuevo este planteamiento muestra la dificultad, no solo de encontrar un par de polímeros miscibles, sino inclusive de establecer una teoría que explique su existencia.

Aunque existen otras teorías para explicar el comportamiento de las mezclas de polímeros<sup>4-6</sup>, la modificación de la ecuación de Flory-Huggins hecha por Painter y Coleman<sup>7-10</sup> (Ec. 5), para introducir el efecto de los enlaces tipo puente hidrógeno ha sido de las más sencillas y eficientes en describir el comportamiento de mezclas de polímeros con interacciones específicas.

$$\Delta G_m/RT = (\phi_a/N_a)\ln\phi_a + (\phi_b/N_b)\ln\phi_b + \chi_{ab}\phi_a\phi_b + \Delta G_H/RT \quad [5]$$

En esta ecuación, el término  $\Delta G_H$  es la energía libre de formación de enlaces tipo puente hidrógeno, esta energía tiene signo negativo y por lo tanto contribuye a la formación de mezclas miscibles. A lo anterior, podemos añadir que, así como Coleman y Painter incluyeron el término  $\Delta G_H$  a la ecuación de Flory-Huggins, también se podría pensar en añadir términos de energía libre para otro tipo de interacciones como ácido-base o donador-aceptor de electrones.

De estas consideraciones se desprende que para que dos polímeros sean miscibles, es necesario la presencia de interacciones específicas fuertes entre ellos. Entre otros ejemplos, se pueden mencionar los siguientes sistemas miscibles: poliestireno - poli (vinil metil ester)<sup>2</sup>, poli (cloruro de vinilo) - poli (tereftalato de butileno)<sup>2</sup>, poli (estiren sulfonato de sodio) - poli (cloruro de vinil bencil trimetil amonio)<sup>2</sup>, poli (3-hidroxi butirato) - poli (óxido de etileno)<sup>11</sup>, poliamidas alifáticas con poliamidas aromáticas<sup>12</sup> y ésteres de celulosa con poliésteres alifáticos<sup>13</sup>.

A diferencia de las mezclas compatibles o compatibilizadas, en las que las propiedades finales del material provienen unas de un polímero y otras del otro polímero, las mezclas de polímeros miscibles resultan en propiedades nuevas, muchas veces resultado de efectos sinérgicos causados por la formación de las interacciones entre los polímeros mezclados<sup>14,15</sup>.

### 3.1.2.3.- La transición vítrea

La transición vítrea (TG) en los polímeros es una característica de suma importancia tecnológica ya que es el paso del estado líquido sobreenfriado con características de vidrio al estado líquido (generalmente de alta viscosidad), con características de un hule. La importancia estriba en que los polímeros por debajo de la temperatura de transición vítrea (Tg) tienen un módulo muy alto y no es posible procesarlos por los métodos convencionales (extrusión, inyección, etc.), por lo que en ausencia de cristalinidad, la Tg es la temperatura límite inferior en la transformación de los polímeros.

Desde el punto de vista científico esta transición es de gran interés y origen aún de controversias, pero fenomenológicamente se puede explicar como un cambio en la

movilidad de las macromoléculas; este cambio de movilidad se ha propuesto que es el giro (esquemáticamente en forma de muescas) de un grupo de hasta 35-50 eslabones de la macromolécula<sup>1,3</sup>.

La temperatura a la que sucede la transición vítrea ( $T_g$ ) en los polímeros depende de la rigidez de la cadena macromolecular, su energía interna, el volumen libre en la matriz polimérica, el peso molecular, el grado de cristalinidad y la presencia de impurezas, tanto químicas (grupos funcionales irregulares), como físicas (plastificantes u otras sustancias extrañas). Por esta razón los polímeros con alta movilidad e interacciones intermoleculares débiles tienen una  $T_g$  baja (Ej. poli cis-1,4-isopreno  $T_g < -70$  °C), mientras que aquellos con mayor rigidez su  $T_g$  es superior (Ej. poli estireno atáctico  $T_g = 100$  °C). Cuando hay interacciones intermoleculares fuertes la  $T_g$  también es alta (Ej. poli cloruro de vinilo)  $T_g \approx 80-85$  °C).

La variable que nos interesa es el efecto de las impurezas en la  $T_g$ , que en nuestro caso es la presencia del otro polímero en la mezcla. Este efecto en función de la composición de cada tipo de estas mezclas, según la clasificación termodinámica (Fig. 1), se esquematiza en la Fig. 5<sup>2</sup>.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la figura se observa que cuando las mezclas son inmiscibles se presentan dos TG correspondientes a las de los polímeros puros y que las temperaturas a las que aparecen son independientes de la composición de la mezcla e igual a las  $T_g$  de los polímeros. Cuando las mezclas son parcialmente miscibles, también aparecen dos TG, la de mayor temperatura disminuye al aumentar el contenido del otro polímero, mientras que la de menor temperatura se incrementa. Por último cuando la mezcla es miscible sólo muestra una TG a temperaturas intermedias entre las de los dos polímeros puros.

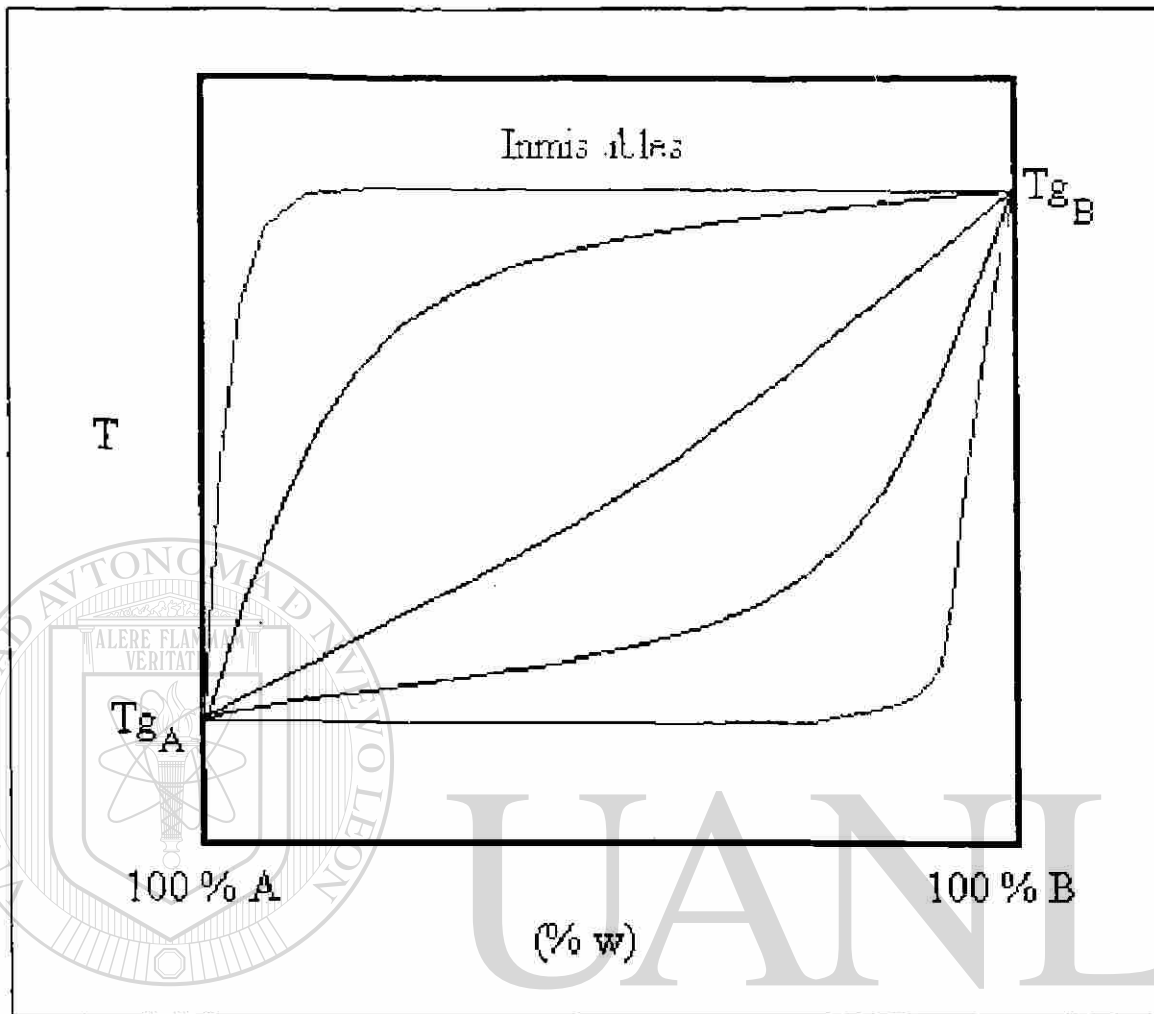


Figura 5.- Diagrama esquemático del comportamiento de las Tg de dos polímeros en los tres tipos de mezclas según la clasificación desde el punto de vista termodinámico. 1) Mezclas inmiscibles, 2) Mezclas parcialmente miscibles y 3) Mezclas miscibles

Hay diversos modelos que predicen el comportamiento de la Tg en mezclas de polímeros miscibles, la mayoría de ellos de características semiempíricas. Entre los principales el de Gordon y Taylor (Ec. 6)<sup>16</sup>

$$T_g = (W_A T_{gA} + K W_B T_{gB}) / (W_A + K W_B) \quad [6]$$

en donde  $T_{gA}$  y  $T_{gB}$  son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros,  $W_A$  y  $W_B$  son las fracciones en peso de cada polímero,  $K$  es la razón entre las capacidades caloríficas ( $\Delta C_p$ ) antes y después de la TG. (Ec. 7)

$$K = \Delta C_{pA} / \Delta C_{pB} \quad [7]$$

Cuando  $\Delta C_{pA} = \Delta C_{pB}$  la ecuación [6] se transforma en una de aditividad muy sencilla, aunque de aplicación muy restringida (regla de las mezclas) (Ec. 8)

$$T_g = W_A T_{gA} + W_B T_{gB} \quad [8]$$

Otra ecuación de aditividad relativamente sencilla es la propuesta por Fox (Ec. 9), ecuación que se considera como el comportamiento de una mezcla ideal<sup>17</sup>

$$1/T_g = W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB} \quad [9]$$

Couchman y Karasz<sup>18</sup> han propuesto una de las ecuaciones más generales (Ec. 10), que además tiene una fundamentación teórica termodinámica importante<sup>19</sup>.

$$\ln(T_g) = (W_A \Delta C_{pA} \ln(T_{gA}) + W_B \Delta C_{pB} \ln(T_{gB})) / (W_A \Delta C_{pA} + \Delta C_{pB} W_B) \quad [10]$$

Utracki y Jukes propusieron posteriormente<sup>20</sup> otra ecuación, al considerar que el producto  $\Delta C_p T_g$  es constante, resultando la ecuación 11.

$$\ln(T_g)/T_g = W_A \ln(T_{gA})/T_{gA} + W_B \ln(T_{gB})/T_{gB} \quad [11]$$



Además, al considerar  $\Delta C_{pA} = \Delta C_{pB}$  en la ecuación de Couchman, se obtiene la ecuación propuesta por Pochan (Ec. 12)<sup>21</sup>

$$\ln(T_g) = W_A \ln(T_{gA}) + W_B \ln(T_{gB}) \quad [12]$$

En las ecuaciones anteriores, no se considera el efecto que sobre la  $T_g$  pueden tener las interacciones específicas (como enlaces tipo puente hidrógeno). Al tomar en cuenta estas consideraciones, Kwei<sup>22</sup> propone una corrección a la ecuación de Gordon-Taylor, resultando la ecuación 13.

$$T_g = (W_A T_{gA} + K W_B T_{gB}) / (W_A + K W_B) + q W_A W_B \quad [13]$$

donde el último término se relaciona directamente con el número de interacciones específicas. Por último Painter, Graf y Coleman<sup>23</sup> desarrollaron aun más esta expresión al incluir además, de el número de interacciones específicas ( $q^*M(X)$ ), el efecto de la temperatura en estas interacciones ( $q^*B(T)$ ), Ecuación 14.

$$T_g = (W_A T_{gA} + K W_B T_{gB}) / (W_A + K W_B) + W_A W_B (q^*M(X) + q^*B(T)) \quad [14] \text{ ®}$$

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.1.2.4.- Cristalización, fusión y morfología

Cuando uno o más polímeros en una mezcla son semicristalinos, hay complicaciones adicionales en el análisis de la miscibilidad. En primer término, se acepta que la transparencia de las mezclas sea un criterio que fundamente la posible miscibilidad de los polímeros. Esto basándose en el hecho de que cuando hay separación de fases, la diferencia en los índices de refracción se traduce en opacidad o turbidez de las muestras. Esta separación no sucede en los polímeros miscibles, por lo que las mezclas de este tipo serían transparentes. Sin embargo, debido a la diferencia en el índice

de refracción de la parte amorfa y cristalina, la mayoría de los polímeros semicristalinos son, aún puros, solamente translúcidos (como el polietileno) o inclusive opacos como el poli (tereftalato de etilen glicol) y el nylon-6.

Así como se tiene el efecto crioscópico, que resulta de la presencia de impurezas en sustancias de bajo peso molecular, la presencia de un segundo polímero amorfo produce un abatimiento en la temperatura de fusión del polímero semicristalino<sup>1</sup>. El desarrollo y aplicación de estas bases teóricas planteadas por Flory, se deben a Nishi y Wang<sup>24</sup>, quienes reportan la ecuación siguiente:

$$(1-Tm_B^{\circ}/Tm^{\circ}) = (-BV_B/\Delta H_B) (1-\phi_A)^2 \quad [15]$$

donde  $Tm_B^{\circ}$  y  $Tm^{\circ}$  son las temperaturas de fusión al equilibrio del polímero semicristalino en la mezcla y completamente puro,  $V_B$  es el volumen molar del polímero semicristalino,  $\Delta H_B$  es el correspondiente calor de fusión por mol de unidad repetitiva,  $\phi_A$  es la fracción volumen del polímero amorfo en la composición y B es la densidad de energía de interacción la cual está dada por la ecuación 16

$$B = \chi_{A,B} (RT/V_A) \quad [16]$$

en esta expresión  $\chi_{A,B}$  es el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre ambos polímeros, R la constante general del estado gaseoso, T la temperatura absoluta a la que se hace la determinación y  $V_A$  el volumen molar del polímero amorfo presente.

Estas ecuaciones han sido usadas para evaluar  $\chi_{A,B}$  en mezclas de polímeros miscibles<sup>25</sup>, sin embargo las temperaturas de fusión al equilibrio ( $Tm^{\circ}$ ) del polímero, tanto en la mezcla como para el polímero puro, se deben determinar experimentalmente

extrapolando el gráfico de temperatura de cristalización ( $T_c$ ) contra  $T_m$  hasta la intersección de la línea representada por la ecuación  $T_m = T_c^{26}$  y aunque el procedimiento ha sido muy usado<sup>27</sup>, actualmente se han encontrado desviaciones importantes relacionadas con el procedimiento experimental ya que no se considera el intervalo de grados de cristalización en donde el procedimiento es válido<sup>28</sup>.

La temperatura de cristalización es un factor determinante de la temperatura de fusión de los polímeros y pueden utilizarse estos datos para determinar la miscibilidad de mezclas de polímeros. Sin embargo, complicaciones derivadas de la necesidad de contar con cristales perfectos o casi perfectos<sup>29</sup> hacen de poca utilidad este análisis en muchos de los casos reales.

Además de la morfología propia de la separación de fases en polímeros amorfos y fases cristalinas, cuando intervienen polímeros semicristalinos, la morfología de las mezclas se ve muy influenciada por el método de preparación de la mezcla. Cuando las mezclas se preparan desde el estado fundido de los polímeros<sup>2</sup> a través de procedimientos termomecánicos como extrusión, inyección o mezclado en una cámara tipo banbury, las condiciones de operación (esfuerzos de corte, velocidad de corte y temperatura), así como la diferencia de viscosidades son factores que determinan la eficiencia del mezclado, que por lo general, fuerzan a tamaños de fases fuera del equilibrio y producen morfologías cristalinas influenciadas por estas historias térmicas y mecánicas. Estas morfologías cristalinas y de fases son “congeladas” por el enfriamiento a la salida del extrusor, cámara de mezclado o molde de inyección, produciendo materiales por lo general muy fuera del equilibrio termodinámico. Por estas razones, el estudio de la miscibilidad o la compatibilidad de las mezclas obtenidas mediante estos procedimientos, requieren de templar las muestras a temperaturas superiores a las temperaturas de fusión de los polímeros involucrados.

Por otra parte, la preparación de mezclas a partir de disoluciones puede dividirse en dos métodos; el primero de ellos es la precipitación simultánea de los dos polímeros al añadir una disolución de ambos a un recipiente conteniendo un no solvente; el segundo consiste en la evaporación del disolvente a temperaturas donde no haya ebullición, para formar una película de la mezcla.

El primer método implica la obtención de mezclas extraordinariamente homogéneas, pues la precipitación simultánea de los polímeros produce entrelazamientos entre macromoléculas de los dos polímeros, sin embargo de nueva cuenta nos encontramos en condiciones de preparación de la mezcla muy fuera del equilibrio, y de nuevo el estudio formal termodinámico de la mezcla, amerita un tratamiento térmico posterior (templado) con el fin de salvar este inconveniente.

El método de evaporación del disolvente, lo podemos considerar como el procedimiento mediante el cual se pueden obtener mezclas de polímeros en las condiciones más cercanas al equilibrio, indudablemente es necesario cuidar dos aspectos importantes: a) no permitir la formación de burbujas debido a la ebullición del disolvente, b) que la solubilidad de los polímeros en el disolvente no sea tan diferente, de manera que en el proceso de evaporación, uno de los polímeros se salga de disolución con anticipación.

Sin embargo, este último punto también nos da una idea anticipada de la miscibilidad de los polímeros, ya que si durante la evaporación del disolvente, uno de los polímeros se sale de disolución antes que el otro, significa que los parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) de los polímeros son muy diferentes y por lo tanto el parámetro de interacción es muy grande, (ver Ec. 4).

### 3.1.2.5.- Absorción de luz infrarroja

La espectroscopía de infrarrojo ha resultado ser una herramienta importante en la detección de interacciones específicas en las mezclas de polímeros<sup>2</sup>. Es conocido que las bandas de absorción en esta región del espectro (número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), se relacionan a las energías vibracionales de los enlaces que forman las moléculas. También se sabe que un mismo grupo funcional, como los grupos hidroxilo, presentan corrimientos de las bandas de absorción características hacia mayores números de onda (mayor energía), cuando están formando puentes hidrógeno<sup>30</sup>.

Aunque hay muchos trabajos de caracterización de mezclas de polímeros utilizando espectroscopía de infrarrojo, los trabajos de Coleman, Painter y colaboradores<sup>7-10, 31-34</sup>, son los más completos, amén de haber sido publicados principalmente en las dos últimas décadas.

Los corrimientos que se han reportado son del orden de los 20 a 50  $\text{cm}^{-1}$ , a veces en la dirección de menor energía<sup>35</sup>, y en ocasiones hacia longitudes de onda de mayor energía<sup>34</sup>. De cualquier manera, el estudio de este fenómeno es actualmente aceptado para evaluar la miscibilidad de polímeros<sup>9</sup>.

### 3.1.3.- Propiedades<sup>2</sup>

Después de haber tratado los puntos anteriores, son obvias las consecuencias de la miscibilidad o compatibilidad de las mezclas sobre las propiedades (físicas, químicas, mecánicas, etc.) de los materiales resultantes. Así, las mezclas incompatibles resultarán en un empobrecimiento de las propiedades en general, aunque en aquellas propiedades

termodinámicas como la densidad, capacidad calorífica, etc., serán resultado de aplicar la regla de aditividad; estas mezclas además, cambiarán de morfología y propiedades con el tiempo de almacenaje o uso.

En el caso de las mezclas compatibles o compatibilizadas las propiedades resultantes son complementadas por los dos polímeros; entre los ejemplos posibles, el caso del poliestireno de alto impacto (HIPS) es de lo más notorio. El HIPS es una mezcla compatibilizada de poliestireno que le imparte al material rigidez con una temperatura de transición vítrea alta ( $T_g \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), con polibutadieno en menor proporción, que le imparte al material las propiedades elastoméricas características, entre las que destaca la absorción de la energía causada por un impacto. Es decir, estas mezclas presentan propiedades de ambos polímeros y además son estables en el tiempo, manteniendo su morfología y propiedades durante el almacenaje y uso.

A diferencia de las mezclas inmiscibles (incompatibles, compatibles o compatibilizadas), las mezclas miscibles adquieren propiedades únicas, diferentes a las de los polímeros que dieron origen al material y algunas veces de características sinérgicas. La estabilidad de estas mezclas no tiene que ver con cambios en morfología (separación de fases), sino más bien en las propiedades químicas resultantes, es decir en su resistencia a la degradación térmica, termo-oxidativa, etc.. Sin embargo la mejor forma de conocer sus propiedades es evaluándolas experimentalmente.

## 3.2.- LOS POLIMEROS BAJO ESTUDIO

### 3.2.1.- Quitina y quitosán

#### 3.2.1.1.- Introducción

Después de la celulosa, la quitina y el quitosán representan el segundo polímero más abundante en la naturaleza<sup>36-39</sup>, siendo también un producto natural renovable ya que se encuentra en el exoesqueleto de los artrópodos (insectos, arácnidos, crustáceos, etc.) y en la pared celular de algunos hongos<sup>36,37</sup>. La palabra quitina proviene del griego  $\chi\iota\tau\omega\upsilon\upsilon$  que significa túnica o envoltura.

La quitina\* fue aislada por primera vez por Braconnot en 1811, mediante extracciones con álcalis diluidos del hongo *Agricus volvaccus*, por lo que la llamó fungina, llegando a la conclusión de que aunque tenía una estructura parecida a la celulosa, la fungina contenía mayor cantidad de nitrógeno, por lo que no podía ser la misma sustancia.

En 1823 Oider encontró esta sustancia en los élitros de los insectos y la llamó quitina, sin embargo, Oider no encontró nitrógeno en la composición de la quitina, lo que hizo que la discusión sobre las diferencias estructurales entre la quitina y la celulosa se mantuviera por más de 100 años. En 1843, Lasaigne demostró la presencia de nitrógeno en la quitina proveniente del exoesqueleto de insectos, siendo hasta 1878 cuando Ledderhose determinó claramente que la quitina está compuesta por unidades de glucosamida. Este descubrimiento fue confirmado por Glison en 1894.

\*Los siguientes cuatro párrafos están documentados en la referencia 37

En 1859 Rouget descubrió el quitosán al desacetilar la quitina en soluciones concentradas de hidróxido de potasio, llamándolo quitina modificada, en 1894 Hopper-Seyler lo llamó quitosán.

No fue sino hasta 1946 que Purchase y Braun reportaron la quitina como un polisacárido de glucosamina y en 1948 aparece la primera patente envolviendo la quitina para la producción de glucosamina a partir del exoesqueleto de cangrejos, que fue asignada a Matsushima. En los años 50 comenzaron a editarse libros sobre la quitina, contándose actualmente más de una docena de libros y monografías sobre los polímeros quitina y quitosán.

En nuestros días está demostrado firmemente que la acetilglucosamina (2-amino-2-deoxi-D-glucosa) es la unidad estructural de la quitina<sup>38,39</sup> de la misma forma que la glucosa es la unidad estructural de la celulosa. (Fig. 6).

El quitosán ( $\beta$ -(1L4)-2-amino-2-deoxi-D-glucosa)<sup>38,39</sup>, es un polisacárido básico único, que se obtiene por desacetilación de la quitina (Fig. 6). Antes se consideraba al quitosán como un homopolímero, sin embargo, ya que el proceso de desacetilación difícilmente es llevado hasta el 100%, la forma comercial en la que los laboratorios lo ofrecen es como copolímeros de quitina y quitosán<sup>36</sup>.

Entre otras características sobresalientes de la quitina y el quitosán, tenemos su poder quelante<sup>40</sup>, su biocompatibilidad<sup>41</sup> y su biodegradabilidad<sup>42</sup>, por lo que son buenos candidatos para su uso en implantes médicos, vendas de heridas, diálisis, purificación de agua y como matrices de liberación controlada de drogas tales como antibióticos, esteroides, narcóticos, y otros.



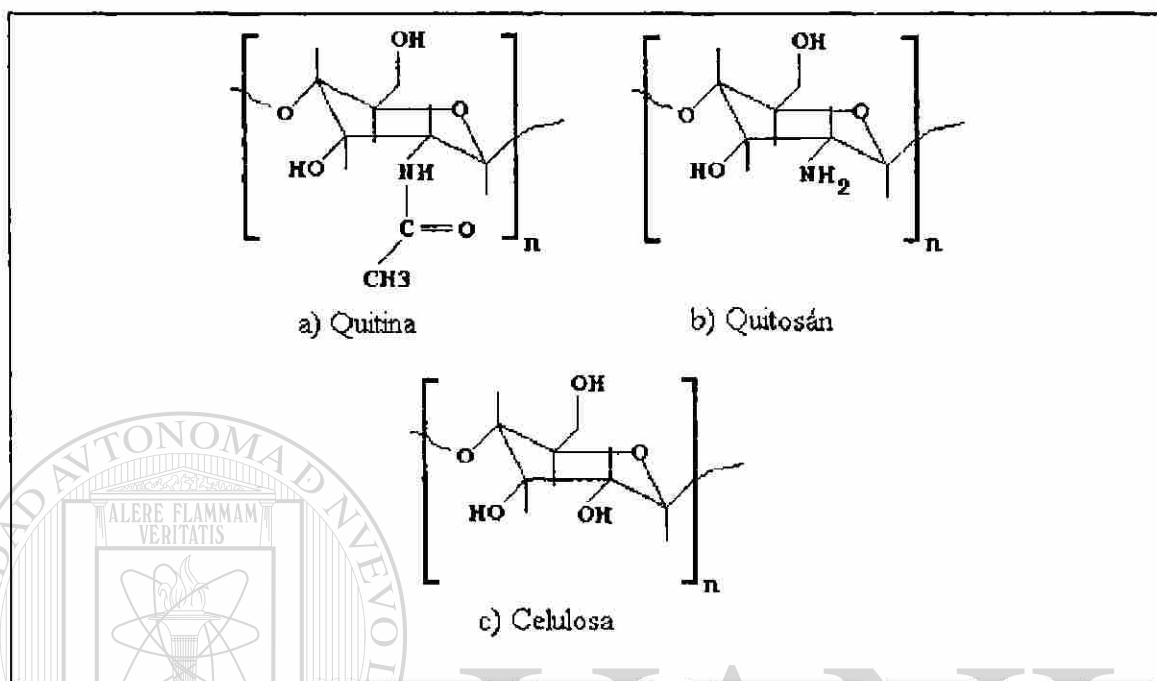


Figura 6.- Estructuras químicas de la quitina y del quitosán mostrando su similitud con la celulosa

Aunque la quitina se encuentra en todo el exoesqueleto de camarones, jaibas, cangrejos y langostas, si consideramos solamente la cabeza de camarón (que contiene alrededor de 24 % de quitina<sup>39</sup>), de la cual se estima que en México, durante la temporada baja de 1989, se desecharon 3,000 toneladas en peso seco<sup>43</sup>, con las cuales se podrían haber obtenido al menos 700 toneladas de quitina. Aldrich vende este producto actualmente en \$52.50 U.S. Dlls el kilogramo, mientras que Sigma Co. lo vende desde \$ 24.00 U.S. Dlls el kilogramo hasta \$142.00 U.S. Dlls los 5 gramos, dependiendo de la pureza de la substancia. Lo anterior significa que las cabezas de camarón desechadas contienen material comercializable con un valor en el mercado de entre \$ 12,000,000 y 26,250,000 U.S. Dlls.

Las cantidades mencionadas en el párrafo anterior tienen un mercado potencial nacional y extranjero que es real, fundamentándose lo anterior al considerar que Japón en 1986 produjo y comercializó alrededor de 2,000 toneladas de quitina y quitosán<sup>36</sup> a partir de caparazón de cangrejo y del exoesqueleto de camarón, mientras que en Estados Unidos de América se consumieron alrededor de 680 toneladas en 1989<sup>38</sup> a precios que fluctuaron entre \$6.6 y \$440 .0 U.S. Dlls. el kilogramo, dependiendo del grado de pureza del material.

A pesar de que este proyecto contempla la generación de conocimientos básicos en las interacciones y propiedades de las mezclas de la quitina y el quitosán con poliamidas, es posible que los resultados del proyecto fundamenten el desarrollo de nuevas aplicaciones como membranas para el tratamiento de agua, diálisis de sangre, prótesis, recubrimiento de frutas, mimetización de materiales compuestos naturales (como el del caparazón de langostas y cangrejos), etc.

### 3.2.1.2.- Estructura química y modificación

En la Figura 6 se muestran las estructuras químicas de la quitina y del quitosán. Como se puede apreciar, la unidad repetitiva fundamental en ambos polímeros es la glucosamina con enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos. La quitina tiene un grupo acetilo como substituyente en el nitrógeno formando una amida en el carbono 2, mientras que el quitosán ha perdido este grupo acetilo quedando la amina como grupo funcional. Así, el quitosán se puede considerar una modificación química de la quitina (quitina desacetilada), aunque existe una enzima (deacetilaza) que permite que la desacetilación se produzca dentro del mismo organismo<sup>36</sup>. De cualquier manera que se produzca el quitosán, (natural o sintético), la desacetilación nunca es completa, por lo que en realidad siempre se tiene un co-polímero. En este escrito, cuando se refiera al material natural

previo a la desacetilación, se le denominará quitina y al producto obtenido de la desacetilación, en cualquier extensión, se denominará quitosán.

La presencia de los grupos hidroxilo y amida o amino en la estructura química, permite la obtención de un sinúmero de derivados químicos entre los que se pueden mencionar: Derivados O-acilados, O-sulfonados, N-alquilados, N-Acilados, quelatos de metales, etc. Para efectos de este proyecto hay dos reacciones que interesan, la primera tiene que ver con la solubilización de la quitina en ácidos diluidos y la segunda con la desacetilación para la producción de quitosán.

Tanto la obtención de quitina soluble<sup>44</sup>, como la desacetilación<sup>45</sup>, involucra tratamientos con soluciones de hidróxido de sodio concentrado, sólo que en el primer caso la concentración de álcali es menor al 30 %, mientras que en el segundo es mayor. En ambos casos hay dos reacciones que compiten<sup>46</sup>, esto es, la depolimerización para formar quitina de menor peso molecular y la desacetilación para formar el quitosán.

---

El análisis detallado de la bibliografía aquí mencionada, muestra diferencias en opiniones que obligan a realizar experimentos exploratorios que determinarán las técnicas adecuadas para la solubilización y para la desacetilación de la quitina.

El peso molecular de la quitina y del quitosán, se puede medir mediante GPC<sup>47</sup> sin embargo, ya que esta determinación es necesario hacerla con columnas cromatográficas poco comunes en laboratorios orientados a la investigación en hules y plásticos, el método más comúnmente utilizado es el de viscosimetría de soluciones diluidas<sup>37,45,46,48,49</sup>. Mediante este método se calcula la viscosidad intrínseca al medir los tiempos de flujo del polímero en disoluciones de varias concentraciones y del disolvente puro, las relaciones matemáticas son las siguientes:

Primero se calcula la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) de cada disolución mediante la expresión:

$$\eta_r = t/t_0 \quad [17]$$

donde “t” y “t<sub>0</sub>” representan respectivamente el tiempo que la disolución y el disolvente tardan en pasar a través de un capilar; en seguida se obtienen la viscosidades inherentes o específicas ( $\eta_{inh}$ ), usando la ecuación:

$$\eta_{inh} = \eta_r/C \quad [18]$$

donde C es la concentración en g/dL, y por último la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) se obtiene al extrapolar a concentración cero, una gráfica del logaritmo de la viscosidad inherente contra la concentración. (Ecuación 19)

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \{ \ln(\eta_r/C) \} \quad [19]$$

La viscosidad intrínseca se relaciona al peso molecular promedio a través de la ecuación de Staudinger<sup>1,3</sup> (Ec. 20).

$$[\eta] = K Mv^\alpha \quad [20]$$

donde K y  $\alpha$  son constantes características para cada sistema polímero-disolvente (comúnmente conocidas como constantes de Mark-Houwink) y Mv es lo que se conoce como peso molecular promedio viscoso, cuya magnitud por lo general es muy próxima al segundo momento de la distribución de pesos moleculares, esto es al Mw.

Hay pocos disolventes para la quitina, además de los ácidos minerales, el ácido fórmico es uno de los pocos con que se cuenta, por lo que la viscosimetría de la quitina está reportada para el sistema disolvente N,N - dimetil acetamida/N-metil-2-pirrolidona/cloruro de litio<sup>49</sup> y para el ácido fórmico<sup>37</sup>, aunque las constantes K y  $\alpha$  sólo están reportadas para este último disolvente

Por su parte en el caso del quitosán hay reportes de viscosidad intrínseca en varios sistemas como lo son: a) ácido acético 2 M / cloruro de sodio 0.1 M<sup>46</sup>, b).- ácido acético 2 M / acetato de sodio 0.2 M<sup>37</sup>, c).- ácido acético 2% / acetato de sodio 0.1 M<sup>48</sup> y d).- ácido acético 0.2 M / acetato de sodio 0.1 M<sup>50</sup>. En la tabla I se muestran algunos valores de K y  $\alpha$  reportados.

Tabla I.- Algunos valores reportados de las constantes de Mark- Houwink

Polímero	Disolvente	Temperatura (°C)	K (dl/g)	$\alpha$	Ref
quitina	CHOOH	25	$8.93 \times 10^{-4}$	0.71	37
quitosán	CH <sub>3</sub> COOH 0.1 M NaCl 0.2 M	25	$1.8 \times 10^{-5}$	0.93	45
quitina y quitosán	CH <sub>3</sub> COOH 0.2 M CH <sub>3</sub> COONa .1 M	30	$1.64 \times 10^{-35} (\text{GD}^{14})$ GD : grado de desacetilación	$1.82 - 1.02 \times 10^{-2} (\text{GD})$ GD : Grado de desacetilación	48

La fuerte tendencia a la asociación intermolecular de la quitina y el quitosán a través de puentes hidrógeno, resulta en variaciones considerablemente grandes en los M<sub>v</sub> calculados mediante este método, por lo que el resultado debe ser considerado sólo como un indicativo del orden de magnitud en que se encuentran los pesos moleculares.

### 3.2.1.3.- Cristalización y morfología

La estructura cristalina de la quitina<sup>36-39</sup> ha sido bien estudiada, mientras que hay pocos reportes sobre el quitosán<sup>45,51,52</sup>. La quitina presenta 3 polimorfismos identificados como:  $\alpha$ -quitina,  $\beta$ -quitina y  $\gamma$ -quitina, aunque es necesario considerar que toda quitina proveniente de cualquier fuente natural no está 100 % acetilada, lo que debe resultar en un rompimiento del orden cristalino que da lugar a un cierto grado de amorficidad o bien a una mezcla de cristales.

La  $\alpha$ -quitina tiene un arreglo cristalino en donde las moléculas se acomodan en antiparalelo, dando lugar a cristales cuyas celdas unidad son ortorrómbicas (Fig 7, Tabla II); en la  $\beta$ -quitina las moléculas se acomodan en forma paralela resultando en celdas unidad monoclinicas (Fig. 8, Tabla II); y en la  $\gamma$ -quitina dos moléculas están en una dirección y una en sentido contrario, no habiendo reportes de las dimensiones de la celda unidad.

Tabla II. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías de la quitina<sup>36-39</sup> y el quitosán<sup>52-54</sup>

Nombre	$\alpha$ -quitina	$\beta$ -quitina	Quitosán I	Quitosán II*	Quitosán S.C**
<b>Celda unidad</b>	ortorrómbica	monoclinica	ortorrómbica	ortorrómbica	ortorrómbica
<b>a (Å)</b>	4.74	4.85	7.76	4.4	8.07
<b>b (Å)</b>	18.86	9.26	10.91	10.0	8.44
<b>c (Å)</b>	10.32	10.38	10.3	10.3	10.34
<b><math>\beta</math> (grados)</b>	-----	97.5	-----	-----	-----
* Dimensiones tentativas de resultados no concluyentes.			** Cristales simples o "single crystals"		

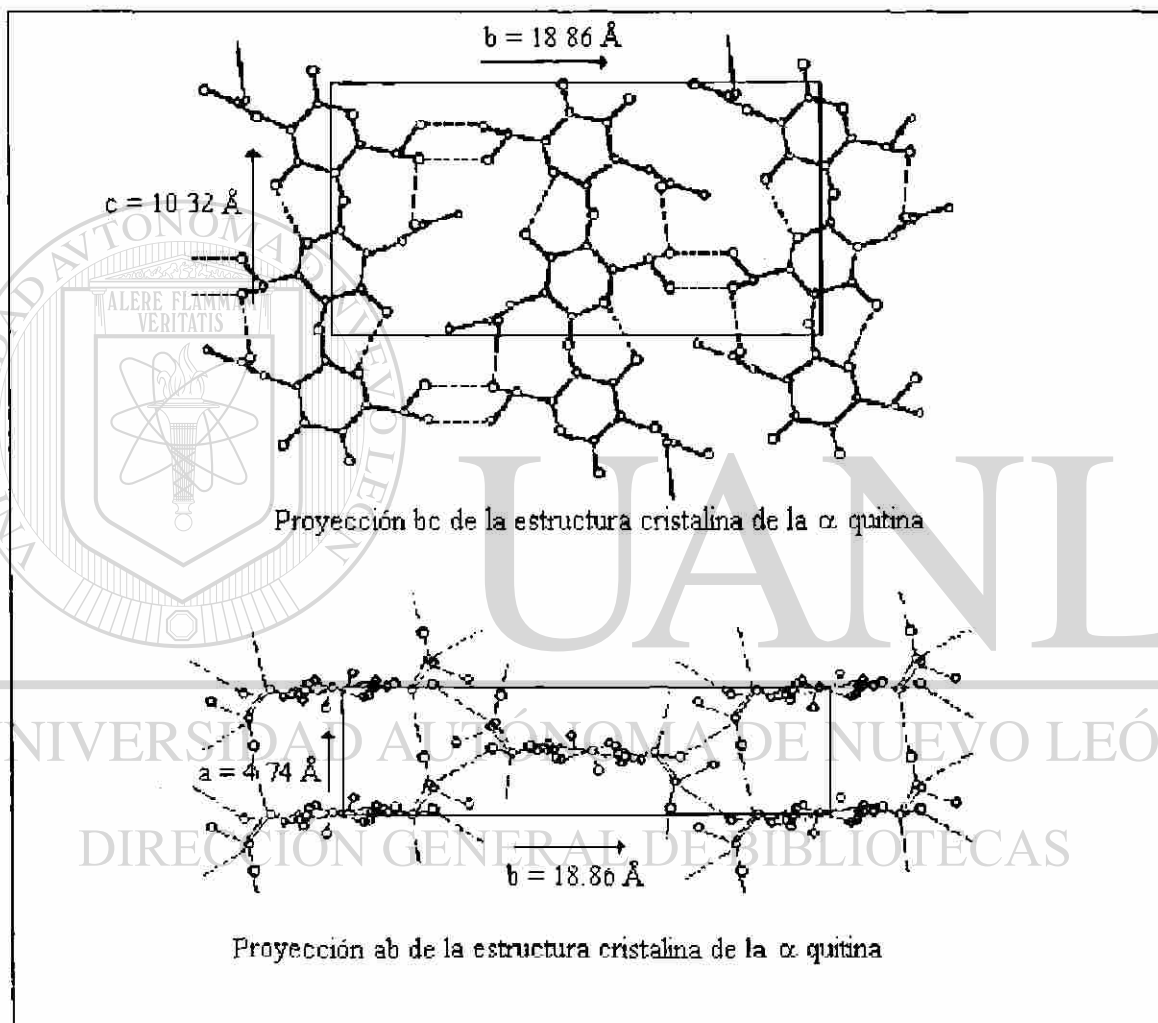
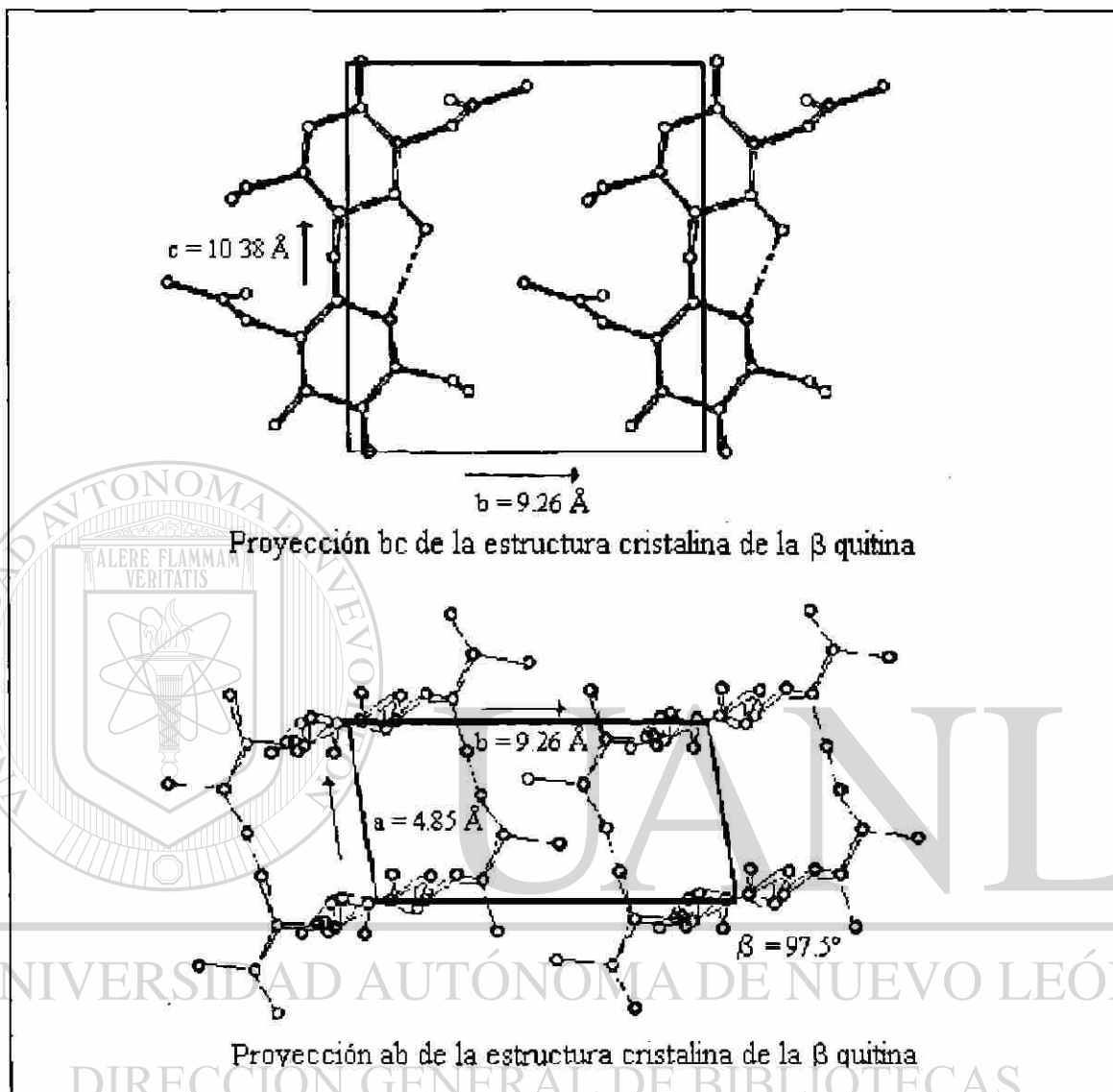


Figura 7.- Dimensiones de la celda unidad de la  $\alpha$ -quitina



En el caso del quitosán, se han definido 3 diferentes formas cristalinas ortorrómbicas, identificadas como: quitosán I, quitosán II y cristales simples (“single crystals”) de quitosán, las dimensiones de la celda unidad en cada caso se presentan en la tabla II, en donde hay que considerar que para el quitosán II los resultados se presentan como no concluyentes<sup>53</sup> y que el único diagrama completo es el reportado para los cristales simples de quitosán. (Fig. 9)<sup>54</sup>.



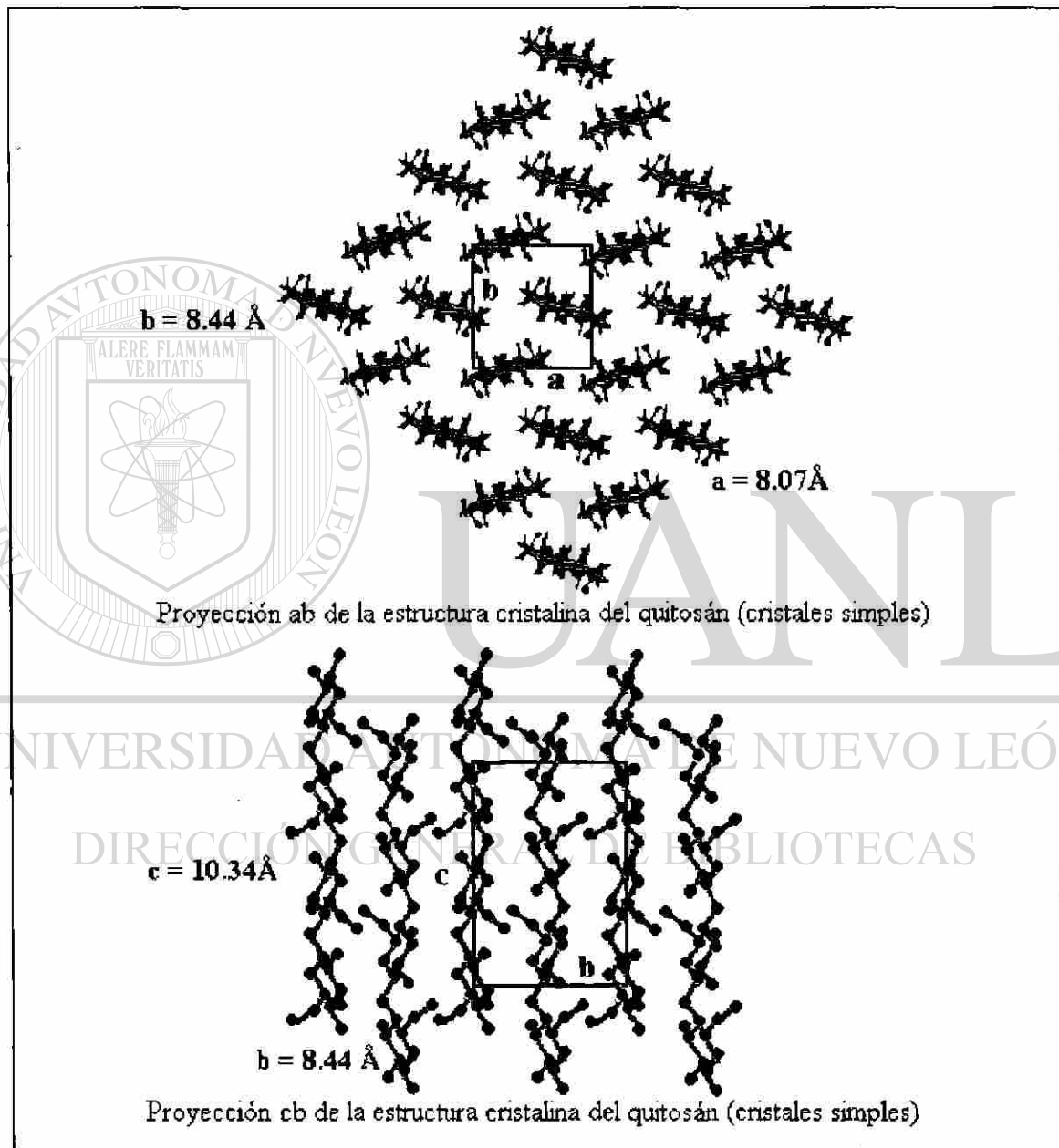


Figura 9.- Dimensiones de la celda unidad del cristal simple de quitosán

### 3.2.1.4.- Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta poderosa en la caracterización de sustancias y materiales<sup>30</sup>, mediante la cual es posible detectar innumerables modificaciones químicas como la oxidación y la degradación, y además es posible detectar fenómenos físicos como la absorción de agua y la cristalización<sup>27</sup>. Como se mencionó en el punto 3.1.2.5 (Pag. 22), esta técnica se ha aplicado con éxito en la detección de interacciones tipo puente hidrógeno en mezclas de polímeros, por lo que es importante en nuestro estudio conocer el espectro característico de los polímeros bajo estudio.

Hay muchos reportes bibliográficos de espectroscopía de infrarrojo de la quitina y el quitosán<sup>36,37,44,45</sup>, pudiendo asegurarse que la región del espectro más importante está localizada en números de onda menores a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , (Fig. 10), donde aparecen las bandas correspondientes al grupo amida y que son:  $1665\text{ cm}^{-1}$  del estiramiento del  $\text{C}=\text{O}$ ,  $1555\text{ cm}^{-1}$  de la deformación en el plano del enlace  $\text{N-H}$  y  $1313\text{ cm}^{-1}$  de balanceo del grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ).

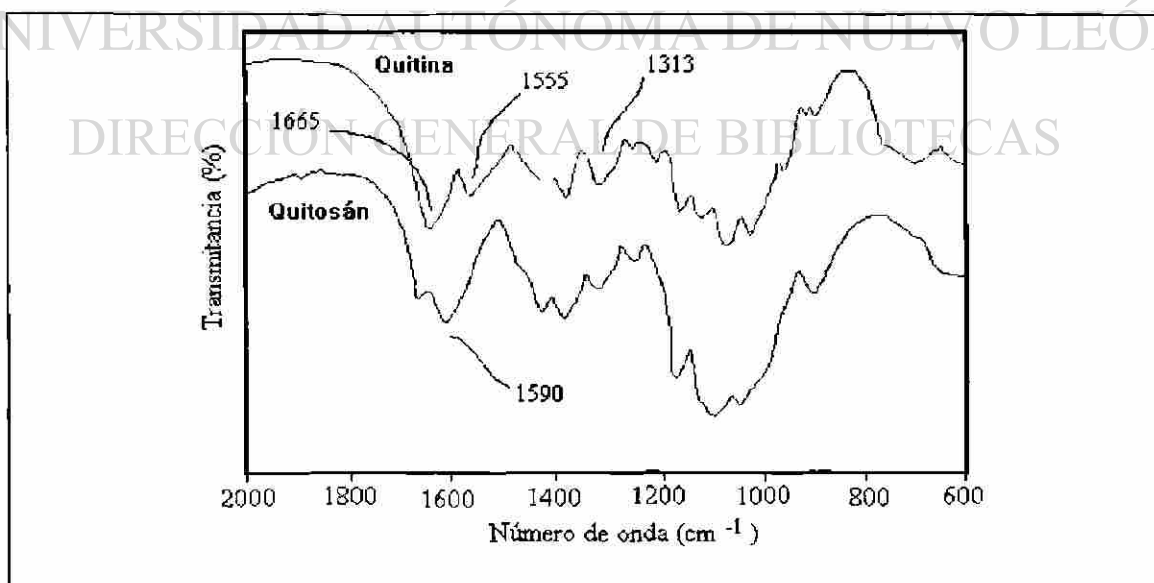


Figura 10.- Espectros de infrarrojo de la quitina y el quitosán, mostrando sus principales bandas características en la región de huellas digitales

En la figura anterior, se aprecia como principal diferencia entre la quitina y el quitosán, la aparición de una nueva banda para el quitosán a 1590 - 1610  $\text{cm}^{-1}$  y la desaparición de la banda a 1555  $\text{cm}^{-1}$ .

Como se mencionó en párrafos anteriores, la diferencia entre la quitina y el quitosán es el grado de desacetilación, por lo que las diferencias en los espectros de infrarrojo pueden usarse para medir el grado de desacetilación (GD). Sobre este tema hay dos estudios importantes, el primero de T. Sannan<sup>55</sup> quien hace un análisis de absorbancias de la banda a 1550  $\text{cm}^{-1}$  y de la relación de absorbancias de las bandas de 1550 a 2878  $\text{cm}^{-1}$  (C-H). El otro método es el propuesto por Moore y validado por Domszy<sup>56,57</sup>, el cual consiste en evaluar la relación de absorbancias (A), de las bandas a 1655 y 3340  $\text{cm}^{-1}$  (O-H) y substituirlo en la ecuación 21

$$GD = (1 - A_{1655}/A_{3340} \times 1/1.33) \quad [21]$$

Este último método, ha sido utilizado en otros trabajos<sup>45,58</sup> y tiene la ventaja de que

los resultados son independientes a la forma de preparación de la muestra (polvo o película) y es insensible a la presencia de pequeñas cantidades de agua.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.2.1.5.- Propiedades

Las propiedades mecánicas de la quitina y el quitosán no han llamado la atención de los investigadores debido posiblemente a que las características más atractivas de estos productos están relacionadas con su capacidad de quelatación de metales y con su biocompatibilidad. Sin embargo, se han realizado esfuerzos exitosos en la obtención de fibras de quitina<sup>48</sup>, quitosán<sup>48</sup>, quitosán entrecruzado<sup>47</sup>, y membranas de quitosán modificado químicamente<sup>45</sup>, en donde se reportan propiedades aceptables para usos relacionados a estos materiales.

De las propiedades más importantes para este estudio, están las térmicas. Los trabajos más importantes en este campo los han realizado Peniche-Covas y colaboradores<sup>59</sup>, en la figura 11 se muestran los termogramas (DSC y TGA), obtenidos por estos investigadores, donde se deduce que cuando menos en el caso del quitosán, éste presenta una endoterma de pérdida de agua de hidratación a temperaturas de entre temperatura ambiente y 150 °C, descomponiéndose antes de fundir.

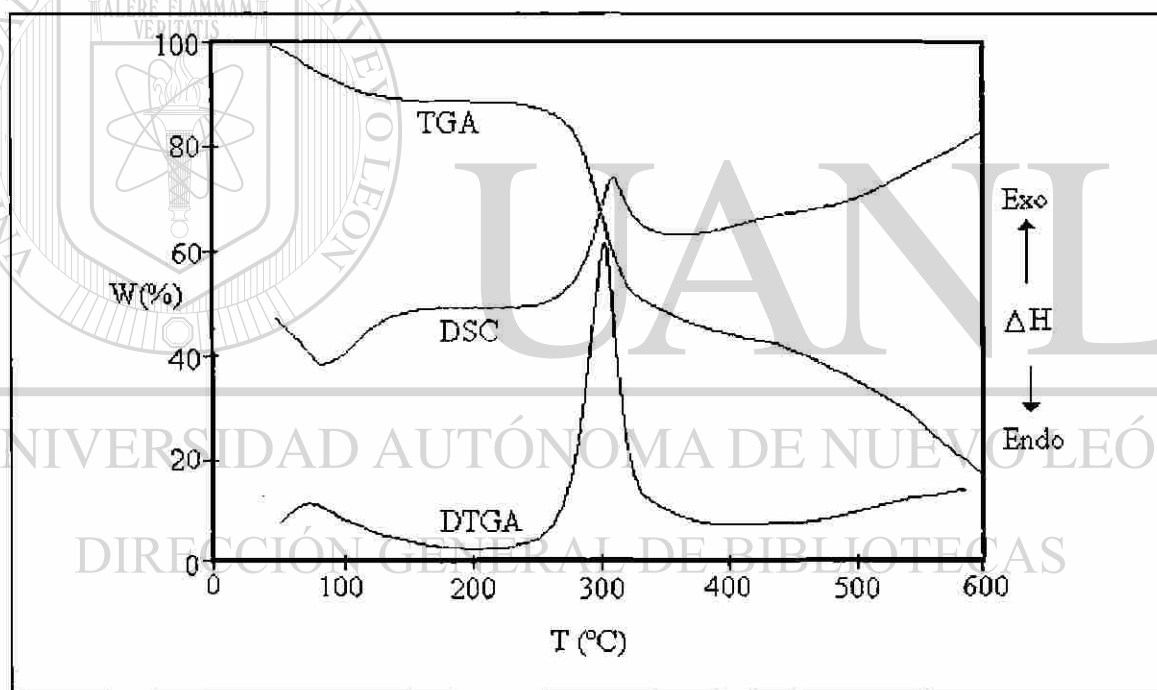


Figura 11.- Curvas de DSC, TGA y su derivada (DTGA), reportadas para el quitosán<sup>57</sup>

Es conveniente hacer notar que otros autores<sup>45</sup> han hecho mal uso de las curvas térmicas de DSC para calcular una supuesta entalpía de fusión del quitosán utilizando la endoterma de deshidratación reportada por Peniche-Covas et. al.

