

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.

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.

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 logaran 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.

3

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTACION

3.1.- MEZCLAS DE POLIMEROS

3.1.1.- Introducción

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^{1,2,3}.

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 (ΔG_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 ΔG_m global es positiva, pero en las que cada fase constituida por ambos polímeros es homogénea hasta nivel microscópico, (ΔG_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.

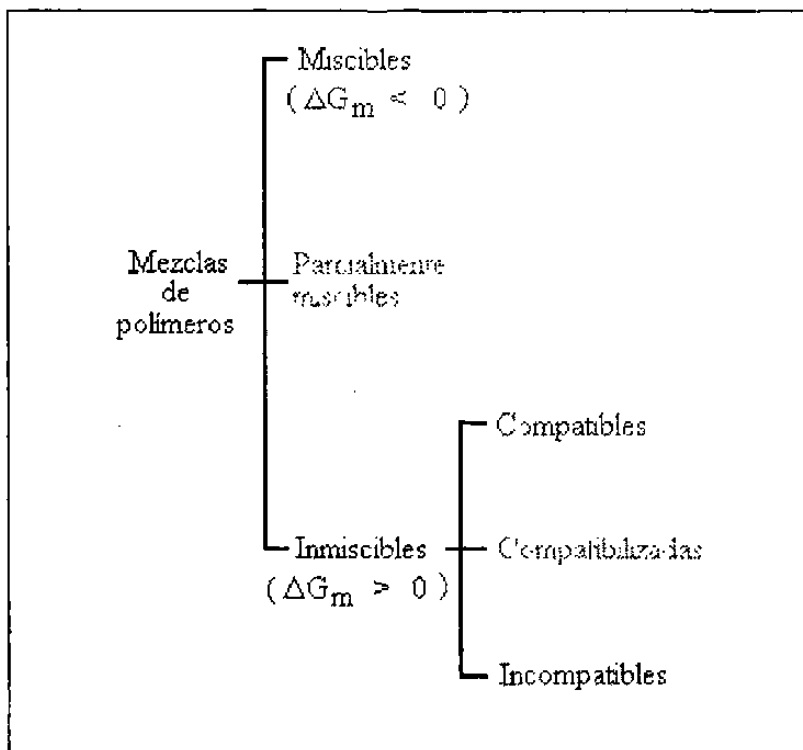


Figura 1.- Esquema de la clasificación de mezclas de polímeros

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 inmisible, 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 (ΔH_{mz}) es por lo general positiva, la única forma para que ΔG_m sea negativo, sería cuando el término entrópico fuese grande, este término está definido por la temperatura absoluta (T) y la entropía de mezclado (ΔS_m). Al extender la teoría de disoluciones de sustancias de bajo peso molecular para las macromoléculas, el término ΔS_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 Ω 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, Ω 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, Ω se reduce mucho más (Fig. 4), razón por la que la gran mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles.

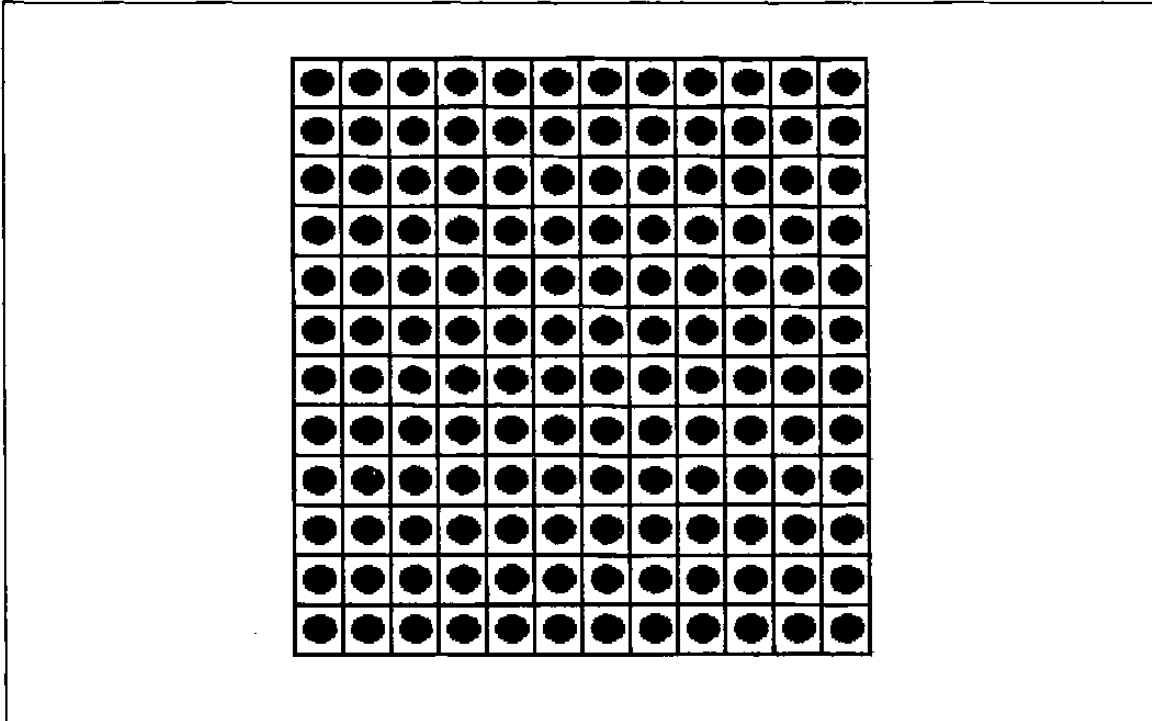


Figura 2.- Esquema de mallas para una disolución de moléculas de bajo peso molecular, cada celda está ocupada por una molécula (cada componente se representa con un color).

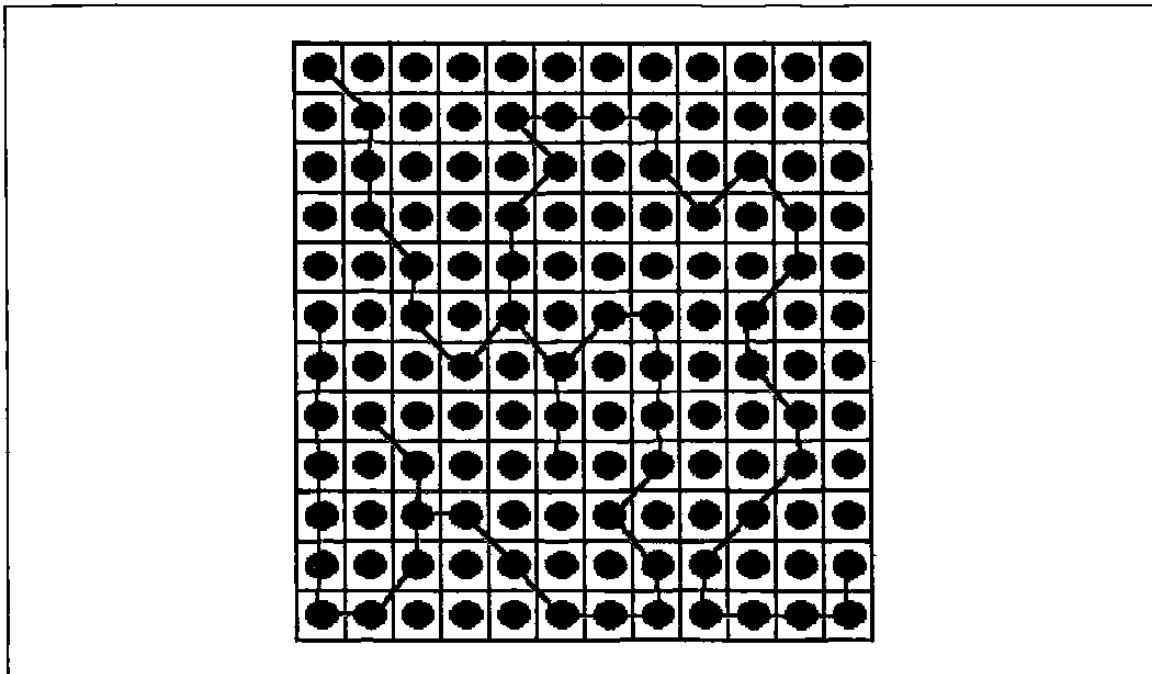


Figura 3.- Esquema de distribución de moléculas de una sustancia de bajo peso molecular y una polimérica en una malla donde cada celda está ocupada por una molécula de bajo peso molecular (●) o una unidad repetitiva del polímero (●)

