

5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1.- ANALISIS DE LOS POLIMEROS BASE

5.1.1.- Nylon-6 y nylon-66

5.1.1.1.- Estructura química

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

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

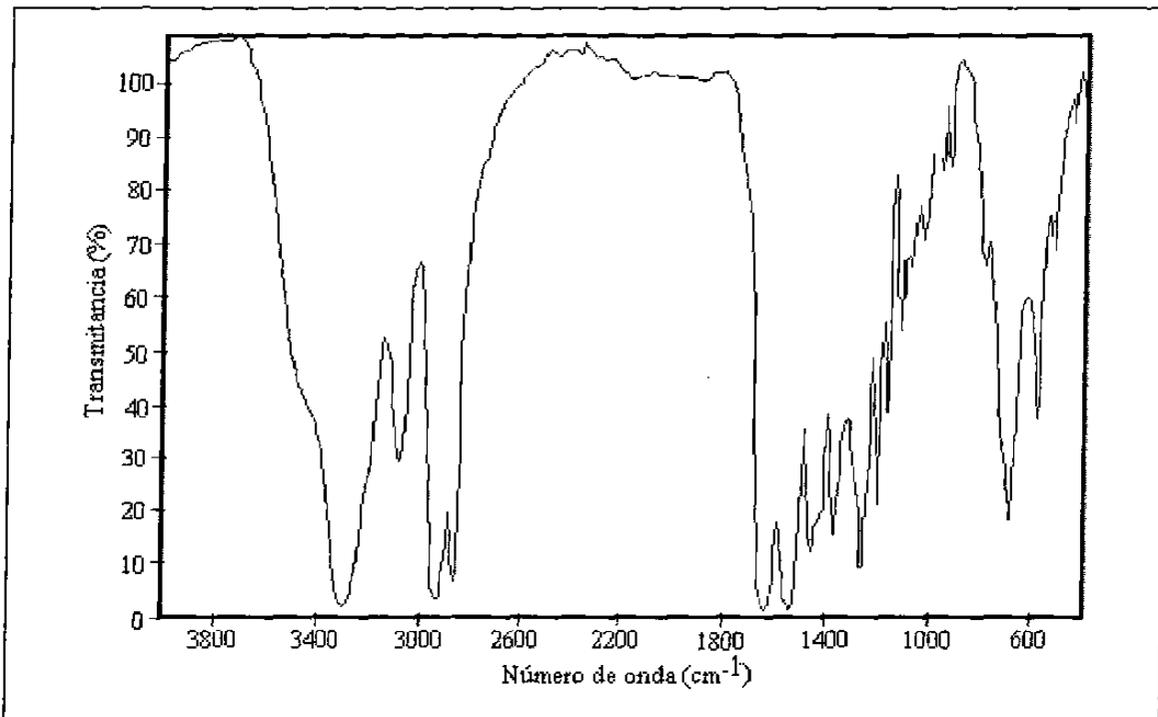


Fig. 22.- Espectro de infrarrojo del nylon-6 utilizado en este trabajo.