### 3.2.2.- Las poliamidas (nylon-6 y nylon-66)

#### 3.2.21.- Introducción

Las poliamidas<sup>1,3,50,60,61</sup> son polímeros obtenidos por reacciones de condensación y que por sus propiedades de alta resistencia térmica y tensil, son considerados como plásticos de ingeniería. El nylon-6 se puede obtener de la condensación del ácido 6-aminohexanóico o mediante una reacción de apertura del ciclo de la  $\epsilon$ -caprolactama, este último procedimiento es el más utilizado industrialmente. El nylon-66 por su parte, se obtiene de la condensación de ácido adípico y hexametilendiamina; estas dos poliamidas son muy semejantes estructuralmente, y sus aplicaciones son similares, relacionándose con productos de inyección y moldeo así como con fibras, rafia y perfiles principalmente.

Ambas poliamidas tienen sus orígenes a finales de los años 30 y principios de los 40, sintetizadas por Carothers como parte de las investigaciones que determinarían la teoría moderna de los polímeros, justo cuando se abandonaba la teoría micelar. A pesar de ser de los polímeros sintéticos más antiguamente descubiertos, aún tienen un mercado mundial y nacional muy importante.

La diversificación de las poliamidas en estructuras químicas de variación sistemática (nylon-11, nylon-12, nylon-7, amidas aromáticas, etc.) a partir de los años 50, ha hecho que junto con los poliésteres, sean de los polímeros más utilizados en el estudio de las relaciones estructura-propiedades en sustancias macromoleculares. Entre otros estudios destaca el efecto del peso molecular en la temperatura de fusión y el efecto de las interacciones de enlaces tipo puente hidrógeno en la temperatura de fusión. Como se podrá observar, este último estudio tiene relación con el tema que nos compete, es

decir, el efecto de las interacciones específicas en la miscibilidad de mezclas de polímeros.

### 3.2.2.2.- Estructura química

En la figura 12 se muestran las estructuras químicas del nylon-6 y nylon-66, en ellas se puede apreciar la similitud estructural, al grado de que son muy difíciles de diferenciar mediante un análisis elemental, ya que sus fórmulas elementales estequiométricas son:  $C_5ONH_9$  para el nylon-6 y  $C_6ONH_{12}$  para el nylon-66.

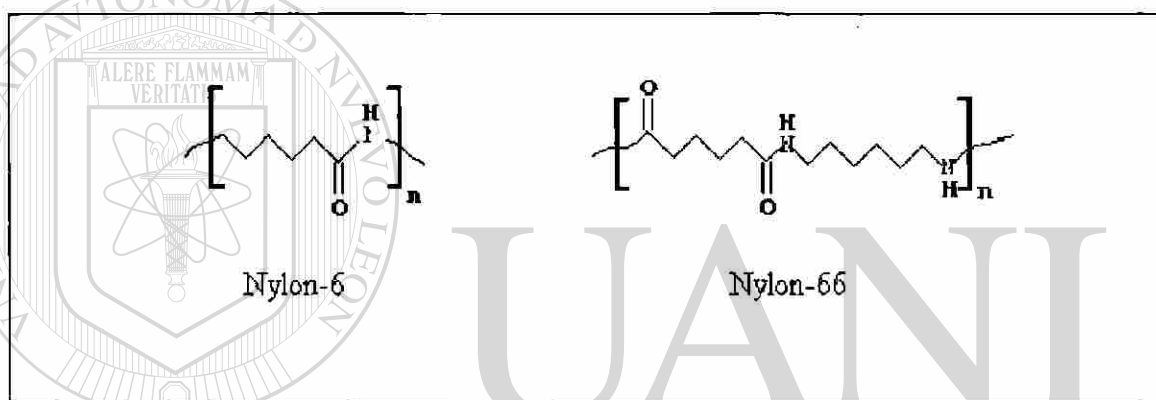


Figura 12.- Estructuras químicas de las poliamidas nylon-6 y nylon-66

Es interesante mencionar que las poliamidas conocidas como poli ( $\alpha$ -aminoácidos) conforman la estructura química fundamental de las proteínas, muy parecidas a las poliamidas sintéticas objeto de este estudio. Las diferencias entre las primeras y los nylons sintéticos son que en estos últimos, el grupo amino no está en posición  $\alpha$ . Otra diferencia importante es que las proteínas están constituidas por más de un aminoácido, es decir son co-polímeros de varios aminoácidos. Esto es importante ya que hay reportes en los que se mencionan posibles interacciones tipo puente hidrógeno entre las proteínas, la quitina y sales de calcio en los materiales compuestos que conforman el exoesqueleto de los crustáceos<sup>38</sup>.

La habilidad de las poliamidas de formar puentes hidrógeno representa una oportunidad en el estudio que nos hemos planteado y una explicación a las altas propiedades mecánicas de éstas, pero al mismo tiempo representa una complicación extra, ya que esta misma característica las hace muy higroscópicas y el agua actúa como plastificante, modificando las propiedades físicas y químicas originales y haciendo necesario el secado escrupuloso de los materiales, tanto para su estudio como para su transformación en productos terminados.

### 3.2.2.3.- Cristalización y morfología

Tanto el nylon-6 como el nylon-66 cristalizan ya sea a partir de disoluciones o desde el estado fundido en forma de esferulitas y ambas presentan polimorfismos que dependen de las condiciones de cristalización, en las tablas III y IV se presentan las dimensiones de las celdas unitarias reportadas por diversos autores.

De estas morfologías, las propuestas como formas cristalinas a temperatura ambiente y en materiales cristalizados a partir de disolución son: para el nylon-6 las morfologías  $\alpha$ -monoclínica y  $\gamma$ -monoclínica, y para el nylon-66 la  $\alpha$ -triclínica.

En las figuras 13 y 14 se muestran los arreglos espaciales de las estructuras cristalinas del nylon-6 ( $\alpha$ - monoclínica) y nylon-66 ( $\alpha$ -triclínica).

Tabla III. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del Nylon 6<sup>62-64</sup>

Celda unidad	$\alpha$ - monoclínica	$\alpha$ - monoclínica	$\alpha$ - monoclínica	$\beta$ - monoclínica	$\gamma$ - monoclínica
a (Å)	9.56	4.81	9.65	4.8	9.14
b (Å)	8.01	7.61	8.11	3.6-4.1	4.84
c (Å)	17.24	17.1	17.2	-----	16.68
$\alpha$ (grados)	-----	-----	-----	-----	-----
$\beta$ (grados)	-----	-----	-----	-----	-----
$\gamma$ (grados)	67.5	79.5	66.3	-----	121

Tabla IV. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del Nylon 66<sup>65-67</sup>

Celda unidad	$\alpha$ -triclínica	$\beta$ -triclínica	Pseudohexagonal
a (Å)	4.9	4.9	4.92
b (Å)	5.4	8.0	6.04
c (Å)	17.2	17.2	17.23
$\alpha$ (grados)	48.5	90.0	53.5
$\beta$ (grados)	77.0	77.0	80.7
$\gamma$ (grados)	63.5	67.5	60.5

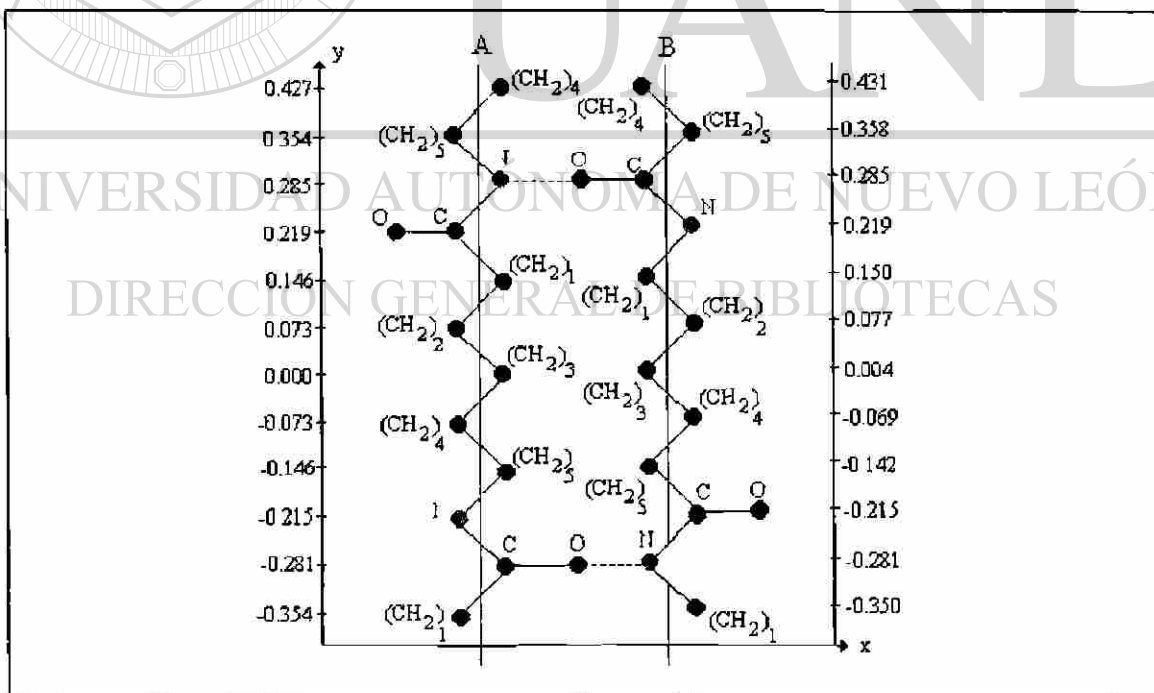


Figura 13.- Estructura cristalina del nylon-6 ( $\alpha$ -monoclínica)



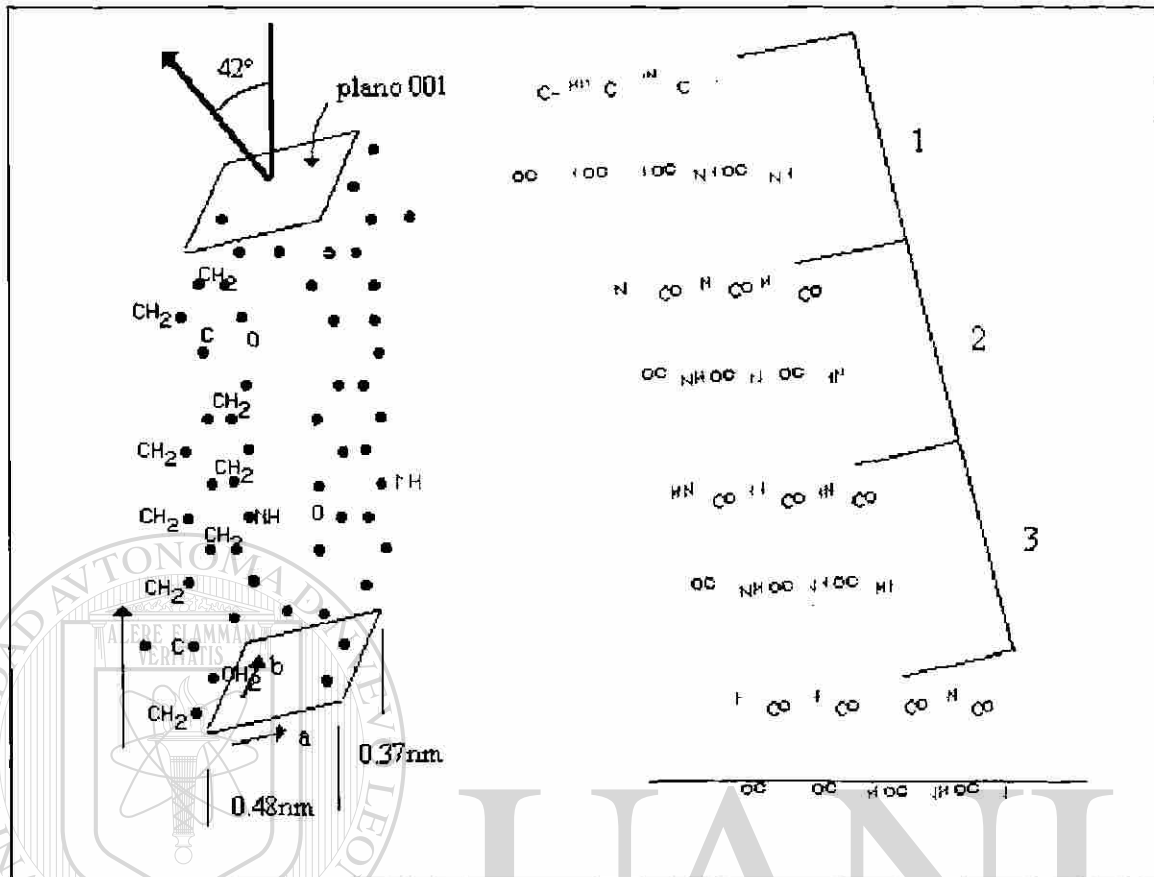


Figura 14.- Estructura cristalina del nylon-66 ( $\alpha$ -triclínica)

A diferencia del nylon-6, el nylon-66<sup>66-68</sup> y el nylon-612<sup>69</sup> presentan durante el calentamiento una transición cristal-cristal de primer orden termodinámico<sup>70</sup>, conocida como transición de Brill. En el caso del nylon-66 esta transición ocurre al calentar una muestra con morfología  $\alpha$ -triclínica por encima de los 200 °C, pasando a formar la morfología pseudo-hexagonal.

En las figuras 15 y 16 se muestran los difractogramas de rayos-X reportados para el nylon-6  $\alpha$ -monoclinica<sup>71-73</sup> y el nylon-66  $\alpha$ -triclínica<sup>65</sup>.

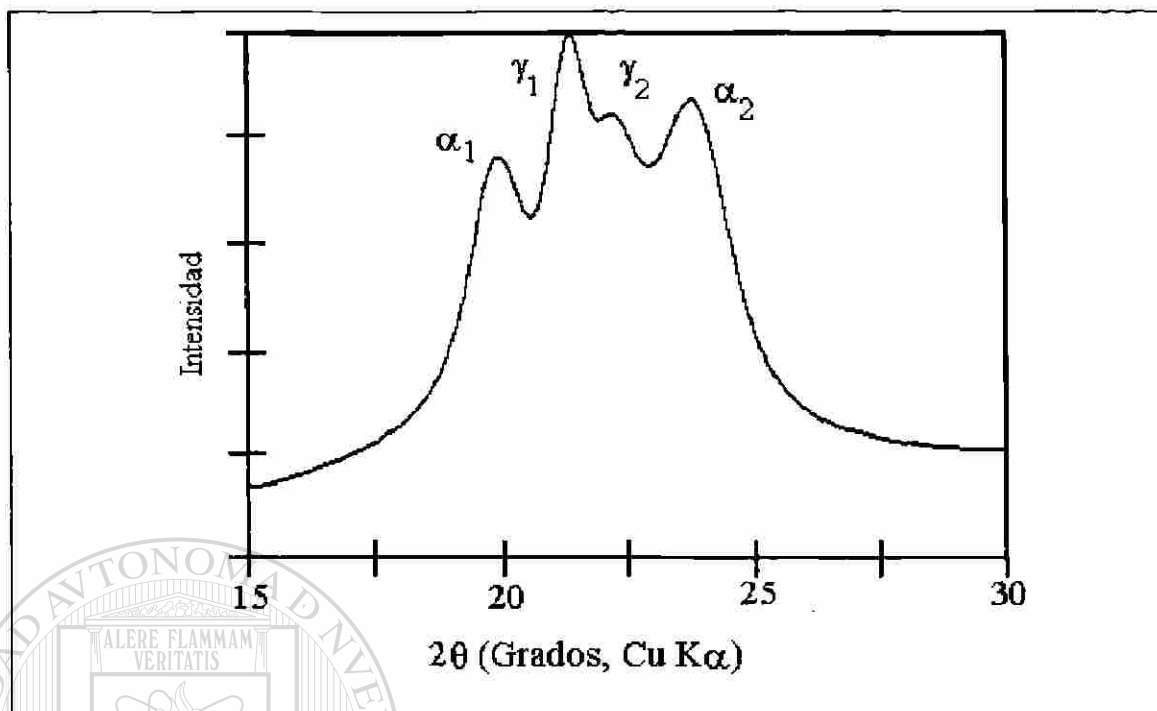


Figura 15.- Difractograma de rayos-X del nylon-6 en la forma  $\alpha$  - monoclinica<sup>72,73</sup>

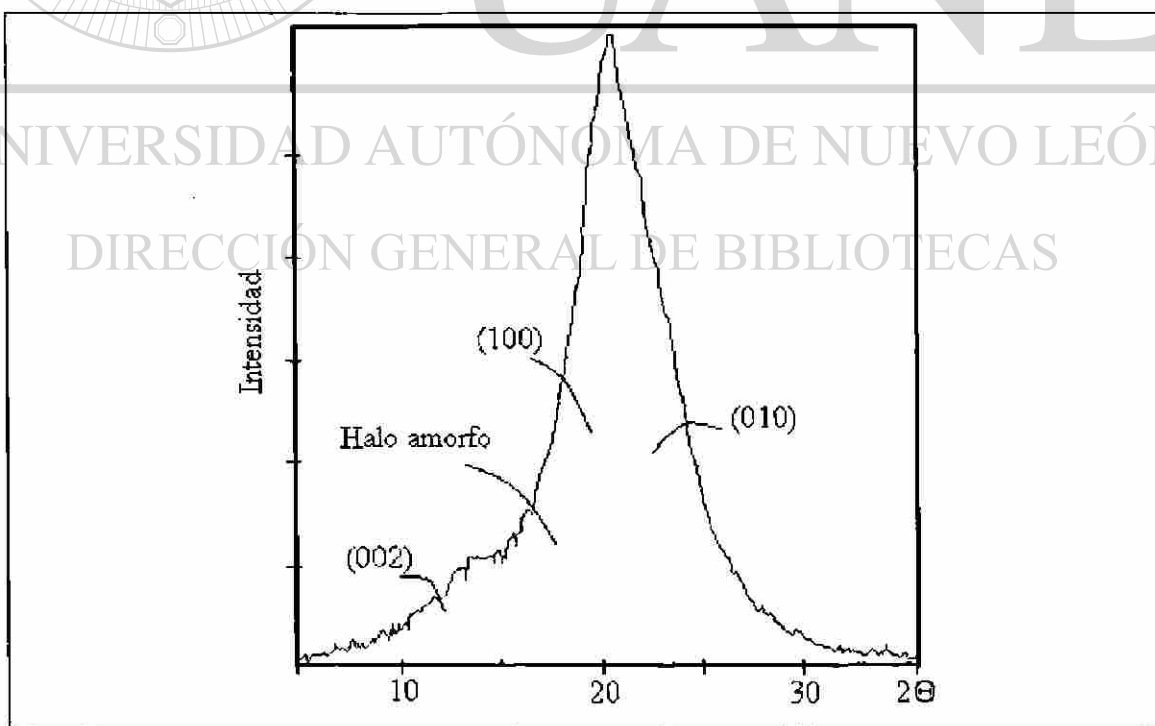


Figura 16.- Difractograma de rayos-X del nylon-66 en la forma  $\alpha$  - triclinica<sup>65</sup>

### 3.2.2.4.- Espectroscopía de infrarrojo

En las figuras 17 y 18<sup>74</sup> se muestran los espectros de infrarrojo del nylon-6 y del nylon-66, respectivamente. En estos espectros se pueden observar todas las bandas de absorción características de las amidas, las bandas más importantes son las correspondientes a los grupos N-H (a número de onda mayores de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) y del grupo carbonilo de la amida ( $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ), esta última banda es la que más se ha utilizado para analizar la formación de interacciones de puentes hidrógeno en mezclas de poliamidas<sup>9</sup>, esta banda sufre corrimientos tanto por la presencia de cristalinidad como por la formación de puentes hidrógeno.

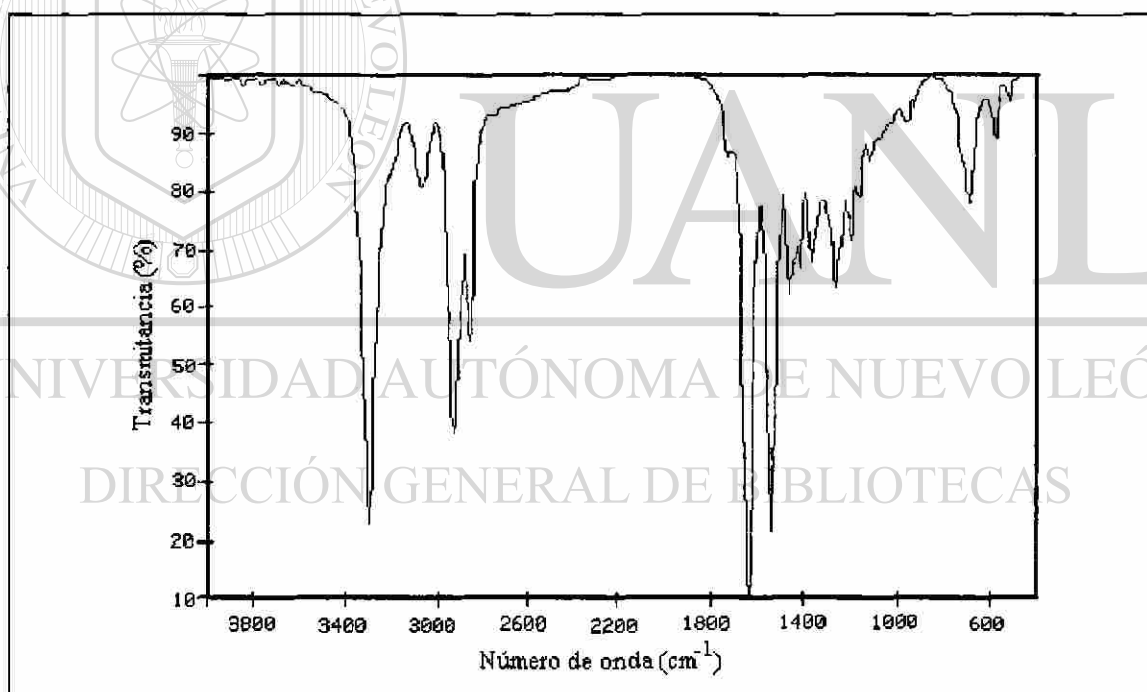


Figura 17.- Espectro de infrarrojo de nylon-6.

La banda correspondiente a estiramientos del enlace N-H ( $> 2900\text{ cm}^{-1}$ ), podría también sufrir corrimientos, ya que los posibles puentes hidrógeno entre el hidrógeno del

grupo amida con otro grupo carbonilo, cambia la energía vibracional del enlace, sin embargo esta banda generalmente está muy sobrelapada con las de los grupo metileno, esto aunado al hecho de que son muy sensibles a la presencia de humedad, obliga a que no sean consideradas en el análisis de formación de interacciones específicas, tanto intramoleculares como intermoleculares.

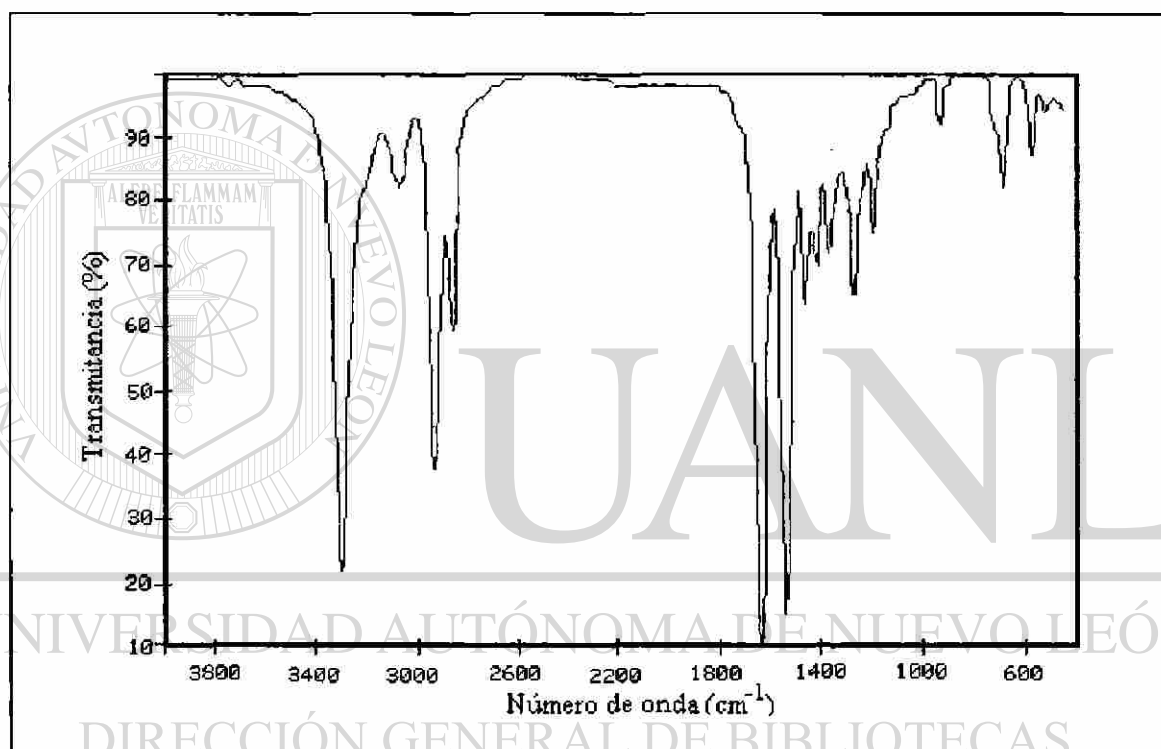


Figura 18.- Espectro de infrarrojo de nylon-66

### 3.2.2.5.- Propiedades

En la tabla V se reportan las principales propiedades de las dos poliamidas bajo estudio. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) y las propiedades mecánicas, principalmente el módulo, son las que les dan características de plásticos de ingeniería.

Tabla V. Principales propiedades de las poliamidas

<i>Propiedad</i>	<i>T<sub>g</sub><sup>75</sup></i> (°C)	<i>T<sub>m</sub><sup>76</sup></i> (°C)	<i>Módulo<sup>77</sup></i> (MPa)	<i>Tensión Max.<sup>78</sup></i> (MPa)	<i>Dureza Rockwell<sup>79</sup></i> <i>ASTM D785</i>
Nylon-6	40-52	220	3000	80	M 100
Nylon-66	50	255	3300	90	M 105

De las propiedades que mejor debemos conocer para los fines de este trabajo, son las propiedades térmicas, esencialmente las curvas de DSC. Como se mencionó en el punto 3.2.2.3 (Pag. 39), ambas poliamidas presentan más de una morfología cristalina y como cada morfología tiene diferentes temperaturas de fusión, nosotros esperaríamos la aparición de más de un pico en la endoterma de fusión, esto es: en el caso del nylon-6 esperaríamos los máximos correspondientes a las formas  $\alpha$ -monoclínica y  $\gamma$ -monoclínica, mientras que para el caso del nylon-66 sólo la  $\alpha$ -triclínica y la pseudo-hexagonal. Sin embargo, los reportes de la literatura muestran sólo una endoterma de fusión para el nylon-6 tanto para muestras obtenidas desde el estado fundido<sup>80</sup> como desde disolución<sup>73</sup>. En la figura 19 se muestra una curva DSC típica del nylon-6.

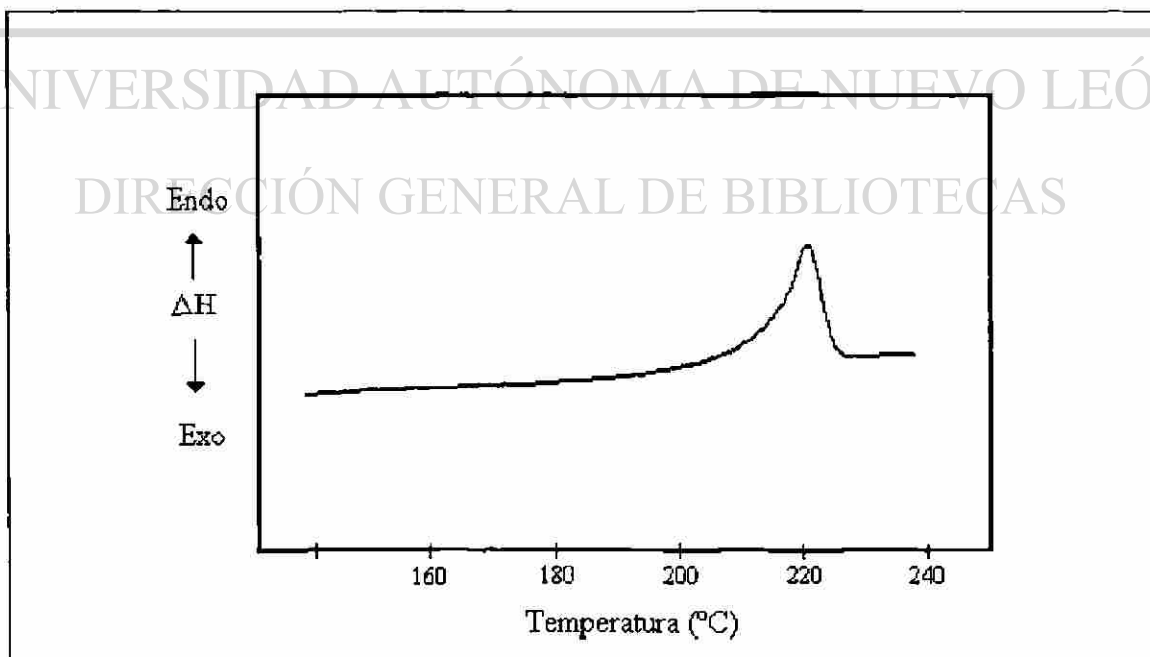


Figura 19.- Curva DSC típica del nylon-6

Igualmente, para el nylon-66 obtenido desde el estado fundido<sup>25</sup> se ha observado una sólo endoterma, pero cuando se obtiene de disolución, se ha encontrado que si la determinación se hace a una velocidad de calentamiento lenta ( $< 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), se observan dos endotermas<sup>81</sup>, las cuales se han asignado a dos formas de la morfología  $\alpha$ -triclinica, las formas  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , siendo la  $\alpha_1$ -triclinica la que aparece a mayor temperatura. En la figura 20 se muestra la curva DSC para el nylon-66 a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

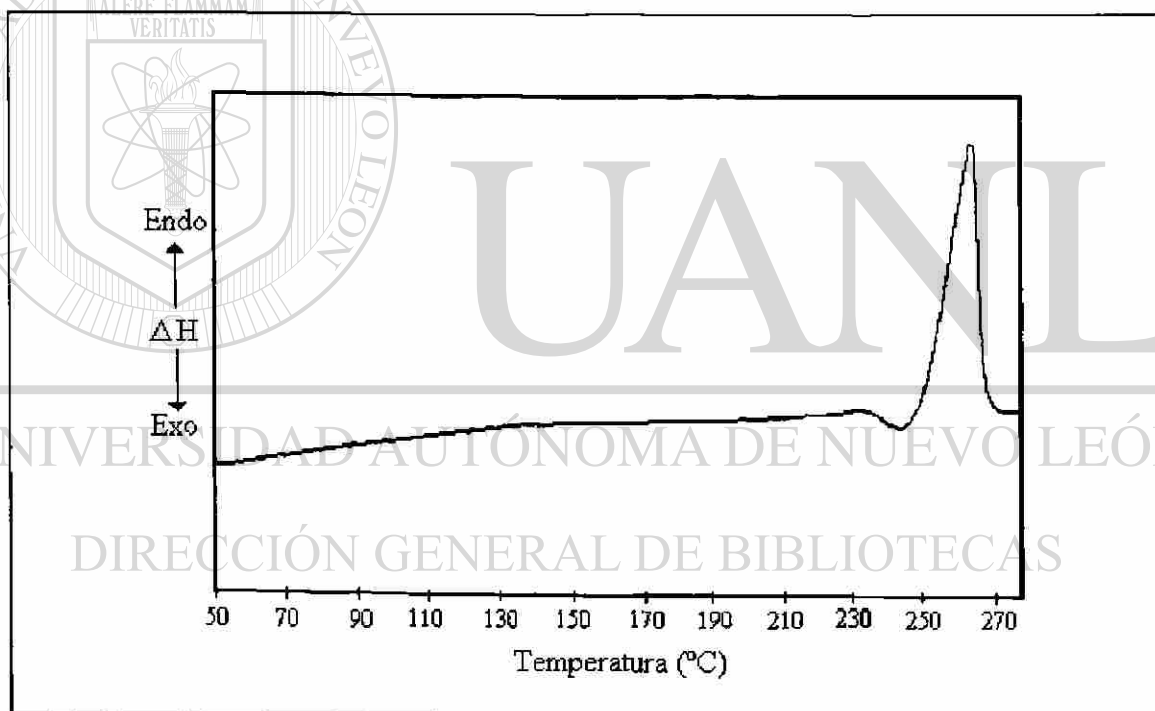


Figura 20.- Curva DSC típica del nylon-66

Por último, dos datos importantes en el cálculo del grado de cristalinidad y del abatimiento de la temperatura de fusión son: la temperatura de fusión al equilibrio ( $T_m^\circ$ ) y la entalpía de fusión del material 100 % cristalino ( $\Delta H_m^\circ$ ). En la tabla VI se muestran los valores reportados de estas propiedades para ambas poliamidas.

Tabla VI. Temperatura y entalpía de fusión al equilibrio del nylon-6 y nylon-66

Nylon-6	T <sub>m</sub> <sup>o</sup> (°C)	76
	260	
Nylon-66	ΔH <sub>m</sub> <sup>o</sup> (cal/g)	82,83
	45.6	
Nylon-66	T <sub>m</sub> <sup>o</sup> (°C)	76
	268	
Nylon-66	ΔH <sub>m</sub> <sup>o</sup> (cal/g)	93
	60.94	

### 3.3.- MEZCLAS DE POLIMEROS RELACIONADAS

Hay una gran cantidad de reportes en la literatura sobre mezclas de polímeros donde las interacciones de puentes hidrógeno juegan un papel importante en la compatibilidad o miscibilidad. En este punto nos vamos a referir a algunos artículos que involucran poliamidas y otros que involucran quitina, quitosán, o celulosa. Estos artículos se consideraron como los antecedentes más cercanos o más destacados en relación a este proyecto.

Las poliamidas han sido mezcladas con innumerables polímeros, entre los que se pueden mencionar desde polietileno<sup>84,85</sup>, poli (óxido de etileno)<sup>9</sup>, copolímeros de etileno y alcohol vinílico<sup>80</sup> y celulosa<sup>86-88</sup> hasta mezclas entre varias poliamidas<sup>12,25,73</sup>.

T.S. Ellis<sup>25</sup> en 1989, mostró como las interacciones puente hidrógeno son determinantes en la miscibilidad entre poliamidas aromáticas y alifáticas, proponiendo la universalidad de un modelo de predicción de miscibilidad llamado “modelo de interacción binaria de campo medio”, en el que las poliamidas son tratadas teóricamente como copolímeros de grupos metileno, amida y fenilo. La contribución de estos grupos al parámetro de interacción ( $\chi_{1,2}$ ), permitieron prever la miscibilidad de una poliamida

aromática (Trogamida T) con 5 amidas alifáticas (nylons 6, 66, 69, 610 y 612) y la inmiscibilidad con otras 4 (nylons 4, 46, 11 y 12). Se puede apreciar que las poliamidas con “poca” o “mucho” capacidad de formar puentes hidrógeno resultaron inmiscibles, mientras que aquellas con capacidad intermedia fueron miscibles. La aplicabilidad del modelo a estructuras más complejas (como la quitina o el quitosán), resulta difícil o prácticamente imposible, ya que son muchas las variables estructurales involucradas. En estos casos es preferible evaluar la miscibilidad experimentalmente.

Hu, Painter y Coleman<sup>9</sup>, utilizan otro modelo, que es el reportado en la ecuación 5 (Pag. 13), en el que incluyen formalmente el término  $\Delta G_H/RT$  en la ecuación de Flory-Huggins. Ellos muestran la gran utilidad de la espectroscopía de infrarrojo en el estudio de mezclas con interacciones de puente hidrógeno; prácticamente todo el trabajo se aboca a la evaluación de la miscibilidad de poliamidas alifático-aromáticas con poli(óxido de etileno) y poli (vinil metil eter). De nuevo los polímeros involucrados tienen estructuras químicas relativamente sencillas, por lo que los cálculos teóricos a partir de los espectros de infrarrojos son relativamente “simples”. Sin embargo en su trabajo demuestran la viabilidad de identificar la miscibilidad de polímeros por corrimiento de las bandas del carbonilo de los grupos amida.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

T.O. Ahn et. al.<sup>80</sup>, hicieron un estudio muy completo de mezclas de poliamidas alifáticas (nylon-6, nylon-612 y nylon-12) con copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH con 62% de alcohol y EVOH con 71% de alcohol). Como resultado del estudio se encontró que las mezclas de nylon-6 con ambos copolímeros EVOH mostraron ser miscibles, ya que hubo depresión en la temperatura de fusión del nylon, efectos sinérgicos en el módulo de flexión y se observaron fases homogéneas a través de los microscopios electrónicos de transmisión y barrido. Por otra parte las mezclas con nylon-612 y nylon-12 fueron inmiscibles e incluso incompatibles con los copolímeros EVOH.



Desgraciadamente en el estudio mencionado, las mezclas fueron preparadas con un extrusor de doble husillo y aunque se menciona que los efectos de las diferencias de viscosidad de los polímeros se pueden despreciar por tener todas las mezclas una relación de viscosidades menor a 3, en el mismo artículo se hace notar diferencias morfológicas entre muestras que se usaron tal y como salían del extrusor y otras que fueron posteriormente inyectadas para obtener probetas, estas diferencias son indiscutiblemente debidas a efectos de mezclado derivados de las diferencias de viscosidad mencionadas.

De cualquier manera, los resultados muestran como las diferencias estructurales entre las amidas, que se reflejan en su habilidad de formar puentes hidrógeno, influyen determinantemente en la compatibilidad o miscibilidad de los polímeros.

Un trabajo muy cercano al de esta tesis, es el desarrollado por M. García-Ramírez<sup>86,87,88</sup>. Este incluye la celulosa, cuya similitud estructural con la quitina y el

quitosán es indudable; las poliamidas usadas fueron el nylon-66, copolímeros de nylon-6 y nylon-69. Entre los resultados más sobresalientes, destaca el abatimiento del grado de cristalinidad del nylon-66 con la presencia de la celulosa, además el estudio morfológico y calorimétrico hace concluir una miscibilidad parcial entre las muestras estudiadas. Entre las diferencias más importantes respecto a esta tesis se puede mencionar que: a) las mezclas se prepararon por precipitación al vaciar una disolución de los polímeros sobre metanol, método que definitivamente produce mezclas con un alto grado de dispersión b) las amidas estudiadas en este trabajo tienen diferencias estructurales muy sutiles en comparación a las utilizadas en el trabajo antes mencionado y c) el uso de dos polímeros naturales en nuestro trabajo.

Como mezclas de importancia en relación a este trabajo, están las de celulosa con poliésteres alifáticos<sup>13</sup> y con poli metacrilato de metilo<sup>89</sup> y con quitosán<sup>90</sup>.

En el trabajo de Buchanan et. al.<sup>13</sup>, se hace un estudio interesante de mezclas de ésteres de celulosa y poliésteres con variaciones estructurales sistemáticas, de la misma forma que en las mezclas de nylons arriba mencionadas, se encontró que la distancia entre los dioles que dieron origen a los poliésteres es determinante de las características de miscibilidad con el derivado de la celulosa. Como añadidura se enfocaron a demostrar que una transición sub-Tg que aparece en estas mezclas, no se relaciona con la miscibilidad de los polímeros.

El trabajo de Nishioka<sup>89</sup>, sobre las mezclas de celulosa con poli ( metacrilato de metilo), se enfocó a un estudio calorimétrico de la estabilidad térmica de las mezclas, pero que éstas fueron modificadas por entrecruzamiento, los resultados no son aplicables a la evaluación de la miscibilidad.

Las mezclas de celulosa con quitosán reportadas por Hasegawa et.al.<sup>90</sup> fueron estudiadas por difracción de rayos-X, espectroscopía raman y propiedades mecánicas, y las únicas conclusiones que se obtuvieron es que en las mezclas parece haber interacciones entre la celulosa, el quitosán y el agua absorbida y que estas interacciones se dan en las interfases entre el quitosán y la celulosa. Dichas interacciones se destruyen aparentemente por calentamiento. En otro trabajo Hosokawa et.al.<sup>91</sup> reportan que en la formación de películas de celulosa-quitosán, obtenidas por disolución, éstas se encuentran entrecruzadas químicamente, pero no describe la naturaleza de los enlaces químicos que se forman.

Hay pocos reportes de mezclas poliméricas donde intervengan la quitina y el quitosán, en estos reportes, como en el caso de las mezclas con celulosa<sup>90,91</sup>, el objetivo de los trabajos es el de preparar membranas<sup>45,92</sup> con aplicaciones relacionadas a diálisis y liberación controlada. En ambos casos, los reportes incluyen polímeros con habilidad para formar puentes hidrógeno, esto es Poli (vinil pirrolidona) y poli (alcohol vinílico).

En 1991 apareció un trabajo sobre mezclas de quitosán con nylon-4<sup>93</sup>, pero el trabajo resulta incompleto y parece estar mal interpretado. En primer término, en el artículo se menciona que las muestras fueron secadas a 100 °C bajo presión reducida y sin embargo, reporta al quitosán como sal de amonio del ácido fórmico, indiscutiblemente bajo las condiciones drásticas a que fue sometido el material, el ácido fórmico debe haberse desprendido, pues las sales de amonio son muy inestables a la temperatura, por otra parte, reporta una transición vítrea del quitosán de  $T_g = 182.5$  °C, situación que contradice los trabajos de caracterización térmica del quitosán realizados por Peniche-Covas<sup>59</sup>. Por último concluye que “la relación de nylon-4 amorfo a nylon-4 cristalino es independiente de la composición”, sin embargo, al estudiar sus resultados, encontramos que no se utilizó la entalpía de fusión normalizada, por lo que el criterio empleado para llegar a esta conclusión no fue el adecuado.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.4.- CONCLUSIONES

Aunque el estudio de las mezclas de polímeros data desde los años de la segunda guerra mundial con el desarrollo de mezclas de poliestireno-polibutadieno, el estudio del efecto de las interacciones tipo puente hidrógeno es de actualidad, además los sistemas que incluyen polímeros naturales y sintéticos no han sido muy estudiados y el aprovechamiento de recursos naturales renovables como los caparzones de cangrejos y camarones añaden interés en vías de coadyuvar al mejoramiento ecológico, a través,

tanto del aprovechamiento mismo del recurso, como en las aplicaciones que en este caso la quitina y el quitosán tienen en el tratamiento de agua, la captura de iones metálicos pesados y el desarrollo de materiales biocompatibles.

Desde el punto de vista de investigación básica, el tema de las interacciones tipo puente hidrógeno en la miscibilidad es todavía sujeto de discusión. La posibilidad de formar puentes hidrógeno de ambas poliamidas (nylon-6 y nylon-66) y de la quitina y el quitosán prevén, si no una miscibilidad total entre estos polímeros, si al menos el encontrar algunas composiciones que muestren miscibilidad parcial. Por otra parte, las diferencias más o menos sutiles entre las estructuras químicas del nylon-6 y nylon-66, hacen esperar un comportamiento muy semejante, pero todas las diferencias que pudiera haber entre las mezclas nylon-6/quitosán, nylon-66/quitosán o entre nylon-6/quitina y nylon-66/quitina no podrán ser interpretadas en función de los parámetros de interacción ( $\chi$ ), ya que ambos polímeros contribuyen de la misma manera<sup>22</sup>.

Para la preparación de las mezclas, hay alternativas como lo son: mezclado desde el estado fundido, co-precipitación a partir de disolución y formación de películas por evaporación de disolvente; el primer método se debe desechar debido a la inestabilidad térmica de la quitina y el quitosán, y entre los dos métodos restantes la formación de película nos puede proveer de información que no dependerá del tiempo de almacenaje de la muestra, es decir, tendremos mezclas preparadas lo más cerca posible del equilibrio termodinámico.

Las técnicas de caracterización de las mezclas, son muy variadas, entre las que podemos destacar: calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos-X y microscopía óptica y electrónica. Con este conjunto de técnicas es posible elucidar la compatibilidad o miscibilidad de las mezclas.

## 4

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1.- LOS MATERIALES UTILIZADOS

El nylon-6 (PA6) usado fue en forma de "pellet", grado fibra, sin aditivos, proporcionado por Celanese Mexicana. El nylon-66 (PA66), también sin aditivos y en forma de "pellet", fue grado inyección de la empresa BASF (Ultramid A5). La quitina (QA<sub>0</sub>), se adquirió de Sigma Co., obtenida de caparazón de cangrejo y su presentación en forma de hojuelas. El quitosán (QN<sub>0</sub>), también de Sigma Co., de caparazón de cangrejo, en forma de hojuelas y un grado de desacetilación reportado de 72%.

### 4.2.- Equipo e instrumentación

a).- Espectroscopía de infrarrojo: Se utilizó un espectrofotómetro Nicolet 710 con transformadas de Fourier, de resolución de hasta  $2\text{ cm}^{-1}$ , habiendo calibrado el equipo con un estándar de poliestireno.

b).- **Análisis térmico:** Se usó un analizador térmico DuPont 1090; para la realización del análisis termogravimétrico (TGA), se acopló una termobalanza 990 calibrada con oxalato de calcio, capaz de detectar hasta 0.1% de cambio en el peso de la muestra; para efectuar los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se acopló una base de celda calorimétrica 990 con celda DSC estándar, calibrada con estándares de Hg, In y Sn.

c).- **Microscopía óptica - análisis de imágenes:** El equipo fue un microscopio óptico Olympus con ocular 10X y objetivos de larga distancia 5X, 10X, 20X y 50X, equipado para trabajar en luz transmitida, reflejada y polarizada. El microscopio está acoplado a un analizador de imágenes Optomax V y tiene una resolución de 3  $\mu\text{m}$ .

d).- **Cromatografía de permeación en gel:** Se empleó un cromatógrafo Waters GPC-150C equipado con dos detectores, índice de refracción y ultravioleta de arreglo de diodos múltiple Waters UV996. El sistema de separación consta de tres columnas de "Ultrastyrigel" con porosidad nominal de  $10^5$ ,  $10^4$  y una mezcla lineal de empaques de diferente porosidad. La calibración del equipo se hizo con estándares de poliestireno de distribución de peso molecular angosta (  $MWD < 1.2$  ).

e).- **Microscopía electrónica de barrido:** Se utilizaron tres equipos, un microscopio Phillips XL-30, un Jeol JSM-5800 y un Topcon SM-510, todos equipados con filamento de tungsteno y detector de rayos-X por dispersión de energía (EDX), los equipos Jeol y Topcon contaban además con la técnica de bajo vacío.

f).- **Difracción de rayos-X:** El equipo empleado fue un difractómetro de rayos-X Siemens D-5000, usando en la fuente de energía un ánodo de cobre, como portamuestras una cámara de polvos y un detector de centelleo.

### 4.3- CARACTERIZACION DE POLIMEROS

#### 4.3.1.- Las poliamidas

El PA6 y el PA66 se caracterizaron sin ninguna purificación previa, usando espectroscopía de infrarrojo (FTIR), cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y difracción de rayos-X.

Las muestras de las poliamidas para FTIR, se prepararon formando películas delgadas por prensado entre dos vidrios cubreobjetos a una temperatura de aproximadamente 10 °C arriba de la temperatura de fusión.

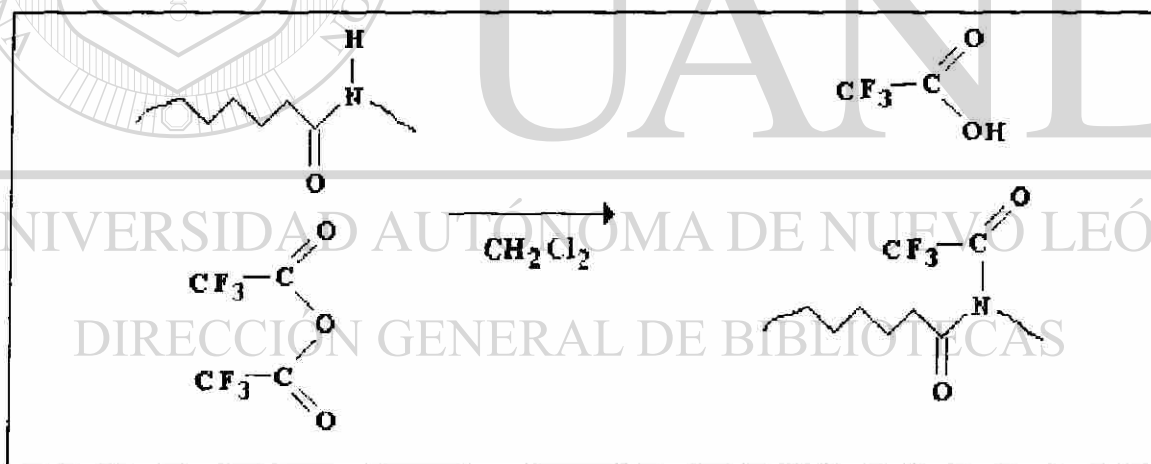


Figura 21.- Formación de las poliamidas acetiladas para determinación de pesos moleculares por GPC

Para hacer las determinaciones de GPC, se usó el método reportado por Weisskopf<sup>24</sup>, las muestras se trataron con anhídrido trifluoroacético, formando así el trifluoroacetato de la amida (Fig 21), el cual es soluble en tetrahidrofurano a temperatura ambiente. El derivado así obtenido se inyectaba al cromatógrafo bajo las siguientes

condiciones: Temperatura de 25 °C, tetrahidrofurano como disolvente a un flujo de 1 ml/min y calibrando con estándares de poliestireno.

Las muestras para DSC y TGA se tomaron directamente de los “pellets”, colocando sólo una pieza del material con un peso aproximado a los 10 mg. Las determinaciones se hicieron en atmósfera dinámica de nitrógeno de alta pureza con un flujo de 100 ml/min, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En DSC el intervalo de temperaturas fue de 30 °C a 260 °C y en TGA desde 30°C hasta obtener una línea base estable indicando el final de la degradación. En el caso de DSC se registraba la primera determinación, en seguida, con el fin de eliminar la historia térmica y mecánica se mantenía por 5 min a 10°C arriba de la  $T_m$ , se enfriaba rápidamente y se hacía la determinación nuevamente, registrando así la segunda “corrida”.

Las muestras de los polímeros para difracción de rayos-X fueron en forma de película obtenida por termoprensado y el barrido se hizo desde  $2\Theta = 5$  hasta  $2\Theta = 80$  con el objeto de calcular los grados de cristalinidad basado en las relaciones de áreas de los picos correspondientes a los cristales y el halo amorfo<sup>95,96</sup>.

#### 4.3.2.- Quitina y quitosán

La quitina y el quitosán se caracterizaron sin ninguna purificación, usando FTIR, viscosimetría, DSC, TGA y difracción de rayos-X. Las condiciones instrumentales de FTIR, DSC, TGA y rayos-X fueron las mismas que las descritas para las poliamidas, sólo cambió la forma de la muestra siendo ahora hojuelas pulverizadas. Las curvas DSC y TGA se obtuvieron tanto en atmósfera de nitrógeno como de oxígeno ambos de alta pureza, y el intervalo de temperaturas en DSC fue de -150 °C a 200 °C.



El grado de desacetilación de la quitina o el quitosán se determinó utilizando FTIR siguiendo el método propuesto por Moore<sup>57</sup> y Domzy<sup>56</sup>, según la ecuación 21 (Pag. 36). Los espectros de infrarrojo se obtenían de las muestras finamente pulverizadas y tratadas a 160 °C durante 3 min.

La viscosidad del quitosán se obtuvo utilizando un viscosímetro Ubbelohde en un baño de temperatura a  $30 \pm 0.1$  °C y cuatro diluciones en el sistema de disolventes  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2 M /  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.1M. A la quitina, por no ser soluble en el sistema antes mencionado, se le determinó la viscosidad intrínseca después de solubilizada en ácido fórmico (según el procedimiento descrito en el punto No 4.4), a una temperatura de  $25 \pm 0.1$  °C

#### 4.4.- SOLUBILIZACION DE LA QUITINA

Para obtener quitina soluble en ácido fórmico, se llevó a cabo el siguiente procedimiento<sup>44,46</sup>: Se colocan 20 g de quitina ( $\text{QA}_0$ ), previamente pulverizada en un vaso de precipitado de 200 ml al cual se añaden 100 ml de una disolución de NaOH en agua destilada al 30 % en peso, la suspensión se agita a una temperatura de 60 °C durante 1 hr., posteriormente se vacía sobre 50 g de hielo picado, formándose así un gel naranja, al gel se le añade agua destilada hasta obtener la precipitación de la quitina, en seguida se filtra a través de papel filtro #1 y el precipitado se lava repetidas veces con agua destilada. El producto (QA), se seca en un liofilizador y se caracteriza mediante las técnicas previamente mencionadas.

#### 4.5.- PREPARACION DE LAS MEZCLAS

Se preparan disoluciones al 1% en peso en ácido fórmico de PA6, PA66, QN<sub>o</sub> y QA, en matraces de aforación de 50 ml, de estas disoluciones se toman alícuotas con pipetas graduadas y se vierten en matraces de aforación de 10 ml para formar disoluciones de PA6/QN, PA66/QN, PA6/QA, PA66/QA en proporciones en peso de 0/100, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 y 100/0, las disoluciones se agitan con agitador magnético a temperatura ambiente durante 2 h, se decantan en cajas petri y se evapora el disolvente al colocarlas sobre una plancha a temperatura constante. Después de experimentos exploratorios en los que se evaluó la calidad de la película en base a homogeneidad y ausencia de burbujas. Se fijó la temperatura de evaporación del disolvente a 30 °C, una vez formada la película, ésta se seca en un liofilizador y se almacena en un desecador con pentóxido de fósforo.

En adelante, las muestras se identificarán de la siguiente manera: las películas de polímeros puros serán: nylon-6 : PA6, nylon-66 : PA66, quitosán : QN y quitina : QA; las mezclas en las que interviene PA6 iniciarán con los caracteres P06 y las que contienen PA66 iniciarán con P66, los siguientes dos caracteres identificarán a la quitina soluble QA o al quitosán QN y por último tres caracteres numéricos indicando el contenido en por ciento en peso de quitina o quitosán en la mezcla., así por ejemplo la mezcla de 20 % de nylon-66 y 80 % de quitosán será P66QN080 y la mezcla de 70 % de nylon-6 y 30% de quitina soluble será P06QA030, la mezcla de 50 % de nylon-6 y 50 % de quitina será P06QA050 .

#### 4.6.- DESHIDRATACION DE QUITINA Y QUITOSAN

Ya que los materiales utilizados en este trabajo son muy higroscópicos y, de acuerdo a resultados exploratorios, la quitina y el quitosán absorben mucho más agua que las poliamidas; se determinó la mejor manera de secar las muestras de QN y QA, para el secado se utilizó el calorímetro diferencial de barrido (DSC) y para determinar la eficiencia del secado se usó el mismo DSC, TGA y FTIR. Para tal efecto, las muestras se trataban en el calorímetro diferencial de barrido a diferentes temperaturas en el intervalo de 30 a 200 °C por tres minutos, enfriándose después. Al terminar el tratamiento térmico se hacía la determinación calorimétrica a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera dinámica de nitrógeno de alta pureza (100 ml/min), así mismo se obtenía el espectro de infrarrojo de estas muestras (polvo en pastilla de KBr) y por último se certificaba el contenido de volátiles (humedad) mediante termogravimetría.

#### 4.7.- CARACTERIZACION DE MEZCLAS

La caracterización de las mezclas estuvo orientada a obtener información que permitiera determinar las características de compatibilidad o miscibilidad y la morfología de los materiales obtenidos. Así, las técnicas fundamentales en el análisis de las mezclas fueron DSC, FTIR, microscopía óptica de transmisión (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que las técnicas de TGA y difracción de rayos-X se usaron solamente como complementarias para despejar dudas relacionadas al comportamiento térmico y de cristalización respectivamente.