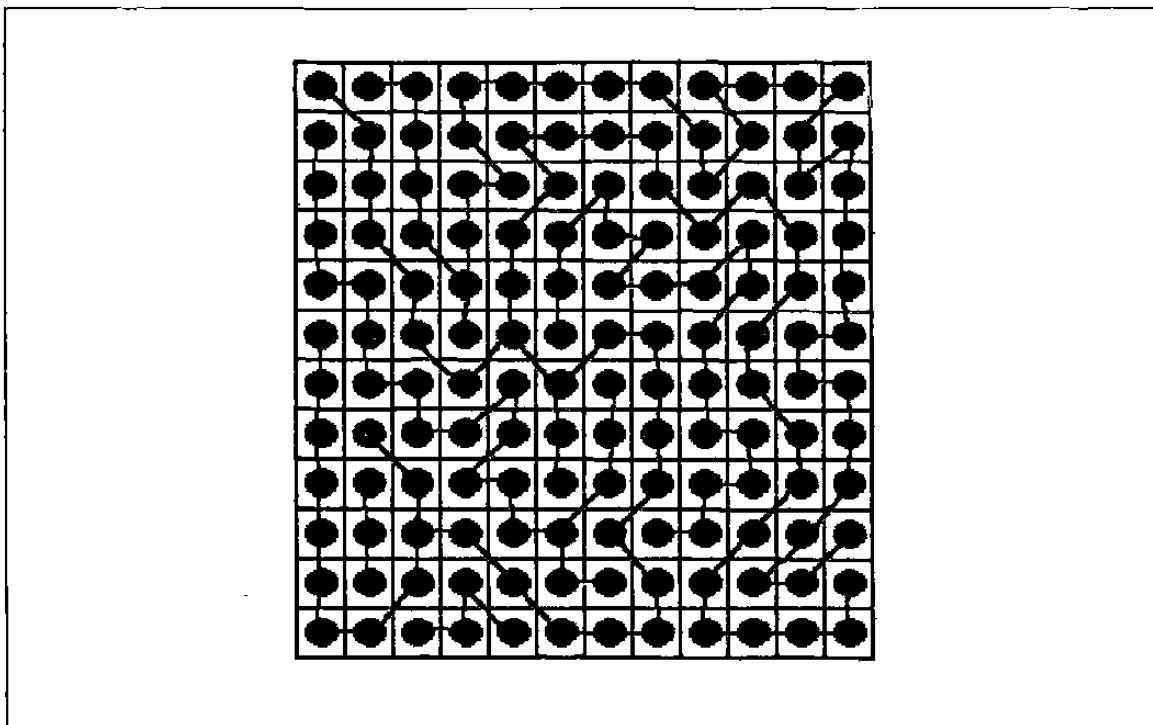


Figura 4.- Esquema de distribución de dos macromoléculas en una malla donde en cada celda cabe una unidad repetitiva (cada color es distintivo de cada componente).

De este modelo, Flory y Huggins¹⁻³ 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 ϕ_a y ϕ_b son las fracciones en volumen de los polímeros a y b, N_a y N_b son los grados de polimerización correspondientes y χ_{ab} es el parámetro de interacción efectivo entre los componentes. Como término puramente entálpico, χ_{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 (χ_c) por debajo del cual ΔG_m es negativa. Para el caso de mezclas de polímeros χ_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 polímeros⁴⁻⁶, la modificación de la ecuación de Flory-Huggins hecha por Painter y Coleman⁷⁻¹⁰ (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 ΔG_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 ΔG_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)², poli (cloruro de vinilo) - poli (tereftalato de butileno)², poli (estiren sulfonato de sodio) - poli (cloruro de vinil bencil trimetil amonio)², poli (3-hidroxi butirato) - poli (óxido de etileno)¹¹, poliamidas alifáticas con poliamidas aromáticas¹² y ésteres de celulosa con poliésteres alifáticos¹³.

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^{14,15}.

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^{1,3}.

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. 5².

En la figura se observa que cuando las mezclas son inmiscibles se presentan dos T_g 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 T_g , 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 T_g a temperaturas intermedias entre las de los dos polímeros puros.

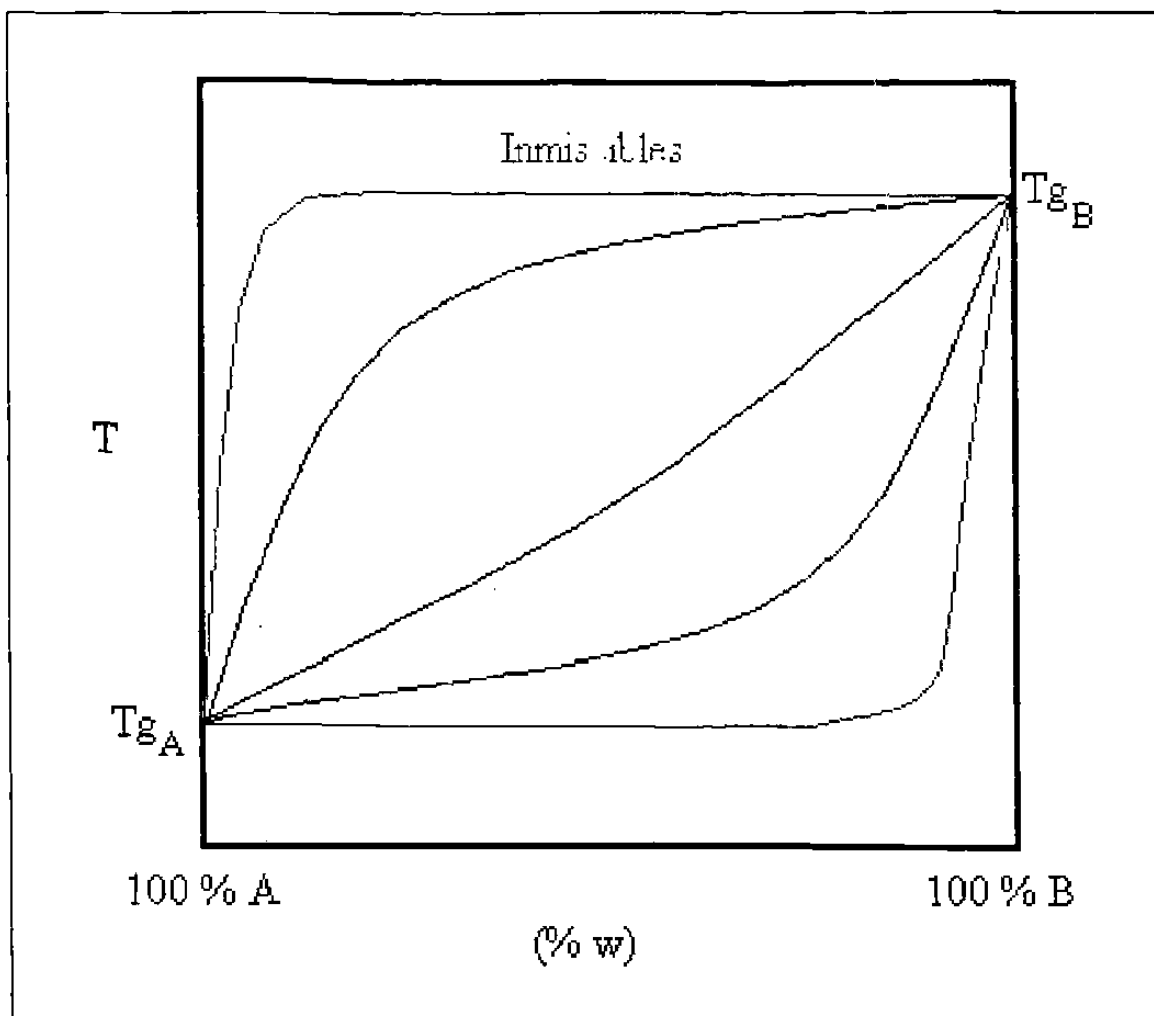


Figura 5.- Diagrama esquemático del comportamiento de las Tg de dos polímeros en los tres tipos de mezclas según la clasificación desde el punto de vista termodinámico. 1) Mezclas inmiscibles, 2) Mezclas parcialmente miscibles y 3) Mezclas miscibles

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)¹⁶

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

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 (ΔC_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 ideal¹⁷

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

Couchman y Karasz¹⁸ han propuesto una de las ecuaciones más generales (Ec. 10), que además tiene una fundamentación teórica termodinámica importante¹⁹.

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

Utracki y Jukes propusieron posteriormente²⁰ 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)²¹

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

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, Kwei²² 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 Coleman²³ 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.

$$T_g = (W_A T_{gA} + K W_B T_{gB}) / (W_A + K W_B) + W_A W_B (q'M(X) + q'B(T)) \quad [14]$$

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 semicristalino¹. El desarrollo y aplicación de estas bases teóricas planteadas por Flory, se deben a Nishi y Wang²⁴, quienes reportan la ecuación siguiente:

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

donde Tm°_B y Tm° 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, ΔH_B es el correspondiente calor de fusión por mol de unidad repetitiva, ϕ_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 miscibles²⁵, sin embargo las temperaturas de fusión al equilibrio (Tm°) 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 usado²⁷, 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 válido²⁸.

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 perfectos²⁹ 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 polímeros² 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 (δ) 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 polímeros². Es conocido que las bandas de absorción en esta región del espectro (número de onda de 400 a 4000 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 hidrógeno³⁰.

Aunque hay muchos trabajos de caracterización de mezclas de polímeros utilizando espectroscopía de infrarrojo, los trabajos de Coleman, Painter y colaboradores^{7-10, 31-34}, 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 cm^{-1} , a veces en la dirección de menor energía³⁵, y en ocasiones hacia longitudes de onda de mayor energía³⁴. De cualquier manera, el estudio de este fenómeno es actualmente aceptado para evaluar la miscibilidad de polímeros⁹.

