

**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

TD

Z5853

.M2

FIME

1996

G6



1020119968

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

TD  
25853  
.M2  
FIME  
1996  
G6

0119-29160

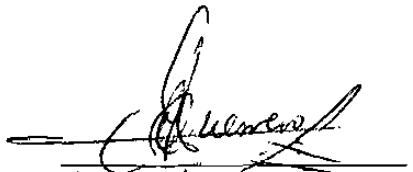


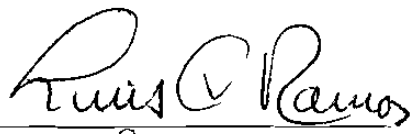
FONDO TESIS


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

  
Coasesor  
Dr. Luis Francisco Ramos De Valle

  
Revisor  
Dr. Ubaldo Ortiz Méndez

  
Revisor  
Dra. Marcela García Ramírez

  
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.

## AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

A los Doctores Luis Francisco Ramos De Valle, Director General del CIQA y Ubaldo Ortíz, 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 procesado 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.**

## 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

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