#### 4.7.1.- Análisis térmico (DSC y TGA)

##### 4.7.1.1.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el caso de las mezclas que contenían PA6, las muestras en forma de película, se pulverizaban en un molino de aspas, mientras que las que contenían PA66, se cortaban en trozos pequeños, ya que la falta de rigidez no permitía pulverizarlas. Del polvo o de los trozos, se obtenían al menos tres repeticiones de la curva calorimétrica siguiendo las condiciones de operación reportados en la tabla VII.

##### 4.7.1.2.- Termogravimetría (TGA)

Las muestras en forma de película se pulverizaban o se cortaban y se obtenían al menos dos repeticiones de la curva calorimétrica bajo las condiciones reportadas en la tabla VII.:

Tabla VII.- Condiciones de operación en el análisis térmico

	DSC	TGA
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10	10
Masa (mg)	Aprox. 10	Aprox. 10
Intervalo de temperatura (°C)	-150 - 300	30 - 600
Atmósfera de N <sub>2</sub> (ml/min)	100	50

#### 4.7.2.- Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Con muestras previamente pulverizadas o cortadas y tratadas a 160 °C por tres minutos, se formaba una pastilla en KBr, en una cantidad tal que permitiera obtener espectros en los que todas las bandas tuvieran una transmitancia en el máximo, menor al

90 %. La resolución fue de  $2 \text{ cm}^{-1}$  y al menos se hacían 65 barridos para la obtención de cada espectro.

#### 4.7.3.- Análisis morfológico

El estudio morfológico, se fundamentó en microscopía óptica de transmisión (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM), la técnica de difracción de rayos-X, se utilizó sólo para corroborar la naturaleza amorfa o cristalina de las muestras de poliamidas, quitina, quitosán y cinco mezclas seleccionadas de acuerdo a diferencias en grado de cristalinidad encontradas por DSC.

##### 4.7.3.1.- Microscopía óptica

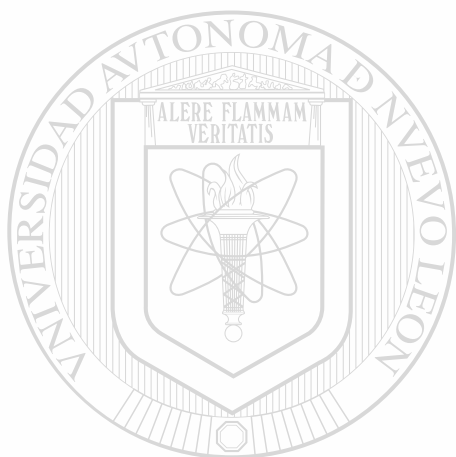
En general, la técnica utilizada fue microscopía óptica de transmisión con luz polarizada sobre las películas obtenidas por evaporación de disolvente, las ampliificaciones fueron de entre 50X y 500X. El microscopio tiene acoplado un analizador de imágenes el cual se calibra previamente con una rejilla de dimensiones conocidas. Se seleccionaban los campos más representativos y se almacenaban las imágenes obtenidas, las cuales después eran medidas para obtener los diámetros de las morfologías observadas.

##### 4.7.3.2.- Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó el microscopio electrónico con detectores de electrones retrodispersados, de electrones secundarios y de rayos-X (EDX). Las ampliificaciones variaron desde 20X hasta 50,000X. Todas las películas analizadas se colocaron de tal manera que la superficie a analizar siempre fuera la que no estuvo en contacto con el vidrio de la caja petri donde se formaron. En general las muestras se recubrieron con oro; y se analizaron algunas de ellas sin recubrir, mediante la técnica de bajo vacío.

#### 4.7.3.3.- Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X se obtuvieron sólo de las películas de QN y QA con el fin de corroborar la característica amorfa de las mismas. Los difractogramas se obtuvieron en un intervalo de  $2\Theta = 5^\circ - 80^\circ$ .



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 5

## RESULTADOS Y DISCUSION

## 5.1.- ANALISIS DE LOS POLIMEROS BASE

## 5.1.1.- Nylon-6 y nylon-66

## 5.1.1.1.- Estructura química

En las Figs. 22 y 23 se muestran los espectros de infrarrojo del nylon-6 y del nylon-66. Como se puede apreciar, estos espectros coinciden perfectamente con los espectros reportados en la literatura (Figs. 17 y 18 en Pags. 44 y 45); en ellos se observan las bandas correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo N-H a  $3350\text{ cm}^{-1}$  y  $3170\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, también se observan las bandas de absorción relativas al estiramiento C-H en la región de  $2840$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Como en toda amida primaria o secundaria, aparece la banda de absorción conocida como amida I cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del grupo C = O. Otra banda característica es la banda Amida II, que al aparecer alrededor de  $1570\text{ cm}^{-1}$  en estado fundido (parte amorfa), indica que el espectro corresponde a una amida secundaria. Este análisis confirma la

estructura química del material como una amida secundaria, lo que coincide con la estructura química propuesta para las poliamidas.

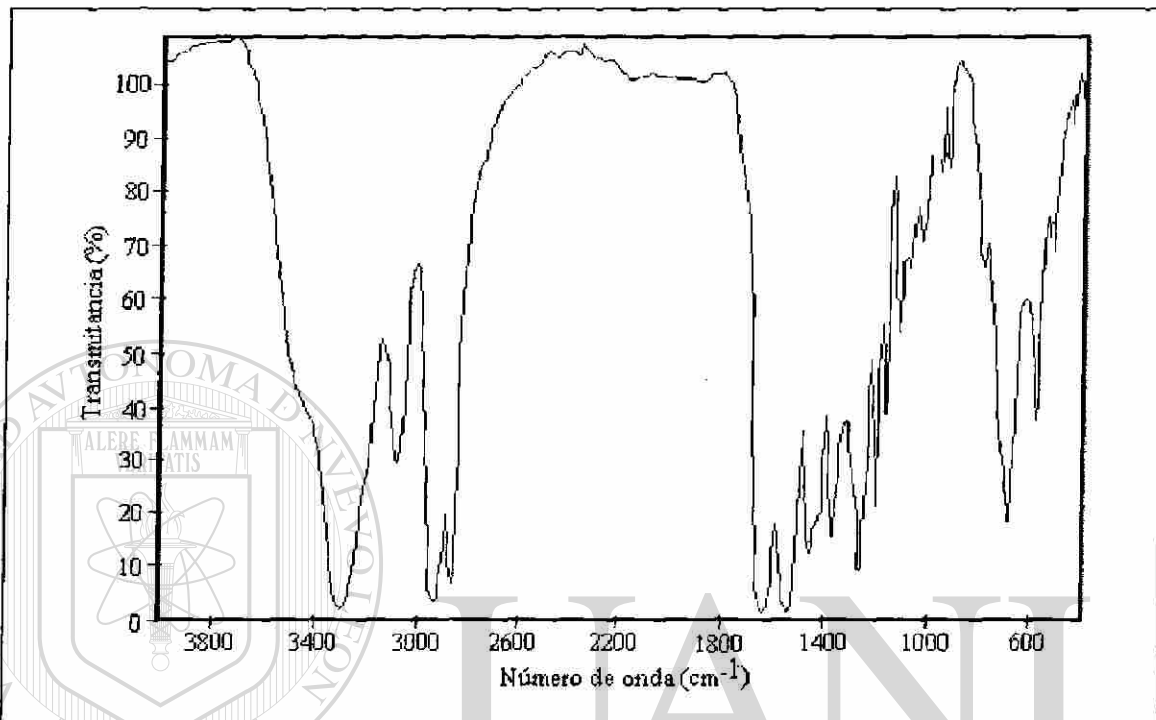


Fig. 22.- Espectro de infrarrojo del nylon-6 utilizado en este trabajo.

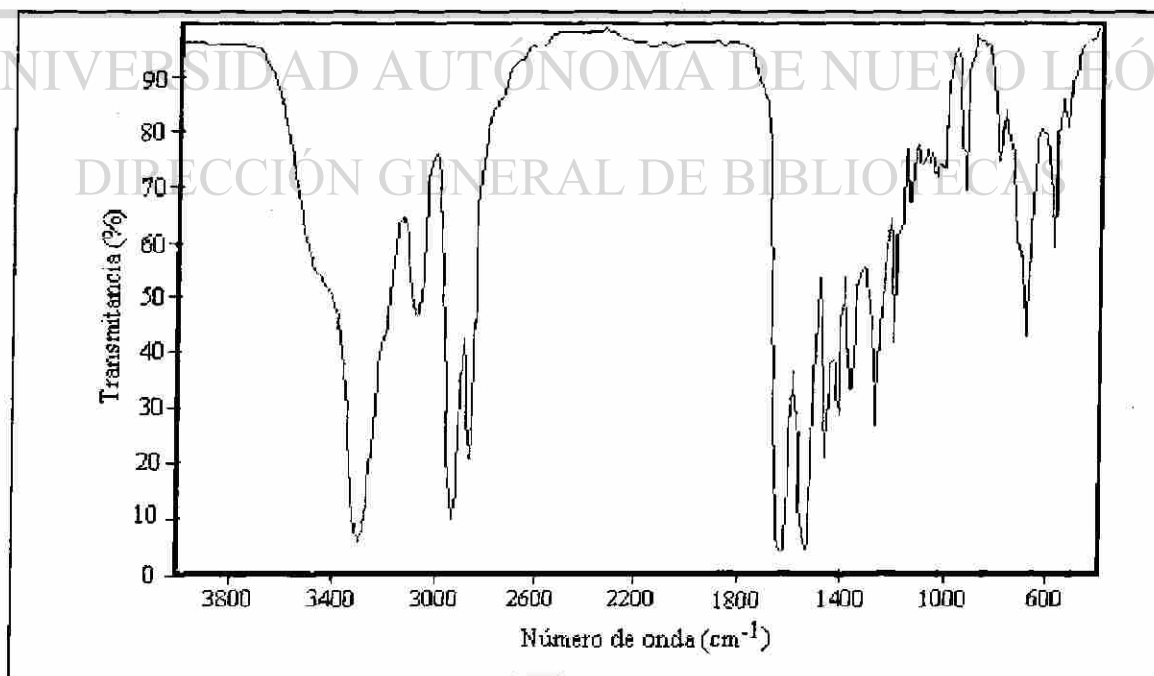


Fig. 23.- Espectro de infrarrojo del nylon-66 utilizado en este trabajo



Las figuras 24 y 25, muestran los cromatogramas de permeación en gel (GPC/SEC), obtenidos para las dos poliamidas. Del análisis de estos cromatogramas se obtienen los pesos moleculares reportados en la tabla VII, lo que significa que: a) ambos son polímeros de alto peso molecular, b) la polidispersidad es típica de polímeros de condensación y c) tienen una distribución de pesos moleculares unimodal, lo que indica que difícilmente son mezclas de dos o más poliamidas de diferentes grados o pesos moleculares.

Tabla VIII.- Características de peso molecular y su distribución del nylon-6 y del nylon-66

Muestra	Mn	Mw	MWD
Nylon-6	46,800	80,600	1.72
Nylon-66	38,500	91,000	2.37

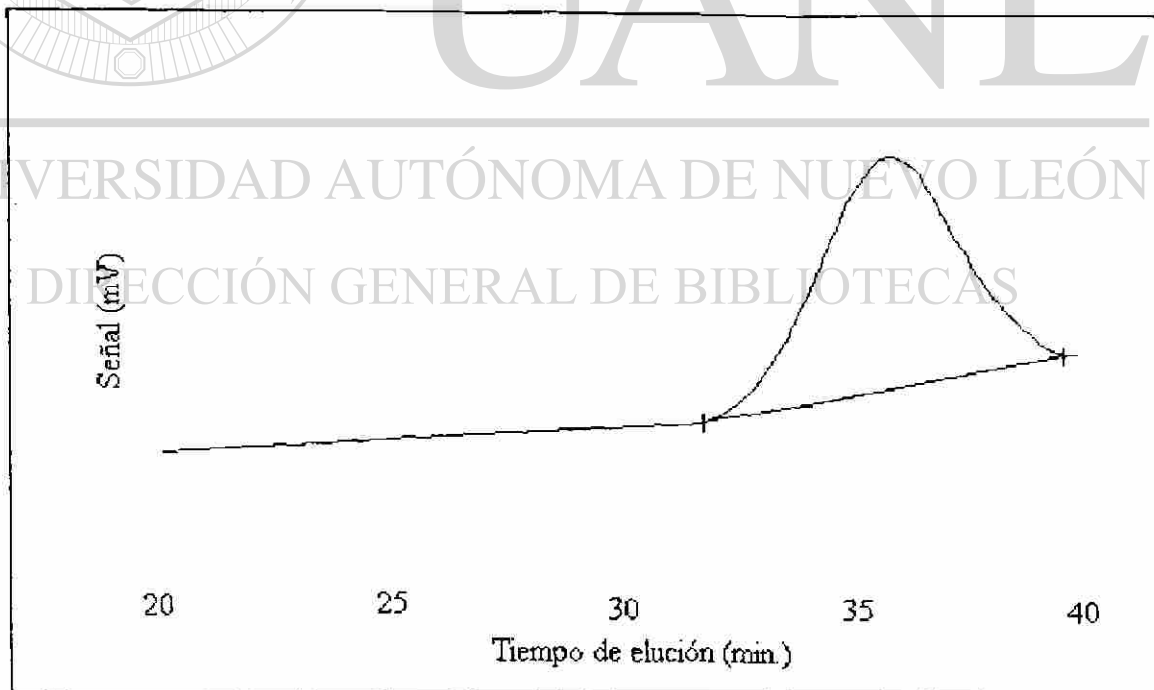


Fig. 24.- Cromatograma de permeación en gel del nylon-6

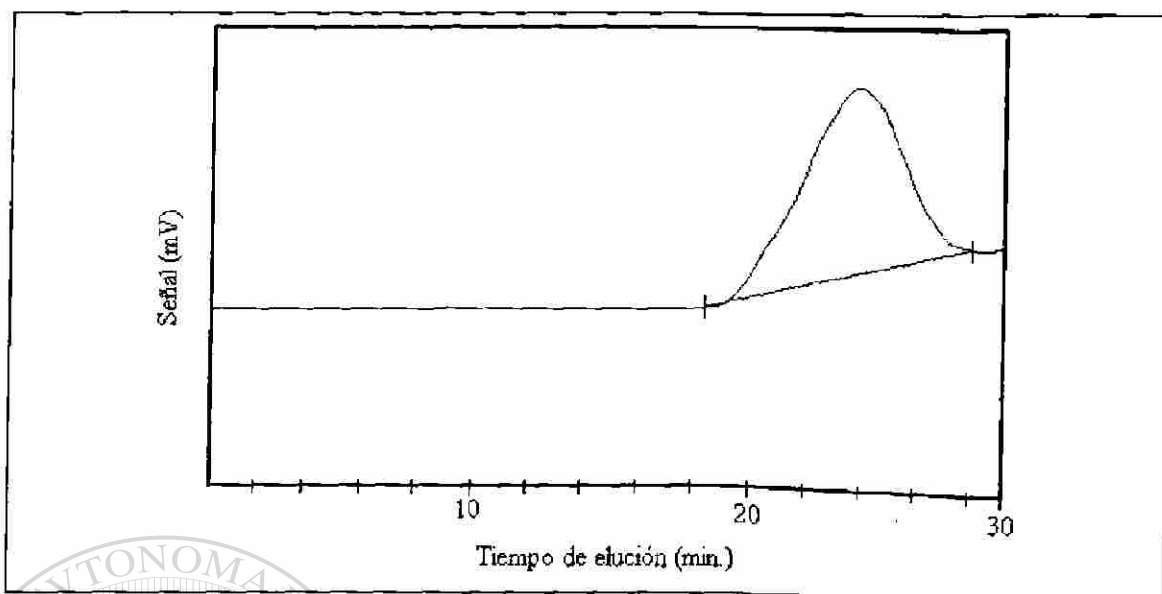


Figura 25.- Cromatograma de permeación en gel del nylon-66

#### 5.1.1.2.- Cristalización y morfología

En las Figs. 26 y 27 se presentan las curvas obtenidas por DSC del nylon-6 y el nylon-66, respectivamente, a estas muestras se les eliminó la historia térmica y mecánica según lo expuesto en la parte experimental.

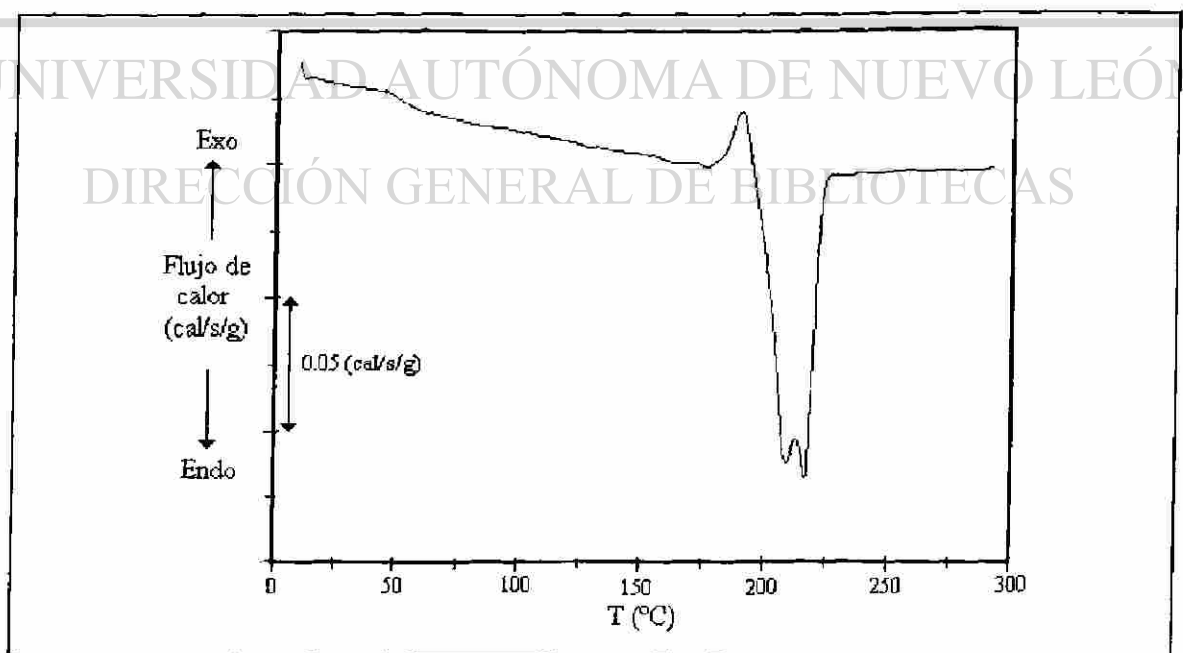


Figura 26.- Curva calorimétrica obtenida para el nylon-6

En estos trazos de DSC, se observan para ambas muestras las dos transiciones típicas de polímeros semicristalinos, cuya velocidad de cristalización es lo suficientemente elevada como para que cristalicen al máximo durante el enfriamiento, es decir, la transición vítrea y la fusión. En la tabla IX se resumen las magnitudes de estas variables termodinámicas, las cuales coinciden con los valores reportados<sup>75,76</sup>. Los datos de grado de cristalinidad ( $1-\lambda$ ), calculados con las entalpías de fusión al equilibrio reportadas ( $\Delta H_m^\circ$ )<sup>82,83</sup>, complementan la tabla IX.

Tabla IX.- Magnitudes de las transiciones térmicas del nylon-6 y el nylon-66

Muestra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_m$ (cal/g)	(1- $\lambda$ ) (%)
Nylon-6	45.3	209.3	14.3	31
Nylon-66	51.7	255.2	11.0	18

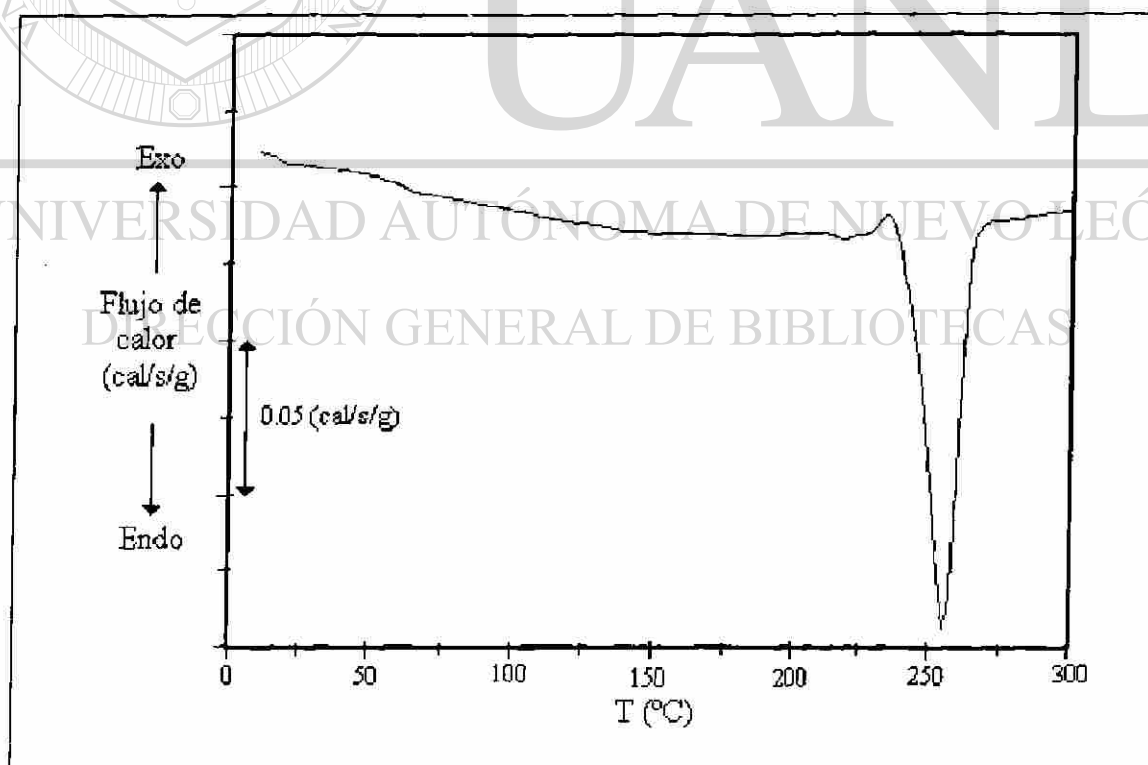


Figura 27.- Curva calorimétrica obtenida para el nylon-66

De la misma forma que en la mayoría de los polímeros, la morfología de cristalización de las poliamidas es esferulítica. En las Figs. 28 y 29 se muestran las imágenes del microscopio óptico del nylon-6 y nylon-66 respectivamente, obtenidas de muestras cristalizadas desde el estado fundido, al enfriarlas lentamente a un velocidad de 1 °C/min, desde el estado fundido.

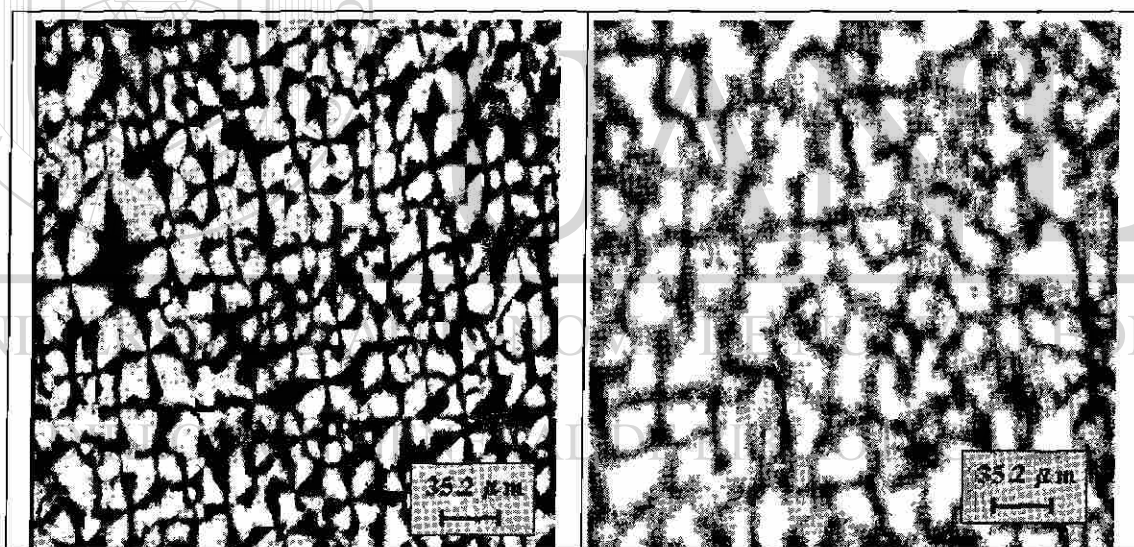


Figura 28.- Imagen del microscopio (200X) del nylon-6 cristalizado desde el estado fundido al enfriar a una velocidad de 1 °C/min

Figura 29.- Imagen del microscopio (500X) del nylon-66 cristalizado desde el estado fundido al enfriar a una velocidad de 1 °C/min

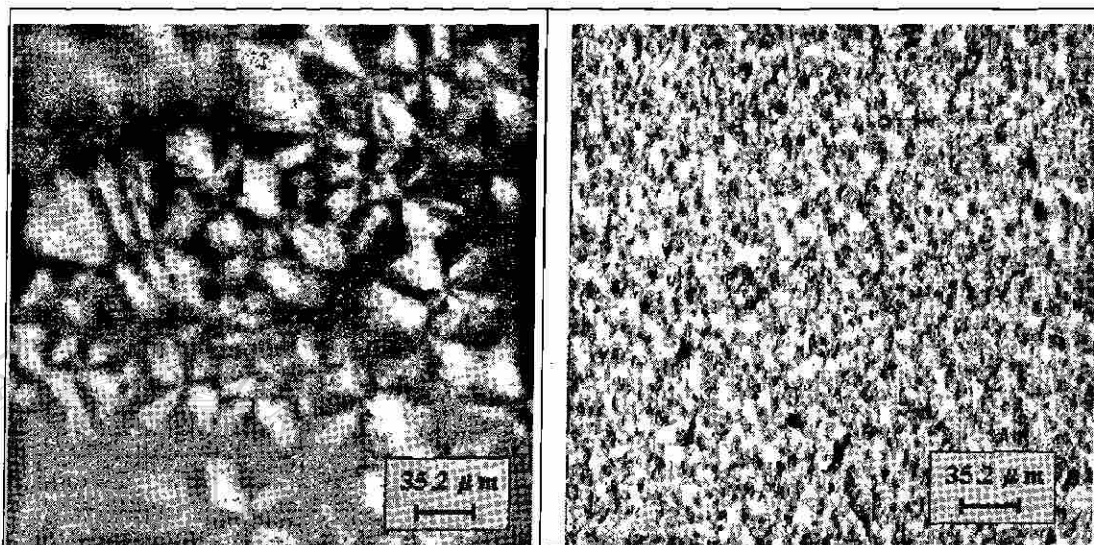


Figura 30.- Imagen del microscopio (200X) del nylon-6 cristalizado por evaporación de disolvente (Ac. fórmico) a 30 °C.

Figura 31.- Imagen del microscopio (200X) del nylon-66 cristalizado por evaporación de disolvente (Ac. fórmico) a 30 °C.

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En estas imágenes se observa que las cruces de malta características de las esferulitas se aprecian claramente en las muestras cristalizadas desde el estado fundido (Figs. 28 y 29), dando la apariencia de que éstas se encuentran en un sólo plano. Por otra parte, en las imágenes de las muestras cristalizadas a partir de disolución (Figs. 30 y 31), es más difícil observar las cruces de malta. En el caso del nylon-6 las esferulitas se aprecian como esferas en tres dimensiones, mientras que en la muestra de nylon-66 sólo se puede apreciar una textura de regiones brillantes y oscuras debido a que las esferulitas son lo suficientemente pequeñas como para que haya una superposición de unas y otras en diferentes planos de la muestra.

## 5.1.2- Quitina y quitosán

### 5.1.2.1.- Estructura química

En las Figs. 32 y 33 se muestran los espectros de infrarrojo de la quitina y del quitosán respectivamente. Como se puede apreciar, estos espectros son coincidentes con los reportados en la literatura<sup>36,37,44 y 45</sup> (Fig. 10 en Pag. 35). En ellos se observan las bandas correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico de los grupos N-H y O-H en una banda ancha en el intervalo de  $3100\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de la quitina (Fig. 32), se observa con mayor claridad el hombro a  $3170\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento asimétrico N-H característico del grupo amida. En el espectro de la quitina se aprecian claramente las bandas de estiramiento C-H en el intervalo de  $2840$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  y las bandas amida I y Amida II ( $1555$  y  $1665\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), mientras que en el espectro del quitosán (Fig. 33) son de menor intensidad.

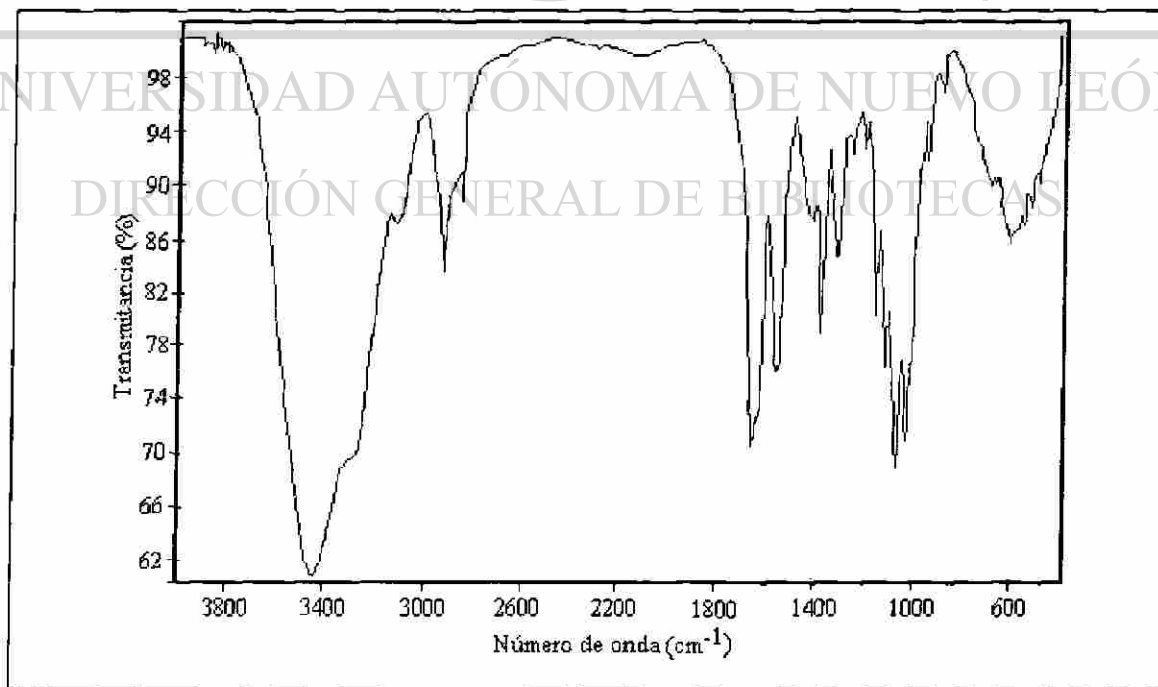


Figura 32.- Espectro de infrarrojo de la quitina utilizada en este trabajo.

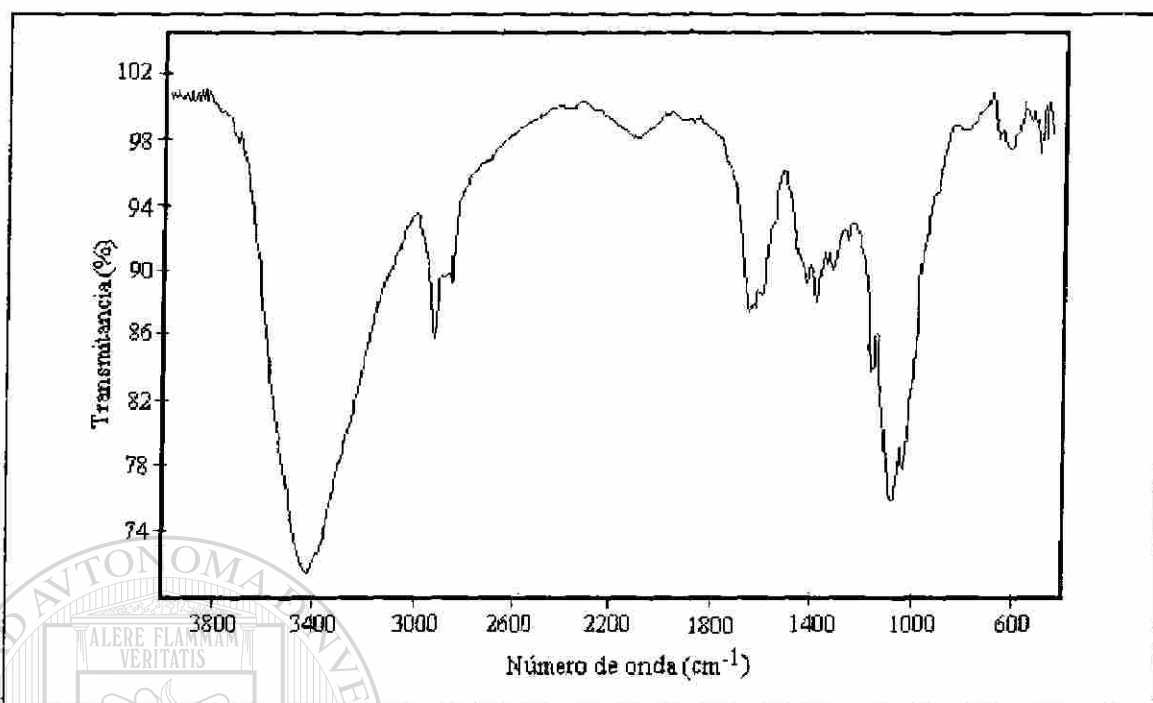


Figura 33 - Espectro de infrarrojo del quitosán utilizado en este trabajo

Las diferencias entre estos espectros se explican por sus diferencias estructurales. Como era de esperarse, las bandas características del grupo amida se presentan con mayor intensidad en el espectro de la quitina, mientras que su derivado desacetilado las presenta con menor intensidad. De hecho, al utilizar la Ec. 21 (Pag. 36), encontramos como grados de desacetilación para estas muestras los siguientes porcentajes: Quitina GD = 49 % y Quitosán GD = 79 %.

Las Figs. 34 y 35 muestran las curvas de viscosidad inherente vs. concentración para la quitina en ácido fórmico y el quitosán en ácido acético 0.2 M / acetato de sodio 0.1 M. En ellas se observa un comportamiento lineal, resultando en viscosidades intrínsecas de 14.36 g/dL para la quitina y 4.04 g/dL para el quitosán. Al utilizar las constantes de Mark-Houwink reportadas<sup>37,48</sup>, (Tabla I pag. 30) y los resultados de grado de desacetilación, encontramos los siguientes pesos moleculares: quitina  $M_v = 840,100$  g/mol y quitosán  $M_v = 502,600$  g/mol.

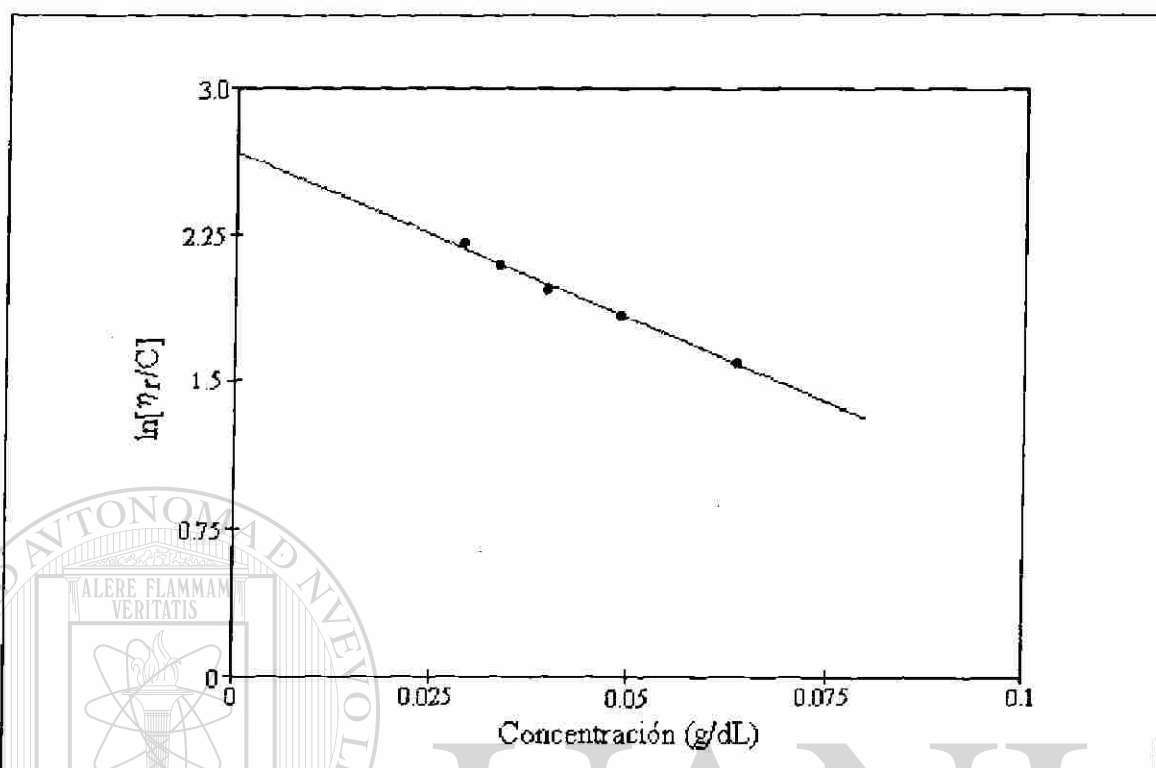


Figura 34.- Curva viscosimétrica de la quitina en ácido fórmico

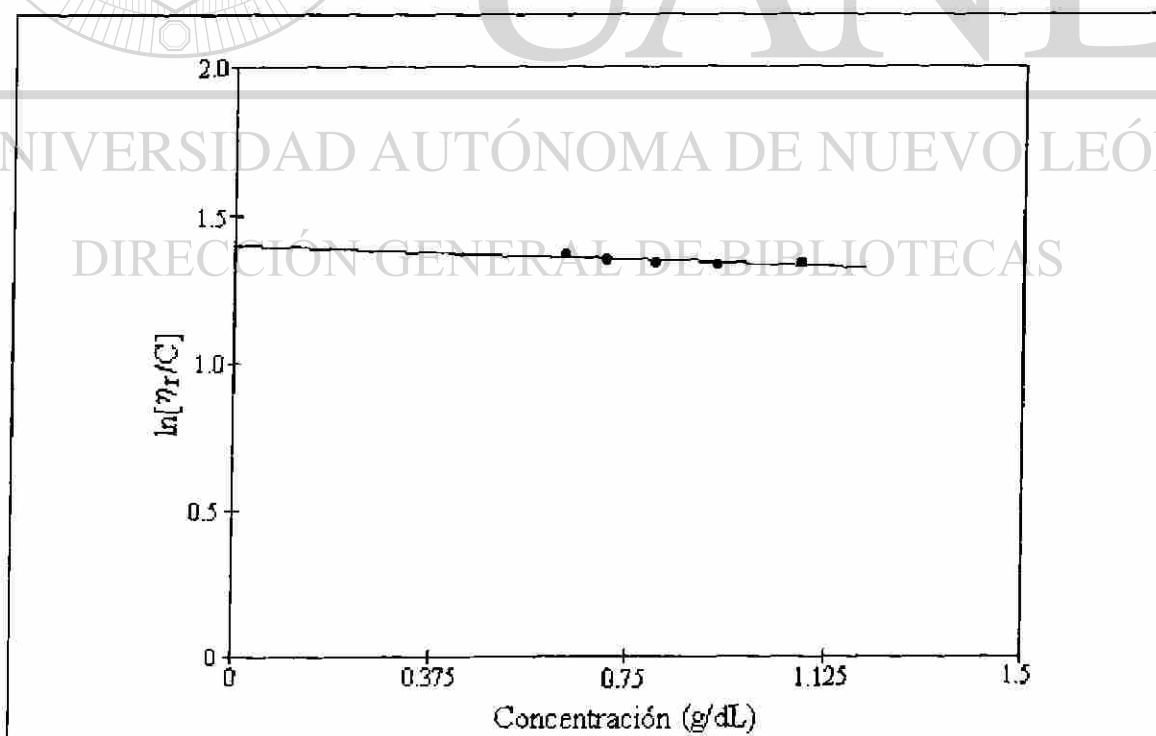


Figura 35.- Curva viscosimétrica del quitosán en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2M /  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.1M



### 5.1.2.2.- Cristalización y morfología

Aunque como se mencionó en los antecedentes (Pag. 31), la quitina y el quitosán presentan varias formas cristalinas<sup>36-39,52-54</sup>, éstas generalmente se presentan cuando la quitina o el quitosán se encuentran en forma natural o han recibido tratamientos específicos para cristalizarlos.

En las Figs. 36 y 37, se muestran los difractogramas de rayos-X obtenidos de películas de quitina y quitosán preparadas por evaporación de disolvente (Ac. Fórmico), en estas figuras no se presentan picos, solamente se aprecia el halo característico de polímeros amorfos. Esta característica es útil porque facilita la observación al microscopio óptico de las mezclas de polímeros en las que sólo las poliamidas tuviesen alguna fracción cristalina observable con luz polarizada.

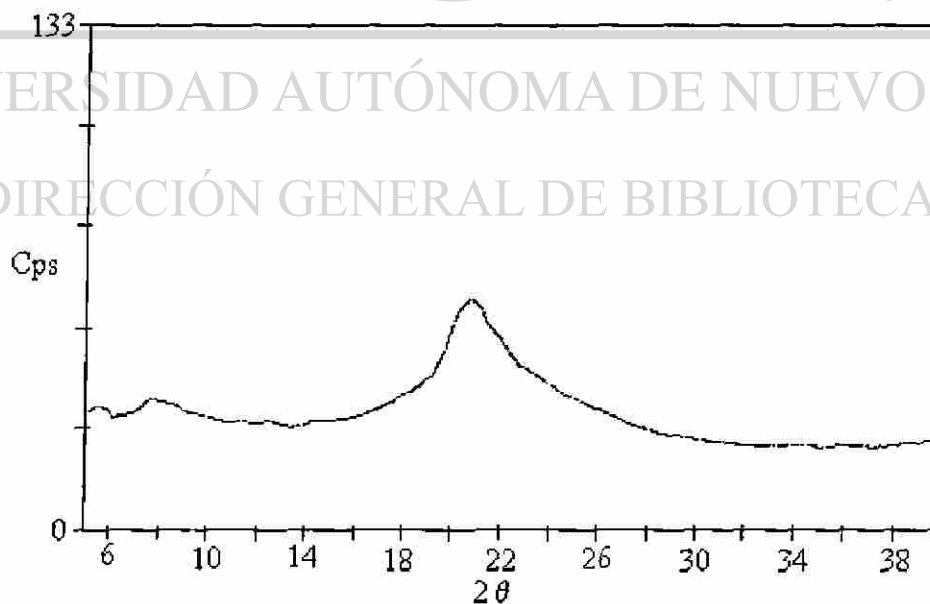


Figura 36.- Difractograma de rayos-X de la quitina

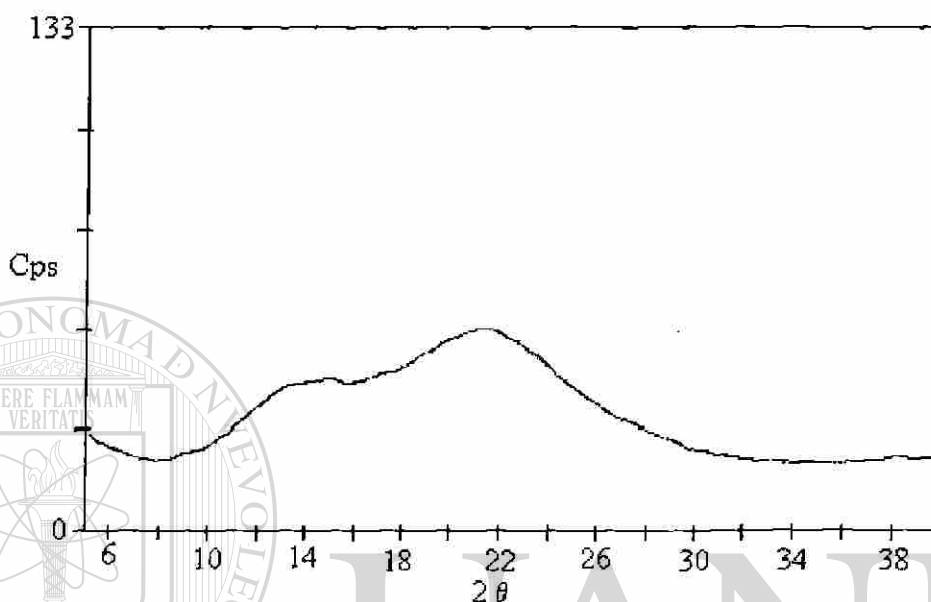


Figura 37.- Difractograma de rayos-X del quitosán

### 5.1.2.3.- Estabilidad térmica

En las Figs. 38 y 39 se presentan las curvas DSC de la quitina y del quitosán. En el caso de la quitina se observa una transición endotérmica con un máximo aproximadamente a 375 °C, la cual es debida a la termodegradación del polímero, esto se corrobora ya que se hicieron observaciones de la muestra al detener la determinación calorimétrica y el color de la muestra fue cambiando desde ámbar (color inicial), hasta negro a una temperatura de alrededor de 200 °C. También aparece una endoterma ancha a bajas temperaturas, ésta es debida a la deshidratación de la muestra<sup>59</sup>.

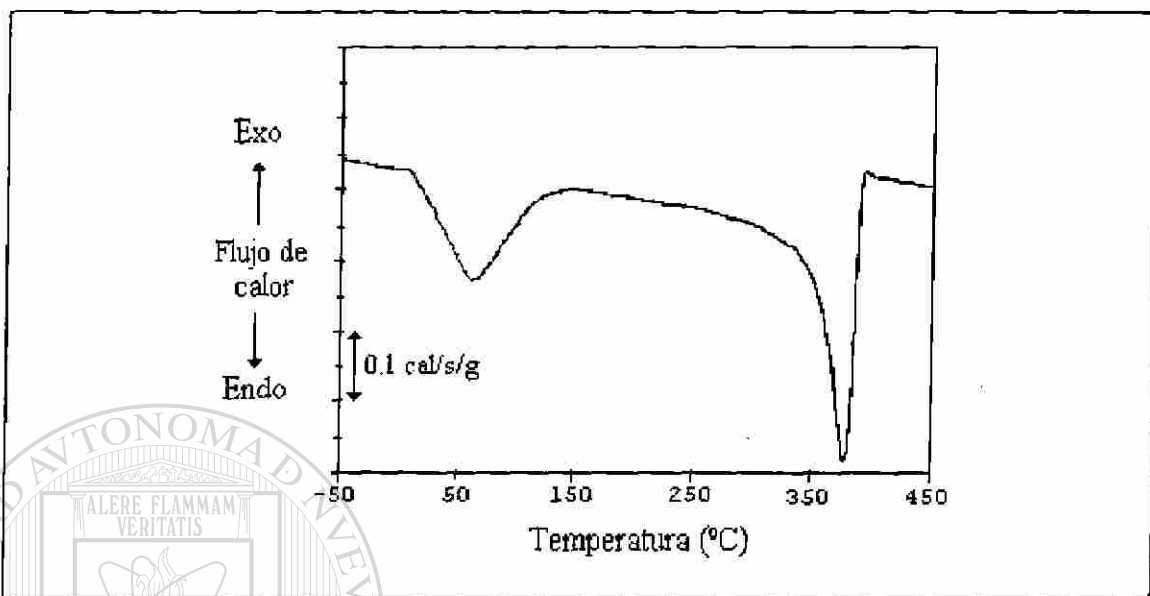


Figura 38.- Curva DSC de la quitina en forma de polvo

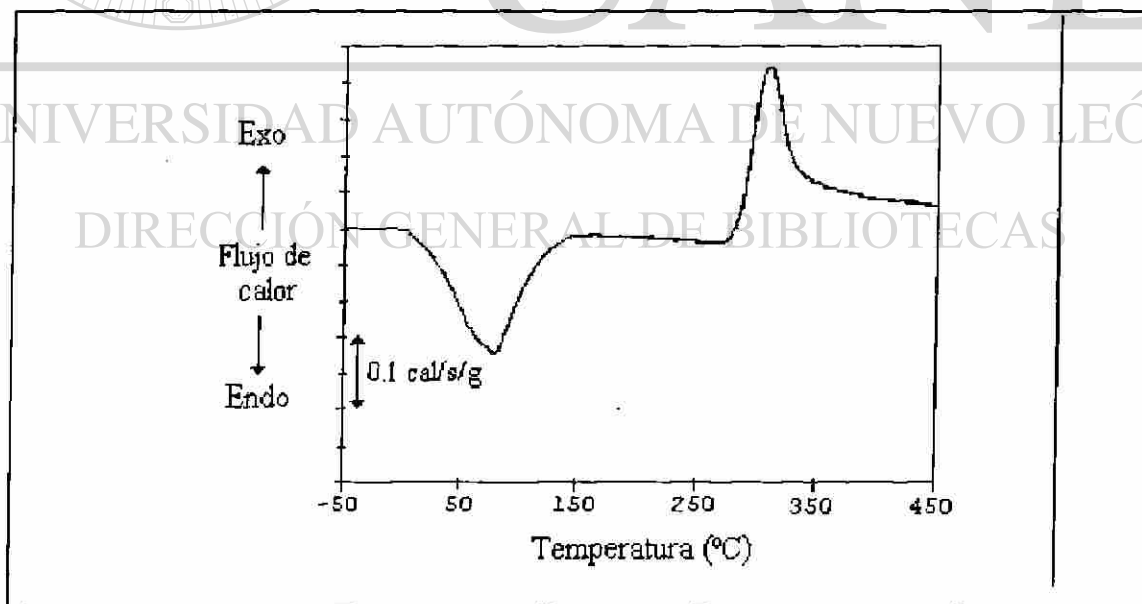


Figura 39.- Curva DSC del quitosán en forma de polvo

Como se observa en la Fig. 39, el quitosán presenta también la endoterma de deshidratación de la muestra, pero a diferencia de la quitina la termodegradación es exotérmica con máximo a 320 °C, esto indica que los mecanismos de degradación de estos polímeros son diferentes entre sí.

Por no ser objeto de esta tesis, no se profundizará en estos resultados. Lo que si nos incumbe es el hecho de que las muestras contienen una cantidad de agua considerable, que los materiales se descomponen antes de fundir y que las termodegradaciones ocurren a temperaturas cercanas a las temperaturas de fusión de las poliamidas con que se mezclarán (ver Tabla V Pag. 46 y Figs. 26 y 27 Pags. 67 y 68). De acuerdo a los resultados experimentales la P06 tiene una  $T_m = 209.3$  °C y la P66 una  $T_m = 255.2$  °C.

Por otra parte, la presencia de humedad en las muestras aún después de liofilizadas, nos obliga a buscar un tratamiento de secado que garantice que las observaciones de DSC, FTIR e incluso de la morfología, sean sólo el efecto de las interacciones entre la quitina o el quitosán y las poliamidas con que se mezclen.

Cualquiera que sea el método que se desarrolle para secar las muestras, debe de considerarse como temperatura límite superior de cualquier tratamiento térmico a posible, las temperaturas a las que inicia la termodegradación de la quitina o el quitosán, así como las temperaturas de fusión de las poliamidas con que se van a mezclar.

### 5.1.3.- Conclusiones

Los resultados experimentales de la caracterización de los polímeros muestran que éstos tienen las características químicas estructurales y morfológicas reportadas en la literatura, esto es:

Las poliamidas P06 y P66 presentan los espectros de infrarrojo esperados, indicando la presencia de los grupos funcionales amida, metilo y metilenos; los cromatogramas de permeación en gel corresponden a polímeros de alto peso molecular y con una distribución de pesos moleculares típica de polímeros de condensación. Estos polímeros son semicristalinos, su morfología es esferulítica y estos cristales son más fácilmente observables cuando la cristalización ocurre desde el estado fundido que cuando ocurre desde disolución en ácido fórmico. En lo particular las esferulitas del P66 cristalizado desde disolución, son tan pequeñas que sólo se observan en el microscopio como puntos brillantes.

De la misma forma queda corroborada la estructura química de la quitina y el quitosán al tener sus espectros de infrarrojo las señales características de ambos materiales. El cálculo del grado de desacetilación mostró que la quitina tiene un 49 % de desacetilación mientras que el quitosán un 79 %. Este resultado es importante, ya que tenemos dos materiales muy semejantes estructuralmente pero con diferencias químicas que modifican la habilidad de formar puentes hidrógeno. Por otra parte, ambos polímeros son de alto peso molecular de acuerdo a los resultados viscosimétricos y en las condiciones de obtención de las muestras (evaporación de disolvente), son totalmente amorfos.

Lo anteriormente expuesto asegura que el estudio de las mezclas de las poliamidas con quitina y con quitosán nos dará información sobre la habilidad de formar puentes hidrógeno y su efecto sobre la miscibilidad, ya que estructuralmente el quitosán tiene mayor habilidad para formar puentes hidrógeno que la quitina, debido a la presencia de mayor cantidad de grupos amina en el quitosán. Por otra parte a pesar de que la diferencia estructural entre el nylon-66 y el nylon-6 es muy pequeña, la habilidad para formar puentes hidrógeno del nylon-66 es mayor, lo que se refleja en una temperatura de fusión 30 °C superior a la del nylon-6.

## 5.2.- ANALISIS DE LAS MEZCLAS

### 5.2.1.- Observaciones generales

Durante la preparación de las mezclas, las disoluciones en ácido fórmico fueron todas homogéneas, sin la presencia de partículas sólidas que sugirieran la presencia de impurezas y por lo tanto la necesidad de filtrar las disoluciones, así mismo, todas las películas preparadas presentaron una alta homogeneidad. En general, las muestras con mayor contenido de poliamida fueron más opacas y blancas que las que tenían mayor contenido de quitina o quitosán, las cuales fueron más amarillentas (ámbar) y transparentes.

Otra observación importante para el momento de querer preparar materiales útiles en diferentes aplicaciones, es el hecho de que las muestras conteniendo P66, resultaron ser más tenaces y difíciles de moler que las preparadas con P06, las cuales fueron frágiles y fácilmente reducibles a polvo con el molino de aspas.

### 5.2.2.- Secado

En relación a la interferencia que podría causar el agua absorbida en las muestras durante el análisis de resultados, (error en el cálculo de las composiciones de las mezclas, y sobre todo presencia de puentes hidrógeno entre moléculas de agua y entre moléculas de agua y de los polímeros bajo estudio), se procedió a determinar el tratamiento térmico óptimo que permitiera eliminar esta humedad, estos resultados se discuten en seguida.

Como se aprecia en las Figs. 38 y 39 (Pag. 76), el quitosán es menos estable térmicamente que la quitina y nos determina una temperatura máxima de tratamiento de alrededor de 200 °C, temperatura que es inferior a las temperaturas de fusión de las poliamidas. Con el objeto de evitar cualquier oxidación y tener un procedimiento de secado ágil y lo menos agresivo posible, se probó un tratamiento de 3 minutos a diferentes temperaturas en el calorímetro diferencial de barrido, con atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las Fig. 40 y 41 son las curvas termogravimétricas de las películas de quitina y quitosán pulverizadas. En estas gráficas se aprecia una pérdida de peso a bajas temperaturas, mayor en el quitosán (10.56 %) que en la quitina ( 5 %), corroborando que la primera endoterma de las curvas DSC de la quitina y el quitosán (Figs. 38 y 39, Pag. 76) se deben a la pérdida de agua.

Otra observación que corrobora las diferencias en estabilidad térmica observadas por calorimetría diferencial de barrido, es la diferencia en temperaturas de los picos de

pérdida en peso por degradación. Mientras que en la quitina el pico se presenta a 370 °C, en el quitosán se presenta a 325 °C, indicando que este último material es menos estable térmicamente.