3.1.3.- Propiedades²

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 naturaleza³⁶⁻³⁹, 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^{36,37}. La palabra quitina proviene del griego $\chi\iota\tau\omega\nu$ 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^{38,39} de la misma forma que la glucosa es la unidad estructural de la celulosa. (Fig. 6).

El quitosán (β -(1L4)-2-amino-2-deoxi-D-glucosa)^{38,39}, 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 quitosán³⁶.

Entre otras características sobresalientes de la quitina y el quitosán, tenemos su poder quelante⁴⁰, su biocompatibilidad⁴¹ y su biodegradabilidad⁴², 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.

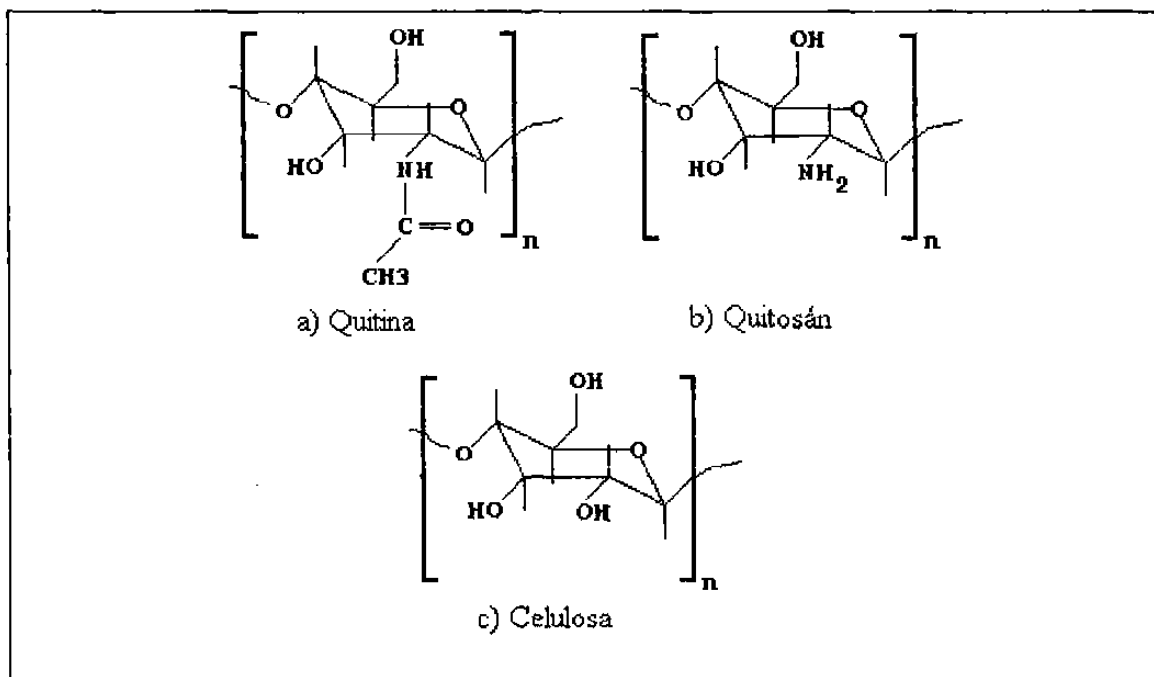


Figura 6.- Estructuras químicas de la quitina y del quitosán mostrando su similitud con la celulosa

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 quitina³⁹), de la cual se estima que en México, durante la temporada baja de 1989, se desecharon 3,000 toneladas en peso seco⁴³, 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 quitosán³⁶ 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 1989³⁸ 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 β -1,4-glucosídicos. La quitina tiene un grupo acetilo como sustituyente 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 organismo³⁶. 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 soluble⁴⁴, como la desacetilación⁴⁵, 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 compiten⁴⁶, 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 GPC⁴⁷ 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 mas comúnmente utilizado es el de viscosimetría de soluciones diluidas^{37,45,46,48,49}. 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 (η_r) de cada disolución mediante la expresión:

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

donde “t” y “t₀” 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 (η_{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^{1,3} (Ec. 20).

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

donde K y α 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 litio⁴⁹ y para el ácido fórmico³⁷, aunque las constantes K y α 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 M⁴⁶, b).- ácido acético 2 M / acetato de sodio 0.2 M³⁷, c).- ácido acético 2% / acetato de sodio 0.1 M⁴⁸ y d).- ácido acético 0.2 M / acetato de sodio 0.1 M⁵⁰. En la tabla I se muestran algunos valores de K y α reportados.

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

Polímero	Disolvente	Temperatura (°C)	K (dl/g)	α	Ref
quitina	CHOOH	25	8.93×10^{-4}	0.71	37
quitosán	CH ₃ COOH 0.1 M NaCl 0.2 M	25	1.8×10^{-5}	0.93	45
quitina y quitosán	CH ₃ COOH 0.2 M CH ₃ COONa .1 M	30	$1.64 e^{-35}(\text{GD}^{14})$ GD : grado de desacetilación	$1.82 - 1.02 e^{-2}(\text{GD})$ 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_v 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 quitina³⁶⁻³⁹ ha sido bien estudiada, mientras que hay pocos reportes sobre el quitosán^{45,51,52}. La quitina presenta 3 polimorfismos identificados como: α -quitina, β -quitina y γ -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 α -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 β -quitina las moléculas se acomodan en forma paralela resultando en celdas unidad monoclinicas (Fig. 8, Tabla II); y en la γ -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 quitina³⁶⁻³⁹ y el quitosán⁵²⁻⁵⁴