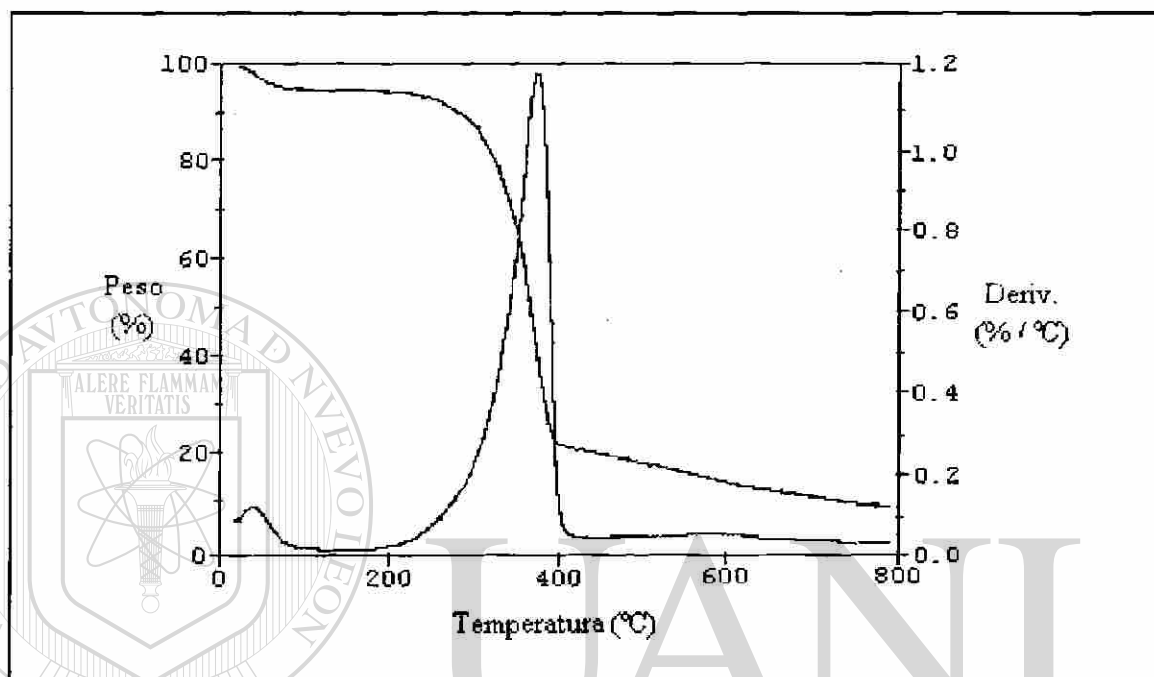


Figura 40.- Curva termogravimétrica de la quitina

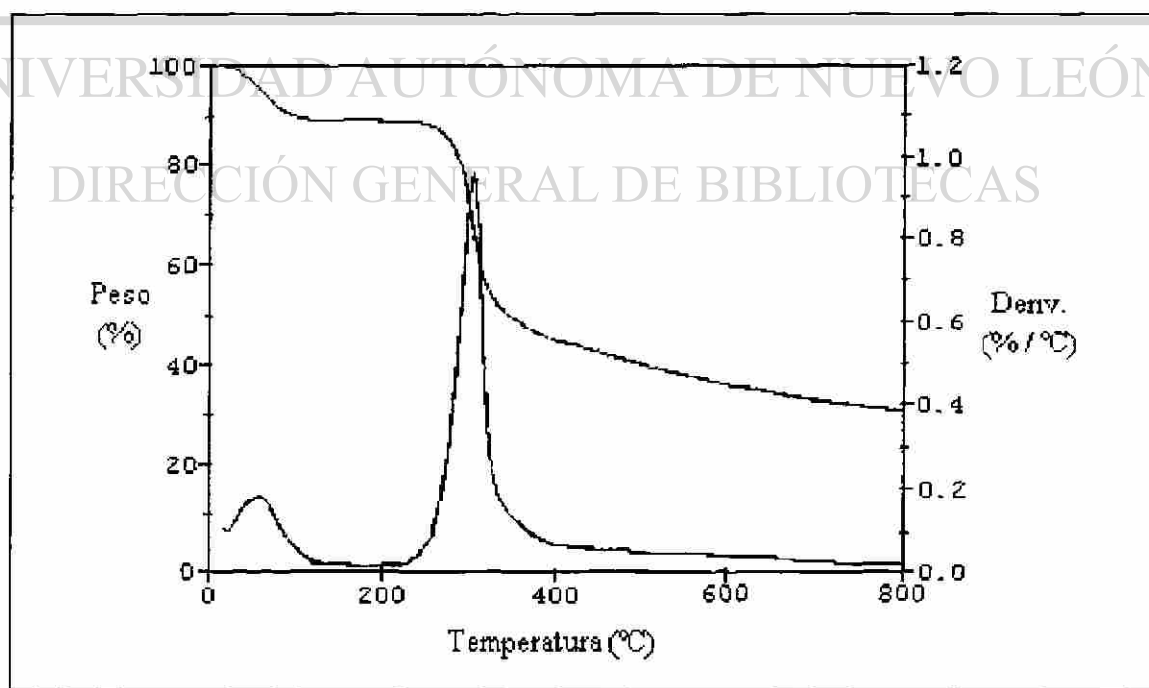


Figura 41.- Curva termogravimétrica del quitosán



Las Figs. 42 y 43 corresponden a las curvas DSC de la quitina y del quitosán, en el intervalo de temperaturas correspondiente a la endoterma de deshidratación; cada curva de las figuras corresponde a la muestra tratada durante 3 min. a las temperaturas indicadas.

En estas gráficas, podemos observar que: la quitina tiene una entalpía de deshidratación menor que el quitosán, lo cual está de acuerdo con la observación termogravimétrica en la que se aprecia la mitad de contenido de agua en la quitina respecto al quitosán, así mismo encontramos que la quitina se deshidrata más fácilmente que el quitosán, ya que a 120 °C, en la quitina casi ha desaparecido la endoterma, mientras que en el quitosán todavía manifiesta una endoterma pronunciada.

Esta última observación queda más clara al observar los valores del  $\Delta H$  de deshidratación compilados en la tabla X.

Tabla X. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán

Tem. de tratamiento (°C)	$\Delta H_{dh}$ (cal/g)	
	Quitina	Quitosán
30	30.4	61.1
40	27.5	65.1
60	21.1	45.4
80	20.4	24.0
100	14.0	35.5
120	11.8	26.9
140	12.9	14.8
160	10.2	16.4
180	---	11.5
200	12.2	14.7

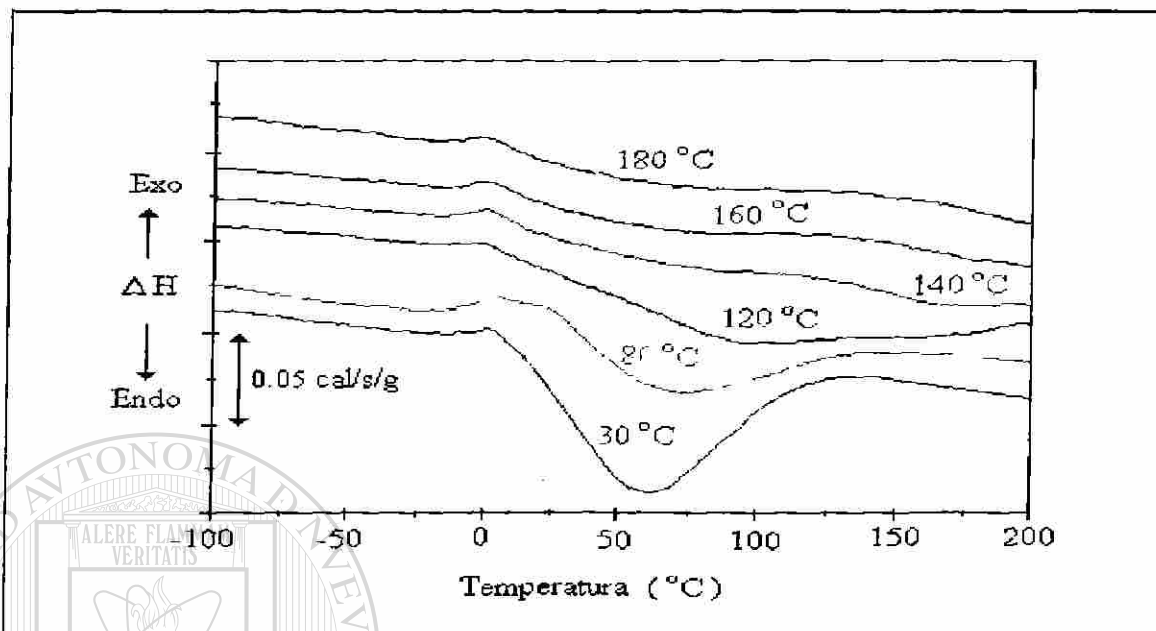


Figura 42.- Curvas DSC de la quitina tratada a diferentes temperaturas durante 3 minutos

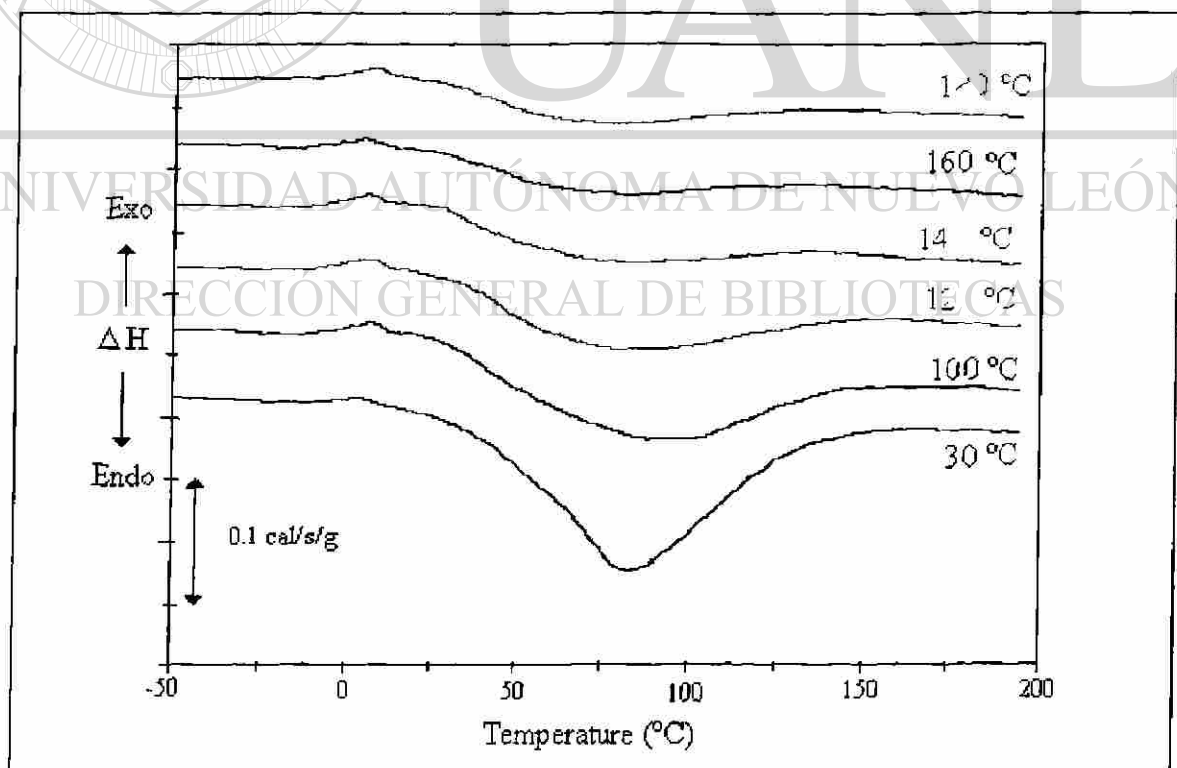


Figura 43.- Curvas DSC del quitosán tratado a diferentes temperaturas durante 3 minutos

Como un aspecto interesante del fenómeno de deshidratación, está la relación que guarda la entalpía con respecto a la temperatura de tratamiento térmico; en la figura 44 se muestra esta relación, donde se aprecia en ambos casos una disminución asintótica del  $\Delta H_{dh}$  en función de la temperatura, tanto para la quitina como para el quitosán. Este comportamiento lleva a pensar en que existe una relación matemática inversa entre estas variables, por esto se construyeron las gráficas de la figura 45, donde se aprecia la linealidad del  $\Delta H_{dh}$  vs.  $1/T$ . Las ecuaciones 22 y 23 son el resultado de la regresión lineal entre el  $\Delta H_{dh}$  y  $1/T$  para la quitina y el quitosán respectivamente.

$$\text{Quitina: } \Delta H_{dh} = 6.4 + 870/T \quad (\text{Corr.} = 0.96) \quad [22]$$

$$\text{Quitosán: } \Delta H_{dh} = 0.4 + 2596/T \quad (\text{Corr.} = 0.94) \quad [23]$$

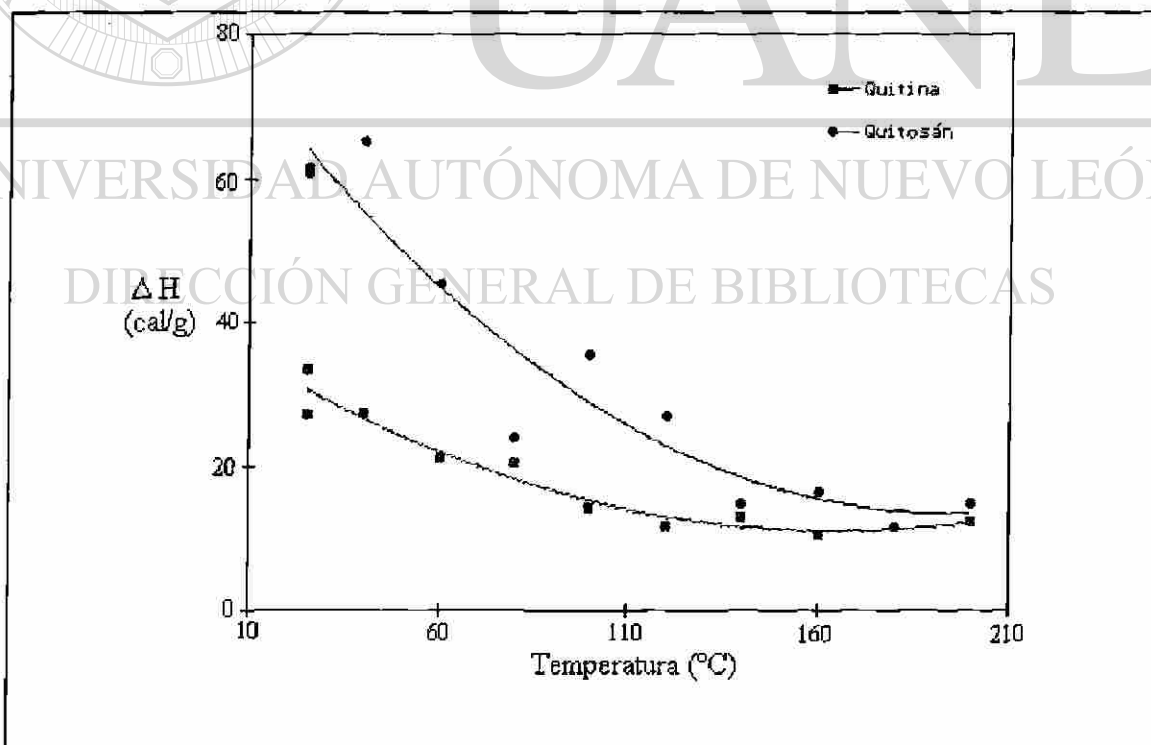


Figura 44.- Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán

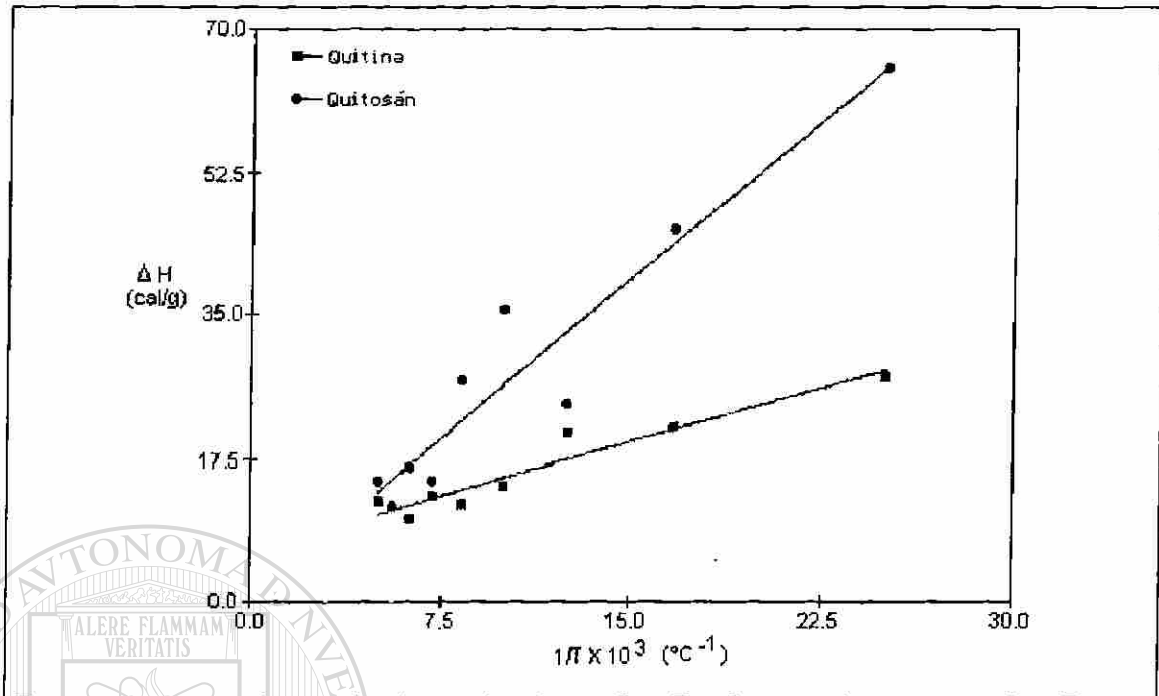


Figura 45.- Gráfica mostrando la relación lineal entre la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán y el inverso de la temperatura de tratamiento térmico

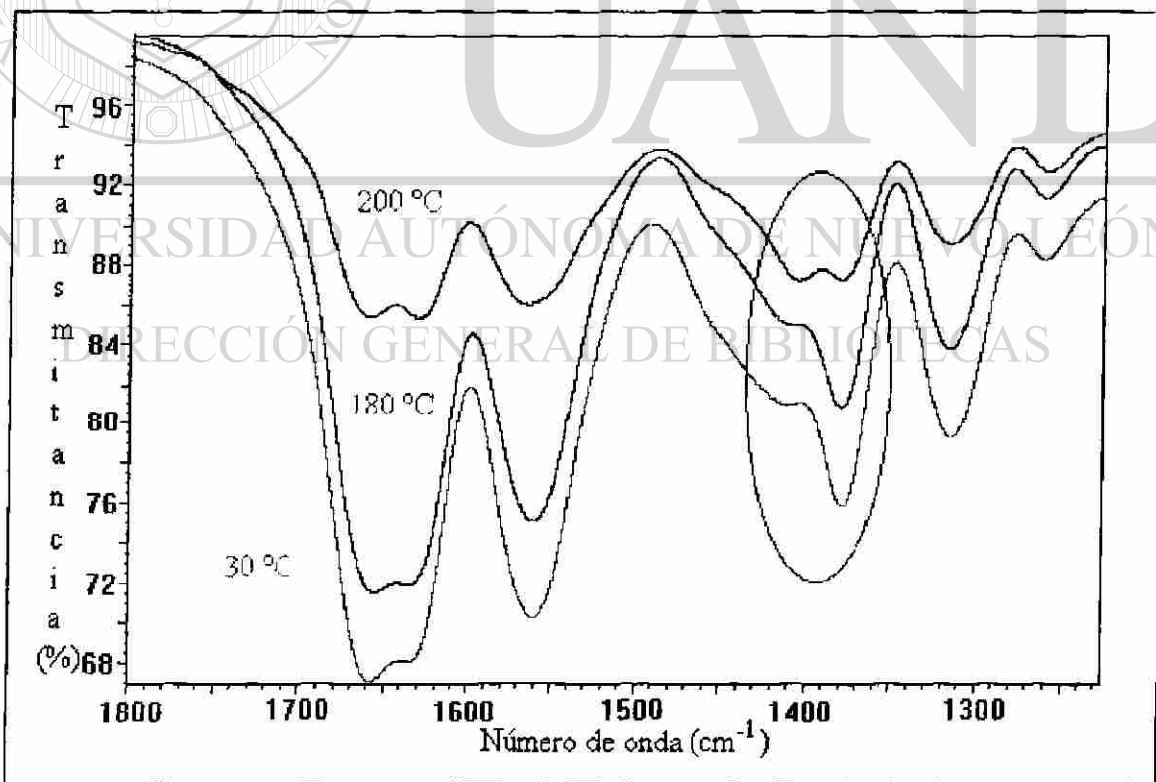


Figura 46.- Espectros de infrarrojo de muestras de quitosán tratado por tres minutos a diferentes temperaturas

Sabiendo que el quitosán es menos estable térmicamente que la quitina, se decidió investigar la posibilidad de que el tratamiento térmico estuviese modificando su estructura química, para esto se hizo el seguimiento por espectroscopía de infrarrojo de las muestras de quitosán tratadas térmicamente. En la Fig. 46 se muestra el conjunto de espectros de infrarrojo, en el intervalo de números de onda donde se apreciaron los primeros cambios, en estos espectros se aprecia una modificación notable en las bandas que aparecen en el intervalo de  $1340$  a  $1480\text{ cm}^{-1}$  en las muestras tratadas a  $180\text{ °C}$  y  $200\text{ °C}$ .

En función de estos resultados, se seleccionó la temperatura de  $160\text{ °C}$  como la temperatura conveniente para secar las muestras de quitina y quitosán. Sin embargo, para estar seguros de la eficiencia en el secado de las muestras de quitina y quitosán, se determinaron las curvas termogravimétricas de las muestras tratadas.

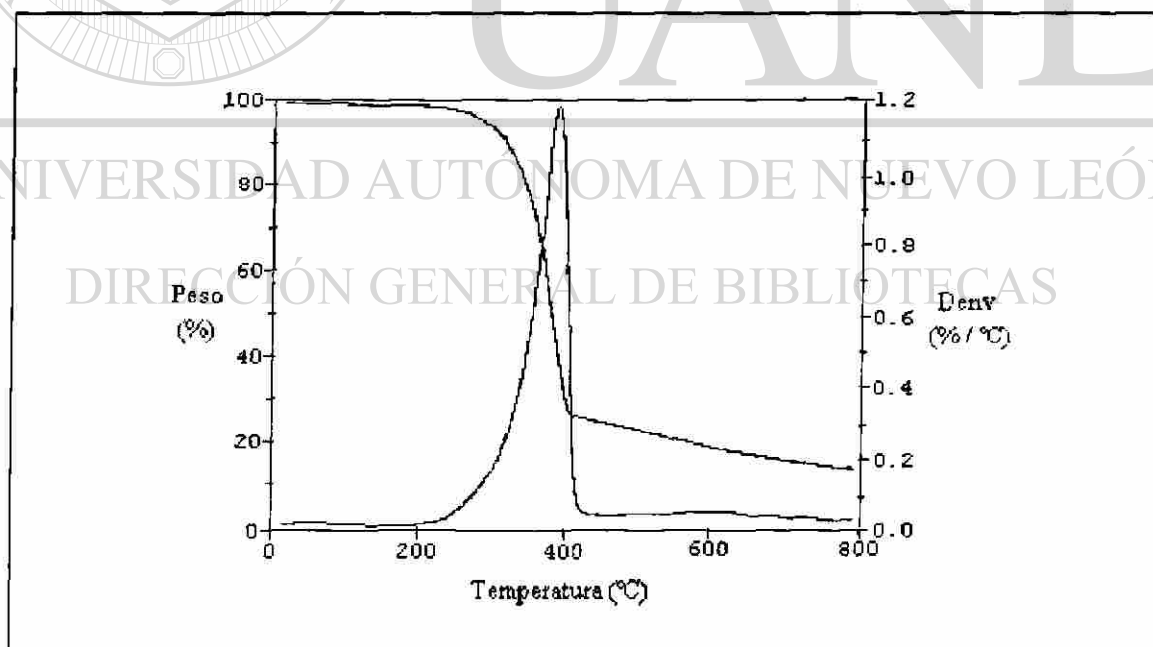


Figura 47.- Curva termogravimétrica de la quitina tratada a  $160\text{ °C}$  durante 3 minutos

En las Figs. 47 y 48 se reportan las curvas termogravimétricas mencionadas en el párrafo anterior, en ellas se puede ver fácilmente que la etapa de pérdida de peso a baja temperatura (correspondiente a la deshidratación), ha desaparecido, indicando esto que el tratamiento propuesto es adecuado para secar las muestras previamente a su análisis.

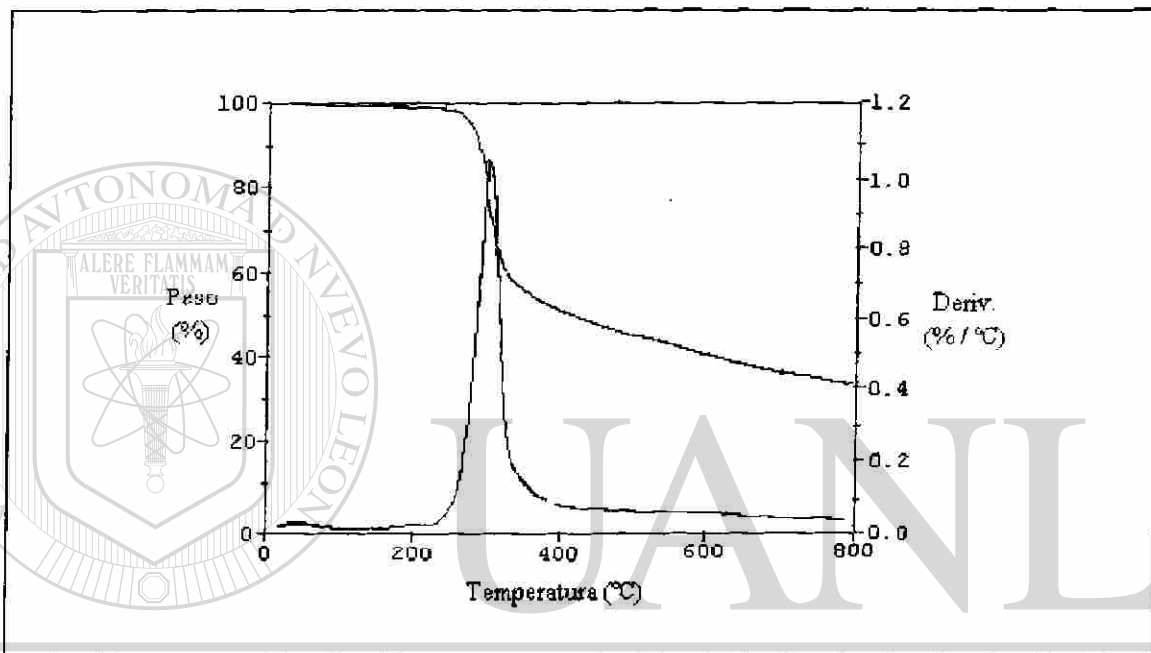


Figura 48.- Curva termogravimétrica del quitosán tratado a 160 °C durante 3 minutos

### 5.2.3.- Mezclas de quitosán con poliamida-6

#### 5.2.3.1.- Análisis DSC

La Fig. 49 compila las curvas DSC de las mezclas más representativas de P06 y quitosán sin tratamiento térmico, donde se observan las dos transiciones principales: a bajas temperaturas se tiene la endoterma de deshidratación tanto en el quitosán puro, en el P06 puro, como en cualquiera de las mezclas; y a alta temperatura se tiene la fusión del P06, la cual naturalmente sólo se presenta en el P06 puro y las mezclas. La endoterma de

deshidratación disminuye en intensidad al disminuir el contenido de quitosán mientras que la endoterma de fusión se incrementa. En esta figura se observa también como se entrecruzan las curvas de las diferentes muestras, esto es debido a las diferencias en capacidades caloríficas y en composición, lo que da a lugar diferentes pendientes de las curvas calorimétricas así como diferentes tamaños de las endotermas..

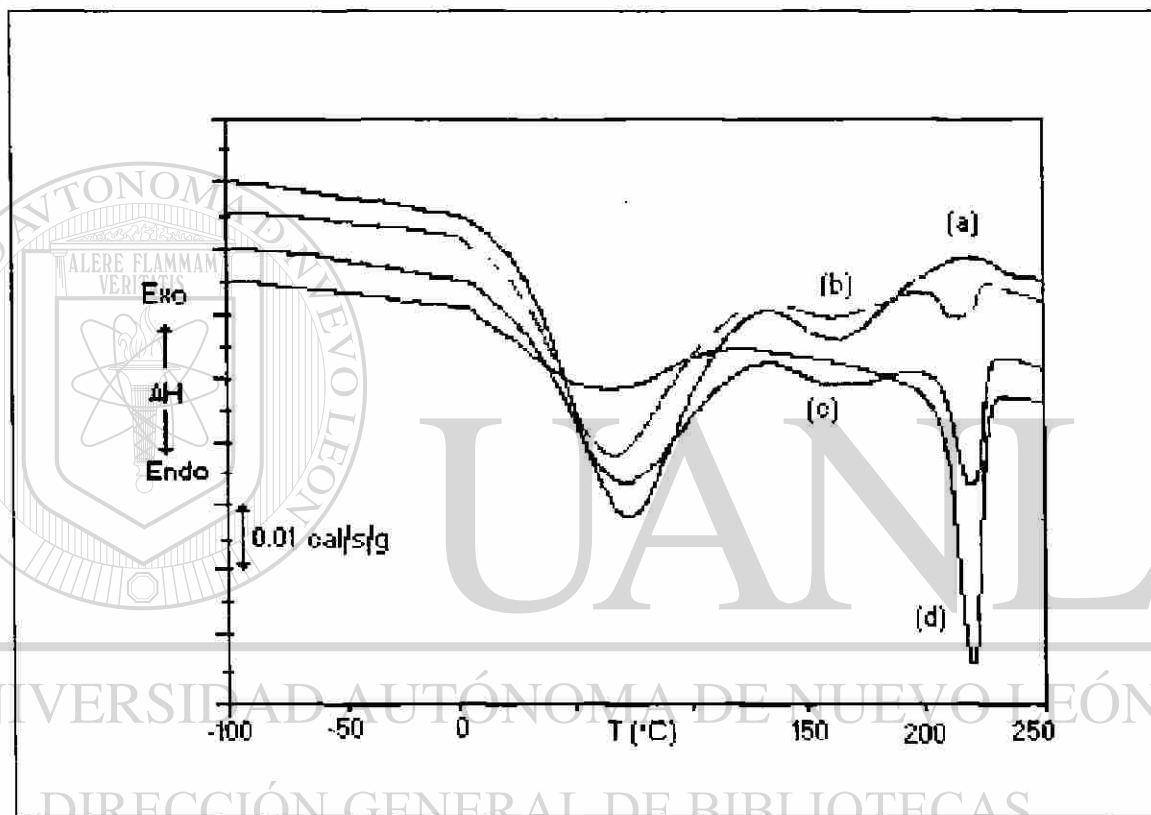


Figura 49.- Trazas DSC de varias mezclas de QN con P06. a)P06QN100, b)P06QN050, c) P06QN030 y d) P06QN000

En la tabla XI se reportan los resultados de las temperaturas de los picos de las endotermas y sus respectivas entalpías. En esta tabla se observa que ni la temperatura de la endoterma de deshidratación ni la de fusión tienen un corrimiento significativo, pudiéndose considerar como constantes.

Tabla XI.- Temperaturas y entalpías de deshidratación ( $T_{dh}$  y  $\Delta H_{dh}$ ) y de fusión ( $T_m$  y  $\Delta H_m$ ) calculadas para las mezclas P06QNxxx

Quitosañ (% W/W)	$T_{dh}$ (°C)	$\Delta H_{dh}$ (cal/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (cal/g)
0	60.0	14.1	219.7	15.5
15	64.0	20.7	219.2	12.0
30	63.5	27.2	220.0	11.8
40	65.3	34.8	218.9	7.0
50	64.6	34.2	221.1	4.8
60	69.7	48.2	221.3	3.8
70	63.7	42.3	218.6	1.8
85	67.6	49.5	218.3	0.64
100	75.0	57.9	----	0

En la Fig. 50 se presentan los datos de  $\Delta H_{dh}$  en función del contenido de quitosañ, ajustándose la curva perfectamente a una recta (Ec. 24).

$$\Delta H_{dh} = A + B [QN] \quad [24]$$

QN representa el contenido de quitosañ en la mezcla expresado en por ciento en peso y A y B son constantes cuya magnitud es:  $A = 14.89$  cal/g y  $B = 0.4317$  cal/(g .%). Observando la expresión 24, podemos decir que cuando la muestra es quitosañ puro (QN = 100),  $\Delta H_{dh}$  corresponde a la entalpía de deshidratación del quitosañ ( $\Delta H_{dq}$ ) y cuando la muestra es P06 puro (QN = 0),  $\Delta H_{dh}$  corresponde a la entalpía de deshidratación del P06 ( $\Delta H_{dN}$ ). Entonces:

$$\Delta H_{dq} = A + B[100] \quad [25]$$

$$\Delta H_{dN} = A \quad [26]$$



Substituyendo [26] en [25] y reordenando la expresión encontramos que:

$$B = (\Delta H_{dq} - \Delta H_{dN})/100 \quad [27]$$

y substituyendo [26] y [27] en la expresión [24] queda definida la ecuación final que representa el fenómeno de deshidratación de las mezclas de P06 con quitosán (Ec. [28]).

$$\Delta H_{dh} = \Delta H_{dN} + (\Delta H_{dq} - \Delta H_{dN})W_{QN} \quad [28]$$

En esta expresión  $W_{QN}$  es la fracción en peso de quitosán en la mezcla.

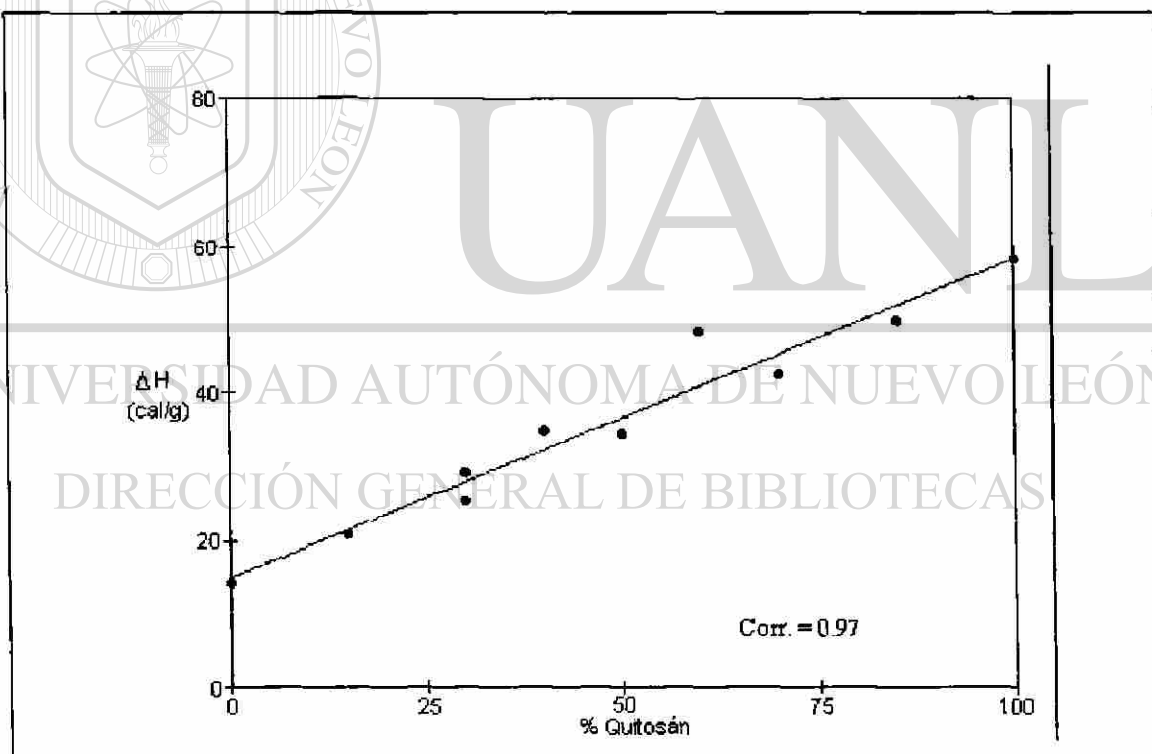


Figura 50.- Relación entre la entalpía de deshidratación de las mezclas P06QNxxx y el contenido de quitosán.

En el análisis de los resultados de la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), se normalizará primero ésta con respecto al contenido de P06 ( $\Delta H'_m$ ), para lo cual se deberá de considerar la cantidad real de P06 en la muestra.

En párrafos anteriores se estableció que las muestras de P06 y QN a partir de las cuales se prepararon las mezclas contienen agua, y que la fracción de agua contenida depende linealmente del porcentaje de cada polímero en la mezcla (Fig. 50, Ec. 28). Además sabemos que la muestra de QN contiene un 10.56 % de agua (ver Pag. 80) y si se supone que la entalpía de deshidratación es directamente proporcional al contenido de humedad, calculamos el contenido real de esta última en el P06 como 2.57 %.

Con esta información, podemos calcular el porcentaje de agua que contienen las mezclas debido a la presencia de humedad en el quitosán ( $W_{Hq}$ , Ec. 29) y en el P06 ( $W_{Hn}$ , Ec. 30), de esta manera calculamos también el contenido real de quitosán ( $W_Q$ ) y el contenido real de P06 ( $W_N$ ).

$$W_{Hq} = W_{QN}(0.1056) \quad [29]$$

$$W_{Hn} = (1 - W_{QN})(0.0257) \quad [30]$$

donde  $W_{QN}$  es el porcentaje de quitosán utilizado al preparar la mezcla (sin considerar el contenido de humedad). Usando las ecuaciones 31 y 32, se pueden calcular los porcentajes corregidos de QN y P06.

$$W_Q = W_{QN} - W_{Hq} = 0.8944W_{QN} \quad [31]$$

$$W_N = (1 - W_{QN}) - W_{hn} = (1 - W_{QN}) - (1 - W_{QN})(0.0257) = 0.9743(1 - W_{QN}) \quad [32]$$

La entalpía de fusión normalizada al contenido de P06 ( $\Delta H'_m$ ) se calcula mediante la expresión [33].

$$\Delta H'_m = \Delta H_m / (W_N / 100) \quad [33]$$

En la tabla XII se muestran los resultados de los cálculos aquí descritos, así como los valores de la entalpía de fusión normalizada cuando no se considera el contenido de humedad ( $\Delta H_s$ ), y en la Fig. 51 se reportan las gráficas correspondientes a los datos sin normalizar y normalizados.

Tabla XII.- Concentración de quitosán y nylon corregidas (en porcentaje en peso) y entalpía de fusión del P06 normalizada

% Quitosán	$W_Q$	$W_N$	$W_{Hq} + W_{Hn}$	$\Delta H_s$ (cal/g)*	$\Delta H'_m$ (cal/g)*
0	0	97.43	2.57	15.5	15.9
15	13.41	82.81	3.78	14.0	14.4
30	26.83	62.8	4.97	16.9	17.3
40	35.77	58.45	5.78	11.8	12.2
50	44.72	48.71	6.57	9.7	10.0
60	53.66	38.97	7.37	9.6	9.8
70	62.6	29.23	8.17	6.1	6.3
85	76.02	14.61	9.37	4.2	4.4
100	89.44	0	10.56	0	0

\* Calorías por gramo de P06

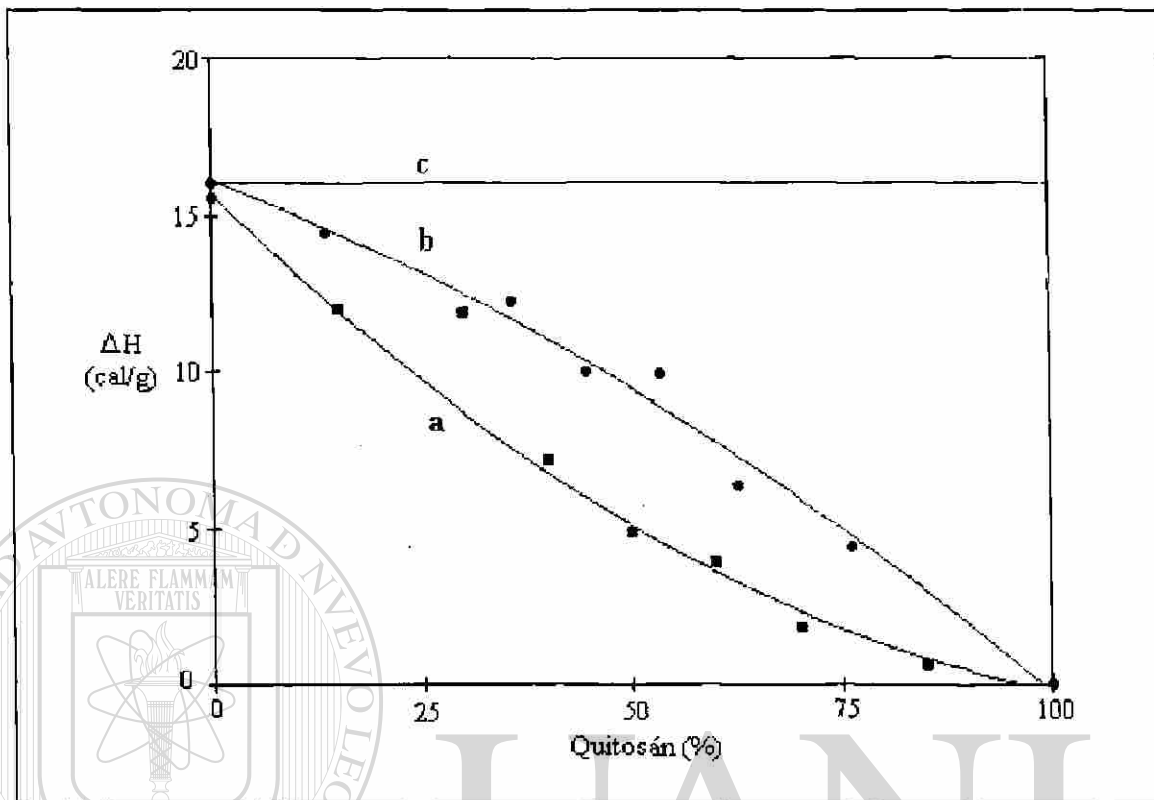


Figura 51.- Efecto de la presencia de QN en la entalpía de fusión del P06. a)  $\Delta H_m$ , b)  $\Delta H'_m$  y c) curva teórica si no hubiese efecto del QN en la cristalización del P06.

La primera observación que podemos hacer en la tabla XII, es que la diferencia entre  $\Delta H_f$  y  $\Delta H'_m$  es pequeña, por lo que podríamos haber ignorado esta corrección y se habría llegado a las mismas conclusiones.

Por otra parte, si el quitósán no tuviera efecto alguno sobre el grado de cristalinidad del P06, encontraríamos que la gráfica de  $\Delta H'_m$  vs. contenido de quitósán sería una línea recta horizontal, lo cual no sucede, indicando que, definitivamente, entre mayor contenido de quitósán en la mezcla, menor el porcentaje de P06 que cristaliza. Esta observación indica la posibilidad de que existan en las mezclas fases compuestas por más de un componente, esto es: que durante la evaporación del disolvente en la

preparación de las mezclas, parte del P06 forme una fase junto con todo o parte del quitosán, dejando una fase de P06 puro que cristaliza normalmente, esta última suposición se hace en base al hecho de que la temperatura de fusión del P06 no se ve afectada, indicando que las características termodinámicas bajo las cuales cristaliza son las mismas que las del polímero puro.

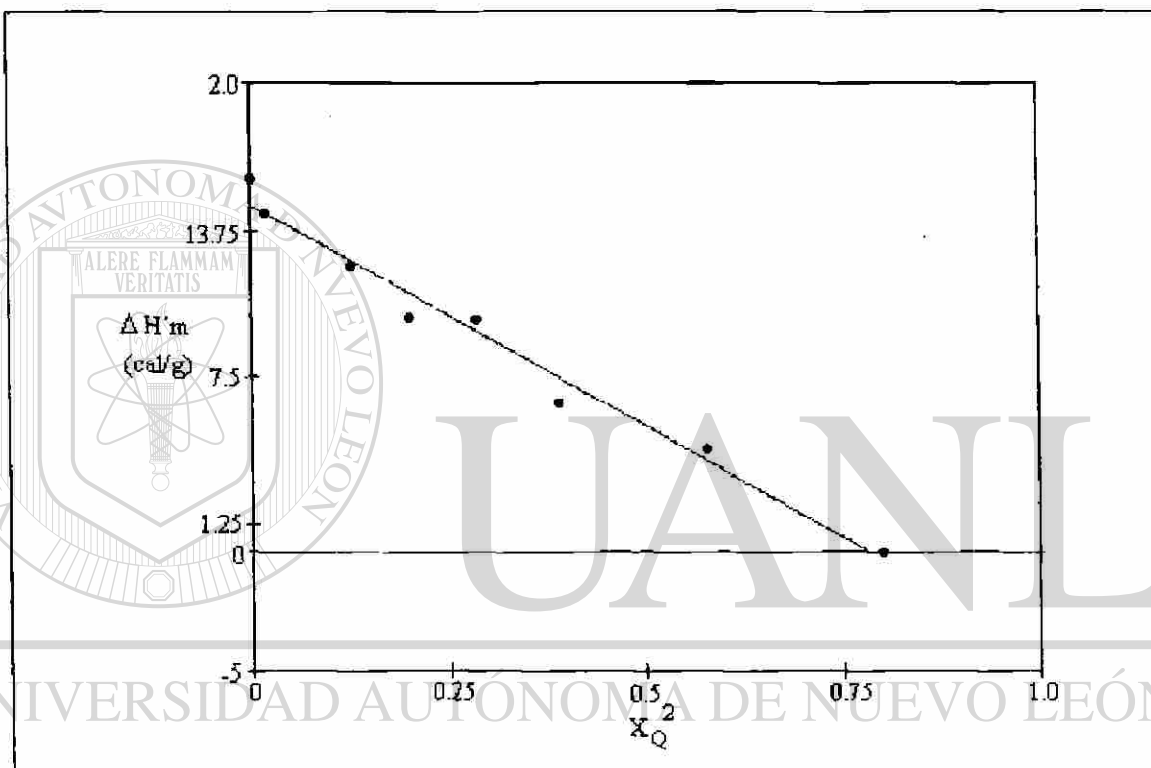


Figura 52.- Relación entre la entalpía de fusión normalizada y el cuadrado de la fracción peso de quitosán

Las líneas trazadas en la Fig. 51 tienen como único objetivo guiar la vista en las tendencias de los puntos que se grafican, sin embargo al observar que estas líneas se ajustan fácilmente a un polinomio de segundo orden, se obtuvo una relación sencilla entre la entalpía de fusión y el contenido de quitosán. Así, en la Fig. 52 se muestra esta relación que matemáticamente se representa mediante la Ec. 34.

$$\Delta H'_m = 14.8 - 18.9 W_Q^2 \quad (\text{Corr.} = 0.98) \quad [34]$$

$W_Q^2$  es la fracción peso corregida de quitosán y  $\Delta H'_m$  es la entalpía de fusión normalizada al contenido de P06.

Ahora bien, es posible determinar el porcentaje de P06 que debería haber en las mezclas para mantener la  $\Delta H_m$  constante e igual a la entalpía de fusión de la muestra de P06 puro ( $W_{NT}$ ). Esto se logra mediante la expresión 35; restando el valor resultante al porcentaje de P06 corregido (tabla XII), obtenemos la cantidad de P06 que teóricamente dejó la fase de P06 en las mezclas para formar otra u otras fases ( $W_{Np}$ ). Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla XIII.

$$W_{NT} = (\Delta H'_m / \Delta H'_m_{100}) W_N \quad [35]$$

Tabla XIII.- Resultados de los cálculos de porcentaje en peso de P06 teórico en las mezclas de P06/QN

% Quitosán	$W_N$ (% w/w)	$W_{NT}$ (% w/w)	$W_{Np}$ (% w/w)
0	97.43	97.43	0
15	82.81	75.06	7.7
30	62.80	68.39	—
40	58.45	44.61	13.8
50	48.71	30.45	18.3
60	38.97	24.17	14.8
70	29.23	11.54	17.6
85	14.61	4.02	10.6

De esta tabla, lo único que podemos concluir es que aparentemente el quitosán está capturando entre un 8 y 18 % de P06 de la fase de poliamida pura.

### 5.2.3.2.- Espectroscopía de infrarrojo

En la Fig. 53 se muestran los espectros de infrarrojo de varias mezclas del tipo P06QNxxx las cuales fueron previamente secadas por 3 minutos a 160 °C. Sólo se muestra el espectro en el intervalo de longitudes de onda en donde se observan corrimientos.

Las muestras reportadas en la figura, son las de mayor contenido de quitosán, ya que las observaciones que se pueden hacer son relativas al corrimiento de la banda a 1652  $\text{cm}^{-1}$  del quitosán. Esta banda, correspondiente al carbonilo del grupo amida de la parte no desacetilada del quitosán, es débil (precisamente por el alto grado de desacetilación), en comparación al correspondiente carbonilo del P06, lo que provoca un solapamiento que dificulta observar el corrimiento de la banda del quitosán.

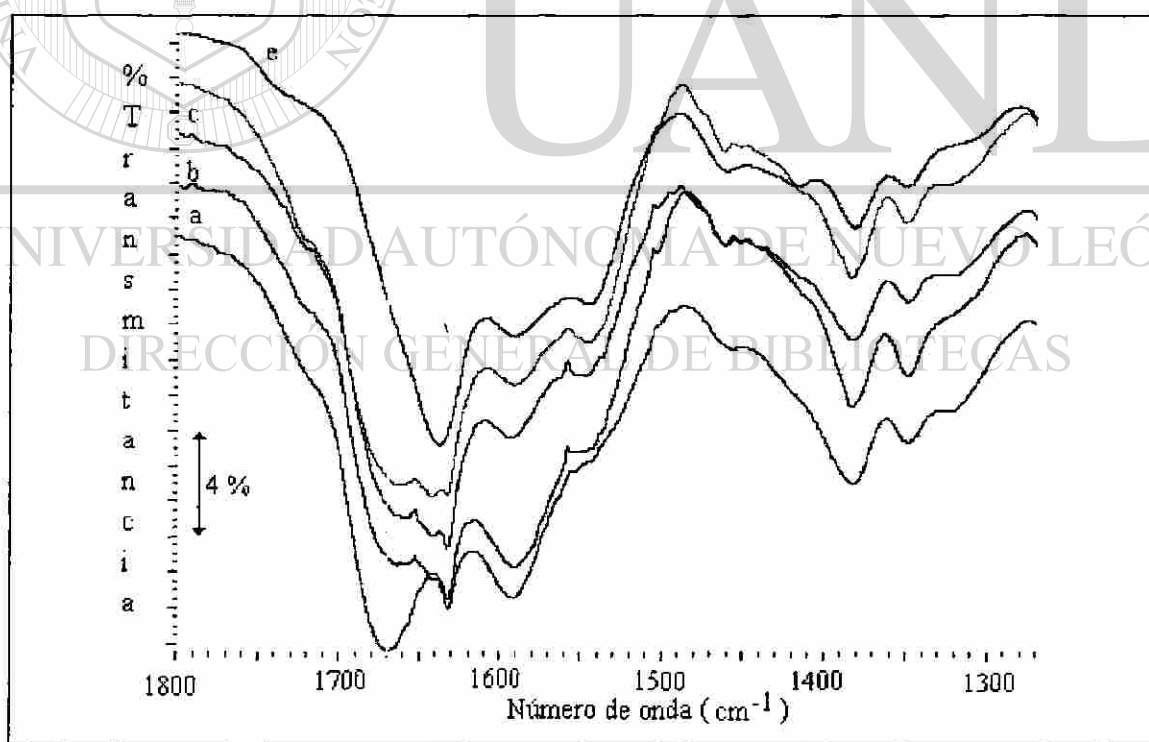


Figura 53.- Espectros de infrarrojo de las mezclas de P06/quitosán. a) P06QN100, b) P06QN090, c) P06QN085, d) P06QN080 y e) P06QN075

Como se observará, hay tres mezclas nuevas (P06QN090, P06QN080 y P06QN075), las cuales se prepararon exprofeso para el análisis espectroscópico, ya que el fenómeno de solapamiento de bandas sólo permitía ver el corrimiento en la mezcla conteniendo 85 % de quitosán.

El corrimiento de la banda hacia menores números de onda significa un corrimiento a mayor longitud de onda y por tanto a menor energía, indicando que los puentes hidrógeno que originalmente formaba los grupos carbonilo del quitosán eran de mayor energía que los formados en presencia de P06. Esto tiene sentido, ya que en el quitosán los puentes hidrógeno pueden ser formados entre el carbonilo de la amida de la parte no desacetilada con los grupos hidroxilo de su propia estructura, mientras que los puentes hidrógeno que puede formar este mismo grupo amida con el P06 es con el hidrógeno de la amida del P06.

En la Fig. 54 se muestra una gráfica del número de onda del máximo de la banda del carbonilo del quitosán en función de la concentración de P06, observándose un corrimiento de hasta  $29\text{ cm}^{-1}$  a 25 % de P06.

Como es sabido<sup>30</sup>, el corrimiento a menores frecuencias de las bandas de los grupos carbonilo, cuando estos forman puentes hidrógeno, es mayor cuando los puentes hidrógeno son intermoleculares que cuando son intramoleculares. Por lo anterior, el supuesto de que en el quitosán los puentes hidrógeno son intramoleculares, mientras que en las mezclas son intermoleculares, supone un corrimiento de la banda a menores frecuencias, lo que coincide con las observaciones planteadas.



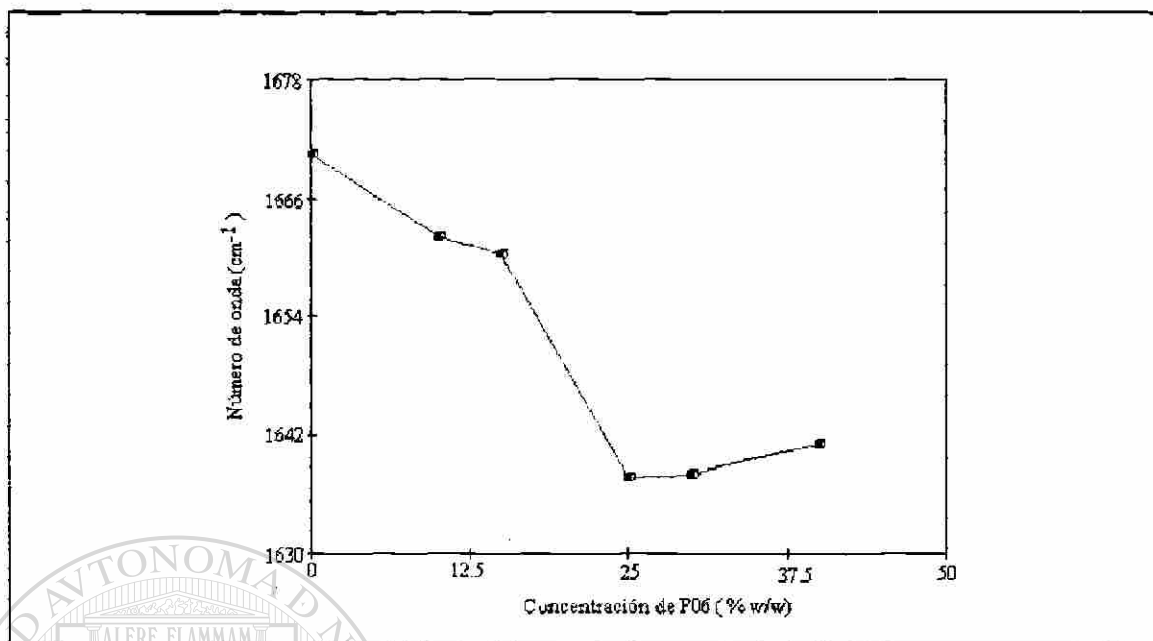


Figura 54.- Gráfica de la frecuencia de absorción en el infrarrojo de la banda del carbonilo del grupo amida del quitosán, en función del contenido de P06. El color rojo indica sobrelapamiento con la banda de la amida del P06.