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

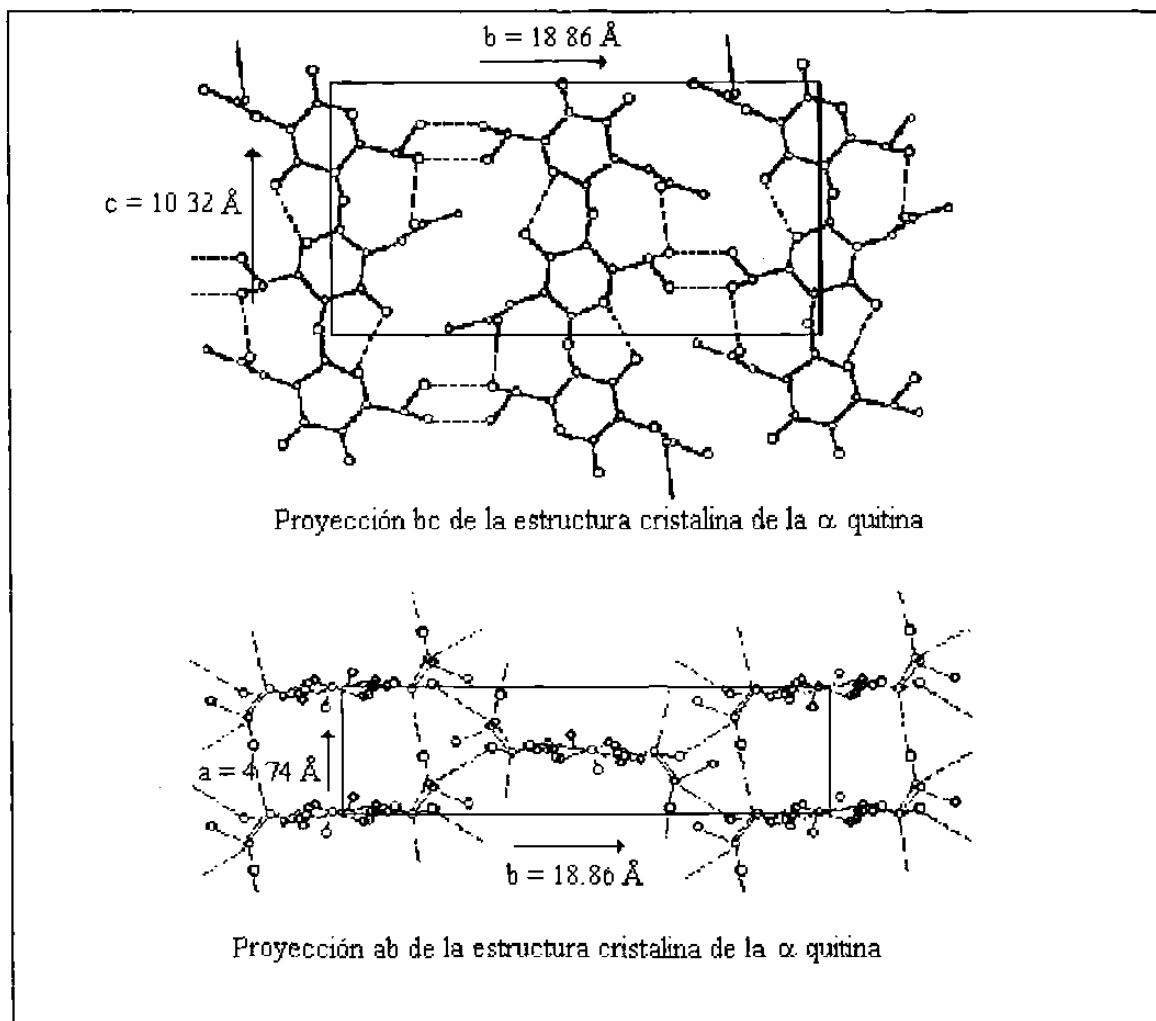


Figura 7.- Dimensiones de la celda unidad de la α -quitina

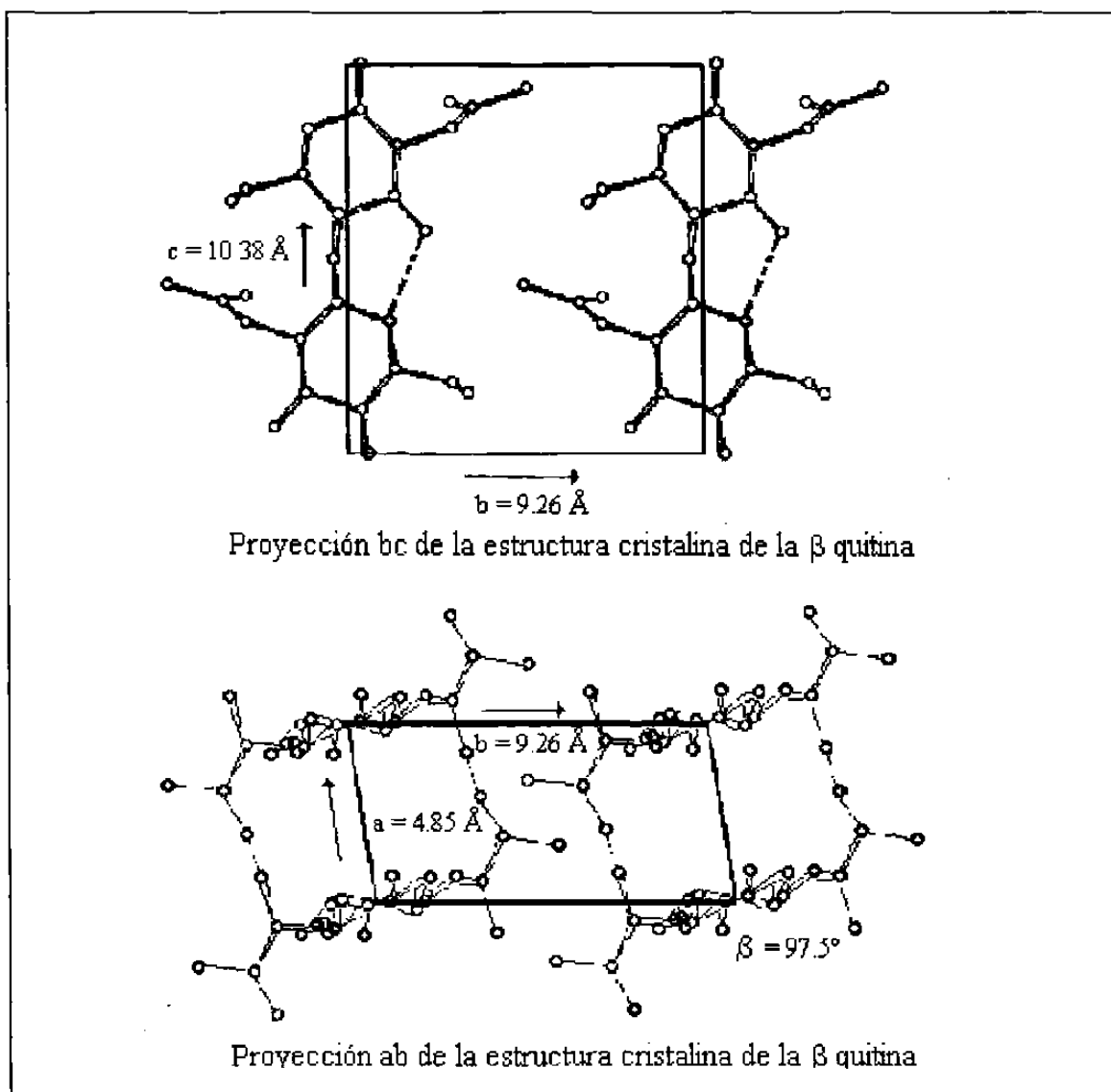


Figura 8.- Dimensiones de la celda unidad de la β quitina

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 concluyentes⁵³ y que el único diagrama completo es el reportado para los cristales simples de quitosán. (Fig. 9)⁵⁴.

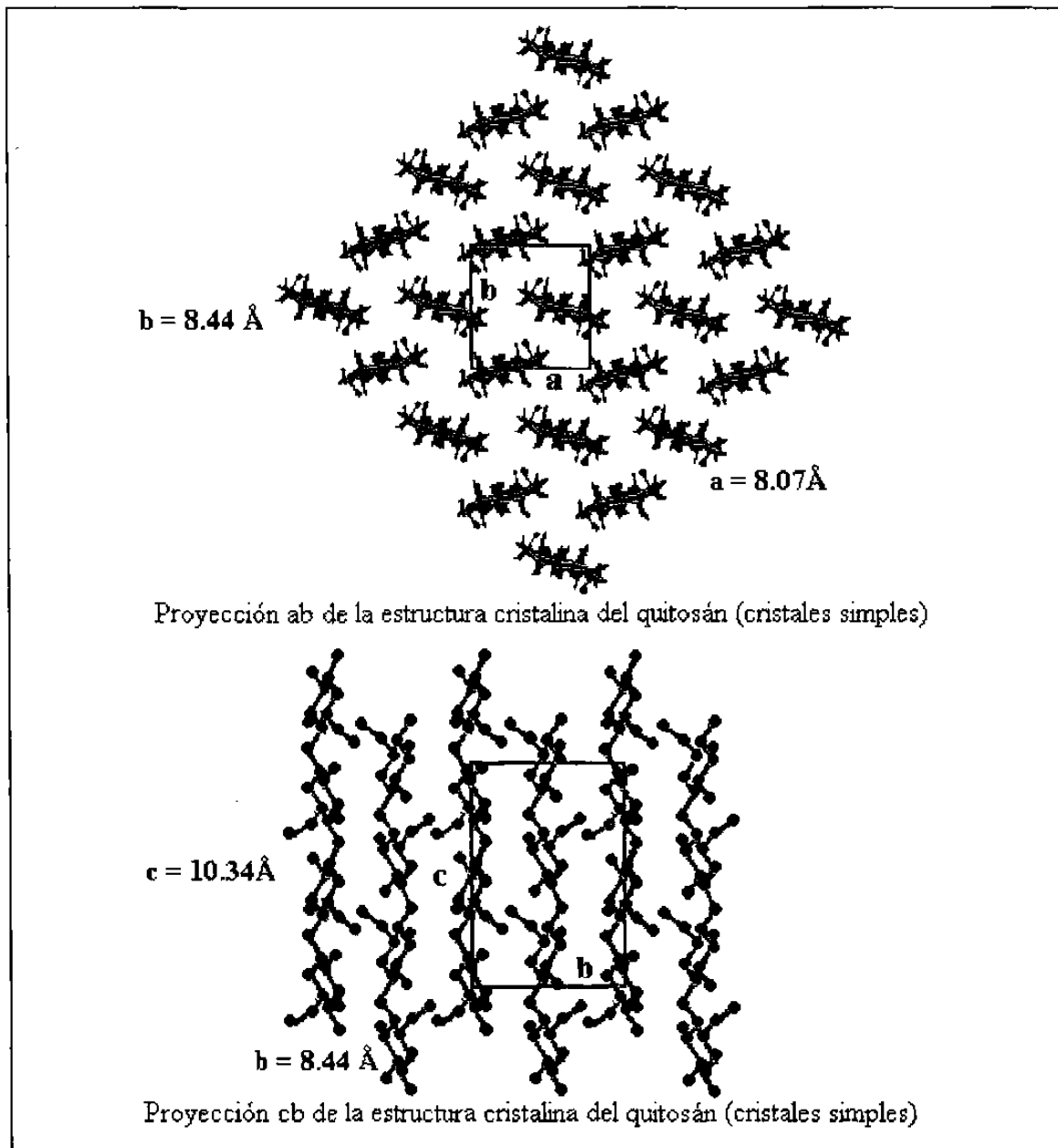


Figura 9.- Dimensiones de la celda unidad del cristal simple de quitosán

3.2.1.4.- Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta poderosa en la caracterización de sustancias y materiales³⁰, 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 cristalización²⁷. 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^{36,37,44,45}, pudiendo asegurarse que la región del espectro más importante está localizada en números de onda menores a 2000 cm^{-1} , (Fig. 10), donde aparecen las bandas correspondientes al grupo amida y que son: 1665 cm^{-1} del estiramiento del $\text{C}=\text{O}$, 1555 cm^{-1} de la deformación en el plano del enlace N-H y 1313 cm^{-1} de balanceo del grupo metileno (CH_2).

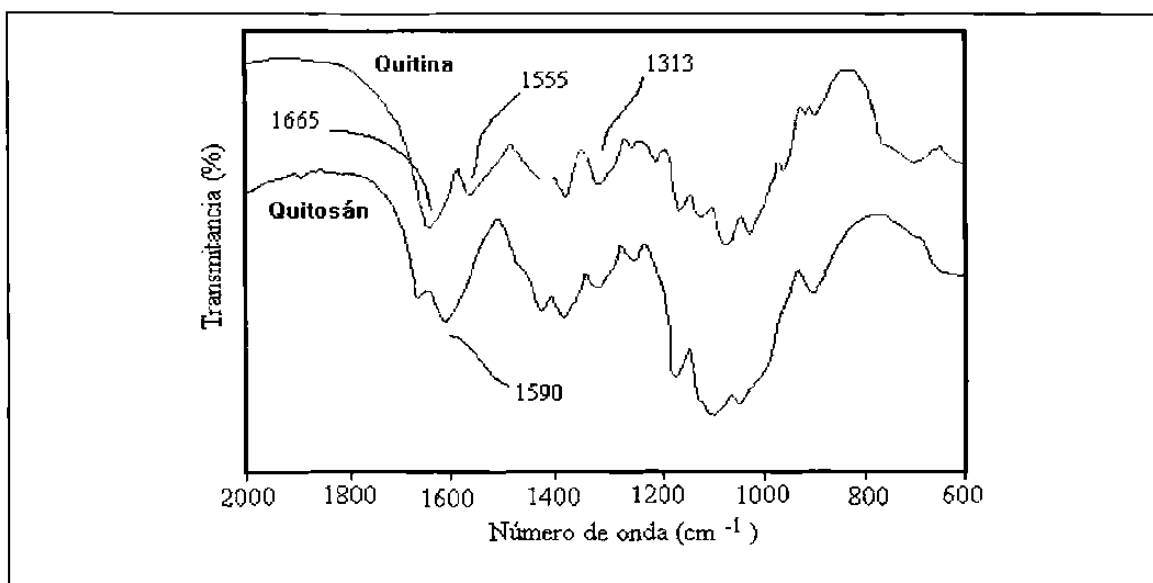


Figura 10.- Espectros de infrarrojo de la quitina y el quitosán, mostrando sus principales bandas características en la región de huellas digitales

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 cm^{-1} y la desaparición de la banda a 1555 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. Sannan⁵⁵ quien hace un análisis de absorbancias de la banda a 1550 cm^{-1} y de la relación de absorbancias de las bandas de 1550 a 2878 cm^{-1} (C-H). El otro método es el propuesto por Moore y validado por Domszy^{56,57}, el cual consiste en evaluar la relación de absorbancias (A), de las bandas a 1655 y 3340 cm^{-1} (O-H) y substituirlo en la ecuación 21

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

Este último método, ha sido utilizado en otros trabajos^{45,58} 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.

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 quitina⁴⁸, quitosán⁴⁸, quitosán entrecruzado⁴⁷, y membranas de quitosán modificado químicamente⁴⁵, 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 colaboradores⁵⁹, 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.

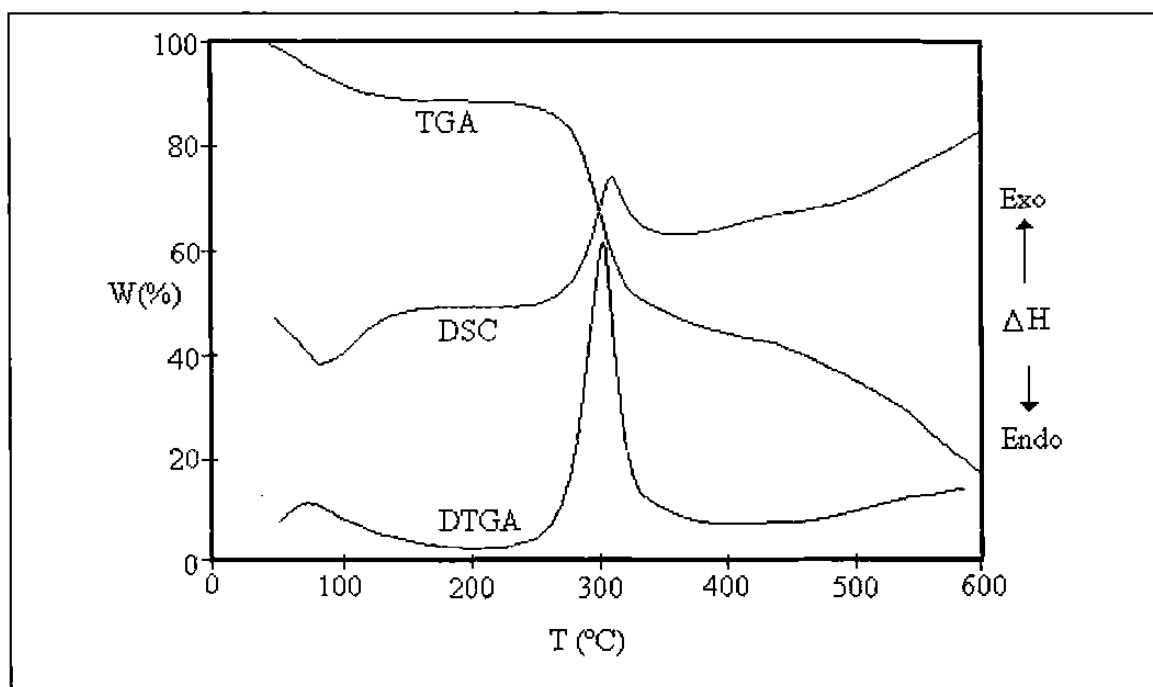


Figura 11.- Curvas de DSC, TGA y su derivada (DTGA), reportadas para el quitosán⁵⁷

Es conveniente hacer notar que otros autores⁴⁵ 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^{1,3,50,60,61} 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 ϵ -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.

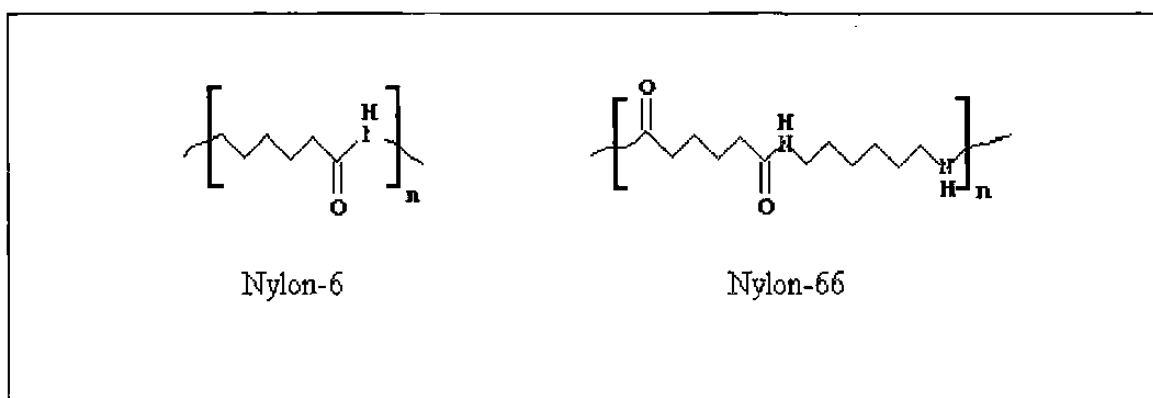


Figura 12.- Estructuras químicas de las poliamidas nylon-6 y nylon-66

Es interesante mencionar que las poliamidas conocidas como poli (α -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 α . 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 crustáceos³⁸.

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 α -monoclínica y γ -monoclínica, y para el nylon-66 la α -triclínica.

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

Tabla III. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del Nylon 6⁶²⁻⁶⁴

Celda unidad	α - monoclínica	α - monoclínica	α - monoclínica	β - monoclínica	γ - 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
α (grados)	-----	-----	-----	-----	-----
β (grados)	-----	-----	-----	-----	-----
γ (grados)	67.5	79.5	66.3	-----	121

Tabla IV. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del Nylon 66⁶⁵⁻⁶⁷

Celda unidad	α -triclínica	β -triclínica	Pseudo-hexagonal
a (Å)	4.9	4.9	4.92
b (Å)	5.4	8.0	6.04
c (Å)	17.2	17.2	17.23
α (grados)	48.5	90.0	53.5
β (grados)	77.0	77.0	80.7
γ (grados)	63.5	67.5	60.5