Es interesante notar que la banda del carbonilo del P06, no tiene corrimientos entre la muestra de P06 puro y cualquiera de las muestras (Fig. 55), indicando que la gran mayoría de estos grupos funcionales, no se ve afectada con la presencia de quitosán.

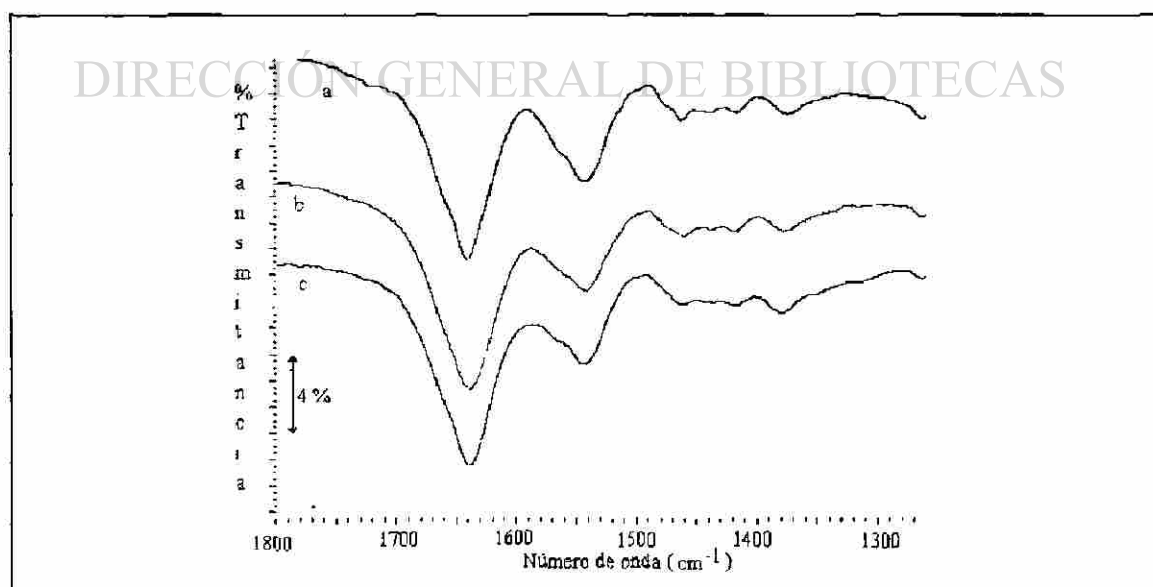


Figura 55.- Espectros de infrarrojo de a) N06QN040, b) N06QN015 y c) N06QN000

### 5.2.3.3.- Microscopía óptica

En las Figs. 56 a 59, se muestran imágenes de microscopía óptica de transmisión sin luz polarizada de cuatro mezclas P06QN. En todas ellas se observan más de una fase, al menos una de ellas continua, y otra, formando morfologías circulares (o esféricas). Se aprecia también que en las mezclas P06QN050 y P06QN015, las morfologías son más regulares y sus tamaños más homogéneos y que la muestra con 50 % de quitosán presenta morfologías mucho más pequeñas que las demás. Queda por elucidar la posible composición de las fases que componen estas mezclas.

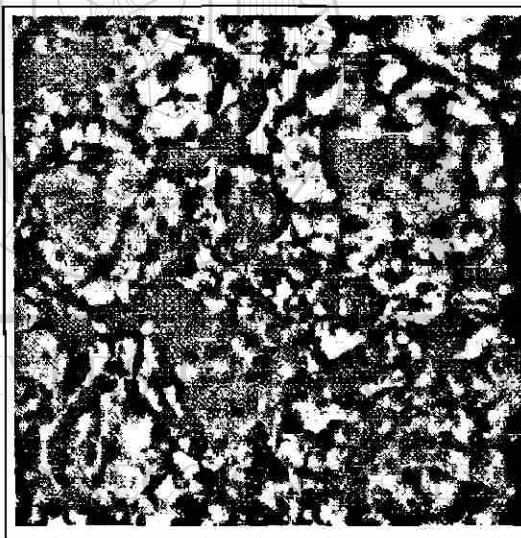


Figura 56.- Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN015

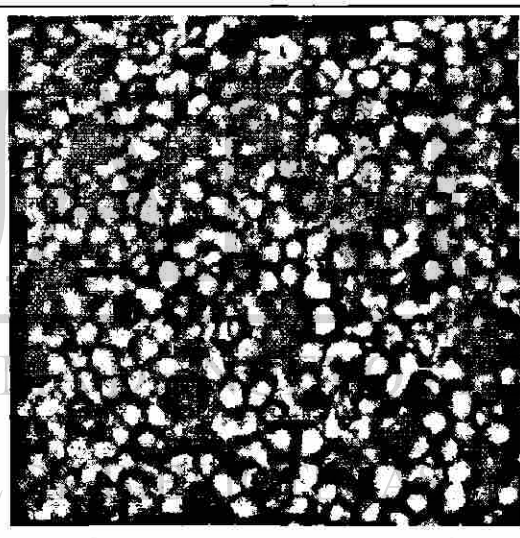


Figura 57.-Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN050

En la Fig. 60 se incluye de nuevo una imagen de microscopía óptica con luz polarizada de la muestra P06QN000, con el fin de compararla con la imagen de la mezcla P06QN015 ( Fig. 61 ) y así poder hacer las observaciones relativas al efecto de pequeñas concentraciones de quitosán.

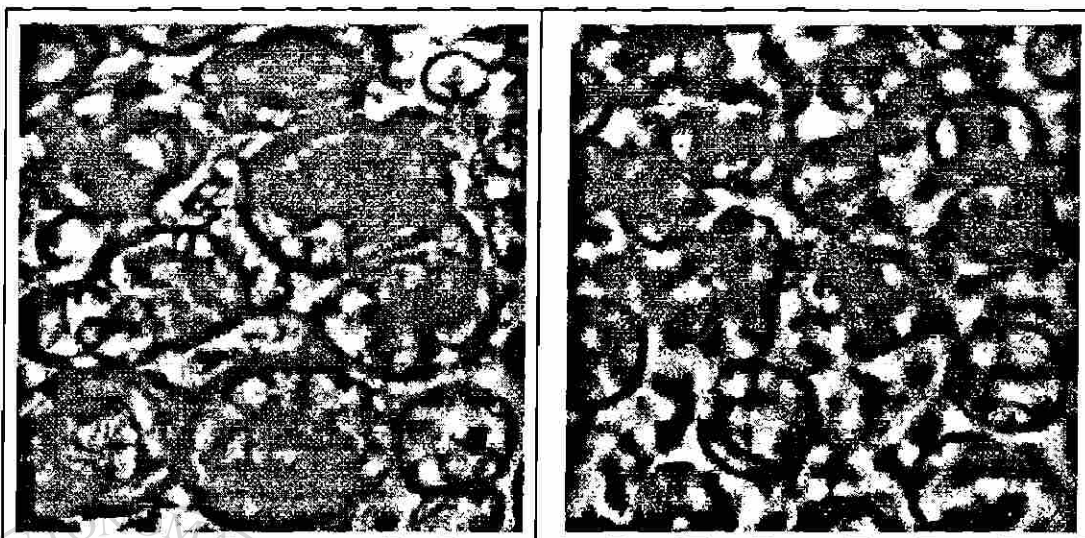


Figura 58- Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN060

Figura 59-Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN085



Figura 60- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN000

Figura 61-Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN015

En estas imágenes se observa que en ambas muestras hay esferulitas, puesto que en ambas aparecen las cruces de malta. Con la presencia de quitosán, las esferulitas aparecen dentro de glóbulos cuyos tamaños coinciden aproximadamente con los tamaños

de las esferulitas observadas en la muestra de P06 puro. Al parecer, cada glóbulo puede contener una o más esferulitas de la poliamida.

Al considerar estas observaciones con las hechas a las imágenes obtenidas sin luz polarizada (Figs. 56 a 59), podemos proponer que pequeñas cantidades de quitosán engloban a una fase de P06 donde éste cristaliza en forma de esferulitas. Para corroborar lo anteriormente dicho, en las Figs. 62 a 66 se presentan microfotografías con mayores contenidos de quitosán, las cuales presentan otro aspecto interesante.

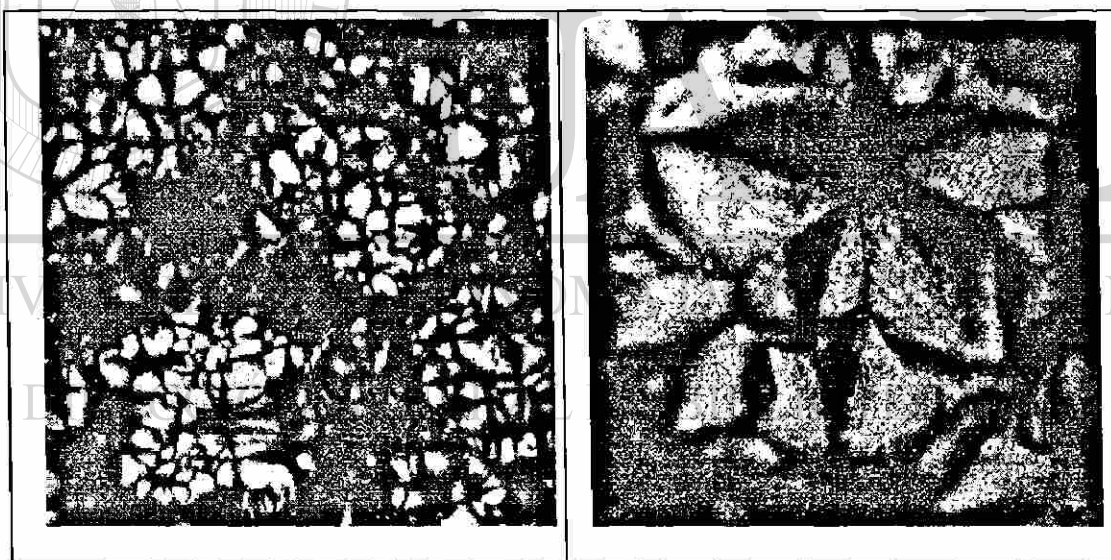


Figura 62- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN030

Figura 63-Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN040

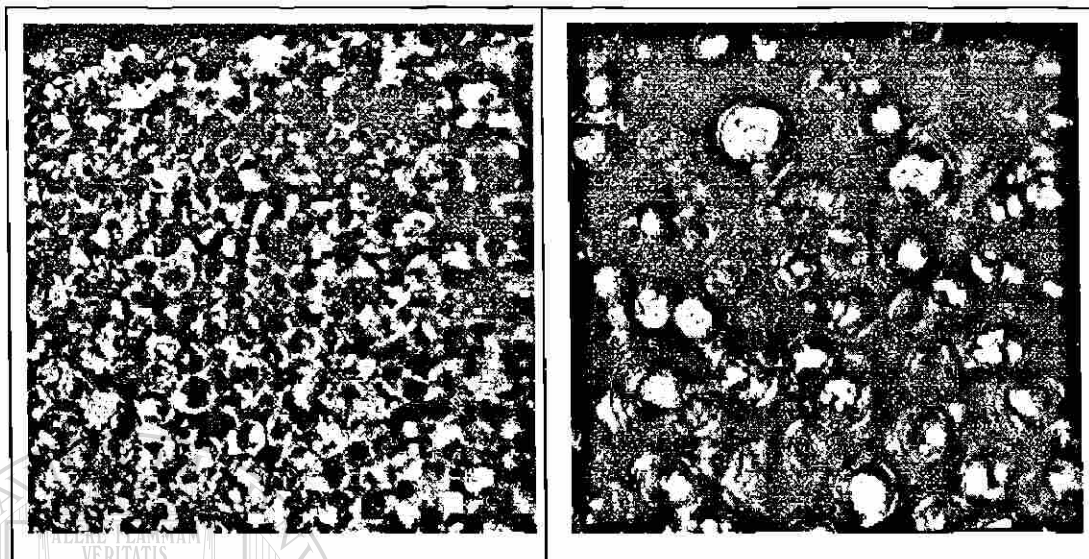


Figura 64.- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN50

Figura 65.- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN070

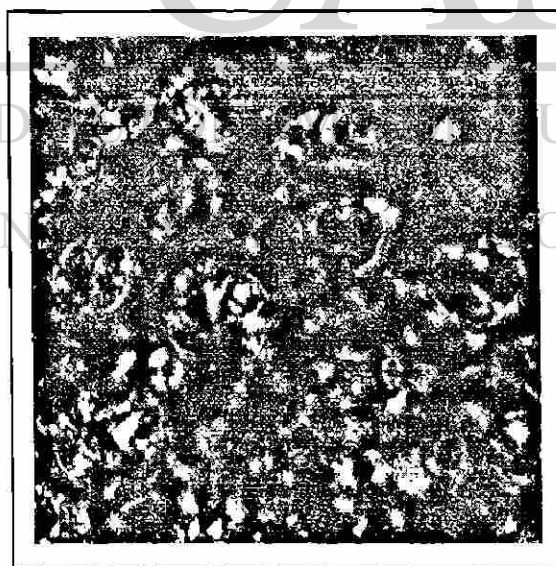


Figura 66- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN85

En estas imágenes apreciamos como en las mezclas hasta con 40 % de quitosán, se observan muy bien las esferulitas dentro de los glóbulos y como según la Fig. 63, algunos de los brazos de las cruces de malta parecen partir de la superficie interna de los glóbulos.

Por otra parte, en las muestras con 50% o más de quitosán, aunque se observan destellos luminosos indicando un orden cristalino, no es posible identificar su carácter esferulítico, característica que de acuerdo a los resultados de DSC no debe de haberse perdido, ya que significaría un cambio tal que influiría significativamente en la temperatura de fusión observada. Por lo tanto, es de suponerse que simplemente en estas muestras las esferulitas son más pequeñas, o que la dispersión de la luz debido a su paso entre varios glóbulos y la fase continua a través del espesor de la muestra, distorsiona las cruces de malta lo suficiente como para no ser observadas.

Haciendo una inspección minuciosa de las muestras, se encontraron dos tipos de particularidades que dan un mejor indicio de la estructura interna de las morfologías observadas. En las Figs. 67 y 68 se muestran estos dos tipos de particularidades.

En la imagen de la Fig. 67, encontramos una morfología en la que una sola esferulita se encuentra encapsulada por una capa de otra fase que pudiera ser P06 puro, QN puro o una mezcla de ambos polímeros. Independientemente de la naturaleza de esta fase que envuelve a la esferulita, podemos inferir que éstas se encuentran encapsuladas.

Por otra parte, en la Fig. 68 vemos uno de los glóbulos que creció desmedidamente en comparación al resto de las morfologías y que está abierto, probablemente debido a que se encontró con la superficie de la película que forma la muestra, aquí observamos como las cruces de malta que guarda en su interior, parecen todas ellas haber sido

nucleadas en la superficie interna del glóbulo, dando la apariencia de morfologías de minerales de cuarzo conocidas como geoditas. Fig. 69.

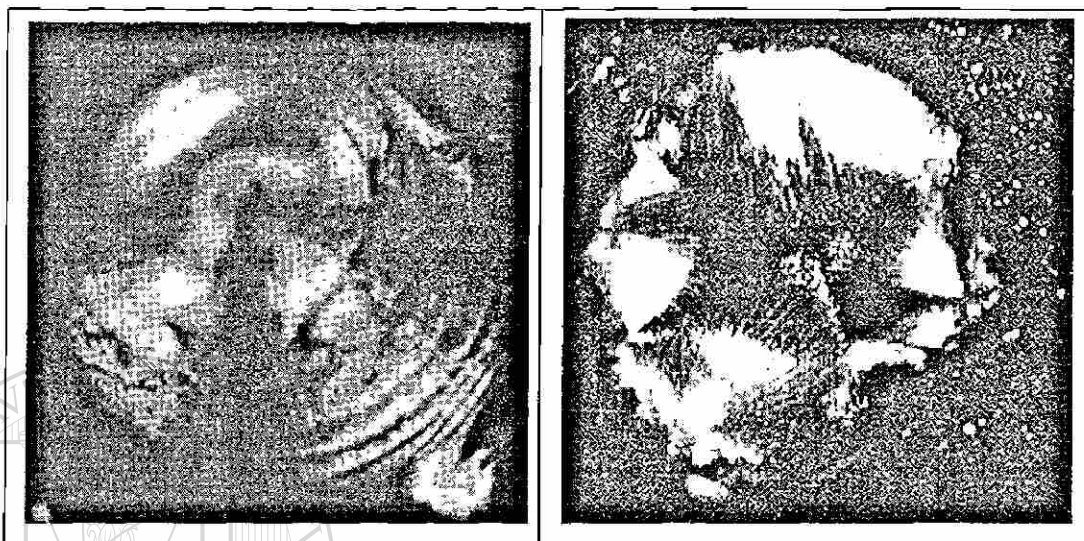


Figura 67.- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN030, mostrando un tipo de particularidad

Figura 68.- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN070, mostrando otro tipo de particularidad

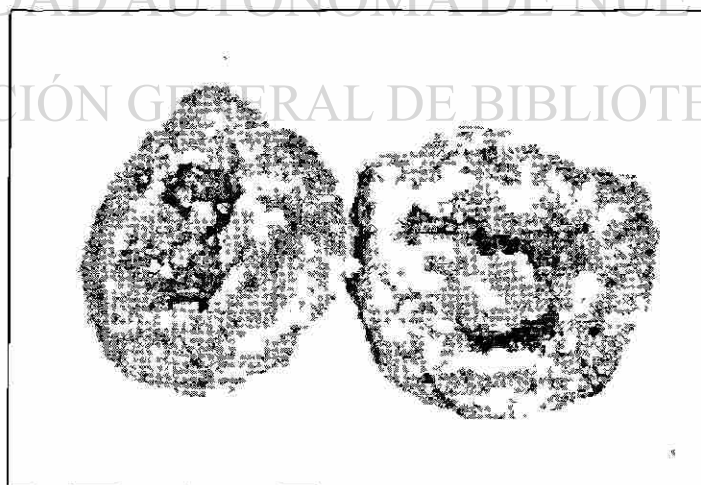


Figura 69.- Imagen de un mineral de cuarzo conocido como geodita

#### 5.2.3.4.- Microscopía electrónica de barrido

La imagen de la Fig. 70, demuestra que las morfologías observadas por microscopía óptica son efectivamente esféricas. Estas esferas tienen una superficie rugosa, presentando en algunos casos grietas e imperfecciones.

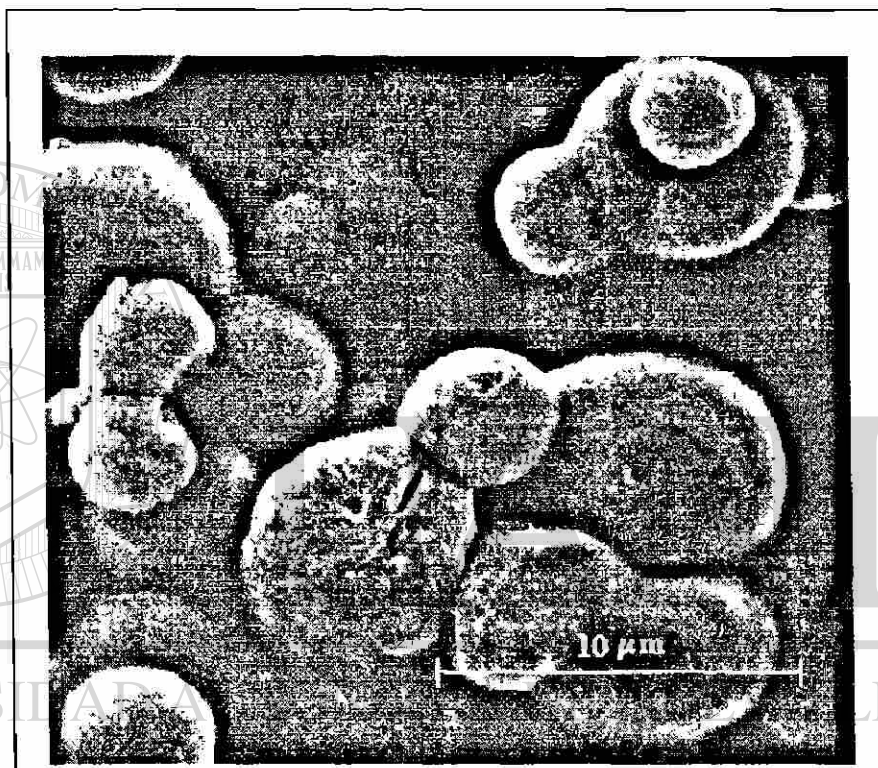


Figura 70.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 2500 X

En esta imagen también se observan algunas morfologías unidas entre sí, mientras que otras parecen haber topado durante el crecimiento, apreciándose perfectamente los límites entre ellas. Observando otros campos, Fig. 71, se ratifican estas características encontrando en algunos casos “puentes” de material entre esfera y esfera, así como deformaciones que conducen a formas caprichosas.



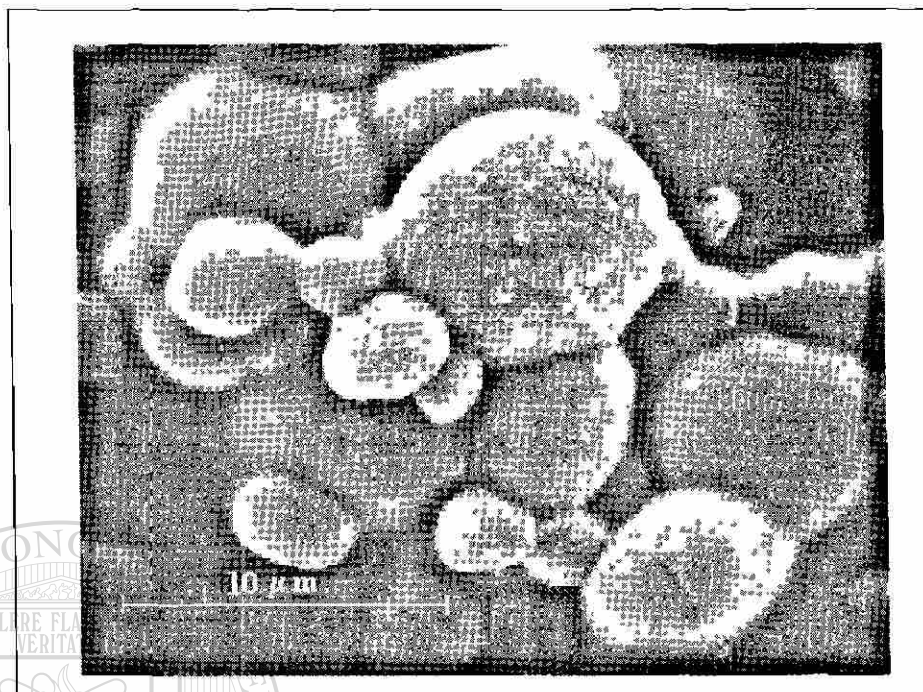


Figura 71.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 3233X de amplificación

En la Fig. 72 se reporta una imagen donde se observa una esfera truncada por haber llegado a la superficie de la película y otra que parece haber sido cortada. La primera muestra una característica porosa de la superficie expuesta, mientras que la segunda se ve muy lisa a excepción de una fractura.

En esta esfera “cortada”, se aprecia con dificultad una capa delgada como posible envoltorio. Esta observación hecha también sobre las imágenes de microscopía óptica, puede confirmarse mejor al analizar la Fig. 73, donde la esfera mediana, adherida del lado izquierdo de la mayor, puede relacionarse fácilmente con la imagen de microscopía óptica de la Fig. 67 (Pag. 104).

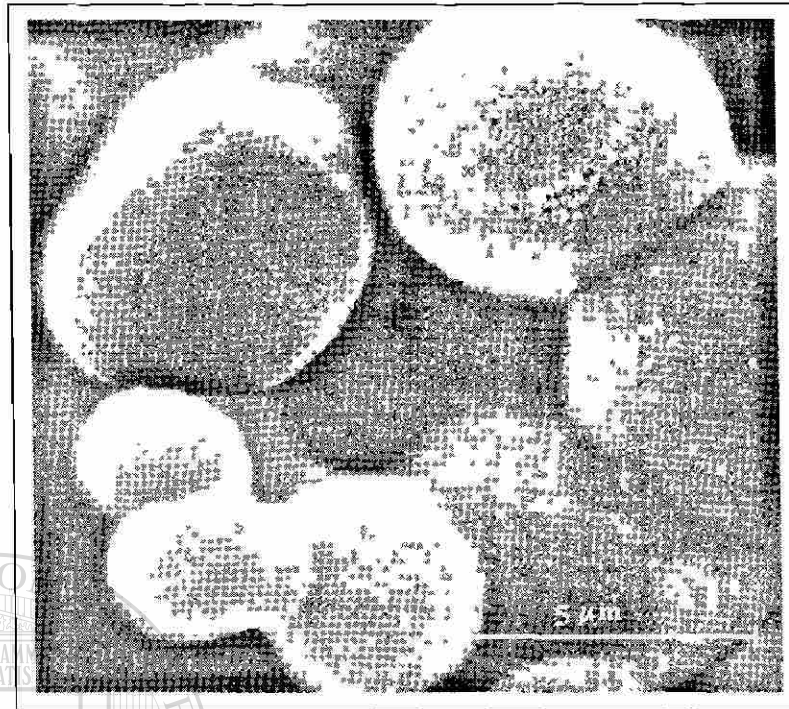


Figura 72.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 5000X de amplificación

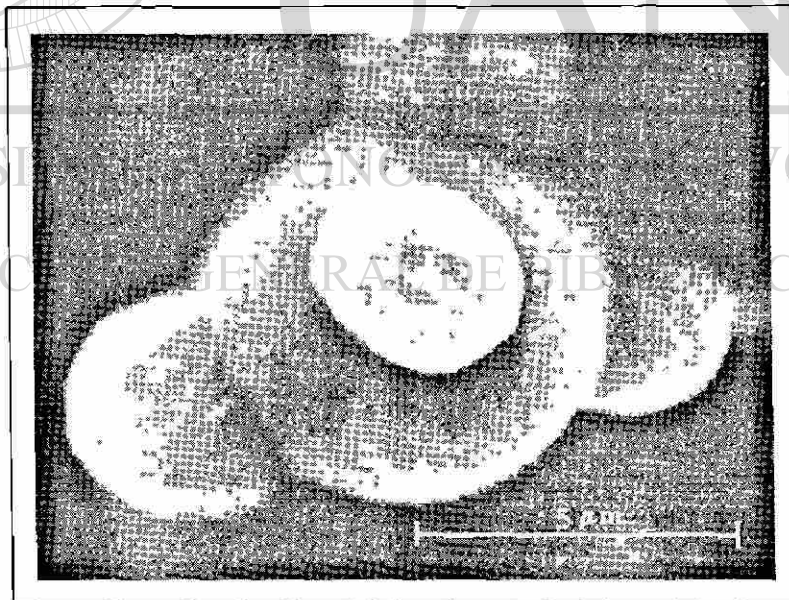


Figura 73.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a una amplificación de 5000X

Las Figs. 74 a 76 muestran las imágenes de tres mezclas P06QN, éstas fueron obtenidas a bajas ampliaciones utilizando electrones retro-dispersados. Sobre estas imágenes se pueden hacer dos observaciones importantes: primero, que bajo esta técnica es posible corroborar la existencia de una fase continua, y segundo, que en la muestra con menor contenido de quitosán (P06QN040), las morfologías circulares muestran un rechazo de la fase continua, apareciendo espacios vacíos entre ellas.

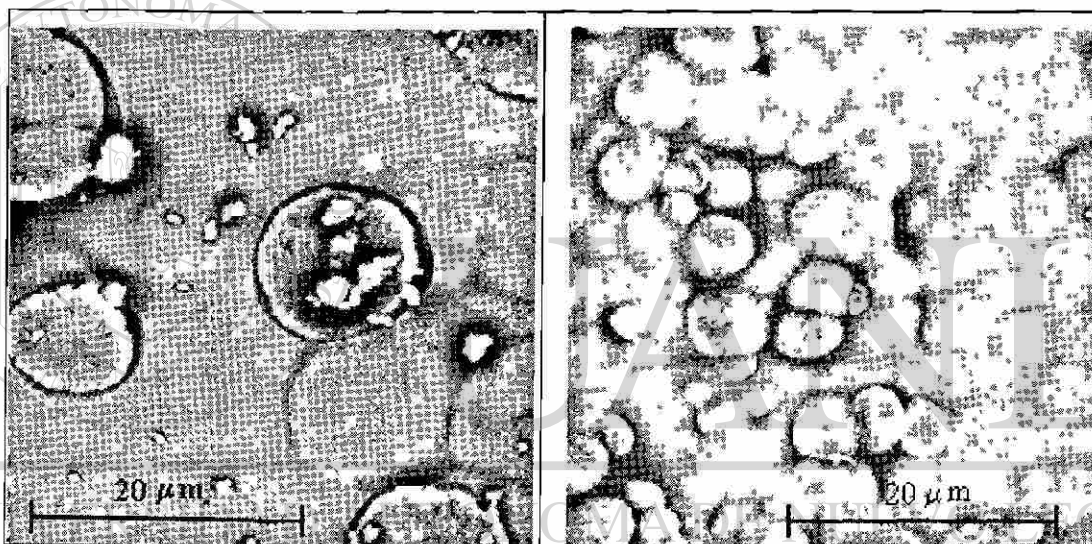


Figura 74.- Imagen de SEM a 800X de la mezcla P06QN040 usando electrones retrodispersados

Figura 75.- Imagen de SEM a 800X de la muestra P06QN060 usando electrones retrodispersados

Estando al alcance el microanálisis mediante espectroscopía de rayos-X, se tomaron los espectros correspondientes al centro de una de las esferas y otra en la fase continua de la muestra P06QN085. En la Fig. 77, se muestran las regiones donde se tomaron los espectros correspondientes, identificándolos como “Round nodule” y “Flat area” respectivamente.

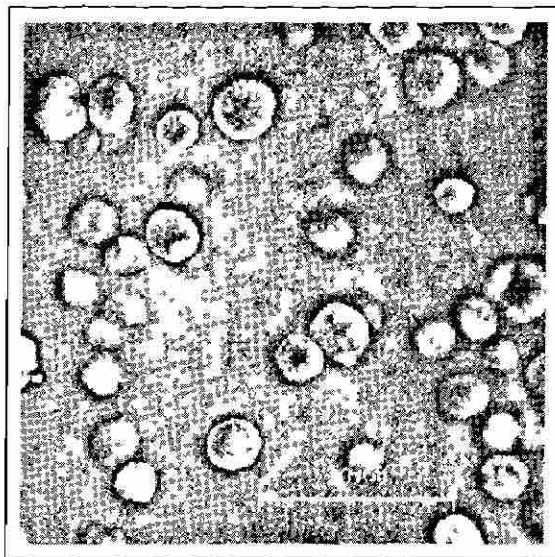


Figura 76.- Imagen de SEM a 800X de la muestra P06QN085 usando electrones retrodispersados

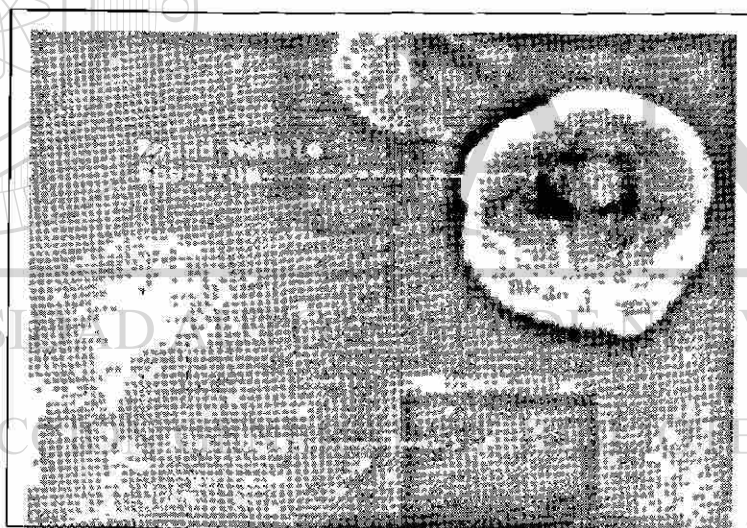


Figura 77.- Imagen de SEM de la muestra P06NQ85 a 5000X mostrando las regiones donde se tomaron los espectros de rayos-X

Los espectros obtenidos se reportan en las Figs. 78 y 79, en ellos se ve inmediatamente que la razón entre los picos  $Ck_{\alpha}$  y  $Ok_{\alpha}$  es mayor al centro de la morfología (“Round area”) que en la fase continua (“Flat area”).

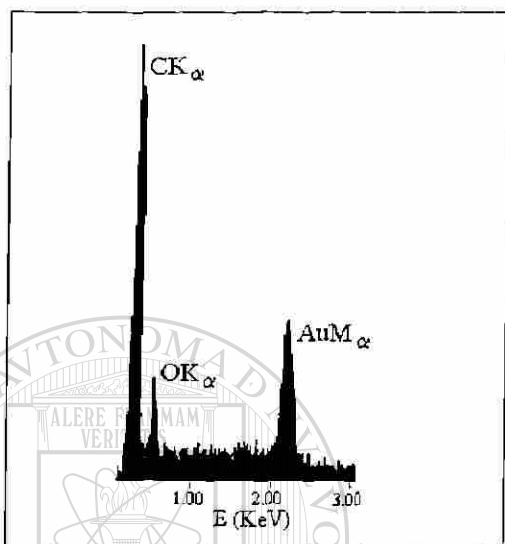


Figura 78.- Espectro de rayos-X de la región identificada como "Round nodule"

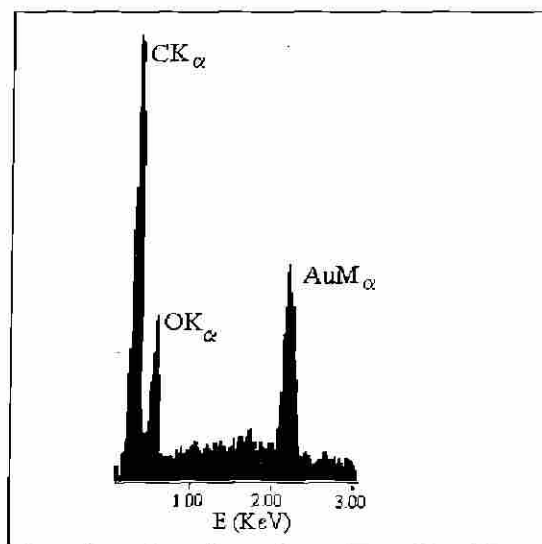


Figura 79.- Espectro de rayos-X de la región identificada como "Flat area"

De un balance estequiométrico de las mezclas de P06QN, se puede demostrar (ver apéndice I), que la relación de número de átomos de carbono a número de átomos de oxígeno ( $N_{CO}$ ), en función de la fracción peso de quitosán desacetilado al 79 %, se debe comportar como la Ec. 36.

$$N_{CO} = (0.42 Xq + 6)/(3.21Xq + 1) \quad [36]$$

En la Fig. 80 se muestra el gráfico de [36] y se indican los resultados del cálculo de  $N_{CO}$  obtenido de los espectros cuyos valores numéricos se muestran en la tabla XIV.

Tabla XIV.- Valores numéricos de  $N_{CO}$  de los resultados experimentales en la muestra P06QN085 y de los calculados teóricamente.

Muestra	"Round Nodule"	"Flat area"	P06 puro	QN puro	P06QN085
$N_{CO}$	4.47	2.73	6.0	1.525	1.7

Resultados experimentales

Cálculos teóricos (Ec. 36)

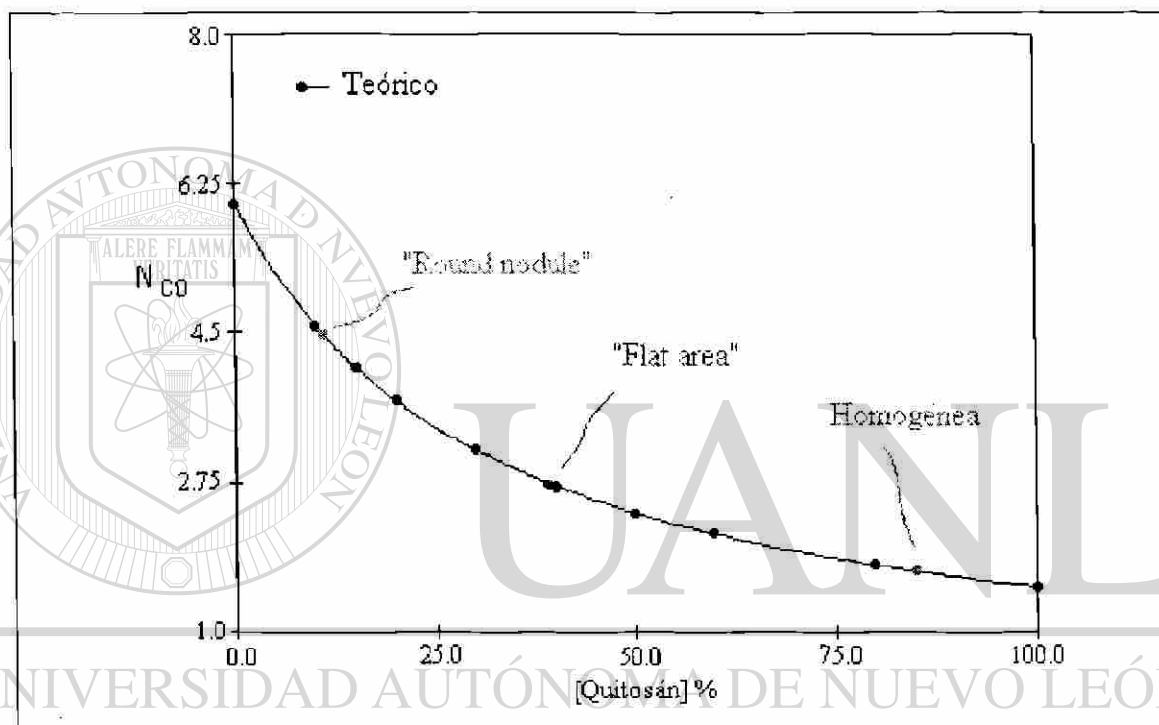


Figura 80.- Curva teórica de la relación  $N_{CO}$  respecto a la composición de las mezclas P06QN, mostrando los resultados obtenidos por espectroscopía de rayos-X

Si consideramos que la morfología "Round nodule" está embebida en una fase continua compuesta principalmente por quitosán y que además está envuelta en una fase también amorfa, el resultado de encontrar una relación  $N_{CO}$  menor que la teórica para el P06 puro es consistente, al igual que el haber encontrado una relación  $N_{CO}$  mayor que la teórica para el quitosán puro. Esto último indica que la fase continua contiene algo de la poliamida.

Por último, al observar las imágenes 74 a 76, apreciamos que a mayor contenido de quitosán, el tamaño de las morfologías es menor.

#### 5.2.3.5.- Conclusiones

El análisis térmico muestra que la cantidad de agua absorbida por las mezclas P06QN es directamente proporcional al contenido de quitosán. Esto se debe a la gran cantidad de grupos hidroxilo que contiene el quitosán, lo que le permite poseer una mayor capacidad para formar puentes hidrógeno que el P06.

Después de determinar el contenido real de humedad de las mezclas, se encontró que la entalpía de fusión normalizada del P06 disminuye con el contenido de quitosán, mientras que la temperatura de fusión permanece constante, indicando que hay una fase de P06 pura a partir de la cual cristaliza la poliamida, pero que la presencia de quitosán extrae parte del P06 de la fase cristizable. Esta conclusión se ve reforzada por las observaciones de la morfología hechas a través de microscopía óptica y electrónica.

Las observaciones en el microscopio mostraron además que la fase rica en poliamida-6, está encapsulada por una película delgada muy posiblemente amorfa y seguramente diferente a la fase continua donde están inmersas. El microanálisis de rayos-X demostró que la fase continua y amorfa no está compuesta de quitosán puro, sino que contiene cantidades considerables de poliamida-6.

El corrimiento de bandas de absorción de infrarrojo, demuestra que hay un cambio del tipo de interacciones puente hidrógeno, evidencia que junto con las conclusiones anteriores nos lleva a concluir que:

Debido a la habilidad del quitosán y de la poliamida-6 de formar puentes hidrógeno, sus mezclas son parcialmente miscibles, formando al menos una fase discontinua compuesta por poliamida-6 pura y de forma esférica, una fase continua compuesta por quitosán y poliamida amorfa, y una más posiblemente compuesta también de quitosán y poliamida-6, que aparentemente también es amorfa y la cual encapsula la fase de poliamida-6 pura.

#### 5.2.4.- Mezclas de quitosán con poliamida-66

##### 5.2.4.1.- Análisis DSC

La Fig. 81 muestra los trazos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas de poliamida-66 con quitosán (P66QN), las cuales fueron obtenidas sin haber aplicado ningún tratamiento térmico.

En la muestra P66QN100, de quitosán puro, se observan dos transiciones, la primera correspondiente a la deshidratación y la segunda a la degradación de la muestra.

Aquí es conveniente remarcar que esta curva se diferencia de la obtenida para el quitosán crudo (en polvo), durante la caracterización de la materia prima, ya que en este último caso (Fig. 39 Pag. 76), se presentó una exoterma de degradación, mientras que ahora, en forma de película, se presenta como una endoterma, este cambio en el mecanismo de degradación es un interesante tema de análisis para trabajos posteriores.

Por otra parte, en el caso del P66 puro se observan también dos transiciones, la deshidratación a baja temperatura y la fusión, esta última a una temperatura muy cercana a la degradación del quitosán.



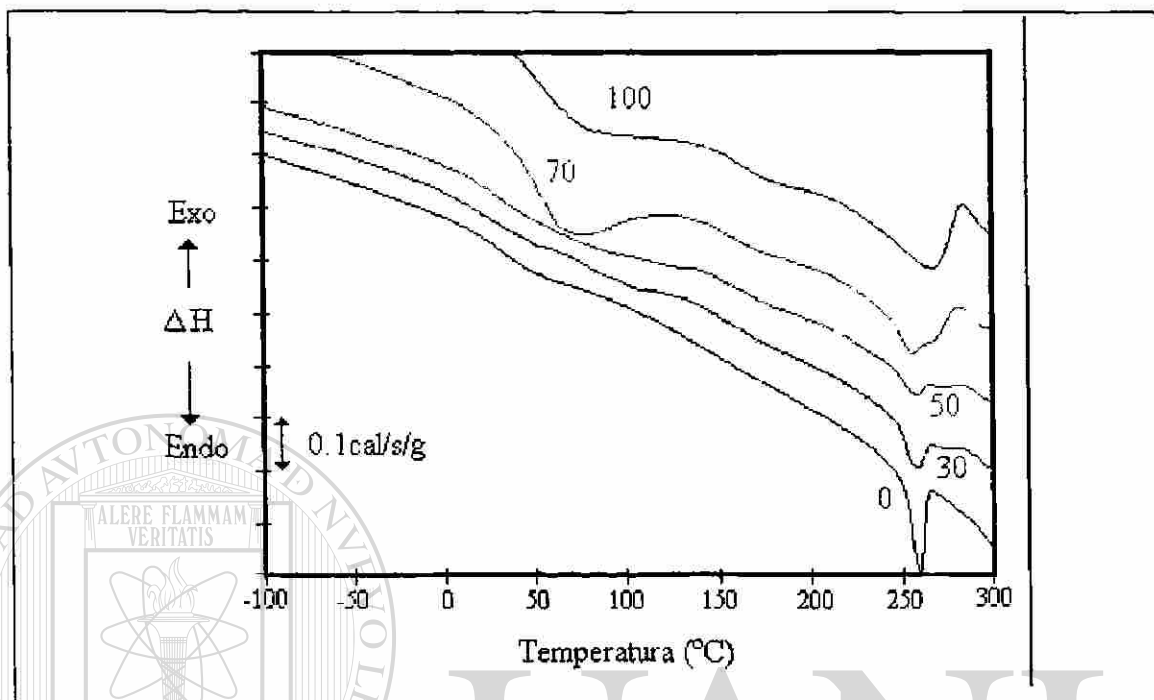


Figura 81. - Curvas DSC de las mezclas P66QN. En la figura se indica el porcentaje en peso de quitosán

Las entalpías y temperaturas de transición se reportan en la tabla XV, donde se aprecia que tanto la temperatura de la endoterma de deshidratación como la de fusión del P66 permanecen constantes. Sin embargo, la entalpía de deshidratación aumenta con el contenido de quitosán, mientras que la entalpía de fusión disminuye.

Las entalpías de deshidratación ( $\Delta H_{dh}$ ) en función del contenido de quitosán se muestran en la Fig. 82, donde encontramos que el abatimiento de  $\Delta H_{dh}$  tiene desviaciones de la aditividad, esto es, a bajos contenidos de quitosán tiene una desviación positiva, mientras que a altos contenidos de quitosán tiene una desviación negativa.

Tabla XV.- Temperaturas y entalpías de deshidratación ( $T_{dh}$  y  $\Delta H_{dh}$ ) y de fusión ( $T_m$  y  $\Delta H_m$ ) calculadas para las mezclas P66QN

Quitósán (% w/w)	$T_{dh}$ (°C)	$\Delta H_{dh}$ (cal/g)*	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (cal/g)*
0	57.0	9.40	260.0	13.79
15	58.1	17.8	258.4	6.74
30	57.7	27.5	256.7	4.20
40	61.5	24.0	255.6	4.19
50	65.0	27.9	255.4	3.18
60	68.9	34.7	256.9	2.56
70	63.4	36.8	255.6	1.21
80	64.0	46.9	255.1	0.68
100	75.0	57.9	---	0.0

\* Calorías por gramo de muestra

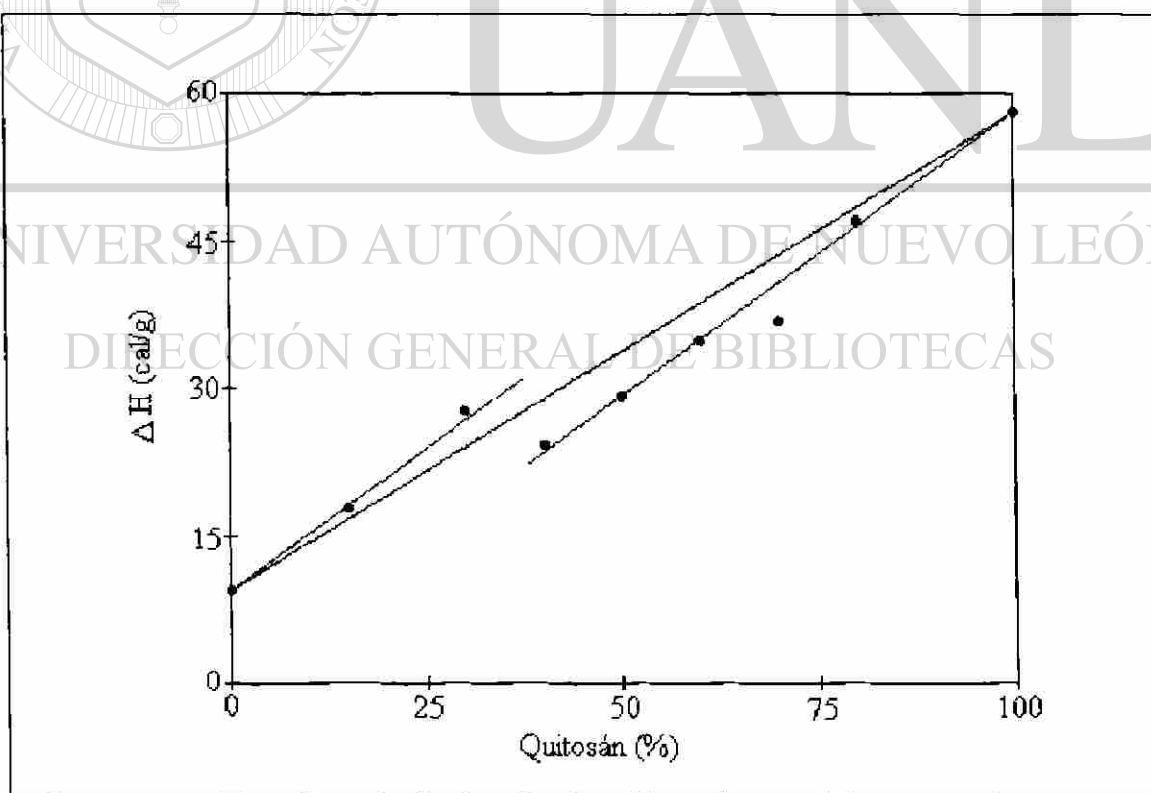


Figura 82.- Gráfica entre la entalpía de deshidratación y el contenido de quitósán en las mezclas P66QN

Por lo anteriormente expuesto, el ajuste por regresión de los datos de  $\Delta H_{dh}$  versus el contenido de quitosán se hizo en dos partes; a bajas concentraciones donde el resultado es la Ec. 37 y en la región donde la desviación de la aditividad es negativa, que resulta en la Ec. 38.

$$\Delta H_{dh} = A + B[QN] \quad ; \quad (0\% \leq QN < 40\%) \quad [37]$$

$$\Delta H_{dh} = A' + B'[QN] \quad ; \quad (40\% \leq QN \leq 100\%) \quad [38]$$

donde QN es el contenido de quitosán y A, B, A' y B' representan constantes cuyos valores son: A = 9.22 cal/g, B = 0.6 cal/(g %), A' = -0.33 cal/g y B' = 0.57 cal/(g %). De lo anterior se infiere que la entalpía de deshidratación del quitosán ( $\Delta H_{dq}$ ) y del P66 ( $\Delta H_{dn}$ ) están dadas por:

$$\Delta H_{dq} = A' + B'[100] \quad [39]$$

$$\Delta H_{dn} = A \quad [40]$$

Para relacionar la entalpía de deshidratación de las mezclas P66QN con la fracción en peso del quitosán, se procede de la misma manera que para las mezclas P06QN (Pags. 89 y 90). Sólo que ahora tendremos dos expresiones, una que representa el comportamiento a bajas concentraciones de quitosán (Expresión 41), válida para composiciones menores al 40 % en peso de quitosán y la otra válida para concentraciones iguales o superiores a 40 %, según la expresión 42.

$$\Delta H_{dh} = \Delta H_{dn} + (\Delta H_{dq} - \Delta H_{dn})X_{QN} \quad ; \quad (0 \leq X_{QN} < 0.4) \quad [41]$$

$$\Delta H_{dh} = \Delta H_{dni} + (\Delta H_{dq} - \Delta H_{dni})X_{QN} \quad ; (0.4 \leq X_{QN} \leq 1.0) \quad [42]$$

En estas expresiones  $\Delta H_{dn} = 9.22 \text{ cal/g}$ ,  $\Delta H_{dq} = 57.17 \text{ cal/g}$ ,  $\Delta H_{dni} = -0.33 \text{ cal/g}$  y  $\Delta H_{dqi} = 72.22 \text{ cal/g}$ . Es interesante hacer notar que aunque el valor de  $\Delta H_{dni}$  resulta exotérmico, su magnitud es tan pequeña que puede despreciarse.

Para normalizar la entalpía de fusión del P66 en función del contenido de quitosán y obtener el valor real de humedad, se considera el resultado de la termogravimetría, en la que se determinó un 10.56 % de quitosán y si se supone que la entalpía de fusión es directamente proporcional al contenido de humedad, calculamos el contenido de esta última en el P66 como 1.72 %.

Ahora utilizando la Ec. 29 (Pag. 91) y la Ec. 43, calculamos los porcentajes en peso reales de quitosán y P66 respectivamente.

$$W_H = N (0.0172) \quad [43]$$

donde N es el porcentaje de P66 sin corrección por humedad. Utilizando las Ecs. 31 y 32 (Pags. 91 y 92), se obtienen los porcentajes corregidos de QN y P66. La entalpía de fusión normalizada del P66 ( $\Delta H'_m$ ), se calcula mediante la expresión 33 (Pag. 92). La tabla XVI contiene los resultados de estos cálculos, en ella  $\Delta H_s$  es la entalpía de fusión normalizada sin considerar el contenido de humedad.

Tabla XVI.- Concentración de quitosán y P66 corregidas (porcentaje en peso) y entalpía de fusión normalizada al contenido de P66

Quitosán (%)	$W_Q$	$W_N$	$W_{Hq}+W_{Hn}$	$\Delta H_s$ (cal/g)*	$\Delta H'_m$ (cal/g)*
0	0	98.28	1.72	13.8	14.0
15	13.41	83.53	3.06	7.9	8.1
30	26.83	68.79	4.38	6.0	6.1
40	35.77	58.96	5.27	7.0	7.1
50	44.72	49.17	6.11	6.4	6.5
60	53.66	39.31	7.03	6.4	6.5
70	62.60	24.48	7.92	4.0	4.1
85	76.02	14.74	9.24	4.5	4.6
100	89.44	0	10.56	0	0

\* Calorías por gramo de poliamida-66

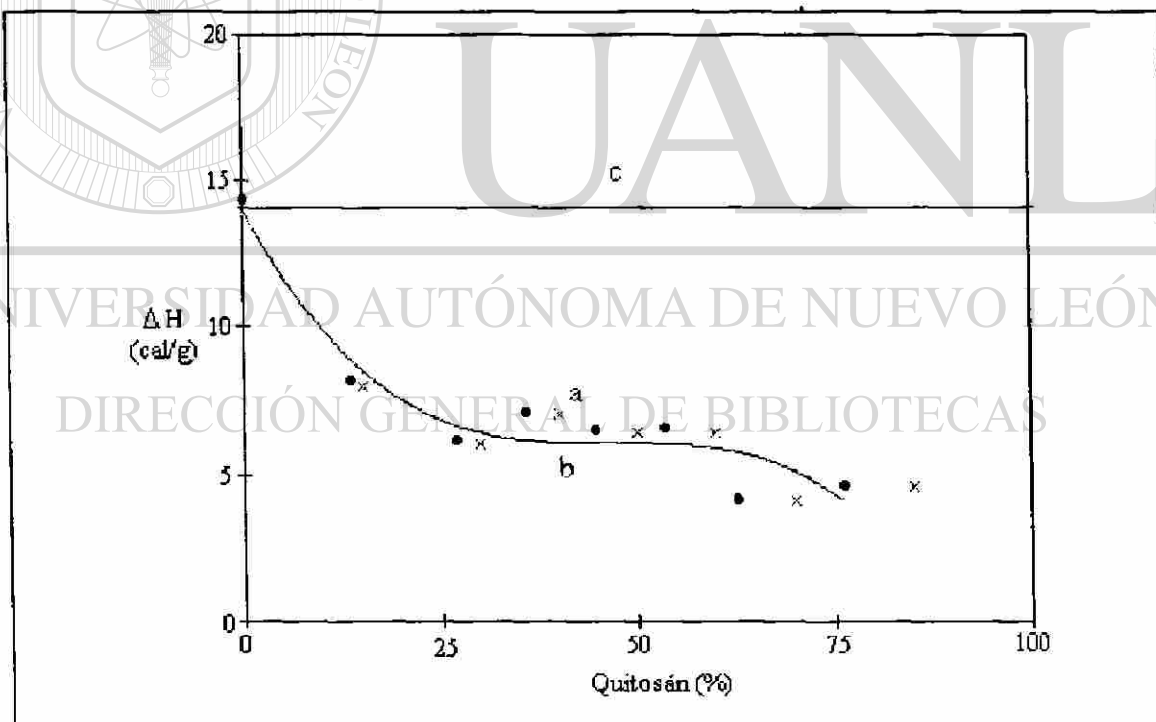


Figura 83.-Efecto de la presencia de QN en la entalpía de fusión del P66. a) entalpía normalizada sin considerar la humedad, b) entalpía considerando la presencia de humedad y c) valor teórico si no hubiese efecto del QN en la fusión del P66

Los datos de la tabla XV, se presentan en forma de gráfica en la Fig. 83, donde se observa que las correcciones por humedad tienen poco efecto en la tendencia de la curva, además, de la misma forma que en el caso de la entalpía de deshidratación (Fig. 82 Pag. 115), estas mezclas tienen un comportamiento diferente a bajas concentraciones de quitosán ( $QN < 40\%$ ), comparado al observado a altas concentraciones. Esta observación, puede ser indicativa de un cambio morfológico en las mezclas a composiciones cercanas a 40/60 de P66/QN.

Utilizando el mismo procedimiento que para las mezclas de P06QN, se calcularon los porcentajes teóricos de P66 puro en las mezclas ( $W_{NT}$ ) y el porcentaje del material que migra hacia otra fase ( $W_{Np}$ ), de acuerdo a la Ec. 35 (Pag. 95). Los resultados se reportan en la tabla XVII.

Tabla XVII.- Cálculo del porcentaje en peso de P66 como fase unicomponente teórico en las mezclas P66/QN

% Quitosán	$W_N$ (% w/w)	$W_{NT}$ (% w/w)	$W_{Np}$ (% w/w)
0	98.28	98.28	0
15	83.53	48.40	35.1
30	68.79	29.90	38.9
40	58.96	29.83	29.1
50	49.17	22.67	26.5
60	39.31	18.24	21.0
70	29.48	8.65	20.8
85	14.74	4.87	9.9

Es notorio en la tabla anterior, que pequeñas cantidades de quitosán “extraen” cantidades apreciables de P66 de la fase cristalizable. Arriba del 40% de quitosán, dicha cantidad comienza a disminuir paulatinamente al aumentar la concentración de quitosán.

#### 5.2.4.2.- Espectroscopía de infrarrojo

La Fig. 84 muestra los espectros de infrarrojo de tres de las muestras con bajo contenido de P66. En el intervalo de números de onda donde aparece la banda del carbonilo de las amidas, se puede apreciar cómo pequeñas cantidades de P66 modifican substancialmente la forma y posición de la banda del carbonilo de la parte no desacetilada del quitosán. El corrimiento es de alrededor de  $6\text{ cm}^{-1}$  con la presencia de 15 % de quitosán.

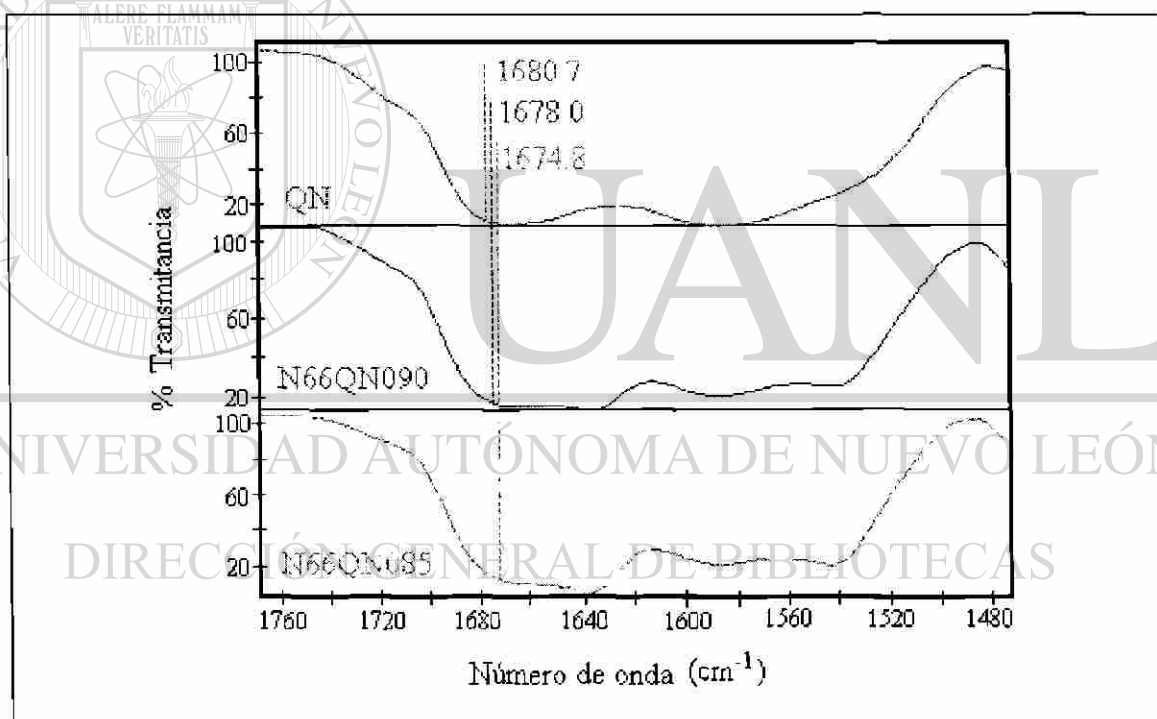


Figura 84.- Espectros de infrarrojo del quitosán y dos mezclas con pequeñas cantidades de P66. Los valores de número de onda no son de los picos de las bandas.

Al observar los infrarrojos de la Fig. 85, vemos cómo se ve afectada la banda del carbonilo de la amida del P66 con la presencia de 15% de quitosán, aquí apreciamos que

a pesar de que esta banda es mucho más intensa que la del quitosán, la primera se ve alterada significativamente, ensanchándose y corriéndose hasta  $24 \text{ cm}^{-1}$  hacia mayores números de onda.

Los corrimientos de la banda del quitosán a menores energías, corresponden al mismo efecto que el observado en las mezclas P06QN, indicando la formación de puentes hidrógeno intermoleculares<sup>30</sup> además, el ensanchamiento de las bandas del carbonilo del P66, indica un incremento en el grado de desorden de estos grupos funcionales<sup>8,9</sup>, vg. que los grupos carbonilo pasen del estado cristalino al amorfo, siendo esto otra evidencia que confirma las observaciones hechas a los resultados de calorimetría diferencial de barrido.

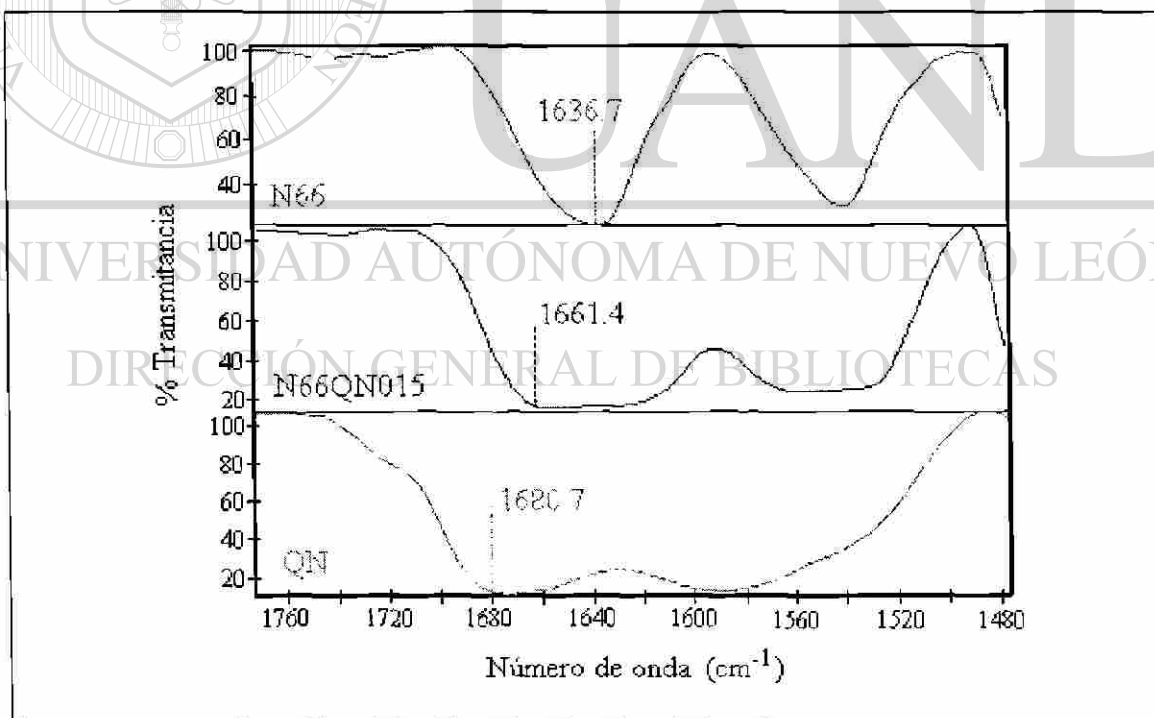


Figura 85.- Espectros de infrarrojo del quitosán, el P066 y el P66 con una pequeña cantidad de quitosán.



### 5.2.4.3.- Microscopía óptica

En las Figs. 86 y 87 se presentan las imágenes de microscopía óptica con luz polarizada de la muestra de P66 puro y la que contiene 15% de quitosán, ambas imágenes fueron obtenidas en las mejores condiciones de enfoque y contraste. Entre ellas se puede observar una diferencia importante en la textura, siendo más definido el contraste entre puntos brillantes y oscuros en el caso del P66 puro. Esta diferencia puede indicar un carácter amorfo del P66 considerablemente mayor en la mezcla P66QN015.

Esta observación coincide con el decaimiento drástico en la entalpía de fusión normalizada del P66 con la presencia del 15 % de quitosán, tabla XVI (Pag. 118).

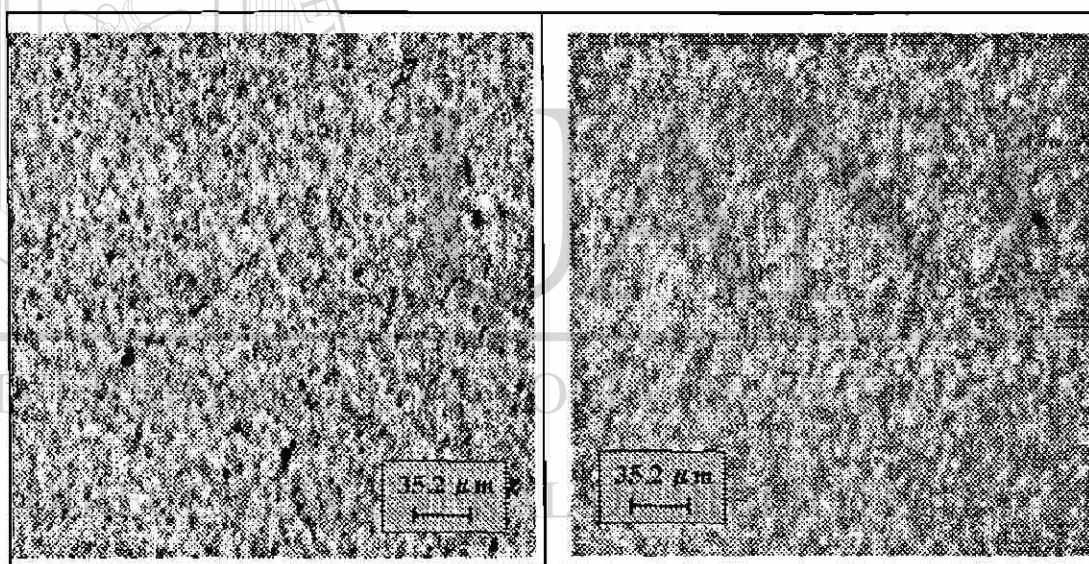


Figura 86.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN000

Figura 87.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QN015

Esta misma textura se mantiene en la muestra P66QN030 (Fig. 88), aunque existen algunos abultamientos que indican una posible formación incipiente de aglomerados. Al observar la Fig. 89, muestra P66QN040, encontramos unas morfologías circulares bastante grandes, bien diferenciadas y con una especie de halos concéntricos. Este cambio

morfológico coincide con las observaciones calorimétricas de cambios en las tendencias de la entalpía de deshidratación (relacionada al contenido de humedad) y de la entalpía de fusión (relacionada al grado de cristalinidad).

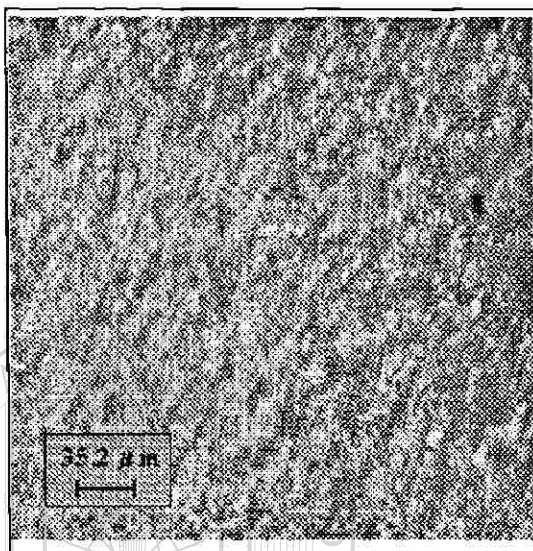


Figura 88.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN030

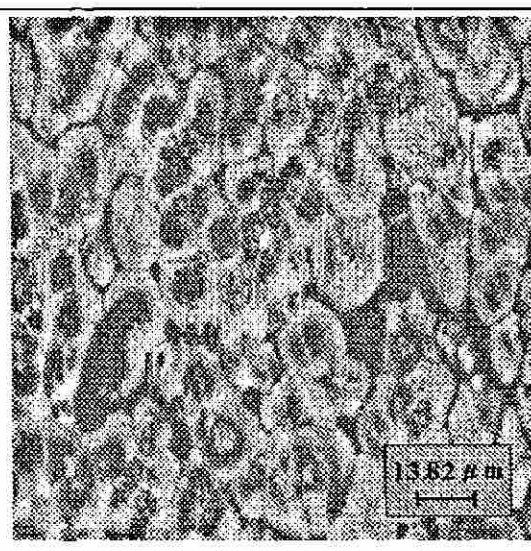


Figura 89.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QN040

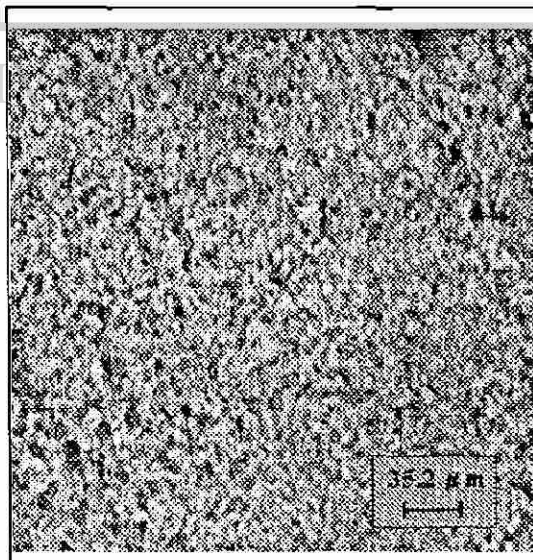


Figura 90.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN050

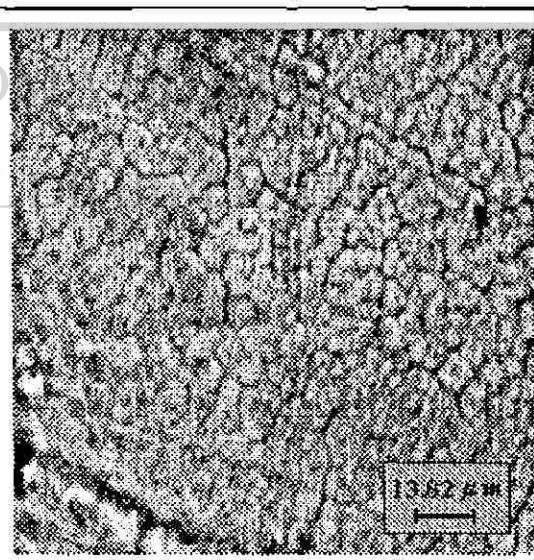


Figura 91.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QN070

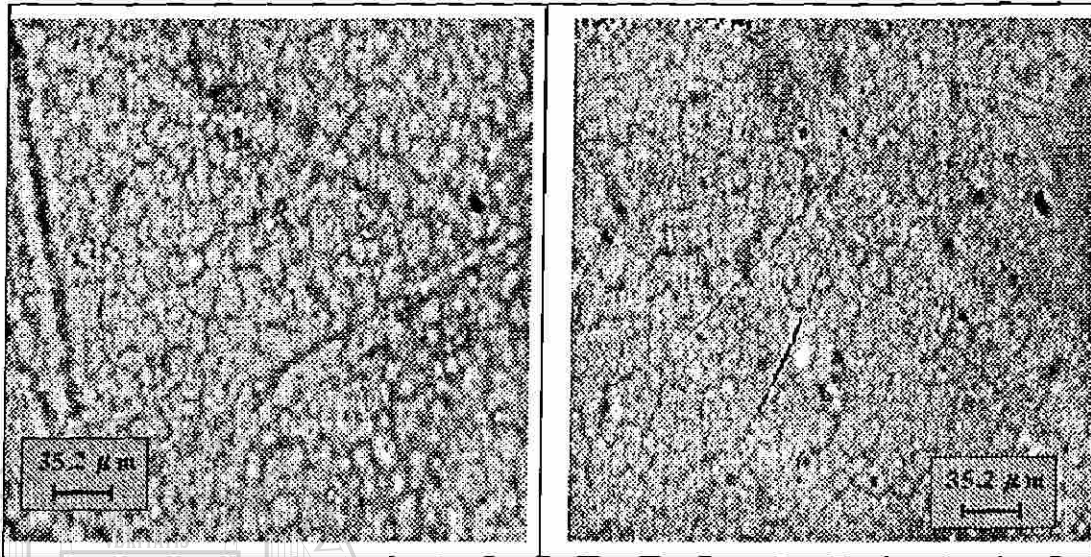


Figura 92.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QN085

Figura 93.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la Mezcla P66Q090

En la Fig. 91 se ve como en la muestra con 50% de quitosán, no se formaron las morfologías como en la muestra P66QN040, a menos que sean tan pequeñas que sólo se alcance a observar la textura granular. Después, a mayores concentraciones de quitosán se observa una textura con la apariencia de grietas, textura que se mantiene aún a altas concentraciones de quitosán (Figs. 91 a 93).

#### 5.2.4.4.- Microscopía electrónica de barrido

Las Fig. 94 y 95 son las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la muestra P66QN050, en éstas encontramos que la textura que habíamos observado usando microscopía óptica (Fig. 90), en realidad consiste en morfologías esféricas embebidas en una fase aparentemente uniforme, pero que al observarla a 20,000X encontramos que tiene una textura de fibrillas.

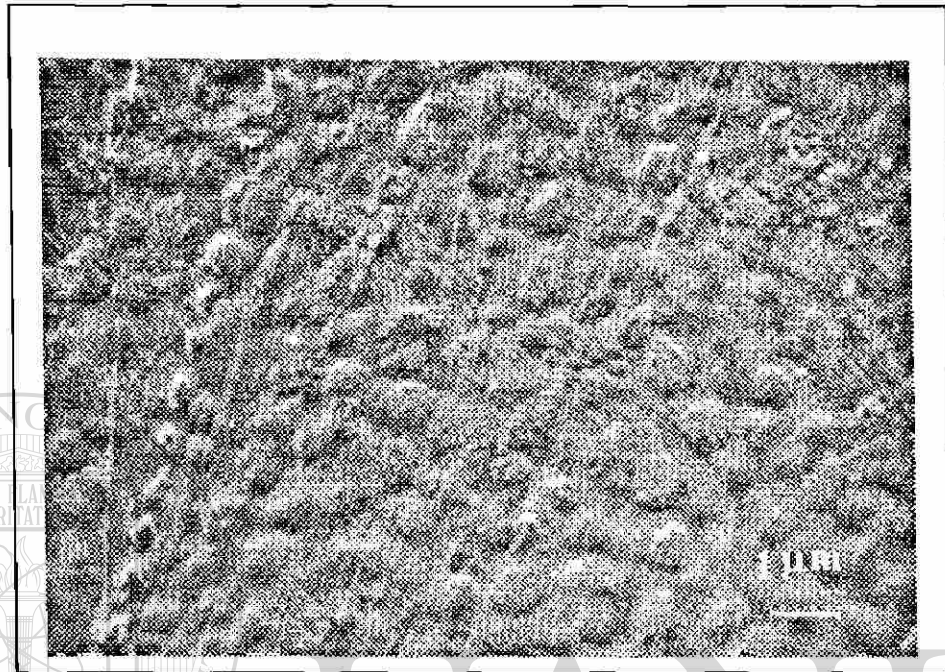


Figura 94.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 10,000X de la muestra P66QN050

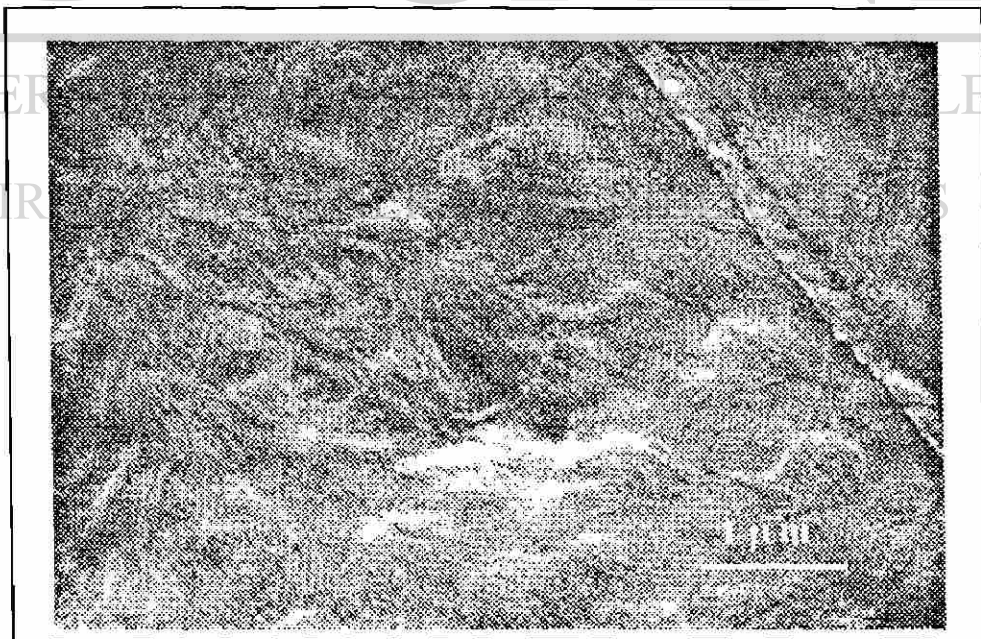


Figura 95.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 20,000X de la muestra P66QN050

Las Figs. 96 a 98 reportan las imágenes de SEM de la muestra con 85% de quitosán; la morfología observada es realmente inesperada y extraña, a baja amplificación (Fig. 96) da la impresión de montículos de fibrillas que han crecido en forma radial desde un centro.

Al analizar la imagen a 10,000X de amplificación (Fig. 97), encontramos que efectivamente hay un centro a partir del cual crece, más que fibrillas independientes, una especie de telaraña donde las fibrillas están muy ramificadas, pero con una simetría circular concéntrica con hoyos sin forma de menos de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro mayor. Esta simetría explica la observación de los halos concéntricos en la imagen de microscopía óptica de la Fig. 89.

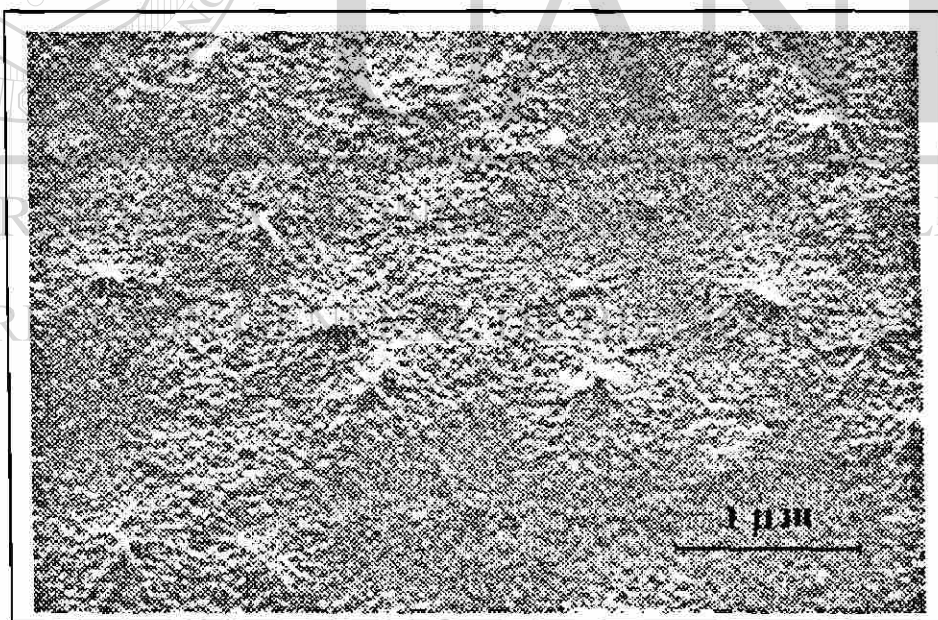


Figura 96.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P66QN085 a 2,500X

La Fig. 98 a 50,000X, muestra en detalle la morfología en el centro de la misma, encontrando que los hoyos pueden verse como túneles, sobre lo cual se podría prever que algunos de ellos atraviesen de un lado a otro el espesor de la película.

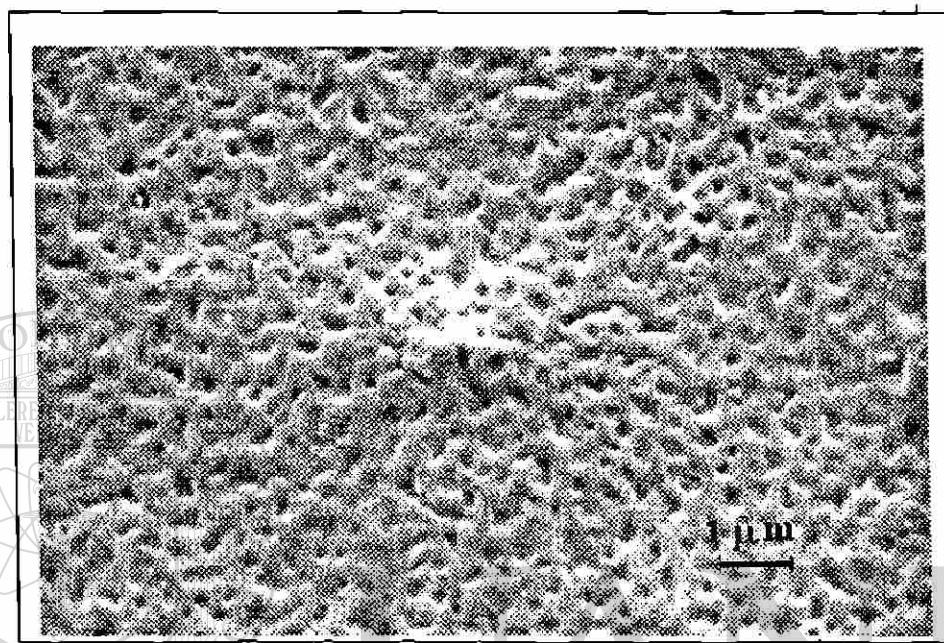


Figura 97.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 10,000X de la muestra P66QN085

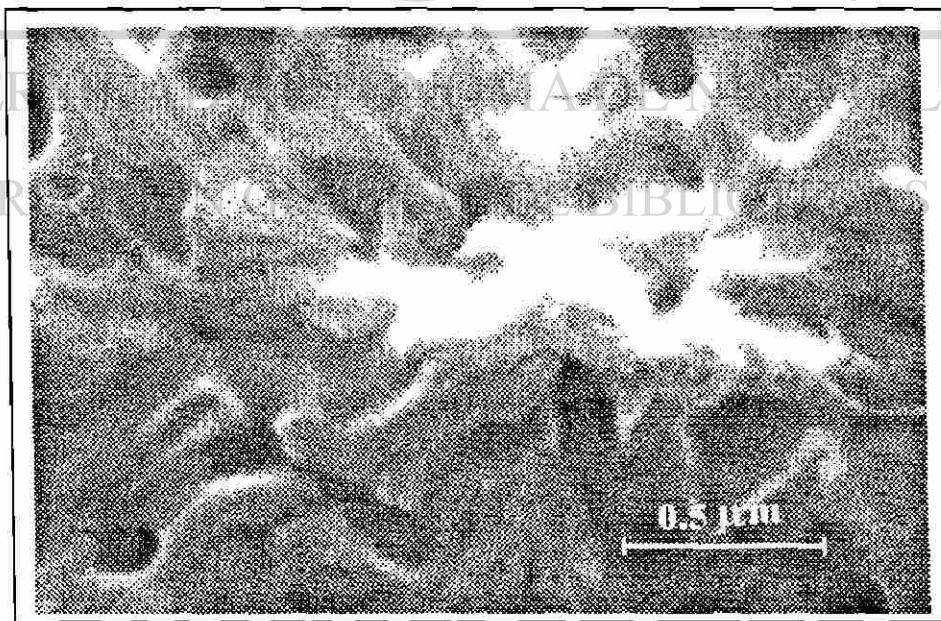


Figura 98.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 50,000X de la muestra P66QN085

#### 5.2.4.5.- Conclusiones

Al igual que en las mezclas de poliamida-6 con quitosán, las entalpías de deshidratación de las mezclas de quitosán con poliamida-66 resulta ser directamente proporcional al contenido de quitosán, sólo que no obedece la regla de la aditividad, teniendo un intervalo de composiciones con desviación positiva y a partir de 40 % de quitosán, una desviación negativa.

Existe también un decaimiento de la entalpía de fusión normalizada al contenido de P66 al incrementar el contenido de quitosán, siendo la tendencia de este decaimiento inicialmente grande, mostrando una disminución a partir del 40% de contenido de quitosán.

La espectroscopía de infrarrojo, muestra que hay un cambio importante en la posición y forma de la banda del carbonilo de la amida, indicando tanto la formación de puentes hidrógeno intermoleculares, como la existencia de grupos carbonilo que no forman cristales al existir pequeñas cantidades de quitosán en la poliamida.

De lo anterior, se concluye que definitivamente, parte del P66 deja la fase de poliamida pura desde la cual cristaliza, en presencia de pequeñas cantidades de quitosán, formando probablemente una fase amorfa compuesta por ambos polímeros. Además la cantidad de poliamida “atrapada” por el quitosán permanece más o menos constante a partir del 40% de contenido de quitosán.

Los resultados de microscopía óptica y electrónica muestran que las diferencias en el comportamiento de las mezclas para bajos y altos contenidos de quitosán, se deben a un cambio de morfología; de ser una mezcla relativamente homogénea a formar estructuras que pueden compararse a telarañas de hilos gruesos formando lo que pueden

ser túneles que atraviesen el espesor de las muestras.

Los resultados anteriores nos llevan a concluir que las muestras de poliamida-66 y quitosán son parcialmente miscibles y que una de las fases que se forman tiene una saturación de poliamida-66 que hace que la máxima cantidad de poliamida "extraída", permanezca sin mucho cambio después de 40% de contenido de quitosán.

## 5.2.5.- Mezclas de quitina con poliamida-6

### 5.2.5.1.- Análisis DSC

En la Fig. 99 se reportan las curvas térmicas de DSC de cinco muestras de P06QA sin tratamiento térmico previo, en todo el intervalo de composiciones, de nuevo observamos que a medida que aumenta el contenido de quitina, la endoterma de fusión del P06 disminuye en intensidad, mientras que la endoterma de deshidratación aumenta.

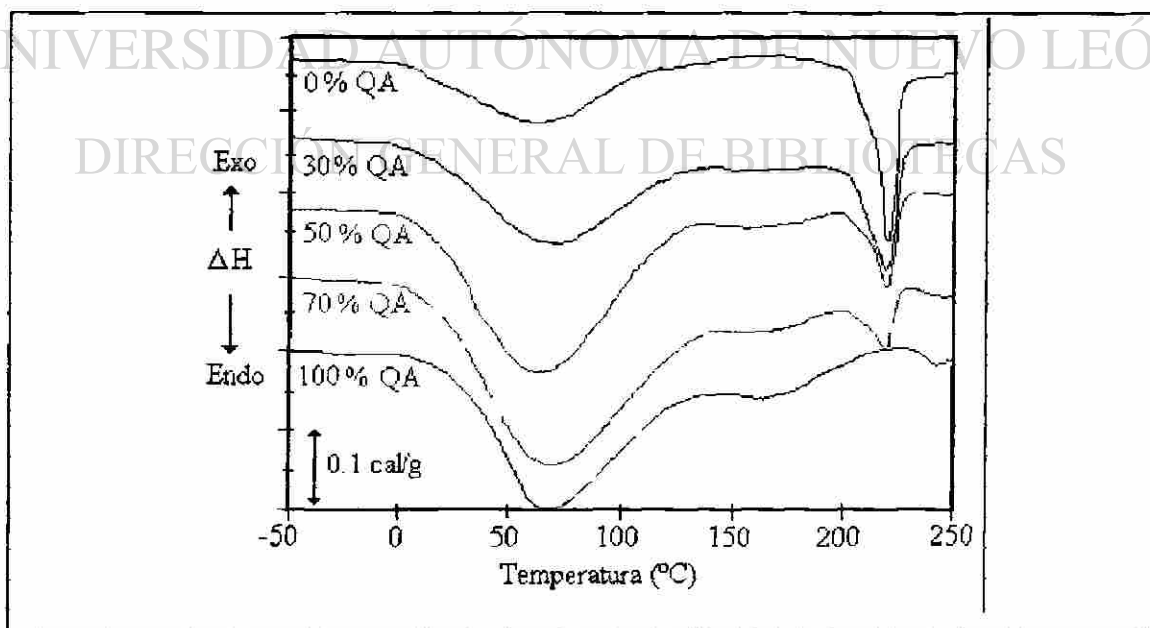


Figura 99.- Curvas DSC de cinco muestras P06QA. El contenido de quitina en porcentaje en peso se indica debajo de cada curva



Al analizar la variación de la entalpía de deshidratación ( $\Delta H_{dh}$ ) en función de la cantidad de quitina (Tabla XVIII, Fig. 100), encontramos un comportamiento muy disímil a lo analizado hasta ahora. Vemos que la entalpía de deshidratación aumenta con el contenido de quitina, hasta cerca de 50% de quitina, para después disminuir ligeramente hasta 100% de quitina

Este comportamiento podría estar indicando algún cambio morfológico, como una inversión de fases, a concentraciones de quitina de alrededor de 50%.

Tabla XVIII.- Temperaturas y entalpías de deshidratación ( $T_{dh}$  y  $\Delta H_{dh}$ ), de fusión ( $T_m$  y  $\Delta H_m$ ) y de fusión normalizada ( $\Delta H_s$ ), determinadas para las mezclas P06QA

Quitina (% w/w)	$T_{dh}$ (°C)	$\Delta H_{dh}$ (cal/g)*	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (cal/g)*	$\Delta H_s$ (cal/g) <sup>+</sup>
0	62.6	14.1	220.6	15.5	15.5
15	58.0	18.4	219.6	15.2	17.9
30	61.9	23.4	219.6	13.2	18.9
40	62.8	33.5	218.3	6.7	11.2
50	64.5	36.9	219.1	4.5	9.1
60	56.6	36.0	219.2	3.4	8.6
70	69.1	35.5	219.7	2.8	8.1
85	67.2	30.2	218.9	1.0	6.9
100	63.1	33.6	-----	0	0

\* Calorías por gramo de muestra. + Calorías por gramo de poliamida

En la misma tabla XVIII y Fig. 101 se muestran los valores de la entalpía de fusión calculada sin normalizar " $\Delta H_m$ " con respecto al contenido de P06, encontrándose, en primera instancia un decaimiento de ésta. Sin embargo, al normalizar la entalpía de fusión ( $\Delta H_s$ ), encontramos que ésta aumenta con el contenido de quitina hasta aproximadamente 40%, para después disminuir repentinamente, estabilizándose inmediatamente a alrededor de 8 cal/g.

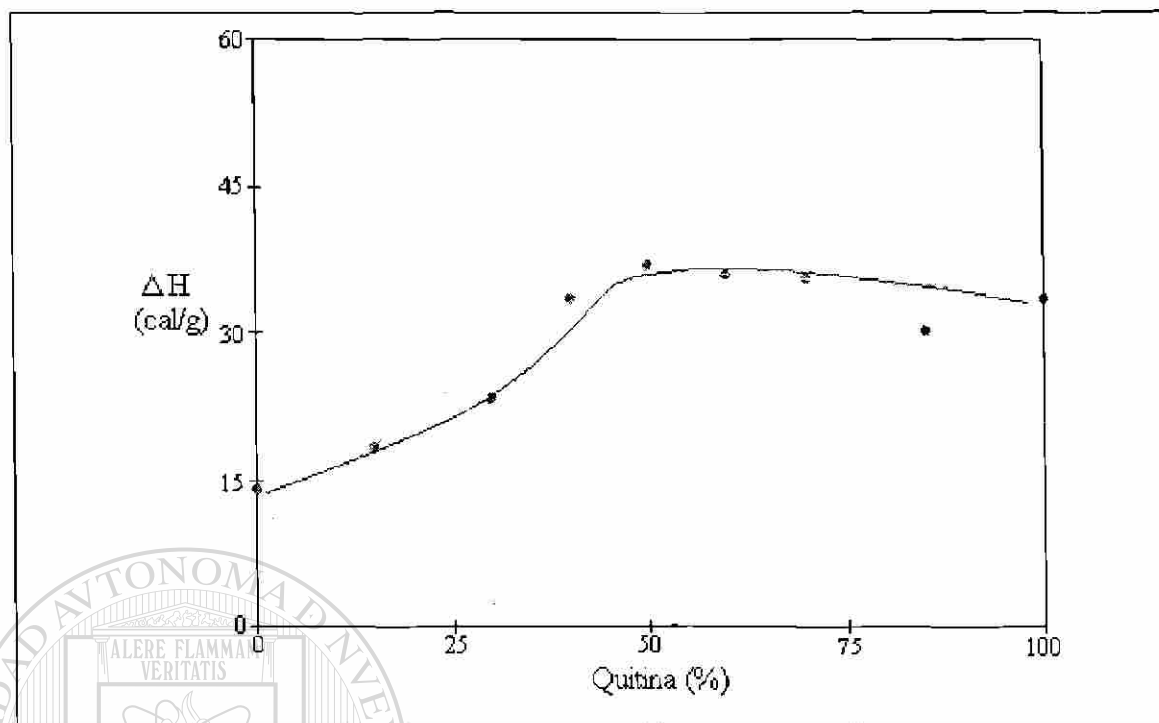


Figura 100.- Efecto del contenido de quitina en la entalpía de deshidratación en las mezclas P06QA

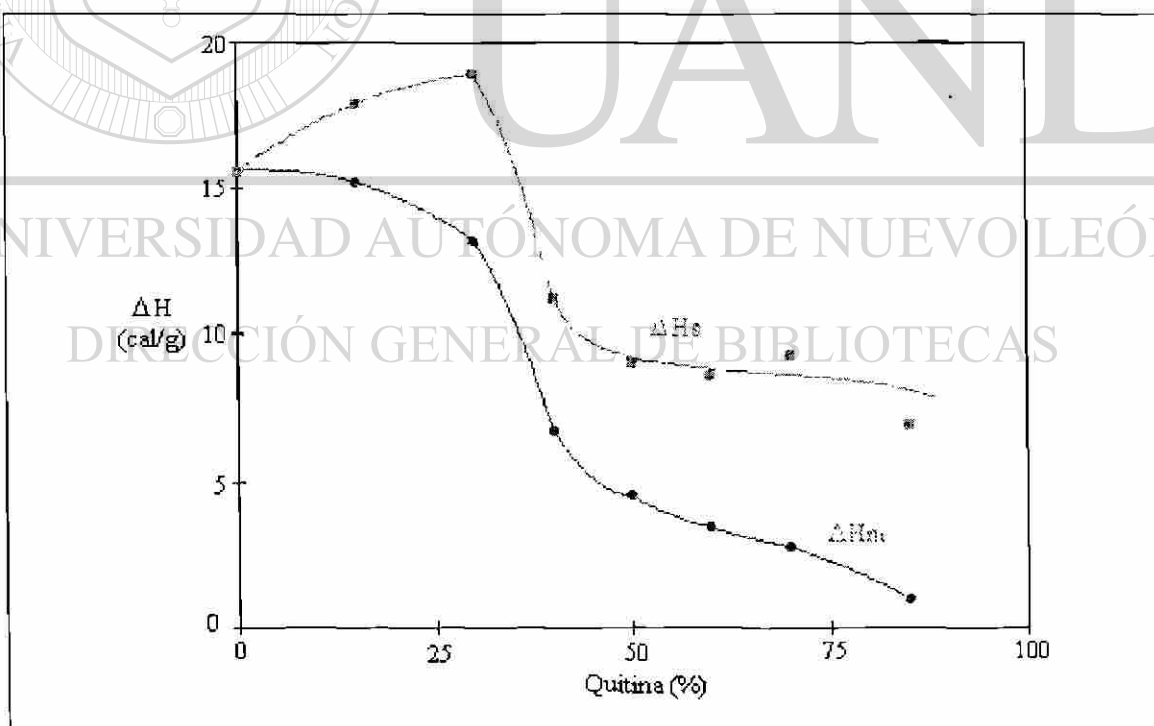


Fig. 101.- Comportamiento de la entalpía de fusión en las mezclas P06QA. a) sin normalizar ( $\Delta H_m$ ) y b) normalizadas al contenido de P06 ( $\Delta H_s$ )

Estas observaciones pueden indicar un fenómeno de nucleación heterogénea a bajos contenidos de quitina y posiblemente una miscibilidad parcial o inversión de fases a partir de aproximadamente 50% de quitina.

En vista del comportamiento no lineal de la entalpía de deshidratación de las mezclas en función del contenido de quitina, no es posible hacer las correcciones por contenido de agua para calcular  $\Delta H'_m$  como se hicieron para las mezclas anteriores, sin embargo, el bajo contenido de humedad en la quitina ( 5%) y del P06 (2.57%) comparado al quitosán (10.56%) permiten suponer el que estas correcciones puedan ser omitidas sin afectar la tendencia de la entalpía de fusión en función del contenido de quitina.

Lo que es importante mencionar es que estas observaciones no son un claro indicio de miscibilidad entre los polímeros estudiados (QA y P06) ya que el decaimiento de  $\Delta H_s$  es relativamente bajo.

#### 5.2.5.2.- Espectroscopía de infrarrojo

La Fig. 102 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras P06QA con bajos contenidos de quitina. En ella se puede observar que la banda del carbonilo de la amida del P06 no se desplaza al aumentar el contenido de quitina, además, que esta banda se estrecha cuando se tiene un 30% de quitina, indicando un aumento en el número de carbonilos en la fase cristalina, lo cual es congruente con las observaciones calorimétricas (aumento de la entalpía de fusión normalizada). Al 50% se presenta un traslape o sobreposicionamiento con la banda del carbonilo de la quitina, por lo que no se puede dar seguimiento a esta banda.

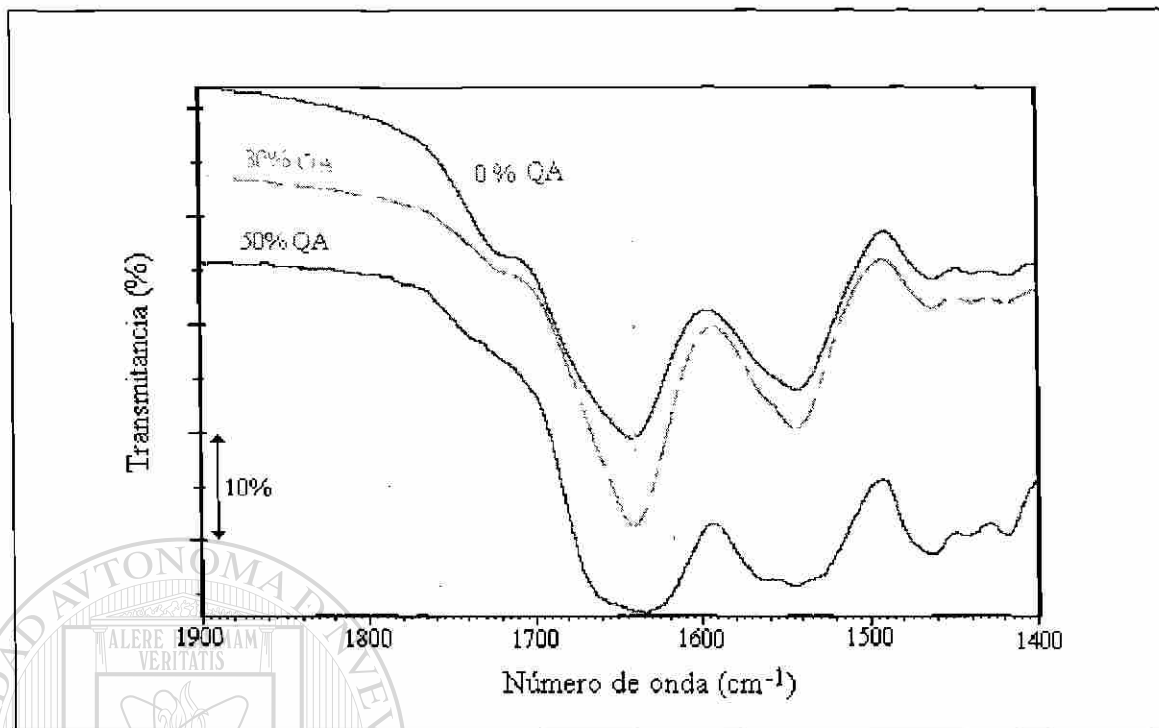


Figura 102.- Espectros de infrarrojo de las mezclas N06QA. Se indica el contenido de quitina

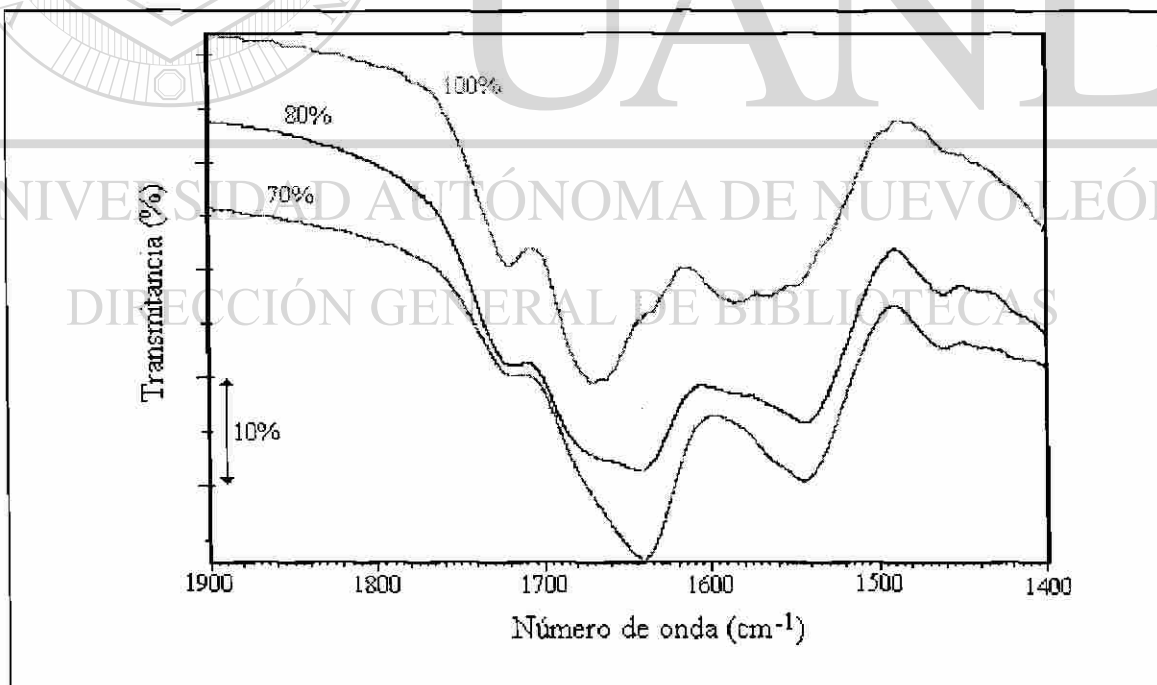


Figura 103.- Espectros de infrarrojo de las mezclas N06QA. Se indica el contenido de quitina

En la Fig. 103 se muestran los espectros de infrarrojo de las mezclas con alto contenido de quitina, en estas se puede apreciar que definitivamente no hay ningún corrimiento ni cambio significativo en las bandas de absorción, ni de la quitina ni del P06, indicando que no hubo cambios importantes en el tipo de puentes hidrógeno entre los que se forman en los polímeros puros y las mezclas. Lo anterior es otro indicativo de la inmiscibilidad de la quitina y el P06.

#### 5.2.5.3.- Microscopía óptica

La microscopía óptica sin luz polarizada, mostró a bajos contenidos de quitina, Figs. 104 y 105, cúmulos de morfologías circulares o esféricas que aparentemente están embebidas en una fase amorfa.

Al observar las imágenes de microscopía con luz polarizada, Figs. 106 y 107, encontramos que algunas de las morfologías observadas presentan la cruz de malta, característica de las estructuras esferulíticas.

Por otra parte, las imágenes sin luz polarizada a altos contenidos de quitina, muestran una morfología diferente, la muestra de 80% de QA (Fig 108), tiene una apariencia poligonal de lados curvos y otras circulares más pequeñas, mientras que la muestra P06QA70 (Fig. 109), solamente muestra algunas morfologías circulares en una matriz continua. Interpretar estos resultados necesita del auxilio de la luz polarizada.

Utilizando luz polarizada, la muestra P06QN080 (Fig. 110), presenta una textura que podría indicar la presencia de esferulitas, aunque no se ve con claridad ninguna cruz de malta. Por otra parte, en la muestra P06QN070 (Fig 111) sólo muestra destellos de luz, haciendo imposible otra conclusión que la de suponer la presencia de alguna forma cristalina, lo cual ya sabíamos de los resultados de DSC.

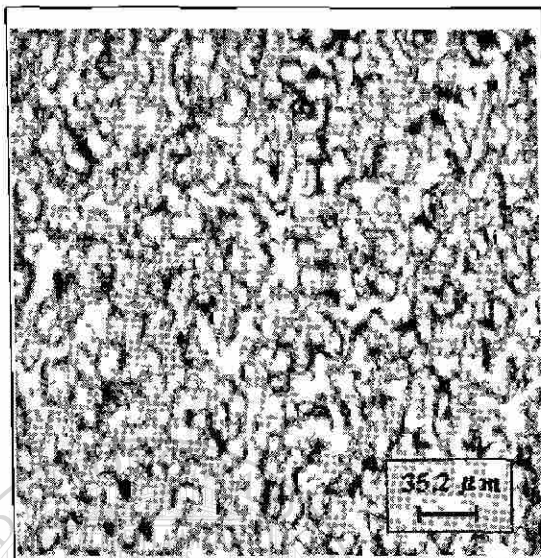


Figura 104.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA015

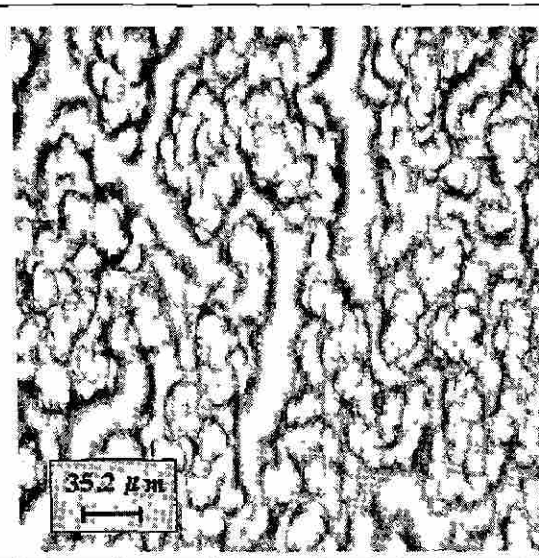


Figura 105.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA 030

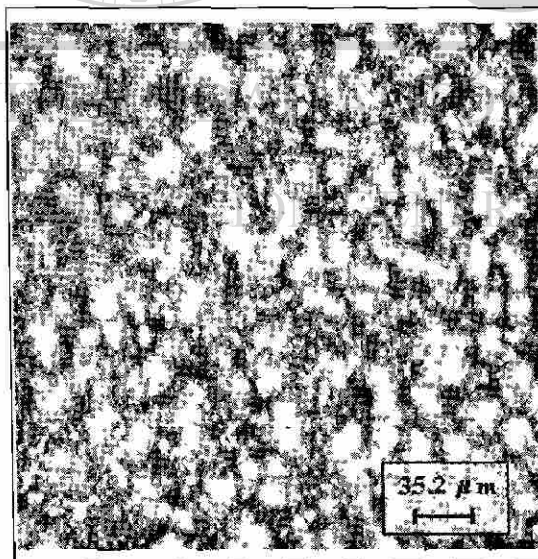


Figura 106.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA015

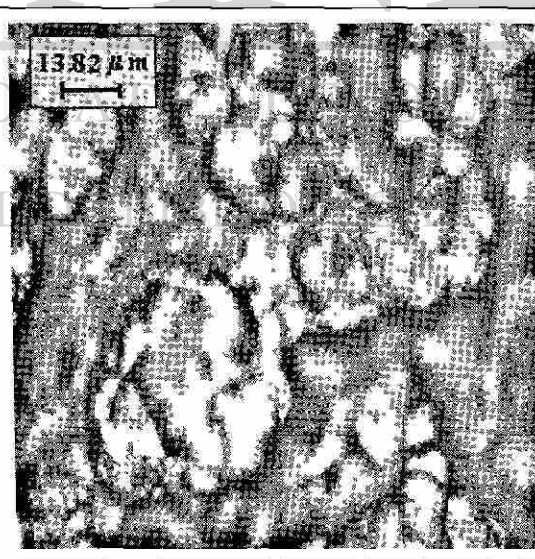


Figura 107.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P06QA 030

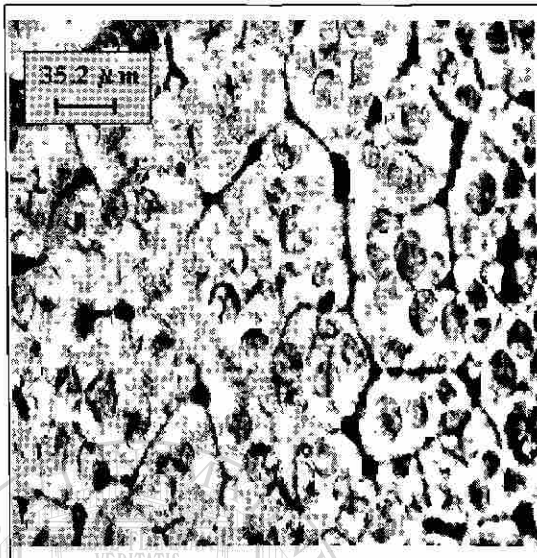


Figura 108.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA080

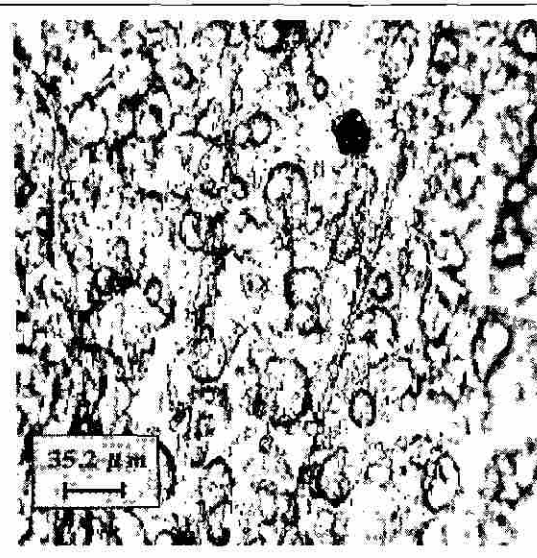


Figura 109.- Imagen del microscopio óptico a 200X sin luz polarizada de la mezcla P06QA070



Figura 110.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA080

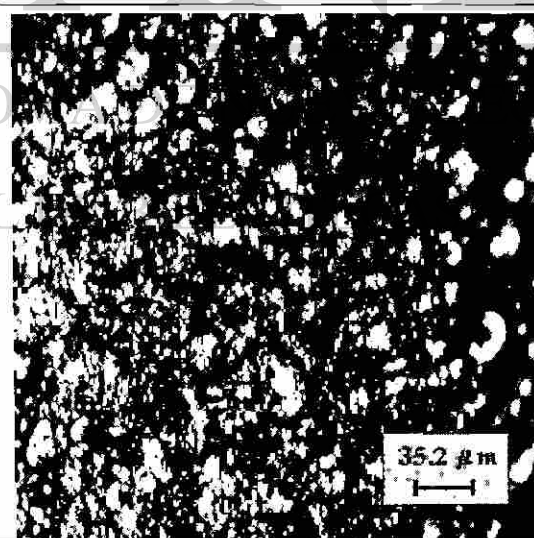


Figura 111.- Imagen del microscopio óptico a 200X con luz polarizada de la mezcla P06QA070

Así, los resultados de microscopía óptica confirman la presencia de cristales en forma de esferulitas para bajos contenidos de quitina y de forma indeterminada a altos contenidos de ésta, también confirman las diferencias morfológicas que se habían supuesto al analizar los resultados de deshidratación y fusión mediante DSC.