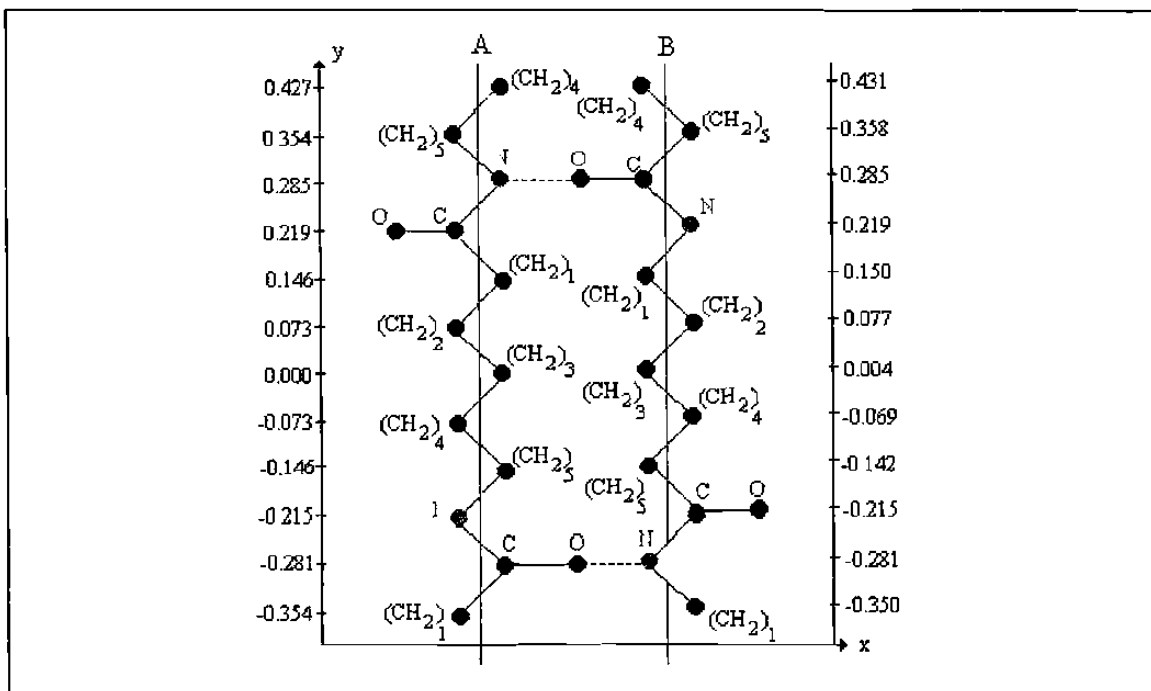


Figura 13.- Estructura cristalina del nylon-6 (α -monoclínica)

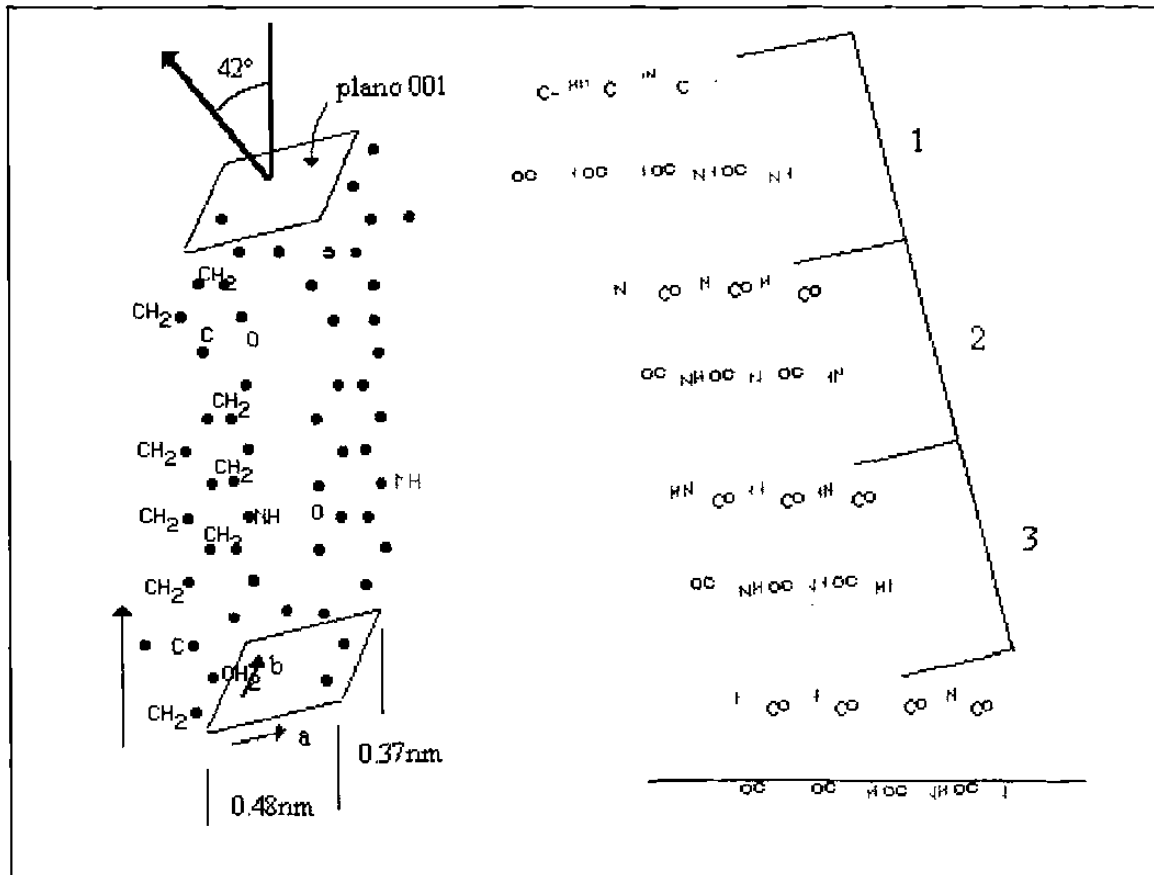


Figura 14.- Estructura cristalina del nylon-66 (α -triclinica)

A diferencia del nylon-6, el nylon-66⁶⁶⁻⁶⁸ y el nylon-612⁶⁹ presentan durante el calentamiento una transición cristal-cristal de primer orden termodinámico⁷⁰, conocida como transición de Brill. En el caso del nylon-66 esta transición ocurre al calentar una muestra con morfología α -triclinica por encima de los $200\text{ }^\circ\text{C}$, 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 α -monoclinica⁷¹⁻⁷³ y el nylon-66 α -triclinica⁶⁵.

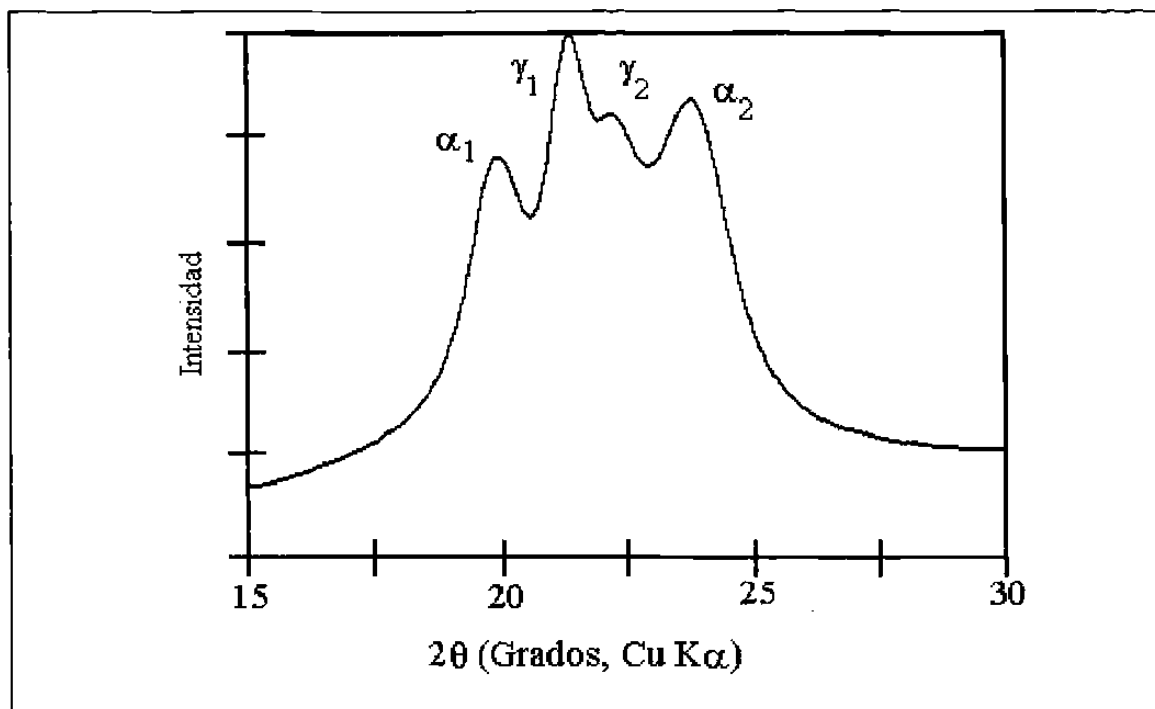


Figura 15.- Difractograma de rayos-X del nylon-6 en la forma α - monoclinica^{72,73}