#### 5.2.5.4.- Microscopía electrónica de barrido

El análisis de SEM mejora considerablemente nuestra comprensión de la morfología de estas mezclas. En la Fig. 112 se muestra la imagen de la mezcla P06QA015 a bajas ampliaciones (360X), observando dos tipos de morfologías, una en forma de ovoides formando aglomerados y una masa aparentemente amorfa que recubre algunas de las partes altas de los aglomerados. Al comparar esta imagen con las de microscopía óptica con y sin luz polarizada, podemos concluir que las formas ovoides son esferulitas y, sabiendo que la quitina no es cristalina, podemos suponer que la masa amorfa es esencialmente este polímero.

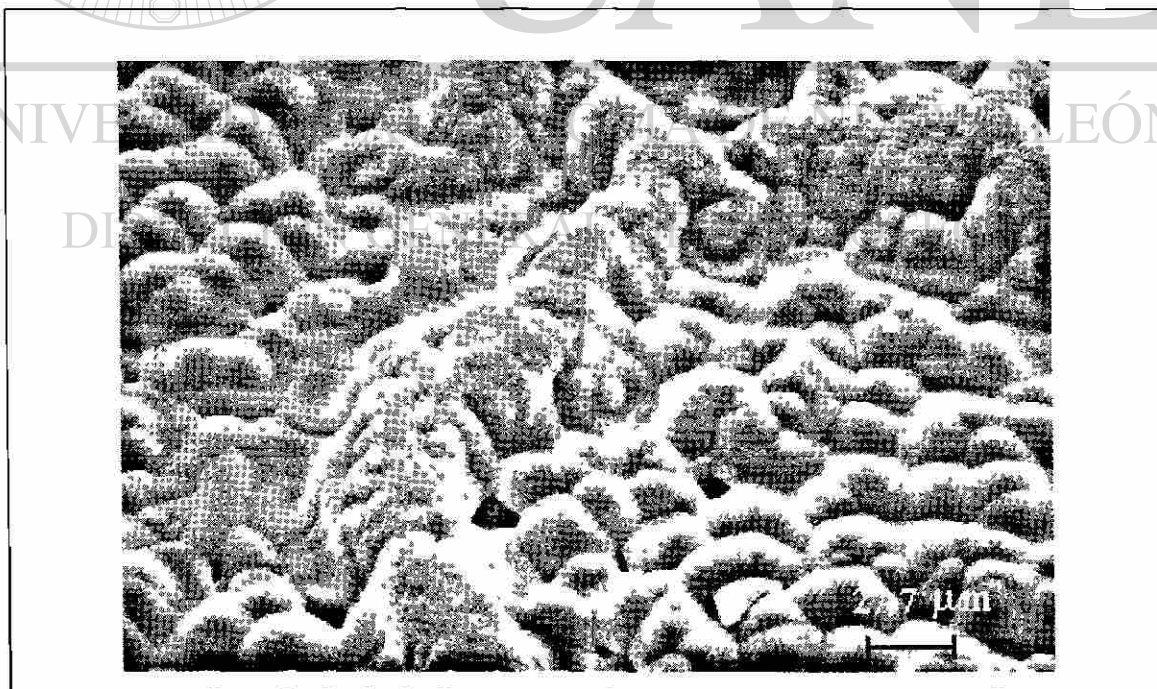


Figura 112.- Imagen de SEM a 360X de la mezcla P06QA015



La Fig. 113, a mayor ampliación, muestra con más detalle las características de la fase amorfa que forma puentes entre esferulita y esferulita, la cual se supone que sea P06, mientras que la Fig. 114 muestra detalles de la fase amorfa que se supone es quitina.

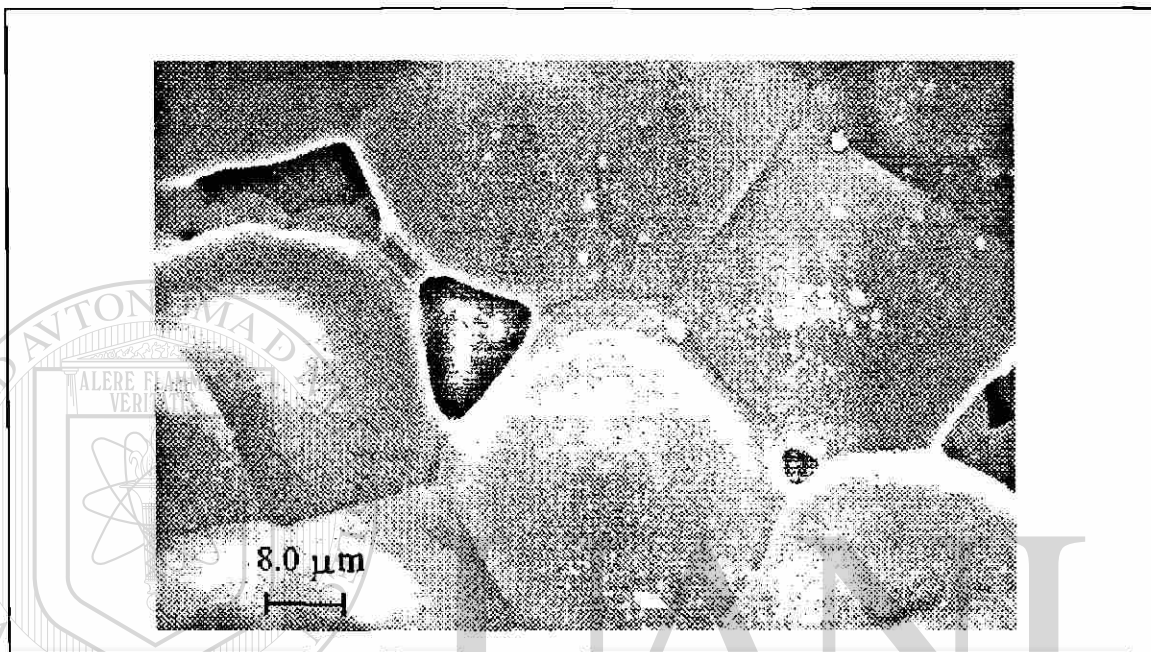


Figura 113.- Imagen de SEM a 1,200X de la mezcla P06QA015

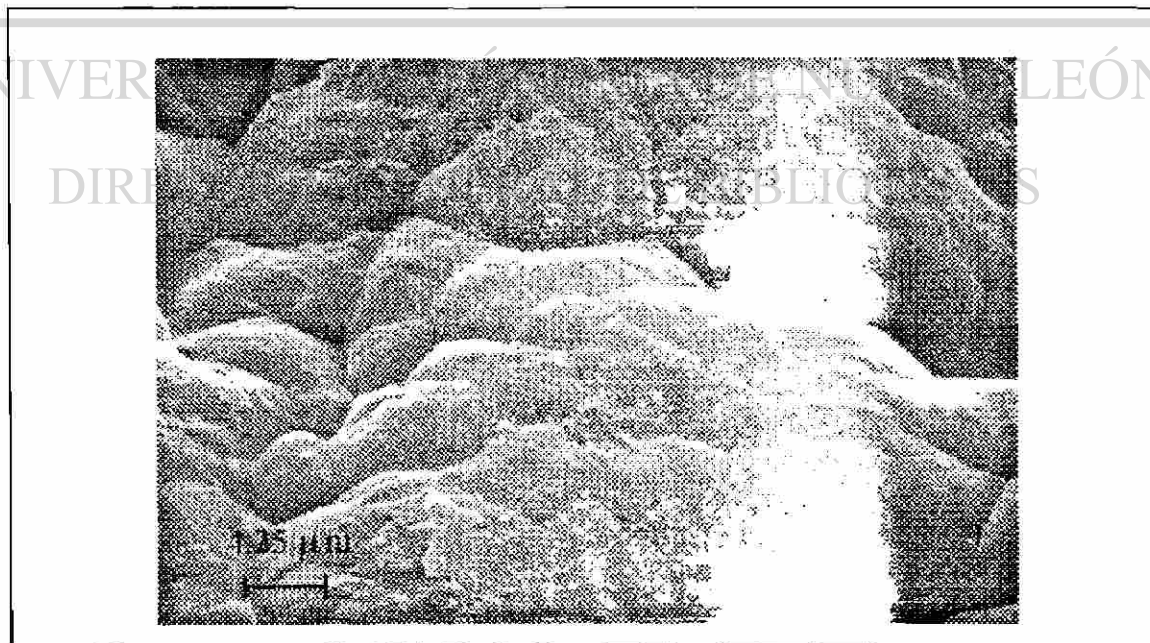


Figura 114.- Imagen de SEM a 2,350X de la mezcla P06QA015

Al incrementar el contenido de quitina, se forman aglomerados de la fase amorfa y da la impresión de haber una cantidad mayor de quitina de la que se puso en la mezcla, (Fig. 115), sin embargo la razón de esto es la gran porosidad que presenta la fase amorfa (Fig. 116).

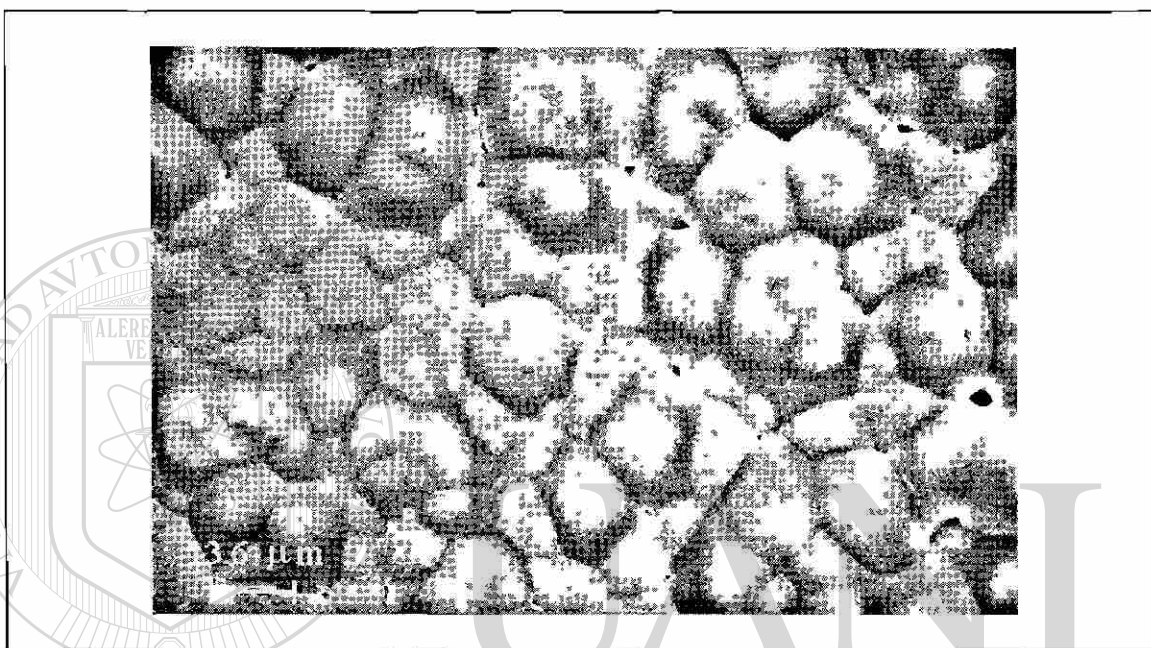


Figura 115.- Imagen de SEM a 730X de la mezcla P06QA030

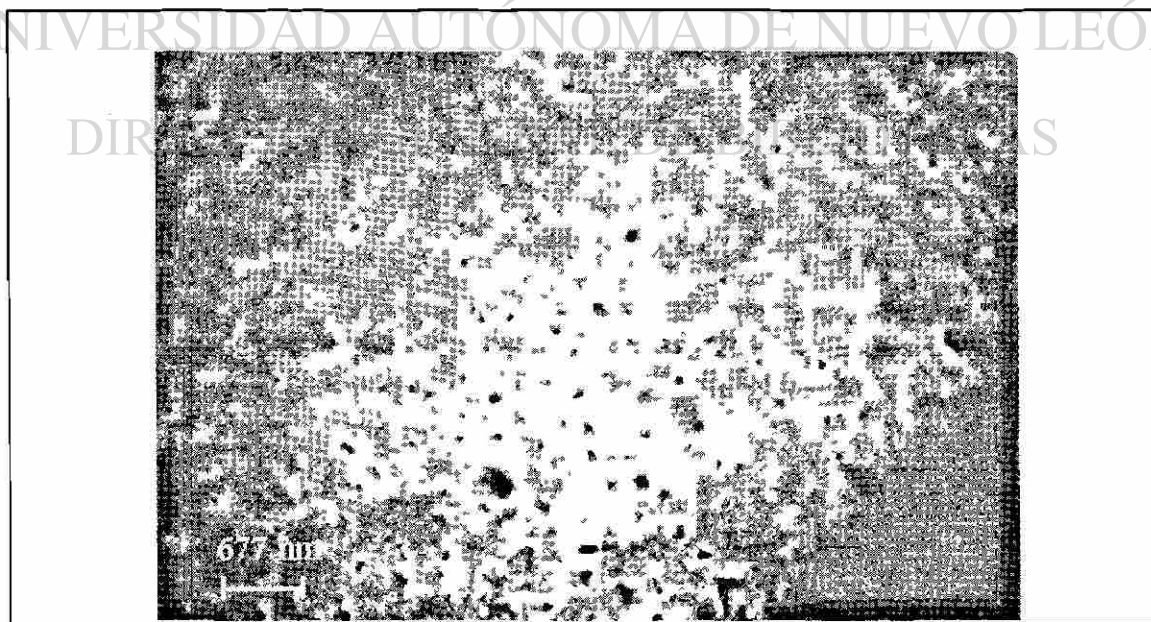


Figura 116.- Imagen de SEM a 15,000X de la mezcla P06QA030

Este comportamiento morfológico se mantiene hasta alcanzar altos contenidos de quitina, las diferencias más notorias en la morfología se presentan, como se mostró en microscopía óptica, a concentraciones de 70 y 80% de quitina. En la Fig. 117 se muestra la imagen de la mezcla P06QA070, encontrando que la fase acentuó su forma ovoidal y que la fase amorfa está mucho más disgregada y desordenada que en las muestras con bajo contenido de quitina (comparar con Fig. 115)

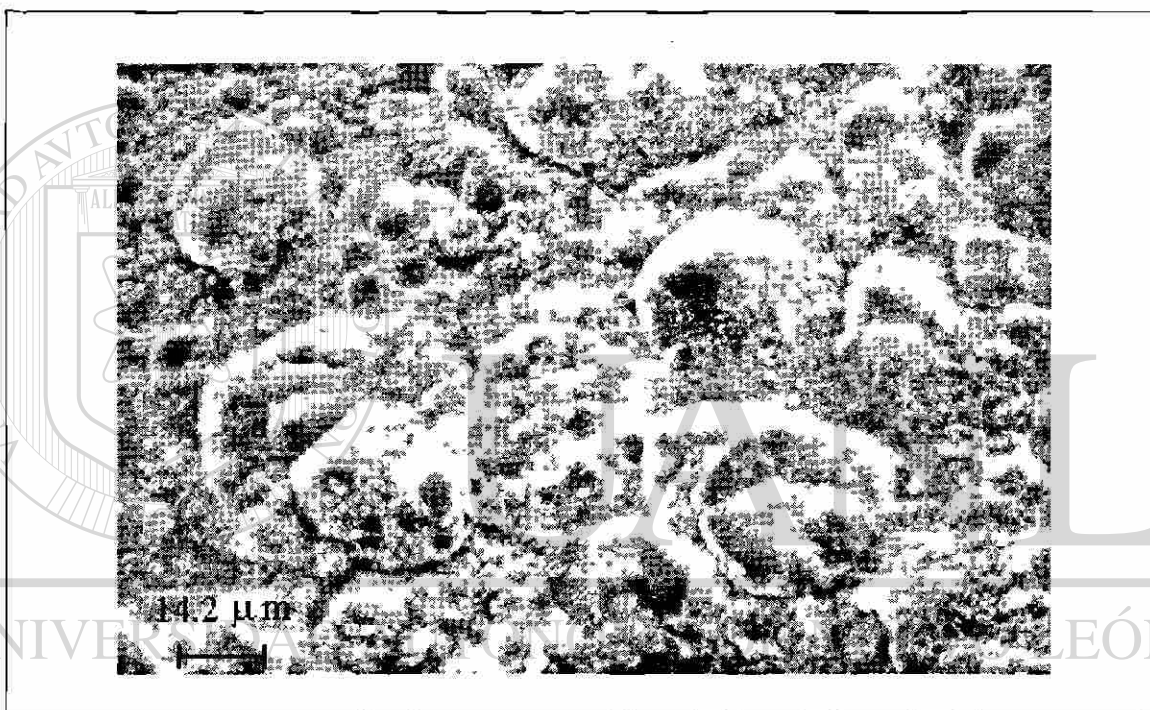


Figura 117.- Imagen de SEM a 700X de la mezcla P06QA070

En las observaciones de microscopía óptica, encontramos que la mezcla con 80% de quitina presenta una morfología en la que sin luz polarizada se suponían dos morfologías (poligonales y circulares. Fig. 108, Pag. 136) y al usar luz polarizada se dudó sobre la presencia de esferulitas (Fig. 110, Pag. 136). La Fig. 118 muestra que las morfologías son en realidad poligonales, que ahora vemos como polihédricas imperfectas y que lo que serían morfologías circulares son en realidad depresiones que forman los lados de los polihedros.

Estas estructuras, bajo el microscopio óptico con luz polarizada, dan un patrón semejante a la cruz de malta típico de las esferulitas, pero sabiendo que la muestra contiene 80% de quitina, se concluye fácilmente que éstas no pueden ser esferulitas de P06, lo que se confirma al analizar la muestra a grandes ampliaciones. La Fig. 119 muestra detalles de la unión de dos de las morfologías observadas.

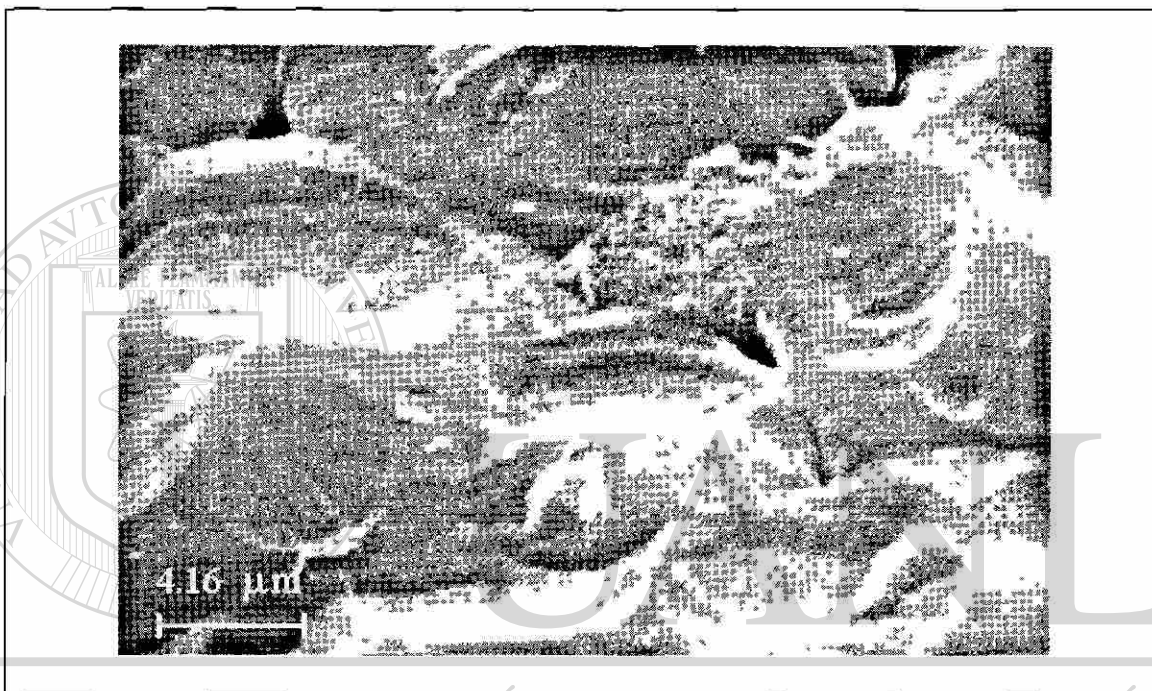


Figura 118.- Imagen de SEM a 2,400X de la mezcla P06QA080

En esta última imagen se aprecia que lo que da la impresión de laminitas dentro de las esferulitas, no lo son en realidad; su característica de alta irregularidad y la interpenetración entre dos morfologías, observada en la parte inferior de la figura, permiten descartar esta hipótesis.

Por último, sabemos que el contenido de P06 es muy bajo, y que se debe encontrar en forma de cristales esferulíticos, por otra parte observando con detenimiento la Fig. 118, encontramos pequeñas esferas dispersas en los polihedros, las cuales al ser

examinadas a altas ampliaciones (Fig. 120) resultan ser efectivamente esferas muy probablemente de P06 semicristalino, embebidas en la fase amorfa.

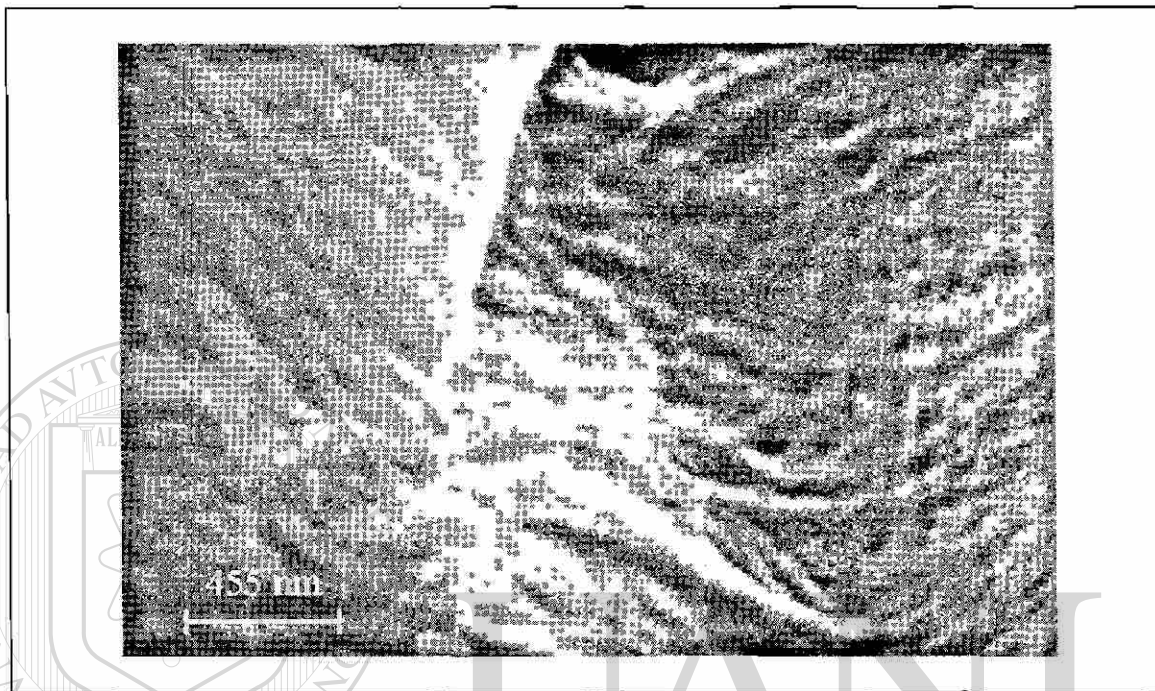


Figura 119.- Imagen de SEM a 22,000X de la mezcla P06QA080

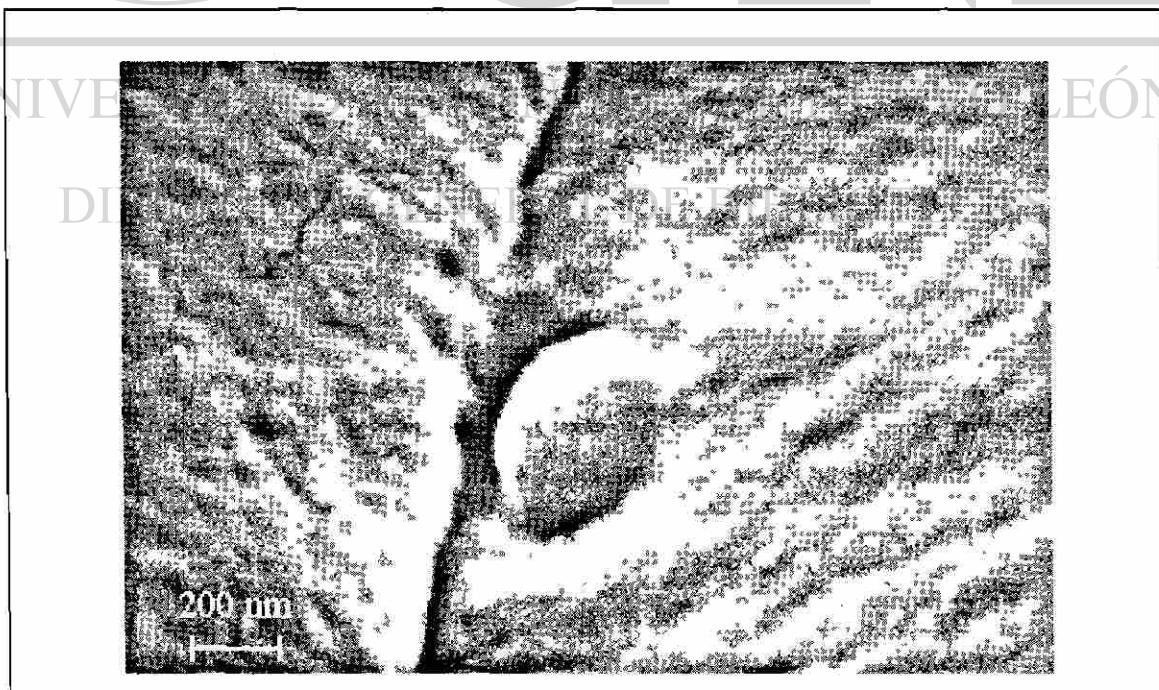


Figura 120.- Imagen de SEM a 50,000X de la mezcla P06QA080

De este análisis microscópico se desprende que la característica esferulítica del P06 no cambia en todo el intervalo de composiciones, pero que la morfología de la fase amorfa cambia considerablemente al aumentar la concentración de P06. No se incluyó en este análisis ninguna imagen de la quitina pura, debido a que no mostró ninguna morfología observable ni a través de microscopía óptica ni a través de SEM, es decir es amorfa y homogénea. Con la presencia de pequeñas cantidades de P06, se aprecian nuevas morfologías (polihedros) de material que aunque ordenado, puede considerarse amorfo, dentro de estas morfologías están ocluidas esferas muy pequeñas ( $< 500$  nm), presumiblemente de la fase de P06 semicristalino cuyos cristales, de acuerdo a los resultados de DSC (en los que no hay variación de la temperatura de fusión respecto al P06 puro), deben ser esferulíticos.

Las esferulitas crecen con el contenido de P06 hasta formar ovoides, mientras que la fase amorfa se muestra muy homogénea a bajos contenidos de P06, luego se disgrega en partículas muy pequeñas que también van haciéndose más grandes y porosas al aumentar el contenido de P06. A concentraciones altas de P06, la fase amorfa queda relegada a algunas áreas de la superficie de aglomerados esferulíticos.

La forma ovoide de las esferulitas de P06 puede explicarse recordando que el crecimiento de las esferulitas es radial al núcleo, además de que están formándose a partir de una disolución en una caja petri, donde el nivel de la disolución disminuye constantemente. Al inicio las esferulitas toman la forma esférica, pero después de crecer hasta cierto tamaño, el nivel de la disolución baja lo suficiente como para que la parte superior de la esferulita quede fuera de la disolución, lo que trae como consecuencia que el crecimiento se dé sólo en la parte inferior (que si está dentro de la disolución), este proceso hace que la parte inferior de la esferulita tenga un radio máximo, el cual va disminuyendo hasta llegar a la parte superior, dando así la forma de ovoide observada.

#### 5.2.5.5.- Conclusiones

Las evidencias de calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía de infrarrojo, muestran que la temperatura de fusión se mantiene constante mientras que el decaimiento de la entalpía de fusión es pequeño; no encontrando corrimientos de las bandas de absorción de infrarrojo ni ensanchamiento de las mismas.

Estas observaciones nos hace concluir que las mezclas P06QA o no son miscibles o presentan una miscibilidad muy pobre. Por otra parte, el hecho de que la banda de carbonilo de la amida del P06 se angoste con la presencia de quitina y el incremento de la entalpía de fusión, muestra que la quitina en este caso está actuando como agente de nucleación.

Los resultados mostraron también que hay una inversión de fases (continua-discontinua) a composiciones cercanas al 50% en peso de cada polímero, comportamiento característico de mezclas no miscibles.

Por último, se encontraron morfologías de la fase de quitina que no han sido reportadas y que podrían ser analizadas con detenimiento en trabajos futuros, ya que requieren de una cantidad de experimentación muy grande.

#### 5.2.6.- Mezclas de quitina con poliamida-66

##### 5.2.6.1.- Análisis DSC

Las Figs. 121 y 122 muestran las curvas resultantes del análisis térmico de las muestras P66QA para diferentes composiciones. De nuevo se aprecia la disminución de

la endoterma de fusión y el incremento de la endoterma de deshidratación al aumentar el contenido de quitina. Sin embargo observamos que la endoterma de fusión está a la misma temperatura que la endoterma de degradación de la quitina, lo cual complica los cálculos necesarios para obtener la entalpía de fusión normalizada.

En la tabla XIX se reportan los resultados de entalpías y temperaturas de deshidratación y fusión, sólo que para este caso se ha definido  $\Delta H_{fg}$  como la entalpía de fusión del P66 mas la entalpía de degradación de la quitina (Ec. 44).

$$\Delta H_{fg} = \Delta H_m + \Delta H_g$$

[44]

Donde  $\Delta H_g$  es la entalpía de degradación de la quitina.

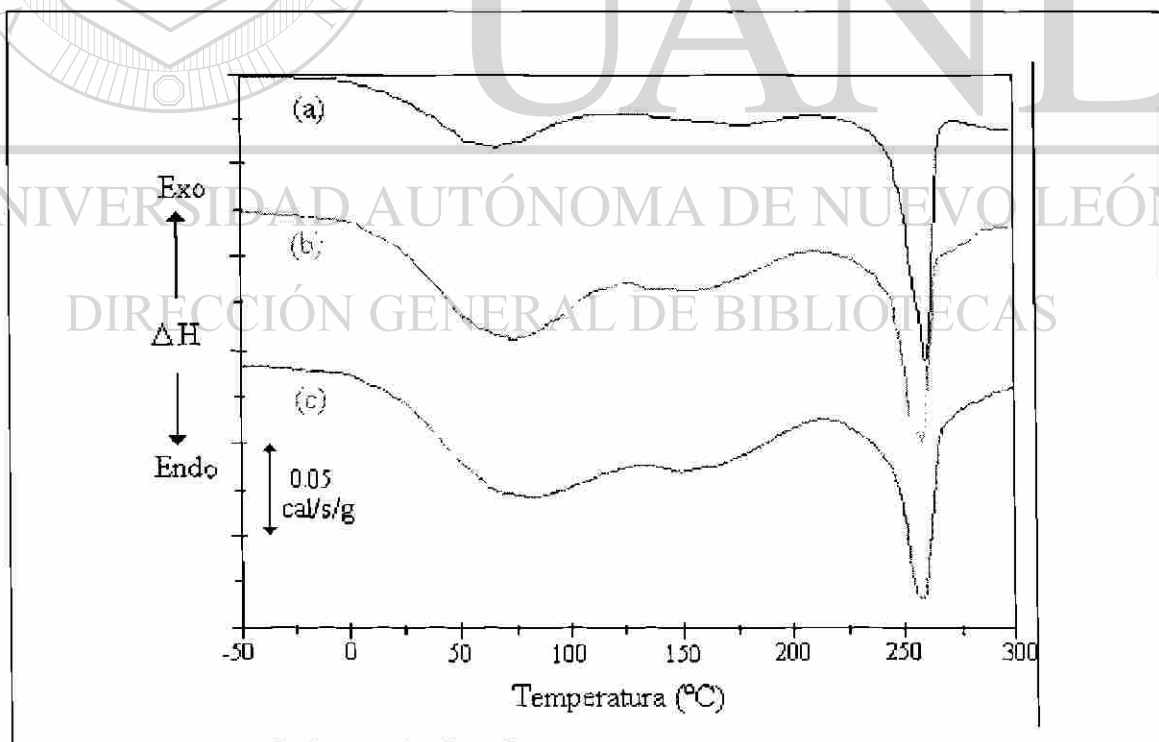


Figura 121.- Curvas DSC de las mezclas a) P66QA000, b)P66QA030, c)P66QA040



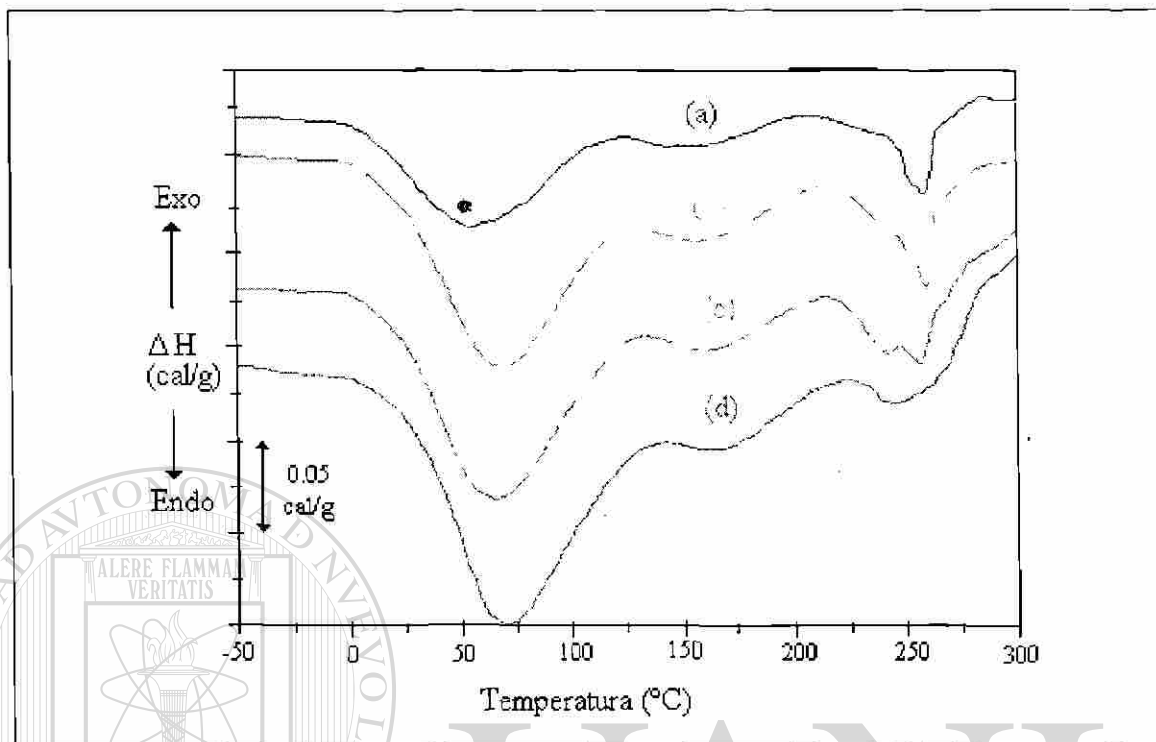


Figura 122.- Curvas DSC de las mezclas a) P66QA060, b) P66QA070, c) P66QA085, d) P66QA100

Tabla XIX.- Temperaturas y entalpías de deshidratación y fusión-degradación en las mezclas P66QA

Quitina (%)	$T_{dh}$ (°C)	$\Delta H_{dh}$ (cal/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fg}$ (cal/g)
0	57.0	9.4	260.6	13.79
30	61.0	15.4	258.7	12.50
40	65.4	15.5	258.3	11.69
50	58.6	17.2	258.6	9.63
70	63.6	31.7	258.9	9.26
80	63.8	30.1	257.4	9.04
85	62.2	37.9	257.7	9.78
100	63.1	33.6	-----	7.50

\* Calorías por gramo de muestra. \* Calorías por gramo de P66

En la tabla anterior, se observa que a composiciones de 50% de quitina, hay un cambio drástico en el comportamiento de la entalpía de deshidratación de las mezclas, esto es indicativo de una inversión de fases. En la Fig. 123, se muestra la gráfica de  $\Delta H_{dh}$  vs. Composición y en ella se aprecia mejor este comportamiento.

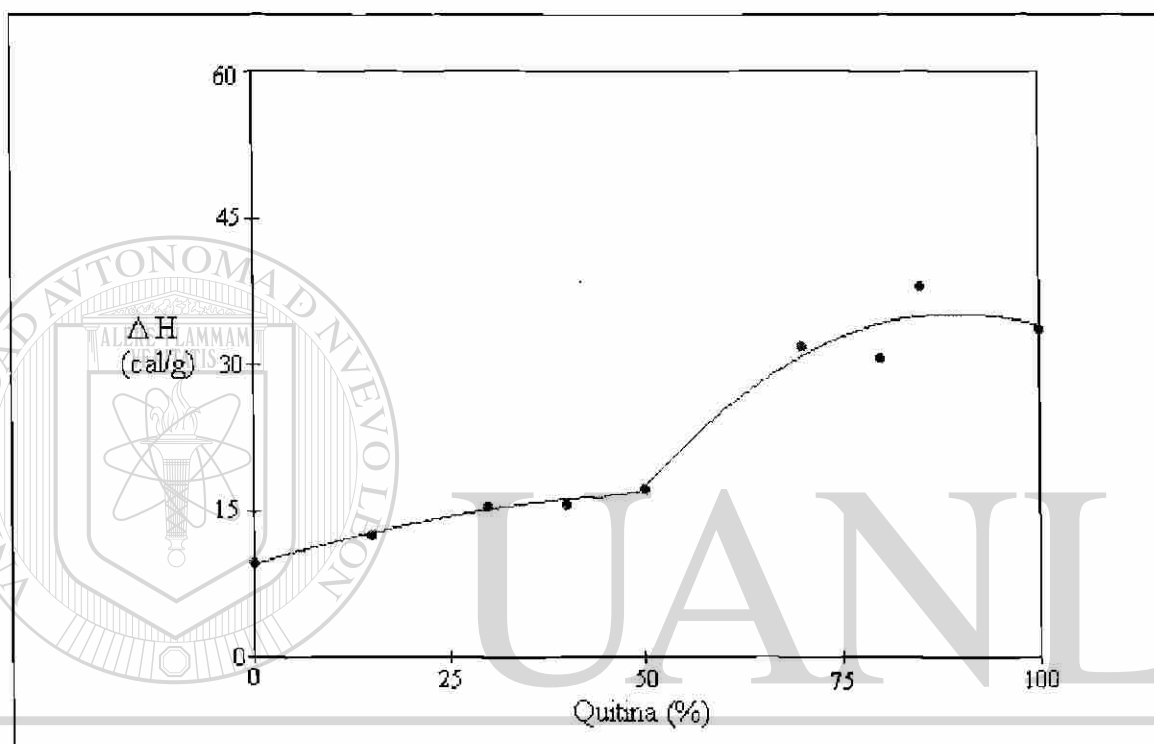


Figura 123.- Efecto de la composición en la entalpía de deshidratación de las mezclas P66QA

Por otra parte, como las endotermas de fusión del P66 y de degradación de la quitina se sobreponen, para calcular la entalpía de fusión normalizada es necesario restarle primero al  $\Delta H_{fg}$  la fracción correspondiente a la degradación, este procedimiento es sólo semi-cuantitativo, ya que no podemos saber si el contenido de P66 afecta a la entalpía de degradación de la quitina y viceversa. De cualquier manera, el cálculo de  $\Delta H_m$ , se efectúa mediante la Ec. 45.

$$\Delta H_m = \Delta H_{fg} - \Delta H_{fg100}(W_{QA}) \quad [45]$$

donde  $\Delta H_{fg100}$  es la entalpía  $\Delta H_{fg}$  cuando sólo hay quitina y  $X_{QA}$  es la fracción en peso de la misma en la mezcla; después se calcula la entalpía de fusión normalizada ( $\Delta H_s$ ). Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla XX y se presentan en forma gráfica en la Fig. 124.

Tabla XX.- Entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y fusión normalizada ( $\Delta H_s$ ) del P66 en las mezclas P66QA

Quitina (%)	0	30	40	50	70	80	85
$\Delta H_m$ (cal/g)	13.79	10.24	8.69	5.88	4.01	3.04	3.40
$\Delta H_s$ (cal/g)	13.79	14.64	14.49	11.76	13.37	15.18	22.68

En la gráfica encontramos que de la misma forma que en la entalpía de deshidratación, hay un cambio de comportamiento a partir del 50% de quitina, sin embargo el incremento tan grande en entalpía de fusión normalizada hace suponer que la sobreposición de las endotermas de fusión del P66 y degradación de la QA (ver Fig. 122), no permite un cálculo confiable de la entalpía de fusión.

Lo anterior nos obliga a concluir que es poco probable que haya interacciones intermoleculares entre la quitina y el P66 que lleven a una miscibilidad parcial. El fenómeno observado de incremento en la entalpía de fusión normalizada puede deberse a interacciones complejas en cambios de contenido calorífico, ya que este fenómeno es esencialmente opuesto al decaimiento de la temperatura de fusión (aunque sea en 3 °C ver tabla XIX). En otras palabras, el aparente incremento de la entalpía de fusión normalizada pudiera deberse a un efecto de nucleación de la quitina sobre el P66, pero un aumento tan desmedido del grado de cristalinidad es completamente imposible, ya que significaría un aumento en el grado de cristalinidad hasta porcentajes cercanos al 100%, situación termodinámicamente imposible.

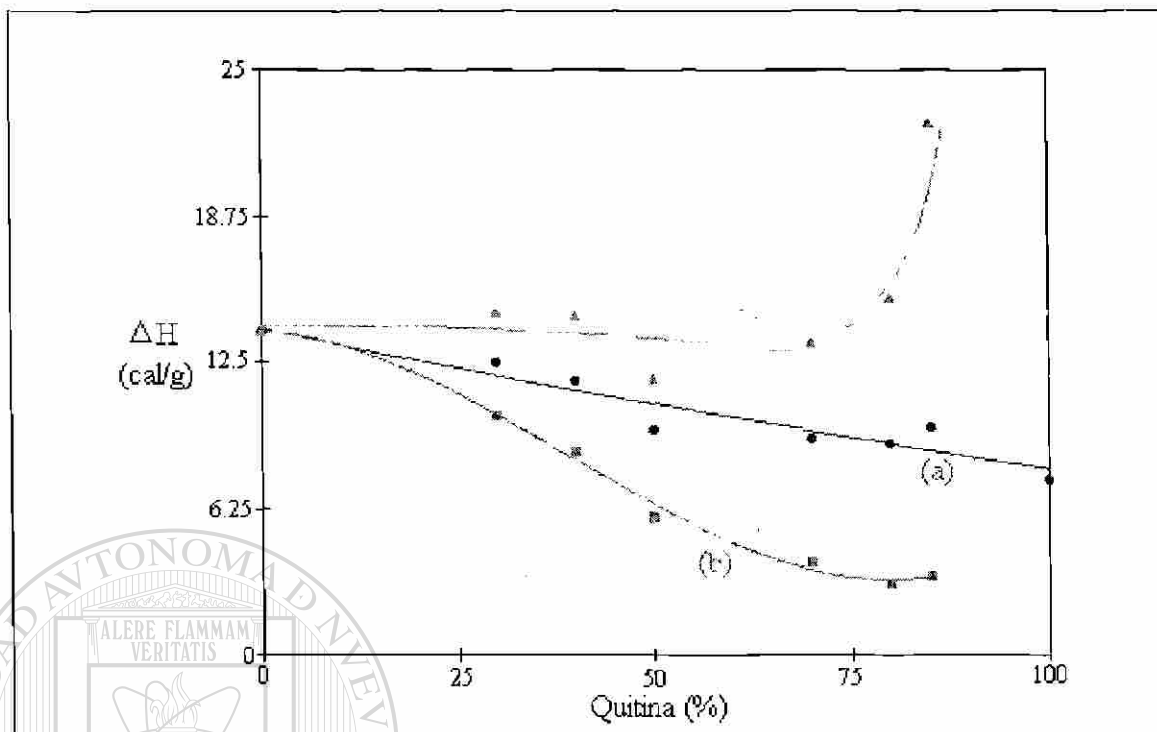


Figura 124.- Entalpía de fusión y degradación ( $\Delta H_{fg}$ , curva a), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ , curva b) y entalpía de fusión normalizada ( $\Delta H_s$ , curva c) en función del contenido de QA para las mezclas P66QA.

#### 5.2.6.2.- Espectroscopía de infrarrojo

Las Figs. 125 y 126 son los espectros de infrarrojo de las muestras P66QA, en ellos se puede apreciar cómo la banda del carbonilo de la amida del P66 se hace ligeramente más angosta con la presencia de quitina, pero también observamos que aún a altas concentraciones de quitina (70 % en la Fig. 126), este fenómeno no se agudiza, como para pensar que efectivamente el grado de cristalización se incrementa grandemente, como cabría de esperarse si sólo se contara con los resultados de DSC. Estas observaciones indican que sí hay un incremento del grado de cristalinidad, aunque éste es modesto y se presenta desde bajos contenidos de quitina.

Por otra parte no se aprecian corrimientos de estas bandas, certificando que no hay interacciones tipo puente hidrógeno intermoleculares entre la quitina y el P66.

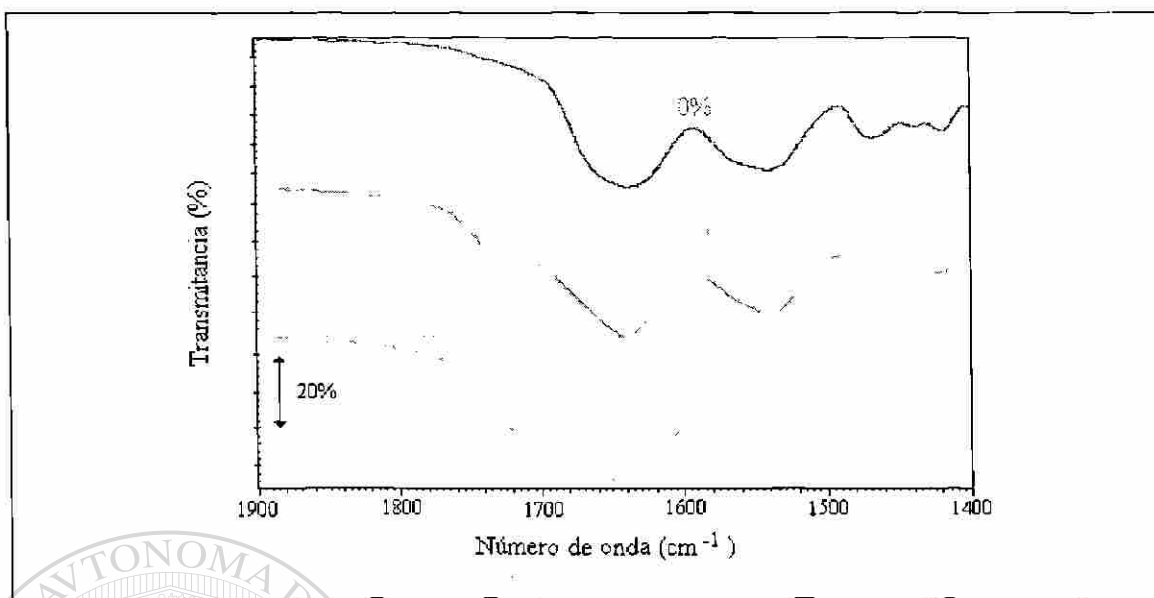


Figura 125.- Espectros de infrarrojo en la región del carbonilo de las amidas para las mezclas P66QA. Se indica el contenido de quitina en porcentaje en peso.

Una pequeña cantidad de P66 en la quitina (Fig. 126), inmediatamente se traduce en una sobreposición de las bandas de carbonilo de la amida del P66 y de la quitina, quedando esta última como un hombro de la banda del P66. Esto se debe a que la banda del P66 es de mucho mayor intensidad que la correspondiente a la quitina.

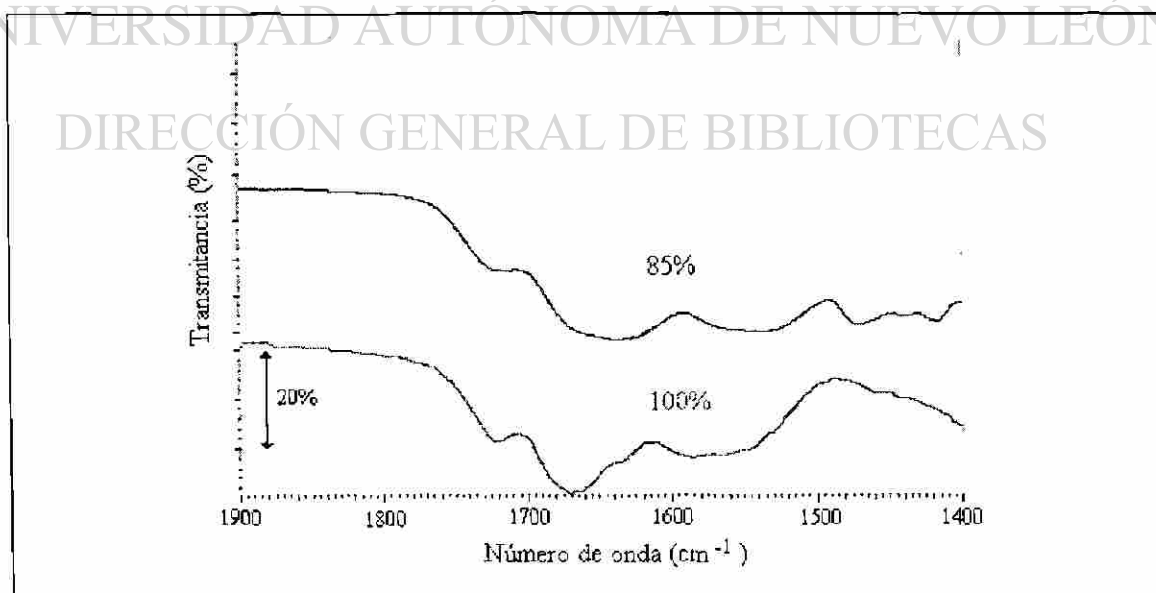


Figura 126.- Espectros de infrarrojo en la región del carbonilo de las amidas para las mezclas P66QA. Se indica el contenido de quitina en porcentaje en peso.

### 5.2.6.3.- Microscopía óptica

Las Figs. 127 y 128 son las imágenes de microscopía óptica de las mezclas P66QA030 y las Figs. 129 y 130 de las muestras P66QA040, estas imágenes tienen la misma textura que las de las muestras de P06QA con bajos contenidos de quitina (Figs. 104 a 107, Pag. 135). Razón por la cual podemos asegurar que la morfología de estas muestras es similar, esto es, que la quitina pudiera estar actuando como agente de nucleación del P66.

Por otra parte, al llegar a una concentración de quitina de 50%, la separación de fases es notoria, observando que el P66 queda segregado en regiones bien definidas, indicando una incompatibilidad completa de estos polímeros (Figs. 131 y 132). Este comportamiento se acentúa al incrementar la concentración de quitina, siendo siempre muy notorias las fases de P66 y quitina (Figs. 133 y 134).

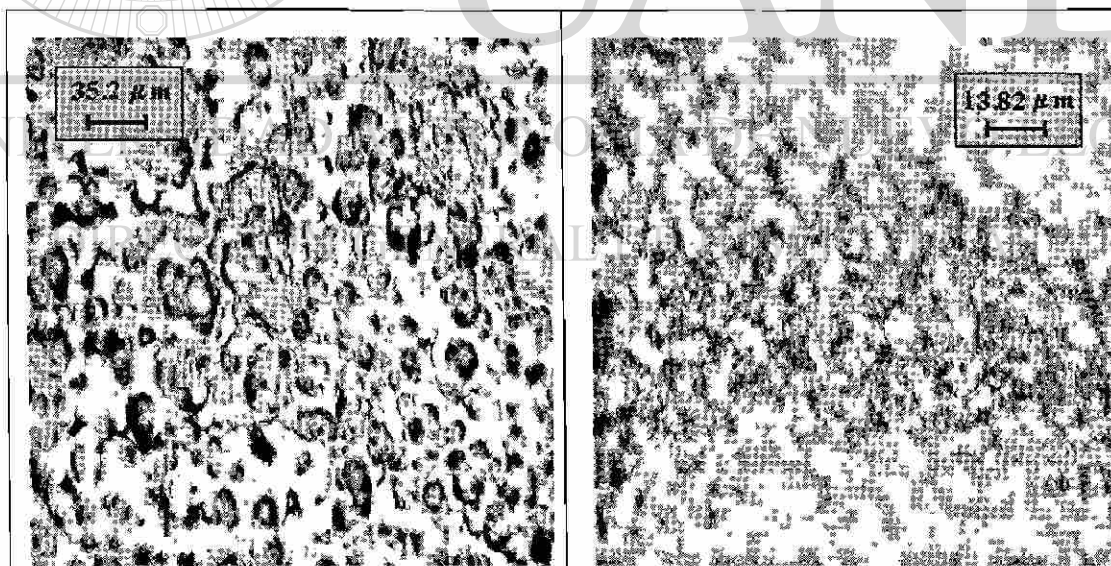


Figura 127.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA030

Figura 128.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA030

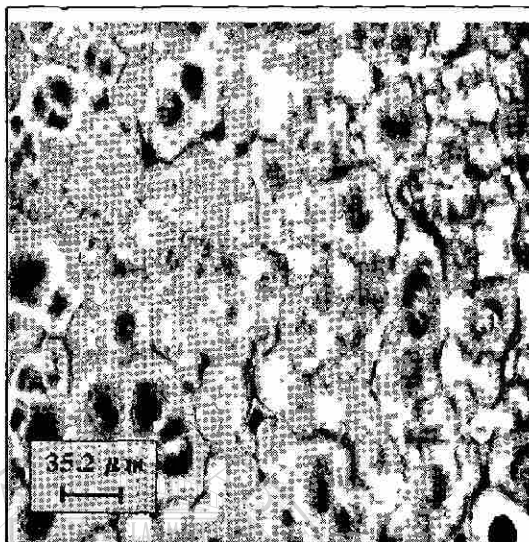


Figura 129.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA040

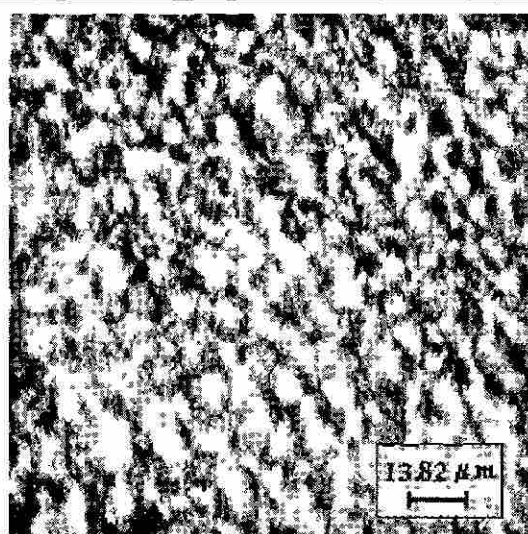


Figura 130.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA040



Figura 131.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 50X de la mezcla P66QA050



Figura 132.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA050

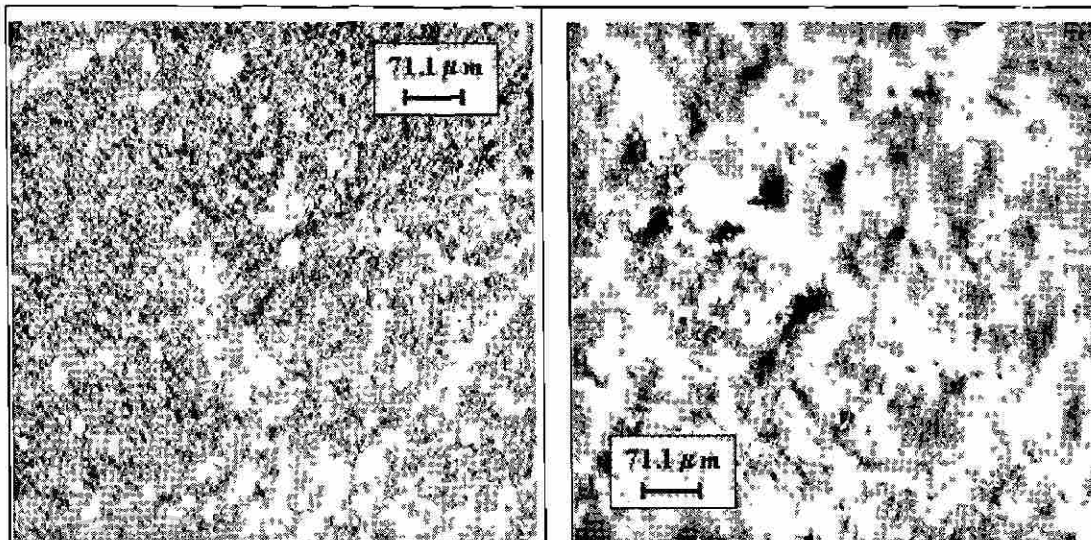


Figura 133.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA080

Figura 134.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA085

#### 5.2.6.4.- Conclusiones

Debido a la sobreposición de las endotermas de fusión del P66 y de degradación de la quitina, los resultados de calorimetría diferencial de barrido resultan difíciles de interpretar, sobre todo a altas concentraciones de quitina. Sin embargo, el comportamiento de la entalpía de deshidratación en función de la composición y la entalpía de fusión normalizada a bajos contenidos de quitina, muestran que hay una inversión de fases a composiciones de alrededor de 50% de quitina. Además se presenta también un efecto de nucleación en la cristalización del P66.