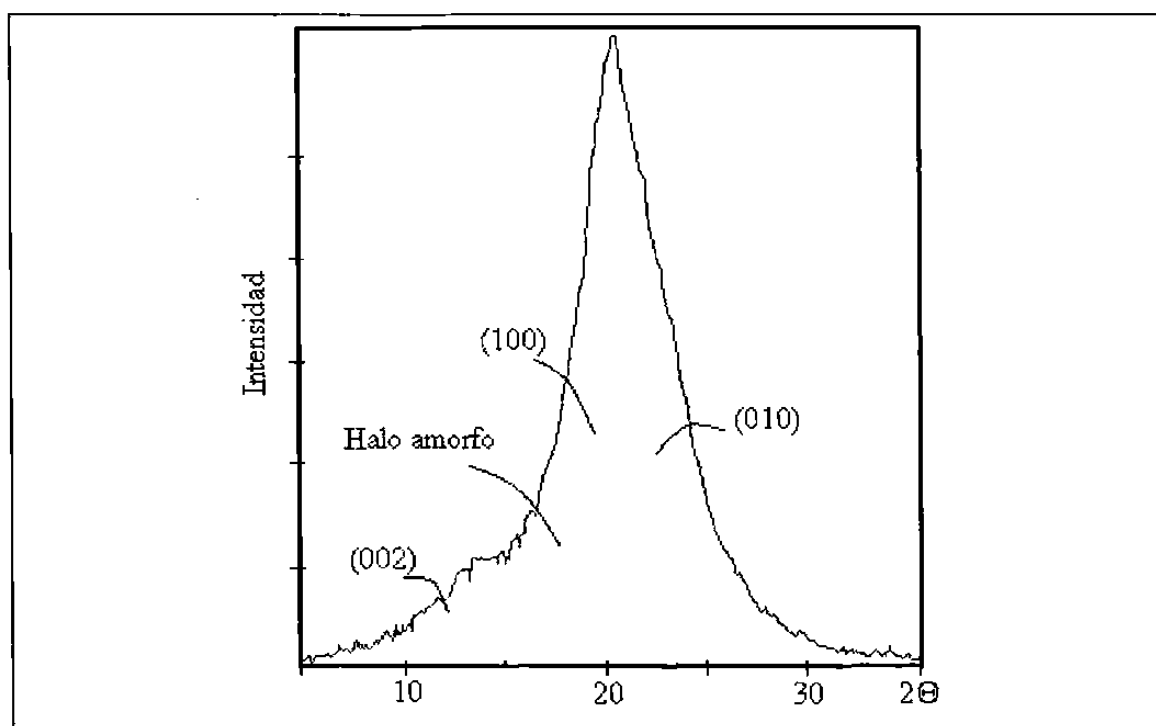


Figura 16.- Difractograma de rayos-X del nylon-66 en la forma α - triclinica⁶⁵

3.2.2.4.- Espectroscopía de infrarrojo

En las figuras 17 y 18⁷⁴ 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 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 poliamidas⁹, esta banda sufre corrimientos tanto por la presencia de cristalinidad como por la formación de puentes hidrógeno.

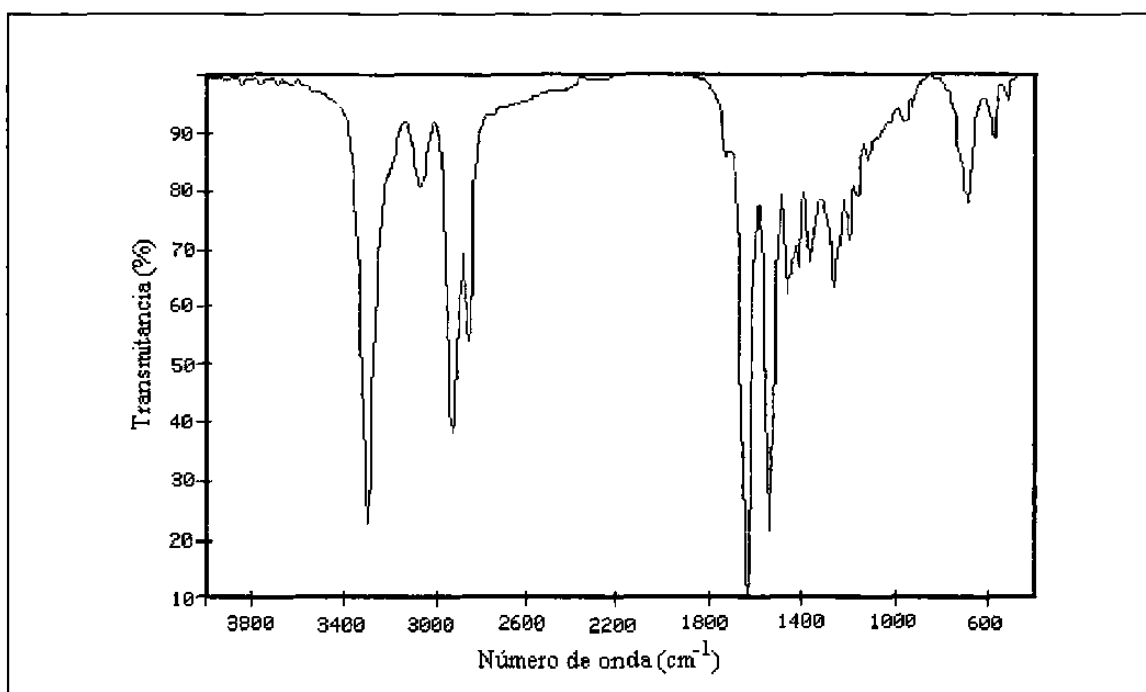


Figura 17.- Espectro de infrarrojo de nylon-6.

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.

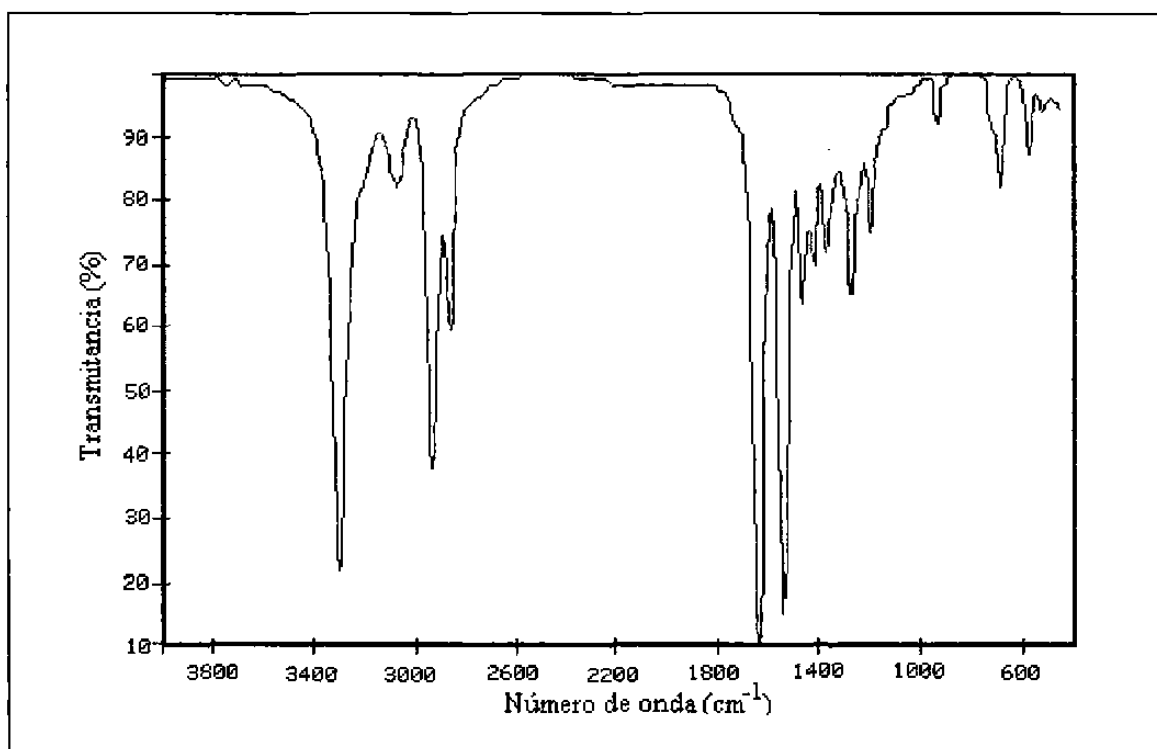


Figura 18.- Espectro de infrarrojo de nylon-66

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_g⁷⁵</i> (°C)	<i>T_m⁷⁶</i> (°C)	<i>Módulo⁷⁷</i> (MPa)	<i>Tensión Max.⁷⁸</i> (MPa)	<i>Dureza Rockwell⁷⁹</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 α -monoclínica y γ -monoclínica, mientras que para el caso del nylon-66 sólo la α -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 fundido⁸⁰ como desde disolución⁷³. En la figura 19 se muestra una curva DSC típica del nylon-6.