Los resultados de espectroscopía de infrarrojo también muestran un posible efecto de nucleación en la cristalización, igualmente se observa que este efecto no es tan acentuado a grandes contenidos de quitina, como cabría suponer al interpretar los resultados de DSC. Se concluye que no hay interacciones intermoleculares que indiquen miscibilidad parcial o total.



La morfología observada con microscopía óptica revela que a bajos contenidos de quitina el comportamiento es semejante al de las mezclas P06QA, pero que la incompatibilidad es completa a contenidos de quitina de 50% o mayores.

Así, las mezclas de P66 y quitina no solo son inmiscibles, sino que parece que existe una incompatibilidad que se traduce en segregación de fases.

### 5.2.7.- Análisis comparativo de las cuatro mezclas

Las diferencias tan sutiles en las estructuras químicas de las poliamidas estudiadas y las diferencias químicas entre el quitosán (79 % de desacetilación) y la quitina (49% de desacetilación), han dado como resultado mezclas cuya caracterización fisicoquímica y morfológica las cataloga como parcialmente miscibles, inmiscibles e incompatibles. El análisis de la relación estructura-miscibilidad debe de hacerse considerando algún parámetro común.

El decaimiento de la entalpía de fusión normalizada o el corrimiento de las bandas de infrarrojo no serían parámetros válidos, ya que ambas poliamidas tienen entalpías de fusión al equilibrio diferentes, alcanzan grados de cristalinidad diferentes y sus bandas de absorción al infrarrojo tienen coeficientes de absorción diferentes, haciendo que estos parámetros sean relativos a las propiedades intrínsecas de cada polímero.

Como se estableció, las mezclas de quitosán con ambas poliamidas fueron las que presentaron características de miscibilidad, reflejándose ésta en el paso de la poliamida de una fase compuesta exclusivamente de poliamida, hacia otra fase posiblemente compuesta también de quitosán. Un parámetro que nos puede permitir hacer la

comparación de nivel de miscibilidad, puede ser entonces el porcentaje de poliamida que deja la fase pura al ser “secuestrado” por el quitosán ( $W_{Np}$ ). Este valor se encuentra reportado en las tablas XIII y XVII (Pags. 95 y 119 respectivamente), los resultados se recopilan en la tabla XXI y en forma gráfica en la Fig. 135.

Tabla XXI.- Resultados de  $W_{Np}$  en función del contenido de quitosán para las mezclas P06QN y P66QN

Quitosán (%)	0	15	30	40	50	60	70	85
Mezcla con P06	0	7.75	-----	13.84	18.26	14.8	17.65	10.59
Mezcla con P66	0	35.13	38.88	29.12	26.49	21.0	20.82	9.86

Como se puede apreciar, la cantidad de poliamida secuestrada por el quitosán es mucho mayor en el caso del P66 que en el caso del P06, indicando esto que las interacciones puente hidrógeno entre el P66 y el quitosán, o son más fuertes o se dan en mayor cantidad que entre el quitosán y el P06.

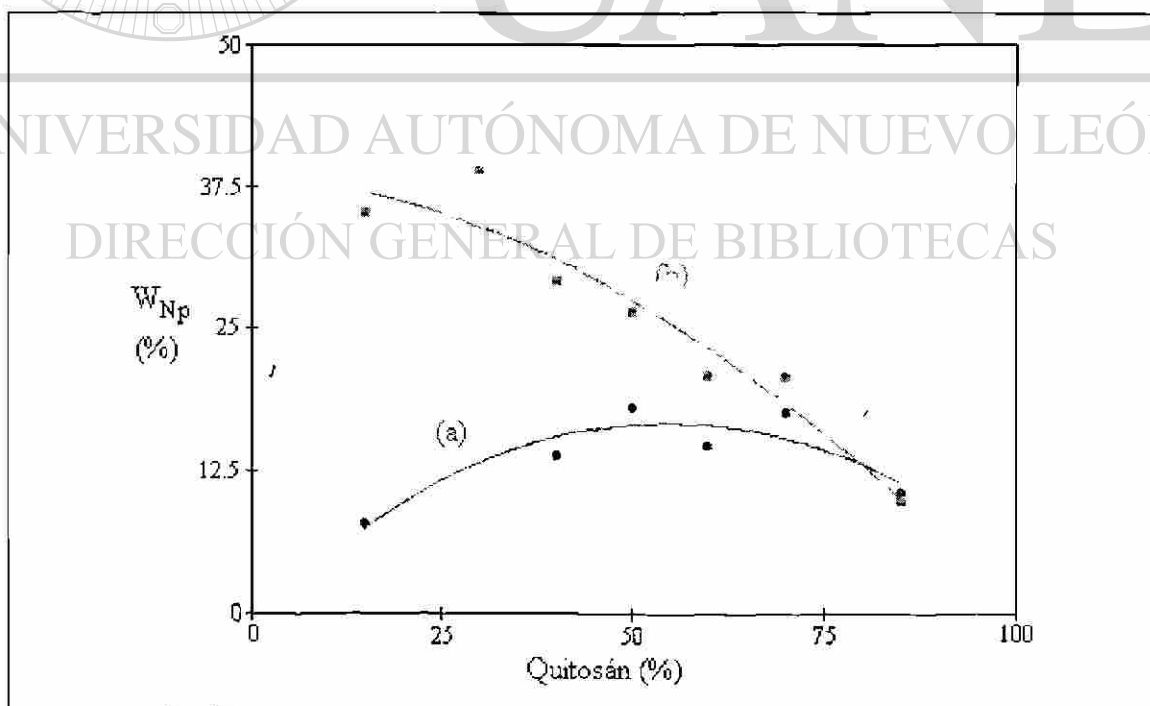


Fig. 135.- Porcentaje en peso de a) P06 y b) P66 “secuestrado” en función del contenido de quitosán en las mezclas

Este comportamiento se puede fundamentar considerando las diferencias de números de metilenos existentes entre grupos funcionales en cada una de las poliamidas. Es un hecho demostrado<sup>1,3,50</sup> que las poliamidas que tienen un número par de grupos metilenos entre grupos funcionales pueden empaquetarse mejor, de tal suerte que al formar los cristales (ver tablas III y IV, Pags. 40 y 41), dan lugar a interacciones del tipo puente hidrógeno más efectivas. Como consecuencia, su punto de fusión es mayor que el que poseen las poliamidas que tienen números impares de grupos metileno.

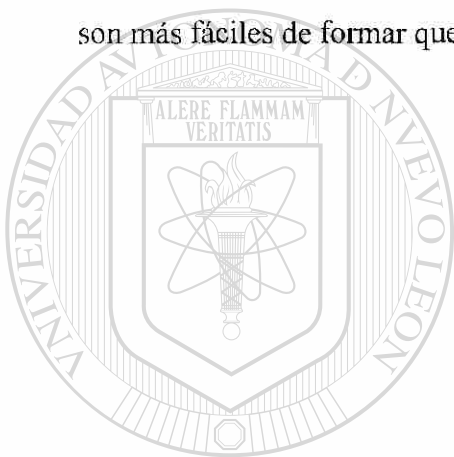
Así, se puede sustentar como hipótesis que la poliamida-66, por tener números pares de grupos metilenos (4 y 6), es capaz de interactuar más efectivamente con el quitosán, para formar puentes hidrógeno, que la poliamida-6, que tiene un número impar de metilenos (5) entre grupos funcionales (ver Fig. 12, Pag. 39).

Por otra parte, la quitina es inmisible tanto con el P06 como con el P66, actuando en ambos casos como agente de nucleación. Además las mezclas P06QA pueden considerarse compatibles desde el punto de vista morfológico, ya que resultan en fases separadas de P06 y quitina pero de tamaños aproximados a los diámetros de las esferulitas de P06, mientras que las mezclas P66QA presentan heterogeneidades a contenidos de quitina mayores de 50%, que indican no sólo inmiscibilidad, sino también incompatibilidad.

La inmiscibilidad de las mezclas de quitina en relación a la miscibilidad de las mezclas con quitosán se puede explicar observando las estructuras químicas de los componentes de las mezclas (Figs. 6 y 12 Pags. 26 y 39). Vemos que el grupo acetilo en la quitina puede producir un efecto estérico considerable, dificultando la formación de puentes hidrógeno entre el grupo hidroxilo vecino y los carbonilos de las amidas, nulificando además la posibilidad de formar puentes con el hidrógeno que está sobre el

nitrógeno de la acetamida. Este impedimento no se da en el quitosán, por no tener el grupo acetilo, posibilitando así la formación de los puentes entre los hidrógenos del hidroxilo y de la amina con los grupos carbonilo de las poliamidas.

Ahora bien, la incompatibilidad de las mezclas P66QA en relación con la compatibilidad de las mezclas P06QA, puede explicarse también por las fuertes interacciones entre macromoléculas de P66, mientras que en el P06 estas interacciones son más débiles, razón por la cual las interacciones interfásicas entre el P06 y la quitina son más fáciles de formar que las correspondientes a las mezclas de P66.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 6

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



### CONCLUSIONES

En todas las mezclas estudiadas, la cantidad de agua que contienen es mayor entre mas quitina o quitosán contengan, esto debido a la mayor capacidad de formar puentes hidrógeno de estos polímeros naturales.

---

En las mezclas entre quitosán y cualquiera de las poliamidas, el abatimiento de la entalpía de fusión, la modificación de las bandas de absorción en el infrarrojo e inclusive la morfología, indican que son parcialmente miscibles. Mientras que la ausencia de estos fenómenos en las mezclas con quitina, permiten concluir que este polímero es inmisible con las poliamidas.

Al menos en las mezclas de quitina con poliamida-6, la primera actúa como agente de nucleación.

Las mezclas entre quitina y poliamida-66 son incompatibles.

Fue posible diferenciar el mayor carácter miscible de la mezcla de poliamida-66 con el quitosán, en relación a la mezcla de poliamida-6 con quitosán.

Las técnicas y metodología experimental utilizadas, han servido para demostrar la hipótesis planteada en este trabajo, a saber, el encontrar mezclas no reportadas en la literatura, con características de miscibilidad parcial entre el polímero natural quitosán y las poliamidas nylon-6 y nylon-66.

### RECOMENDACIONES

Es recomendable realizar estudios semejantes al presentado en este trabajo pero con poliamidas tales como nylon-4, nylon-7 y nylon-8, donde se hace variar el número de metilenos entre grupos funcionales.

En las mezclas de quitosán con poliamidas se encontraron morfologías no reportadas, cuya microestructura tiene que ser sujeto de análisis muy minucioso utilizando técnicas como difracción de rayos-X en ángulo grande y pequeño, microanálisis por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos-X y posiblemente microscopía electrónica de transmisión.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las mezclas con aplicaciones potenciales se circunscriben a las mezclas con características de miscibilidad (P06QN y P66QN) y a la mezcla compatible (P06QA), ya que sólo en ellas se podrían esperar efectos sinérgicos en propiedades o al menos complementarias de las mismas, pero las mezclas P66QA deberán tener propiedades mecánicas pobres debido a la segregación y falta de interacciones intermoleculares.

Sería conveniente estudiar ahora en las mezclas antes mencionadas, las propiedades características de la quitina y el quitosán, como el poder quelante de metales pesados y preciosos, biocompatibilidad y diálisis.

En cuanto al poder quelante, se puede prever que la morfología encontrada en las mezclas P06QN y P66QN, permitirán una mayor superficie activa de quitina, y que si las interacciones puente hidrógeno nylon-quitosán no interfieren con el poder quelante, las mezclas podrían resultar más eficientes que el quitosán puro.

Por otra parte, la presencia de poliamidas debe dar como resultado mejores propiedades mecánicas en las tres mezclas con aplicaciones potenciales que los polímeros naturales puros, lo que aunado a la biocompatibilidad del quitosán podría resultar en materiales para prótesis o encapsulado de medicamentos.

En particular en las mezclas P66QN con morfología en forma de telaraña, dependiendo de un análisis más meticuloso sobre la posibilidad de que los poros observados sean en realidad canales que atraviesen el espesor de las películas, se podrían realizar experimentos con el fin de controlar el tamaño de poros para tener “papeles” filtro de porosidad controlada y con características de quelatación.

También desde el punto de vista de investigación básica, se podría complementar este trabajo con quitinas de grados de desacetilación mayores de 40% y menores de 80%, con la finalidad de encontrar el grado de desacetilación a partir del cual la quitina se mezcla con carácter de miscibilidad parcial con las poliamidas.

## 7

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- **P. J. Flory**. "*Principles of Polymer Chemistry*". Ed. Cornell Univ. Press. New York (1953).
- 2.- **L. A. Utracki**. "*Polymer Alloys and Blends*". Ed. Hanser Publishers. Munich Viena New York (1990)
- 3.- **F.W. Billmeyer**. "*Ciencia de los polímeros*". Ed. Reverté. España (1975)
- 4.- **R. Koningsveld, L.A. Kleinjeans and Shoffalers**. "Thermodynamic aspects of polymer compatibility". *Pure App. Chem.*, **39**, 1, (1974)
- 5.- **R. Simha and Somcynsky**. "Statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids". *Macromolecules*, **2**, 342, (1969)
- 6.- **G. ten Brinke and F.E. Karasz**. "Lower critical solution temperature behavior in polymer blends: Compressibility and directional-specific interactions". *Macromolecules*, **17**, 815, (1984)
- 7.- **S.E. Howe and M.M. Coleman**. "On the distribution of specific intermolecular interactions in miscible polymer mixtures: An equilibrium model". *Macromolecules*, **19**, 72, (1986)
- 8.- **P.C. Painter, Y. Park and M.M. Coleman**. "Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 2. Phase behavior". *Macromolecules*, **22**, 580, (1989)



- 9.- **J. Hu, P.C. Painter, M.M. Coleman and T.D. Krizan.** "Toward a prediction of the phase behavior of polyamide blends ". *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **28**, 149, (1990)
- 10.- **M.M. Coleman, X. Yang, H. Zhang, P. Painter and K.V. Cherer.** "Equilibrium constants and the prediction of miscibility for polymer blends containing poly(tetrafluoroethylene-alt-vinyl alcohol). *J. Polym., Sci. Part A: Polym. Chem.* **31**, 2039, (1993)
- 11.- **M. Avella and E. Martuscelli.** "Poly-d(-)(hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behaviour". *Polymer* **29**, 1731, (1988)
- 12.- **T. S. Ellis.** "Critical miscibility limits in blends of aliphatic polyamides containing an aromatic polyamide". *Polymer*, **31**, 1058, (1990)
- 13.- **C.M. Buchanan, S.C. Gedon, B.G. Percy, A.W. White and M.D. Wood.** "Cellulose ester- aliphatic polyester blends: The influence of diol length on blend miscibility". *Macromolecules*, **26**, 5704, (1993)
- 14.- **H.J. Solomon, D.J. Jacobson, D.J. Gordon, G.V. Nelson and A. Balazs.** " Miscible polymer blends: Local interaction energy theories and simulations". *Adv. Mater.* **4**(3), 198, (1992)
- 15.- **E.M. Pearce and T.K. Kewi.** "Some aspects of miscible polymer blends through hydrogen bonding". *Macromolecular Reports*. **A31**(Suppls. 6 & 7), 865, (1994)
- 16.-**M. Gordon and J.S. Taylor** " Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. Y. Non-crystalline copolymers". *J. Appl. Chem.* **2**, 493, (1952)
- 17.- **H.A. Schneider.** "Glass transition behaviour of compatible polymer blends". *Polymer*, **30**, 771, (1989)
- 18.- **P.R. Couchman and F.E. Karasz.** "A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures". *Macromolecules*, **11**, 117, (1978)
- 19.- **P.R. Couchman.** "Compositional variation of glass-transition temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends". *Macromolecules* **11**, 1156, (1978)
- 20.- **L.A. Utracki and J.A. Jukes.** " Dielectric studies of poly(vinyl chloride)". *J. Vinyl Technol.* **6**, 85, (1984)

- 21.- **J.M. Pochan, C.L. Beatty and D.F. Pochan.** "Different approach for the correlation of the Tg of mixed amorphous systems". *Polymer*, **20**, 879, (1979)
- 22.- **T.K. Kwei.** "The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures". *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **22**, 307, (1984)
- 23.- **P.C. Painter, J.F. Graf and M.M. Coleman.** "Effect of hydrogen bonding on enthalpy of mixing and composition dependence of the glass transition temperature in polymer blends". *Macromolecules*, **24**, 5630, (1991)
- 24.- **T. Nishi and T.T. Wang.** "Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) mixtures". *Macromolecules*, **8**, 909, (1975)
- 25.- **T.S. Ellis.** "Miscibility and immiscibility of polyamide blends". *Macromolecules*, **22**, 742, (1989)
- 26.- **J.D. Hoffman and J.J. Weeks.** "Melting process and equilibrium melting temperature of poly(chlorotrifluoroethylene)". *J. Chem. Phys.* **37**, 1723, (1962)
- 27.- **J.G. Fatou.** "Crystallization Kinetics", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Supp. Vol. Ed. John Willey & Sons. London (1989)
- 28.- **R.G. Alamo, B.D. Virs and L. Mandelkern.** "A re-examination of the relation between the melting temperature and the crystallization temperature: Linear polyethylene". *Macromolecules*, **28**, 3205, (1995)
- 29.- **Wunderlich** (1976). Citado e referencia 2
- 30.- **Silverstein, Bassler and Morrill.** "Spectrometric identification of organic compounds". Ed. John Wiley & Sons. New York 4 Edición. (1981)
- 31.- **M.M. Coleman, A.M. Lichkus and P.C. Painter.** "Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 3. Experimental studies of blends involving poly(4-vinylphenol)". *Macromolecules*, **22**, 586, (1989)
- 32.- **M.M. Coleman, J.Hu, Y.Park and P.C. Painter.** "Amorphous polyurethane-polyether blends". *Polymer*, **29**, 1659, (1988)
- 33.- **M.M. Coleman, J.Y.Lee, C.J. Serman, Z. Wang and P.C. Painter.** "Poly(ethylene-co-methacrylic acid)-polyether blends". *Polymer*, **30**, 1298, (1990)

- 34.-**M.M. Coleman and D.F. Varnell.** "Comment on the paper of Fahrenholtz and Kewi concerning the compatibility of polymer mixtures containing novolac resins". *Macromolecules*, **15**, 937,(1982)
- 35.-**B. Albert, R. Jerome, P.Teyssie and B. Baeyens-Volant.**"Investigation of polymer miscibility by spectroscopic methods IV. How far is poly(vinyl chloride) miscible with s-poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)?. An answer from nonradiative energy transfer." *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **24**,551,(1986)
- 36.- "*Chitin and chitosan.*" Edited by Gudmund Skjåk-Bræk, Thorleif Anathosen and Paul Sandfor. Ed. Elsevier Applied Science. London and New York (1989).
- 37.- **R.A.A. Muzzarelli.** "*Chitin*". Ed. University of Ancona. Italy 1976.
- 38.- "*Polymers from biobased materials*". Edited by Helena L. Chum. Ed. Noyes Data Corporation. New Jersey (1991)
- 39.- "*Viscoelasticity of biomaterials*". Edited by Wolfgang Glasser and Hyoe Hatakeyama. Ed. American Chemical Society, Washington D.C. (1992)
- 40.- U.S. patent No. 49922180 (1991).
- 41.- **L.D. Kaplan, J. Mayer, S. Lombardi, B. Willey, S. Arcidiacono.** "Biodegradable polymers for material applications. Chitosan and pullulan". *Polym. Prep.* **30**, 509 (1989).
- 42.-**Y. Sawayanagi, N. Nambu, T. Nagai;** *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 2413, (1982).
- 43.- **H.E. Calderón Villa, G. González, V.M. Pérez, C. Jaber M. y C. Durán Ed. Bazúa.** "Reaprovechamiento de las cabezas de camarón. Un proyecto con futuro". *Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos* **28**, 44, May.-Jun.(1992)
- 44.- **K. Kurita T. Sannan and Y. Iwakura.** Studies on chitosan, 3. Preparation of pure chitin, poly(N-acetyl-D-glucosamine), from the water-soluble chitin". *Makromol. Chem.* **178**, 2595, (1977)
- 45.- **M.T. Qurashi, H.S. Blair and S.J. Allen.** "Studies on modified chitosan membranes. I. Preparation and characterization". *J.App. Polym. Sci.* **46**, 255, (1992)
- 46.- **T. Sannan, K. Kurita and Y.Iwakura.** "Studies on chitin, 1. Solubility change by alkaline treatment and film casting". *Die Makromol Chem.* **176**,1191, (1975)
- 47.- **Y.C. Wei, S. M. Houdson, J.M. Mayer and D.L. Kaplan.** "The crosslinking of chitosan fibers". *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **30**, 2187, (1992)

- 48.- **T.D. Rathke and S.M. Hudson.** "Review of chitin and chitosan as fiber and film formers". *Rev. Macromol Chem. Phys.* **C34(3)**, 375, (1994)
- 49.- **A. Sei-ichi, M. Izume, N. Minoura and Y. Fujiwara,** "Studies on chitin 3- Effect of coagulants and annealing on the preparation and properties of chitin membrane", *British Polym. J.* **17(11)**, 38, (1985)
- 50.- "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos". *Selección de artículos publicados en la Revista de Plásticos Modernos.* Ed. FOCITEC. C. Madrid, España (1990)
- 51.- **T. Sannan, K. Kurita and Y. Iwakura.** "Studies on chitin, 2. Effect of deacetylation on solubility". *Makromol Chem.* **177**, 3589, (1976)
- 52.- **R.J. Samuels.** "Solid state characterization of the structure of chitosan films". *J. App. Polym. Sci.* **19**, 1081, (1981)
- 53.- **N. Cartier, A. Domard and Chanzy H.** "Single crystals of chitosan". *Int. J. of Biol. Macromol.* **12**, 289, (1990)
- 54.- **K. Mazeau, H. Chanzy and W.T. Winter.** "The molecular and crystal structure" *Macromolecules.* **V27**, 7606. (1994).
- 55.- **T. Sannan, K. Kurita, K. Ogura and Y. Iwakura.** "Studies on chitin: 7. I.R. Spectroscopic determination of degree of deacetylation". *Polymer*, **19**, 458, (1978)
- 56.- **J.D. Domszy and A.F. Roberts.** "Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan". *Makromol. Chem.* **186**, 1671, (1985)
- 57.- **G.K. Moore,** *Ph.D. Tesis* Trent Polytechnic, Nottingham (1978). Citado en Ref. 53
- 58.- **H. Struszczyk.** "Microcrystalline chitosan. I. Preparation and properties of microcrystalline chitosan". *J. App. Polym. Sci.*, **33**, 177, (1987)
- 59.- **C. Peniche-Covas, W. Argüelles-Monal and J. San Román.** "A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and mercaptan derivative of chitosan". *Polym. Deg. and Stab.* **39**, 21, (1993)
- 60.- **P.G. Galanty.** "Nylon", *Modern Plastics Encyclopedia*, p 23, Mid. October (1991)
- 61.- **H.G. Elias.** "Macromolecules", De. Plenum Press, New York and London (1977)
- 62.- **D.R. Holmes , C.W. Bunn and J. Smith.** "Crystal structure of poly caproamida (nylon 6). *J. Polym. Sci.* **17**, 159, (1955)

- 63.- **K. H. Illers, H. Haberkorn and P. Simák.** “ $\gamma$ -structure in drawn and undrawn nylon 6”. *Makromol. Chem.* **158**, 285, (1972)
- 64- **K. H. Illers.** “Polymorphism, crystallinity and melting enthalpy of poly ( $\epsilon$ -caprolactam)”. *Makromol. Chem.* **179**, 497, (1978)
- 65.- **C. Vergelati, A. Imberty and S. Pérez.** “ Water induces crystalline transition of poliamide 6,6: A combined X-ray and molecular modeling approach”. *Macromolecules.* **26**, 4420, (1993)
- 66.- **M. L. Colclough and R. Baker.** “ Polymorphism in nylon 66”. *J. Materials Sci.* **73**, 2531, (1978)
- 67.- **R. Brill.** “Relation between H bonding and properties of polyamides”. *Makromol. Chem.*, **18/19**, 294, (1956)
- 68.-**H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and Menges G.** *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.* Supp. Vol. Ed. John Willey & Sons. London (1988)
- 69.-**H.-J. Biangardi.** “Brill transition of poliamide 6.12”. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B29**, 139, (1990)
- 70.-**H.W. Starkweather.**” Deconvolution of the excess heat capacity of the Brill transition in nylon 66”. *Macromolecules*, **22**, 2000, (1989)
- 71.-**P. Simon and Gy. Aragay.** ”Revised atomic coordinates of crystalline nylon-6”. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **16**, 935, (1978)
- 72.- **N.S. Murthy and H. Minor,** “ General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers”. *Polymer*, **31**, 996, (1990)
- 73.- **H.H. Wang and W.L. Chen.** “ The block copolymers and polymer blends of nylon 6 with poly(44'- diphenylsulfone terephthalamide). I. Preparation and thermal properties”. *J. of Polym. Sci: Part A: Polym Chem.* **27**, 1359, (1990)
- 74.- Biblioteca de espectros de infrarrojo de Perkin-Elmer
- 75.- **J.Brandrup and E.H. Immergut.** *Polymer Handbook* De. John Willey and Sons. USA (1989), Pag. VI/243
- 76.- **J. Brandrup and E.H. Immergut.** *Polymer Handbook* De. John Willey and Sons. USA (1989), Pag. V/113

- 77.- **H.M. Laun**, “ Das viskoelastische verhalten von polyamid-6-shmelzen” *Rheol. Acta*, **18**, 478, (1979)
- 78.- **F. Hybart**, *J. App. Polym. Sci.*, **3**, 118, (1960)
- 79.- **R.W. Warfield, E.G. Kayser and B. Hartmann**, “Gruneisen parameter for polyamides”. *Makromol. Chem.*, **184**, 1927, (1985)
- 80.- **T.O. Ahn, C.K. Kim, B.K. Kim, H.M. Jeong and J.D. Huh**. “ Binary blends of nylons with ethylene vinyl alcohol copolymers: Morphological, thermal, rheological and mechanical behavior”. *Polym. Eng. And. Sci.* **30**, 341, (1990)
- 81.- **H. Haberkorn, K.H. Illers, and P. Simak**. “Molektlordnung und kristallinitat in polyhexamethylenadipamid”. *Colloid. Polym. Sci.* **257**, 820, (1979)
- 82.- **J.H. Magill, M. Girolamo, A. Keller**. “Crystallization and morphology of nylon-66 crystals. 1. Solution crystallization and solution annealing behaviour”. *Polymer*, **22**, 43, (1981)
- 83.- **M. Inoue**; “Studies of crystallization of high polymers by differential thermal analysis”. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. A* **1**, 2697, (1963)
- 84.- **G. Serpe, J Jarrin anf F. Dawans**. “Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends”. *Polym. Eng. and Sci.* **30**, 533, (1990)
- 85.- **F.P. La Mantia and A. Valenza**. “Mechanical properties-structure relationships for immiscible blends of low density polyethylene with nylon-6”. *Eur. Polym. J.* **25**, 553, (1989)
- 86.- **M. García-Ramírez, J.Y. Cavaille, D. Dupeyre and A. Péguy**. “ Cellulose-polyamide 66 blends. I. Processing and characterization. *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.* **32**, 1437, (1994)
- 87.- **M. García -Ramírez, J.Y.Cavallie, D. Duperyre and A. Peguy**. “Cellulose-polyamide blends”. *Macromolecular Reports.* **A31**, 1143. (1994)
- 88.- **M. García-Ramírez**. “Mélanges cellulose-polyamide 66. Morphologie des phases, miscibilité et mobilité moléculaire”. Ph.D. Thèse de L'Universite Joseph Fourier- Grenoble. France (1994)

- 89.- **N. Nishioka, M. Yamaoka, H. Haneda, K. Kawakami and M. Uno.** “ Thermal decomposition of cellulose/synthetic Polymer blends containing grafted products. 1. Cellulose/Poly(methyl methacrylate) blends”. *Macromolecules*, **26**, 4694, (1993)
- 90.- **M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, M. Usuda and R.H. Atalla.** “Characterization of cellulose-chitosan blend films”. *J. App. Polym. Sci.* **45**, 1873, (1992)
- 91.-**J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, T. Kubo and A. Terabe.** “ Reaction between chitosan and cellulose on biodegradable composite film formation”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 788, (1991)
- 92.- **J.G. Kim, J.Y. Kim, Y.M. Lee and K.Y.Kim.** “Controlled release of riboflavin and insulin through crosslinked poly(vinyl alcohol)/chitosan membrane.”. *J. App. Polym. Sci.* **44**, 1823, (1992).
- 93.- **D.Y. Kim, J. A. Ratto and R.B. Blumstein** “Phase behavior of chitosan-nylon-4 blends: A DSC investigation”. *Polym. Prep.* **32**, 112, (1991)
- 94.- **K. Weiskopf,** “Determination of molecular weight averages and molecular weight distribution by g.p.c. of N-trifluoroacetylated polyamides”. *Polymer*, **26**, 1187, (1985)
- 95.-**S. Rabiej,** “Comparison of two x-ray diffraction procedures for crystallinity determination”. *Eur. Polym. J.*, **27**, 947, (1991)
- 96.- **M.G. Northolt and H.A. Stuut,** “Determination of the crystal density of polymers by x-ray diffraction”. *J. Polym. Sci.*, **16**, 939, (1978)

## 8

## INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Esquema de la clasificación de mezclas de polímeros.....	8
2	Esquema de mallas para una disolución de moléculas de bajo peso molecular, cada celda está ocupada por una molécula (cada componente se representa con un color).....	11
3	Esquema de distribución de moléculas de una sustancia de bajo peso molecular y una polimérica en una malla donde cada celda está ocupada por una molécula de bajo peso molecular (●) o una unidad repetitiva del polímero (●).....	11
4	Esquema de distribución de dos macromoléculas en una malla donde en cada celda cabe una unidad repetitiva (cada color es distintivo de cada componente).....	12
5	Diagrama esquemático del comportamiento de las Tg de dos polímeros en los tres tipos de mezclas según la clasificación desde el punto de vista termodinámico. 1) Mezclas inmiscibles, 2) Mezclas parcialmente miscibles y 3) Mezclas miscibles.....	16
6	Estructuras químicas de la quitina y del quitosán mostrando su similitud	



con la celulosa.....	26
7 Dimensiones de la celda unitaria de la $\alpha$ -quitina.....	32
8 Dimensiones de la celda unitaria de la $\beta$ quitina.....	33
9 Dimensiones de la celda unitaria del cristal simple de quitosán.....	34
10 Espectros de infrarrojo de la quitina y el quitosán, mostrando sus principales bandas características en la región de huellas digitales.....	35
11 Curvas de DSC y TGA reportadas para el quitosán.....	37
12 Estructuras químicas de las poliamidas nylon-6 y nylon-66.....	39
13 Estructura cristalina del nylon-6 ( $\alpha$ -monoclínica).....	41
14 Estructura cristalina del nylon-66 ( $\alpha$ -triclínica).....	42
15 Difractograma de rayos-X del nylon-6 en la forma $\alpha$ - monoclínica.....	43
16 Difractograma de rayos-X del nylon-66 en la forma $\alpha$ - triclínica.....	43
17 Espectro de infrarrojo de nylon-6.....	44
18 Espectro de infrarrojo de nylon-66.....	45
19 Curva DSC típica del nylon-6.....	46
20 Curva DSC típica del nylon-66.....	47
<hr/>	
21 Formación de las poliamidas acetiladas para determinación de pesos moleculares por GPC.....	56
22 Espectro de infrarrojo del nylon-6 utilizado en este trabajo.....	65
23 Espectro de infrarrojo del nylon-66 utilizado en este trabajo.....	65
24 Cromatograma de permeación en gel del nylon-6.....	66
25 Cromatograma de permeación en gel del nylon-66.....	67
26 Curva calorimétrica obtenida para el nylon-6.....	67
27 Curva calorimétrica obtenida para el nylon-66.....	68
28 Imagen del microscopio (200X) del nylon-6 cristalizado desde el estado fundido al enfriar a una velocidad 1 °C/min.....	69

29	Imagen del microscopio (500X) del nylon-66 cristalizado desde el estado fundido al enfriar a una velocidad de 1 °C/min.....	69
30	Imagen del microscopio (200X) del nylon-6 cristalizado por evaporación de disolvente (Ac. Fórmico) a 30 °C .....	70
31	Imagen del microscopio (500X) del nylon-66 cristalizado por evaporación de disolvente (Ac. Fórmico) a 30 °C.....	70
32	Espectro de infrarrojo de la quitina utilizada en este trabajo.....	71
33	Espectro de infrarrojo del quitosán utilizado en este trabajo.....	72
34	Curva viscosimétrica de la quitina en ácido fórmico.....	73
35	Curva viscosimétrica del quitosán en $\text{CH}_3\text{COONH}$ 0.1M / $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0.2M.....	73
36	Difractograma de rayos-X de la quitina.....	74
37	Difractograma de rayos-X del quitosán.....	75
38	Curva DSC de la quitina en forma de polvo.....	76
39	Curva DSC del quitosán en forma de polvo.....	76
40	Curva termogravimétrica de la quitina.....	81
41	Curva termogravimétrica del quitosán.....	81
42	Curvas DSC de la quitina tratada a diferentes temperaturas durante 3 minutos.....	83
43	Curvas DSC del quitosán tratado a diferentes temperaturas durante 3 minutos.....	83
44	Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán.....	85
45	Gráfica mostrando la relación lineal entre la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán y el inverso de la temperatura de tratamiento térmico.....	85

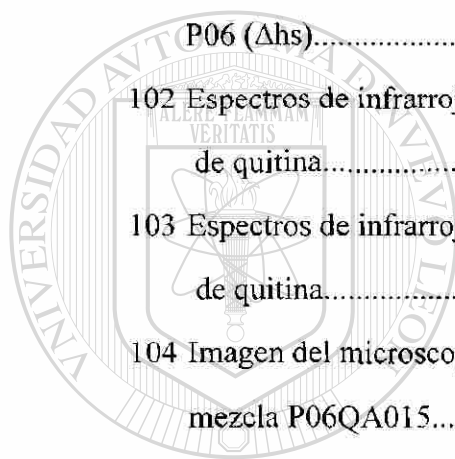
46	Espectros de infrarrojo de muestras de quitosán tratado por tres minutos a diferentes temperaturas.....	85
47	Curva termogravimétrica de la quitina tratada a 160 °C durante 3 minutos.....	86
48	Curva termogravimétrica del quitosán tratado a 160 °C durante 3 minutos.....	87
49	Trazas DSC de varias mezclas de QN con P06 a) P06QN100, b)P06QN050, c) P06QN030 y d) P06QN000.....	88
50	Relación entre la entalpía de deshidratación de las mezclas P06QNxxx y el contenido de quitosán.....	90
51	Efecto de la presencia de QN en la entalpía de fusión del P06. a) $\Delta H_m$ , b) $\Delta H_m$ y c) curva teórica si no hubiese efecto del QN en la cristalización del P06.....	93
52	Relación entre la entalpía de fusión normalizada y el cuadrado de la fracción peso de quitosán.....	94
53	Espectros de infrarrojo de las mezclas de P06/quitosán. A) P06QN100, b)P06QN090, c)P06QN085, d)P06QN080 y e)P06QN075.....	96
54	Gráfica de la frecuencia de absorción en el infrarrojo de la banda del carbonilo del grupo amida del quitosán, en función del contenido de P06. El color rojo indica sobrelapamiento con la banda de la amida del P06.....	98
55	Espectros de infrarrojo de a) N06QN040, b) N06QN015 y c)N06QN000.....	98
56	Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN015.....	99
57	Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN050.....	99
58	Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN060.....	100

59	Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN085.....	100
60	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN000.....	100
61	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN015.....	100
62	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN030.....	101
63	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN040.....	101
64	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN050.....	102
65	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN070.....	102
66	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN085.....	102
67	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN030, mostrando un tipo de particularidad.....	104
68	Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN070, mostrando un tipo de particularidad.....	104
69	Imagen de un mineral de cuarzo conocido como geodita.....	104
70	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 2500 X.....	105
71	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 3233X de amplificación.....	106
72	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 5000X de amplificación.....	107

73	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 5000X de amplificación.....	107
74	Imagen de SEM a 800X de la mezcla P06QN040 usando electrones retrodispersados.....	108
75	Imagen de SEM a 800X de la mezcla P06QN060 usando electrones retrodispersados.....	108
76	Imagen de SEM a 800X de la mezcla P06QN085 usando electrones retrodispersados.....	109
77	Imagen de SEM a 5000X de la mezcla P06QN085 usando mostrando las regiones donde se tomaron los espectros de rayos-X.....	109
78	Espectro de rayos-X de la región identificada como “Round nodule”.....	110
79	Espectro de rayos-X de la región identificada como “Flat area”.....	110
80	Curva teórica de la relación $N_{CO}$ respecto a la composición de las mezclas P06QN, mostrando los resultados obtenidos por espectroscopía de rayos-X.....	111
81	Curvas DSC de las mezclas P66QN. En la figura se indica el porcentaje en peso de quitosán.....	114
82	Gráfica entre la entalpía de deshidratación y el contenido de quitosán en las mezclas P66QN.....	115
83	Efecto de la presencia de QN en la entalpía de fusión del P66. a) entalpía normalizada sin considerar la humedad, b) entalpía considerando la presencia de humedad y c) valor teórico si no hubiese efecto del QN en la fusión del P66.....	118
84	Espectros de infrarrojo del quitosán y dos mezclas con pequeñas cantidades de P66. Los valores de número de onda no son de los picos de las bandas.....	120

85	Espectros de infrarrojo del quitosán, el P66 y el P66 con una pequeña cantidad de quitosán.....	121
86	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN000.....	122
87	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QN015.....	122
88	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QN030.....	123
89	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QN040.....	123
90	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QN050.....	123
91	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QN070.....	123
92	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN085.....	124
93	Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN090.....	124
94	Imagen de microscopía electrónica de barrido a 10,000X de la muestra P66QN050.....	125
95	Imagen de microscopía electrónica de barrido a 20,000X de la muestra P66QN050.....	125
96	Imagen de microscopía electrónica de barrido a 2,500X de la muestra P66QN085.....	126
97	Imagen de microscopía electrónica de barrido a 10,00X de la muestra P66QN085.....	127

98 Imagen de microscopía electrónica de barrido a 50,00X de la muestra P66QN085.....	127
99 Curvas DSC de cinco muestras P06QA. El contenido de quitina en porcentaje en peso se indica debajo de cada curva.....	130
100 Efecto del contenido de quitina en la entalpía de deshidratación de en las mezclas P06QA.....	131
101 Comportamiento de la entalpía de fusión en las mezclas P06QA a) sin normalizar ( $\Delta h_m$ ) y b) normalizadas al contenido de P06 ( $\Delta h_s$ ).....	131
102 Espectros de infrarrojo de las mezclas N06QA. Se indica el contenido de quitina.....	133
103 Espectros de infrarrojo de las mezclas N06QA. Se indica el contenido de quitina.....	133
104 Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA015.....	135
105 Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA030.....	135
106 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA015.....	135
107 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P06QA030.....	135
108 Imagen del microscopio óptico a 200X sin luz polarizada de la mezcla P06QA080.....	136
109 Imagen del microscopio óptico a 200X sin luz polarizada de la mezcla P06QA070.....	136
110 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA080.....	136



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



111 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA070.....	136
112 Imagen de SEM a 360X de la mezcla P06QA015.....	137
113 Imagen de SEM a 1,200X de la mezcla P06QA015.....	138
114 Imagen de SEM a 2,350X de la mezcla P06QA015.....	138
115 Imagen de SEM a 730X de la mezcla P06QA030.....	139
116 Imagen de SEM a 15,000X de la mezcla P06QA030.....	139
117 Imagen de SEM a 700X de la mezcla 06QA070.....	140
118 Imagen de SEM a 2,400X de la mezcla N06QA080.....	141
119 Imagen de SEM a 22,000X de la mezcla N06QA080.....	142
120 Imagen de SEM a 50,000X de la mezcla P06QA080.....	142
121 Curvas DSC de las mezclas a) P66QA000, b) P66QA030, c)P66QA40.....	145
122 Curvas DSC de las mezclas a) P66QA060, b) P66QA070, c)P66QA085, d)P66QA100.....	146
123 Efecto de la composición en la entalpía de deshidratación de las mezclas P66QA.....	147
124 Entalpía de fusión y degradación ( $\Delta H_{fg}$ , curva a) entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ , curva b) y entalpía de fusión normalizada ( $\Delta H_s$ , curva c) en función del contenido de P66 para las mezclas P66QA.....	149
125 Espectros de infrarrojo en la región del carbonilo de las amidas para las mezclas P66QA. Se indica el contenido de quitina en porcentaje en peso.....	150
126 Espectros de infrarrojo en la región del carbonilo de las amidas para las mezclas P66QA. Se indica el contenido de quitina en porcentaje en peso.....	150



127 Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA030.....	151
128 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA030.....	151
129 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA040.....	152
130 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA040.....	152
131 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 50X de la mezcla P66QA050.....	152
132 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA050.....	152
133 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA080.....	153
134 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA085.....	153

---

135 Porcentaje en peso de a) P06 y b)P66 “secuestrado” en función del contenido de quitosán en las mezclas.....	155
---	-----

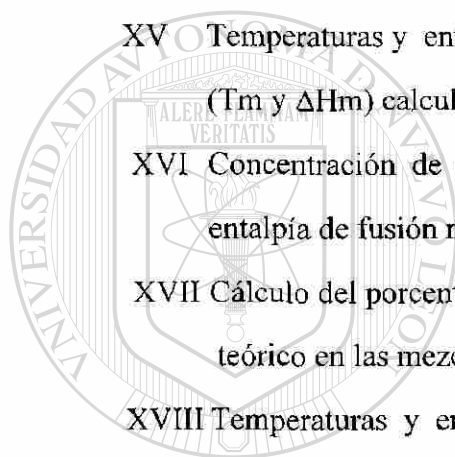
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 9

## INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
I	Algunos valores reportados de las constantes de Mark-Houwink.....	30
II	Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías de la quitina y el quitosán.....	31
III	Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del Nylon 6.....	40
IV	Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del Nylon 66.....	41
V	Principales propiedades de las poliamidas .....	46
VI	Temperatura y entalpía de fusión al equilibrio del nylon- 6y nylon-66 .....	48
VII	Condiciones de operación en el análisis térmico.....	61
VIII	Características de peso molecular y su distribución d el nylon-6 y del nylon-66.....	66
IX	Magnitudes de las transiciones térmicas del nylon-6 y el nylon-66.....	68
X	Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán.....	82

XI	Temperaturas y entalpías de deshidratación ( $T_{dh}$ y $\Delta H_{dh}$ ) y de fusión ( $T_m$ y $\Delta H_m$ ) calculadas para las mezclas P06QNxxx.....	89
XII.	Concentración de quitosán y nylon corregidas (en porcentaje en peso) y entalpía de fusión del P06 normalizada.....	92
XIII	Resultados de los cálculos de porcentaje en peso de P06 teórico en las mezclas de P06/QN.....	95
XIV	Valores numéricos de $N_{CO}$ de los resultados experimentales en la muestra P06QN085 y de los calculados teóricamente.....	110
XV	Temperaturas y entalpías de deshidratación ( $T_{dh}$ y $\Delta H_{dh}$ ) y de fusión ( $T_m$ y $\Delta H_m$ ) calculadas para las mezclas P66QN.....	115
XVI	Concentración de quitosán y P66 corregidas (porcentaje en peso) y entalpía de fusión normalizada al contenido de P66.....	118
XVII	Cálculo del porcentaje en peso de P66 como fase unicomponente teórico en las mezclas P66/QN.....	119
XVIII	Temperaturas y entalpías de deshidratación ( $T_{dh}$ y $\Delta H_{dh}$ ), de fusión ( $T_m$ y $\Delta H_m$ ) y de fusión normalizada ( $\Delta H_s$ ), determinadas para las mezcla P06QA.....	130
XIX	Temperaturas y entalpías de deshidratación y fusión-degradación en las mezclas P66QA.....	146
XX	Entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y fusión normalizada ( $\Delta H_s$ ) del P66 en las mezclas P66QA.....	148
XXI	Resultados de $W_{Np}$ en función del contenido de quitosán para las mezclas P06QN y P66QN.....	155



UANL

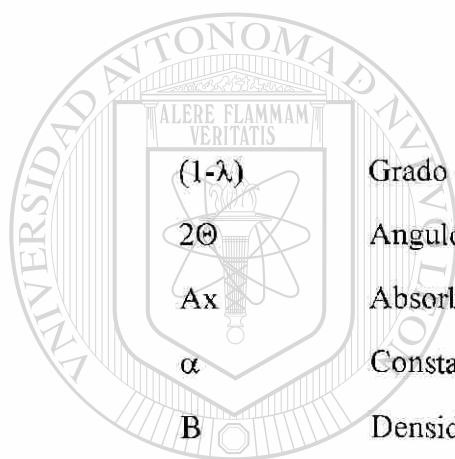
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## 10

## NOMENCLATURA



$(1-\lambda)$	Grado de cristalinidad
$2\theta$	Angulo de difracción de rayos-X
Ax	Absorbancia al infrarrojo en la banda a $x \text{ cm}^{-1}$
$\alpha$	Constante de Mark-Houwink
B	Densidad de energía de interacción
C	Concentración

---

Cps Cuentas por segundo

DSC Calorimetría diferencial de barrido

DTG Derivada de la curva termogravimétrica

$\Delta C_{px}$  Cambio en capacidad calorífica durante la TG del componente x

$\Delta G_H$  Energía libre de formación de puentes hidrógeno

$\Delta G_m$  Energía libre de mezclado

$\Delta H$  Entalpía

$\Delta H_{dh}$  Entalpía de deshidratación

$\Delta H_{dN}$  Entalpía de deshidratación de la poliamida

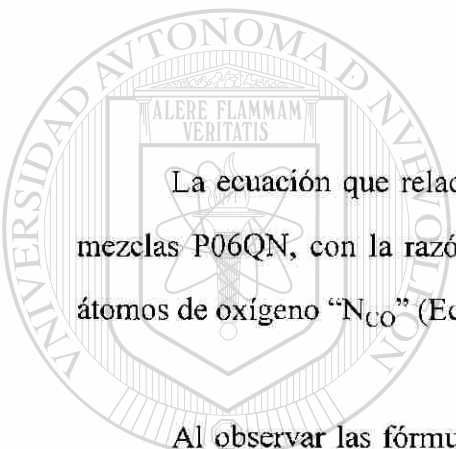
$\Delta H_{dq}$  Entalpía de deshidratación del quitosán

$\Delta H_m$	Entalpía de fusión
$\Delta H_{mz}$	Entalpía de mezclado
$\Delta H_m^\circ$	Entalpía de fusión del polímero 100% cristalino
$\Delta H_s$	Entalpía de fusión normalizada sin corregir por humedad
$\Delta H_x$	Calor de fusión por mol de unidad repetitiva
$\Delta H'_m$	Entalpía de fusión normalizada corregida por humedad
$\Delta S_m$	Entropía de mezclado
$\delta_x$	Parámetro de solubilidad del componente x
EVOH	Copolímero de etileno y alcohol vinílico
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier
GD	Grado de desacetilación
GPC	Cromatografía de permeación en gel o de exclusión por tamaños
HIPS	Poliestireno de alto impacto
IR	Infrarrojo
K	Constante de Mark-Houwink
k	Constante de Boltzmann
M	Unidades de concentración molar (moles/litro)
Mn	Peso molecular promedio numérico
MO	Microscopía óptica
MPa	Mega pascales
Mv	Peso molecular promedio viscoso
Mw	Peso molecular promedio ponderal
MWD	Dispersión de pesos moleculares
Nco	Razón del número de átomos de carbono al número de átomos de oxígeno
$N_x$	Grado de polimerización del componente x
PA6	Nylon-6 o poliamida-6

PA66	Nylon-66 o poliamida-66
QA	Quitina
QN	Quitosán
$q'(B(T))$	Parámetro del efecto de la temperatura en $q'(M(x))$
$q'(M(x))$	Parámetro del efecto de interacciones específicas en la Tg
R	Constante general del estado gaseoso
SEM	Microscopía electrónica de barrido
T	Temperatura
t	Tiempo
$T_c$	Temperatura de cristalización
$T_{dh}$	Temperatura de deshidratación
TG	Transición vítrea
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
$T_m$	Temperatura de fusión
$T_m^{\circ}_x$	Temperatura de fusión al equilibrio del componente x
$V_x$	Volumen molar del componente x
$W_{Np}$	Fracción peso de poliamida que deja la fase de nylon puro
$W_{NT}$	Porcentaje en peso teórico
$W_x$	Fracción en peso del componente x
Z	Diámetro esférico equivalente
$\phi_x$	Fracción volumen del componente x
$\eta_r$	Viscosidad relativa
$\eta_{inh}$	Viscosidad específica o inherente
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
$\Omega$	Número de combinaciones conformacionales
$\chi_{a,b}$	Parámetro de interacción efectivo

## 11

## APENDICE I



La ecuación que relaciona el porcentaje de quitosán desacetilado al 79% en las mezclas P06QN, con la razón entre el número de átomos de carbono y el número de átomos de oxígeno “N<sub>CO</sub>” (Ec. 36, Pag. 110), se obtiene de la siguiente manera:

Al observar las fórmulas químicas de la quitina, 0 % desacetilada, del quitosán 100 % desacetilado y de la poliamida-6, se encuentran como fórmulas estequiométricas las siguientes:

Quitina (sin desacetilar)	$C_8H_{13}O_5N$
Quitosán (100% desacetilado)	$C_6H_{11}O_4N$
Poliamida-6	$C_6H_{12}ON$

De las fórmulas anteriores, se desprende que una muestra de quitosán con un grado de desacetilación GD, el número de átomos de carbono  $N_C^Q$  y el número de átomos de oxígeno  $N_O^Q$ , quedan definidos por:

$$N_C^Q = 8(1-GD) + 6GD \quad [1]$$

$$N_O^Q = 5(1-GD) + 4GD \quad [2]$$

Por otra parte el número de átomos de carbono ( $N_C^N$ ) y de oxígeno ( $N_O^N$ ), en la poliamida-6 son:

$$N_C^N = 6 \quad [3]$$

$$N_O^N = 1 \quad [4]$$

Por lo tanto, en una mezcla P06QN, con una fracción molar de quitosán  $Xq$  determinada, el número de átomos de carbono  $N_C$  y el número de átomos de oxígeno  $N_O$  estarán dados por:

$$N_C = N_C^Q Xq + N_C^N (1-Xq) \quad [5]$$

$$N_O = N_O^Q Xq + N_O^N (1-Xq) \quad [6]$$

La razón de número de átomos de carbono a número de átomos de oxígeno en la mezcla  $N_{CO}$ , queda definida por:

$$N_{CO} = N_C/N_O = \{ N_C^Q Xq + N_C^N (1-Xq) \} / \{ N_O^Q Xq + N_O^N (1-Xq) \} \quad [7]$$

Substituyendo las ecuaciones 1 a 4 en la ecuación anterior, queda:

$$N_{CO} = \{ [8(1-GD) + 6GD]Xq + 6(1-Xq) \} / \{ [5(1-GD) + 4GD]Xq + (1-Xq) \} \quad [8]$$

Haciendo operaciones resulta:



$$N_{CO} = [(8 - 2GD)Xq + 6 - 6Xq] / [(5 - GD)Xq + 1 - Xq] \quad [9]$$

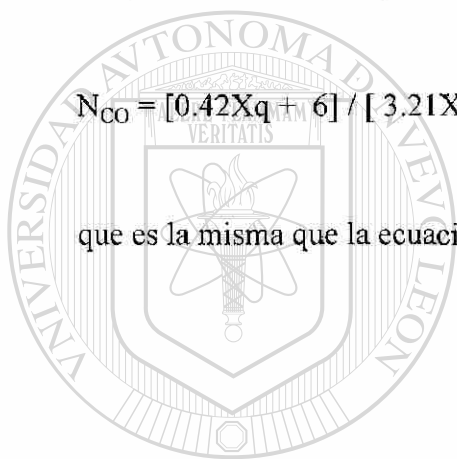
Reacomodando la expresión queda:

$$N_{CO} = [(1 - GD)2Xq + 6] / [(4 - GD)Xq + 1] \quad [10]$$

Como el quitosán que se ha utilizado en este trabajo es 79% desacetilado (GD = 0.79), entonces substituyendo en 10 queda la expresión:

$$N_{CO} = [0.42Xq + 6] / [3.21Xq + 1] \quad [11]$$

que es la misma que la ecuación 36 de la página 110.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Virgilio Angel González González

Candidato al grado de

Doctor en Ingeniería de Materiales

Tesis:

Mezclas de polímeros con interacciones específicas. Quitina y quitosán con poliamidas.

Campo de estudio: Materiales poliméricos

Biografía:

---

Datos personales: Nacido en Monterrey Nuevo León, el 24 de Junio de 1954, hijo de Rafaela González de González y Virgilio Angel González Martínez. Casado con Ma. Del Roble Rivas de González, teniendo dos hijos, Elisa Belinda González Rivas y Virgilio Angel González Rivas.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León con el Título de Químico Industrial, obtenido en 1972, obteniendo también, en la misma institución el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Orgánica en el año de 1977.

Experiencia profesional: Maestro en la Universidad Autónoma de Nuevo León de 1972 a 1975 y en la Universidad Autónoma de Coahuila de 1977 a 1980, Investigador en el Centro de Investigación en Química Aplicada desde 1976.