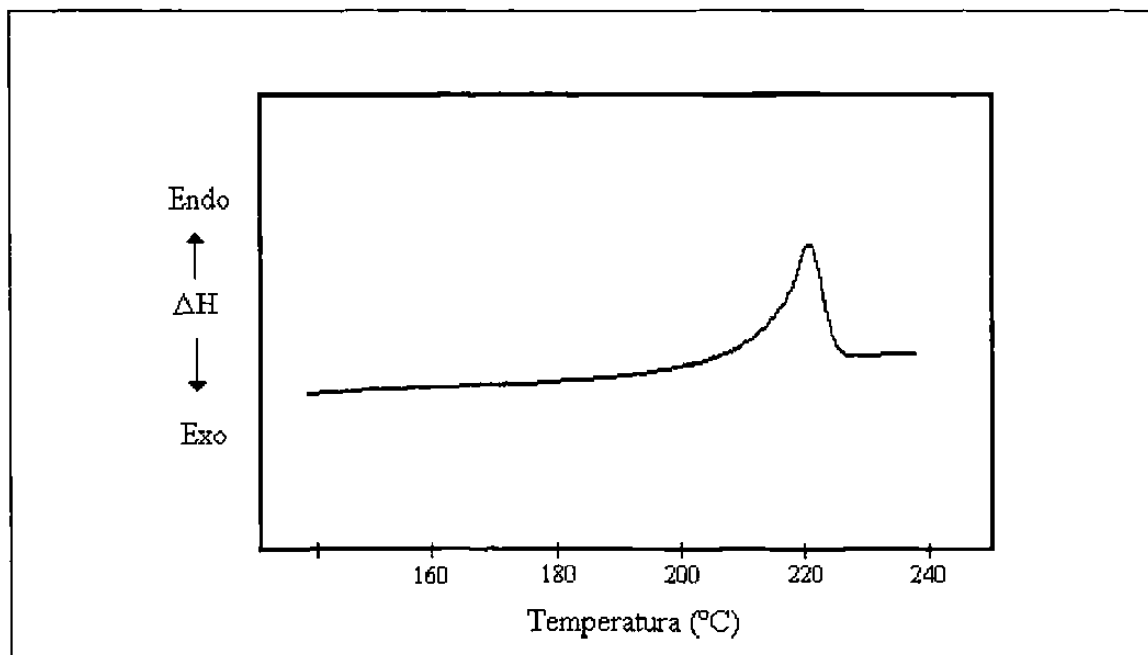


Figura 19.- Curva DSC típica del nylon-6

Igualmente, para el nylon-66 obtenido desde el estado fundido²⁵ 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 endotermas⁸¹, las cuales se han asignado a dos formas de la morfología α -triclínica, las formas α_1 y α_2 , siendo la α_1 -triclínica 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 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

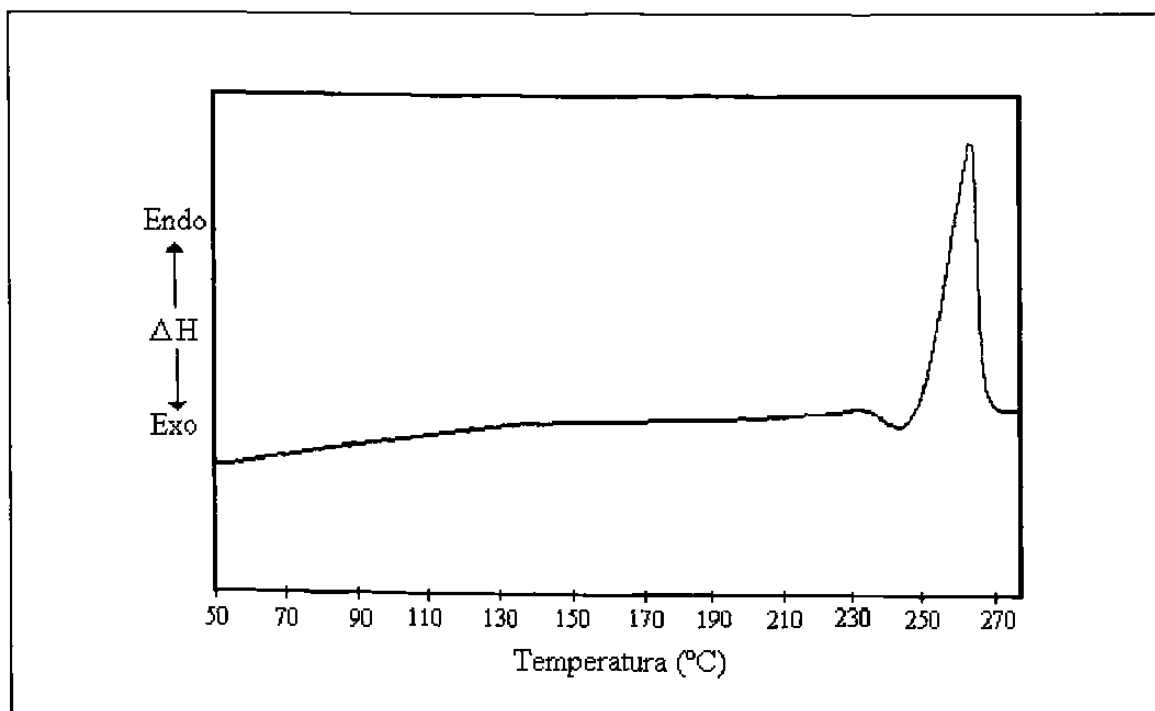


Figura 20.- Curva DSC típica del nylon-66

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°) y la entalpía de fusión del material 100 % cristalino (ΔH_m°). 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_m^o (°C) 260	Ref. 76
	ΔH_m^o (cal/g) 45.6	82,83
Nylon-66	T_m^o (°C) 268	76
	ΔH_m^o (cal/g) 60.94	93

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^{84,85}, poli (óxido de etileno)⁹, copolímeros de etileno y alcohol vinílico⁸⁰ y celulosa⁸⁶⁻⁸⁸ hasta mezclas entre varias poliamidas^{12,25,73}.

T.S. Ellis²⁵ 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 “muchacha” 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 Coleman⁹, 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.

T.O. Ahn et. al.⁸⁰, 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^{86,87,88}. 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 alifáticos¹³ y con poli metacrilato de metilo⁸⁹ y con quitosán⁹⁰.

En el trabajo de Buchanan et. al.¹³, 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 Nishioka⁸⁹, 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.⁹⁰ 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.⁹¹ 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^{90,91}, el objetivo de los trabajos es el de preparar membranas^{45,92} 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-4⁹³, 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-Covas⁵⁹. 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.

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 (χ), ya que ambos polímeros contribuyen de la misma manera²².

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 (QA₀), se adquirió de Sigma Co., obtenida de caparazón de cangrejo y su presentación en forma de hojuelas. El quitosán (QN₀), 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 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 μm .

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.

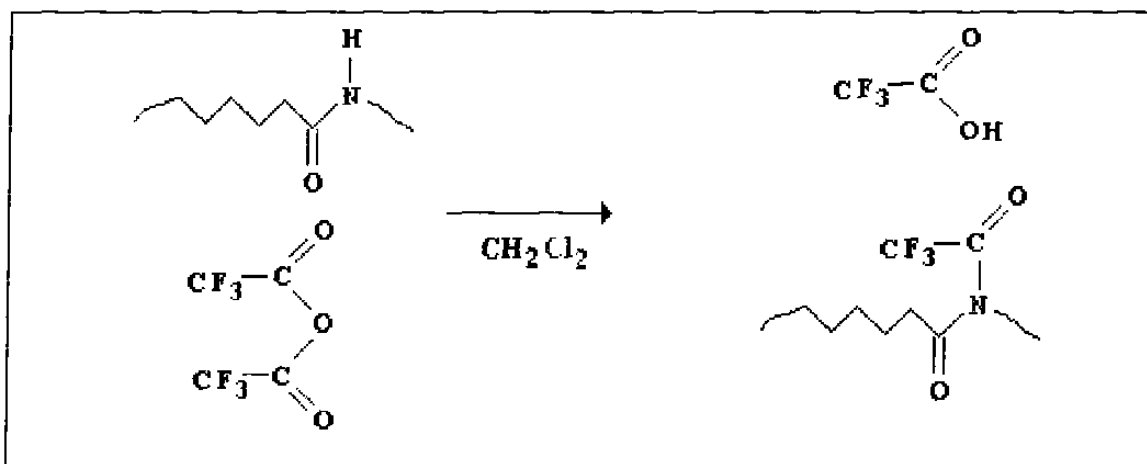


Figura 21.- Formación de las poliamidas acetiladas para determinación de pesos moleculares por GPC

Para hacer las determinaciones de GPC, se usó el método reportado por Weisskopf²⁴, 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^{95,96}.

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 Moore⁵⁷ y Domzy⁵⁶, 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 ± 0.1 °C y cuatro diluciones en el sistema de disolventes CH_3COOH 0.2 M / CH_3COONa 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 ± 0.1 °C

4.4.- SOLUBILIZACION DE LA QUITINA

Para obtener quitina soluble en ácido fórmico, se llevó a cabo el siguiente procedimiento^{44,46}: Se colocan 20 g de quitina (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_o 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 iniciaran 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 porciento 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 10(mg)	Aprox. 10	Aprox. 10
Intervalo de temperatura (°C)	-150 - 300	30 - 600
Atmósfera de N ₂ (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 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 ampliaciones 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 ampliaciones 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 $2\Theta = 5^\circ - 80^\circ$.