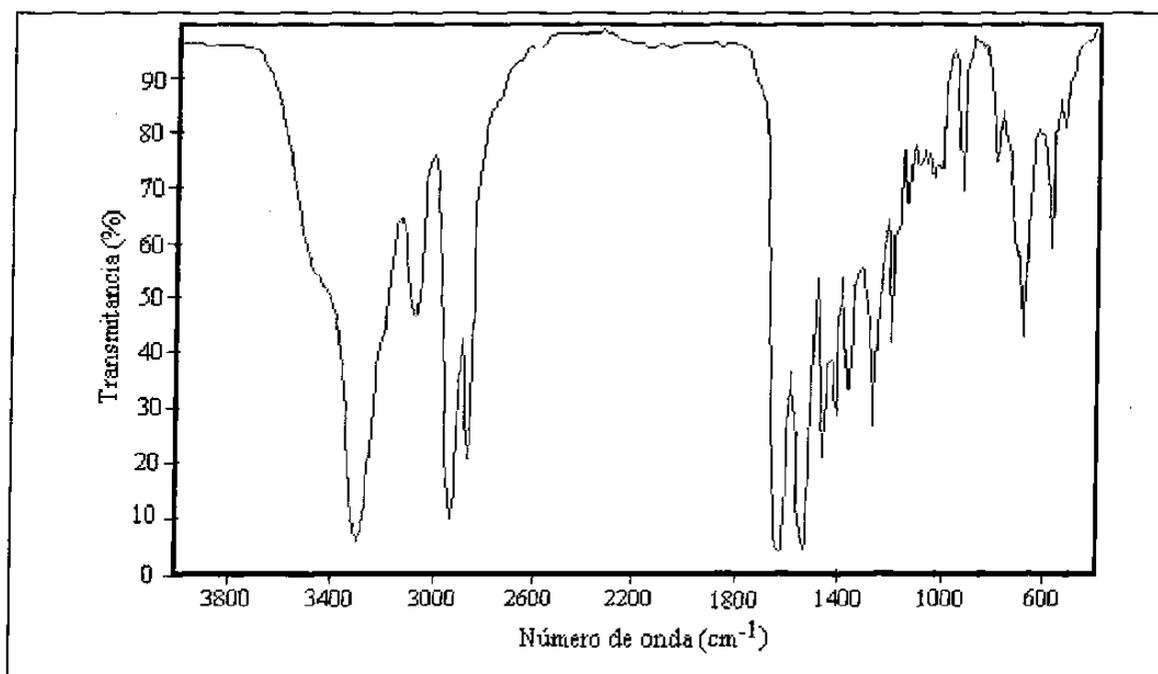


Fig. 23.- Espectro de infrarrojo del nylon-66 utilizado en este trabajo

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

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

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

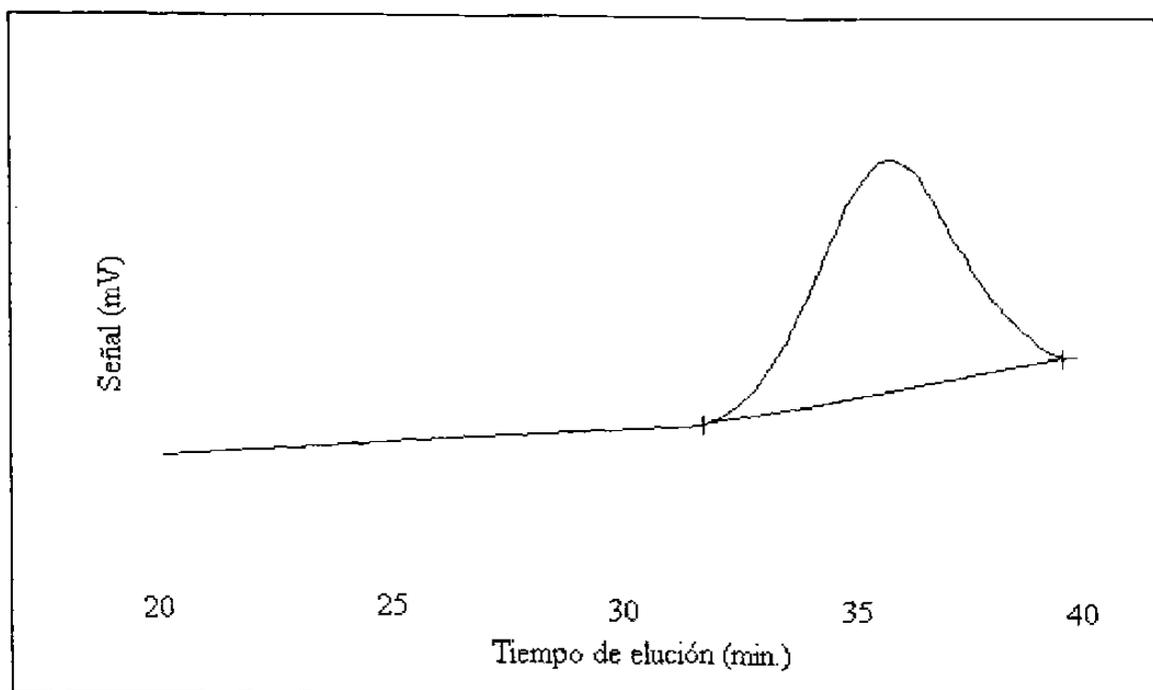


Fig. 24.- Cromatograma de permeación en gel del nylon-6

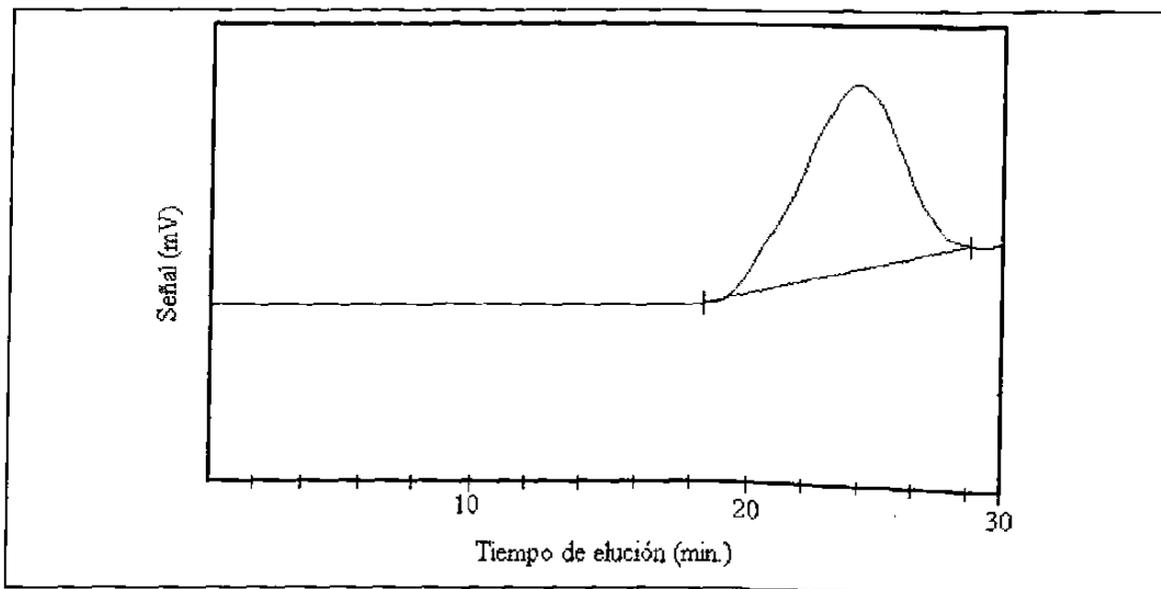


Figura 25.- Cromatograma de permeación en gel del nylon-66

5.1.1.2.- Cristalización y morfología

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

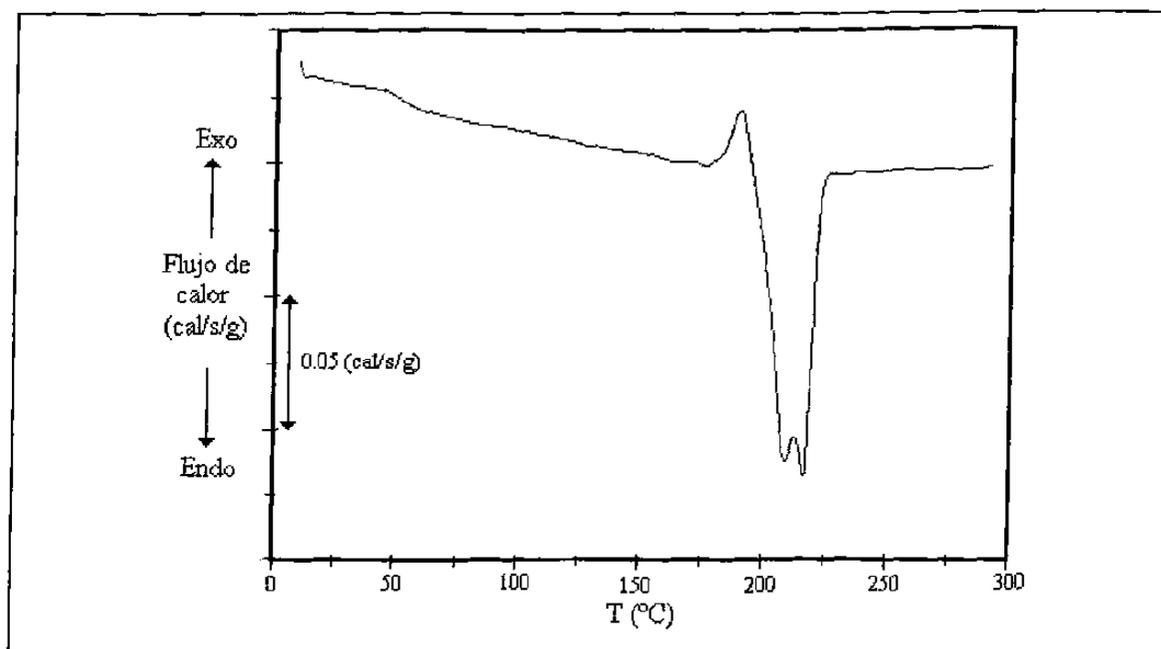


Figura 26.- Curva calorimétrica obtenida para el nylon-6

En estos trazos de DSC, se observan para ambas muestras las dos transiciones típicas de polímeros semicristalinos, cuya velocidad de cristalización es lo suficientemente elevada como para que cristalicen al máximo durante el enfriamiento, es decir, la transición vítrea y la fusión. En la tabla IX se resumen las magnitudes de estas variables termodinámicas, las cuales coinciden con los valores reportados^{75,76}. Los datos de grado de cristalinidad ($1-\lambda$), calculados con las entalpías de fusión al equilibrio reportadas (ΔH_m^0)^{82,83}, complementan la tabla IX.

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

Muestra	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_m (cal/g)	(1- λ) (%)
Nylon-6	45.3	209.3	14.3	31
Nylon-66	51.7	255.2	11.0	18

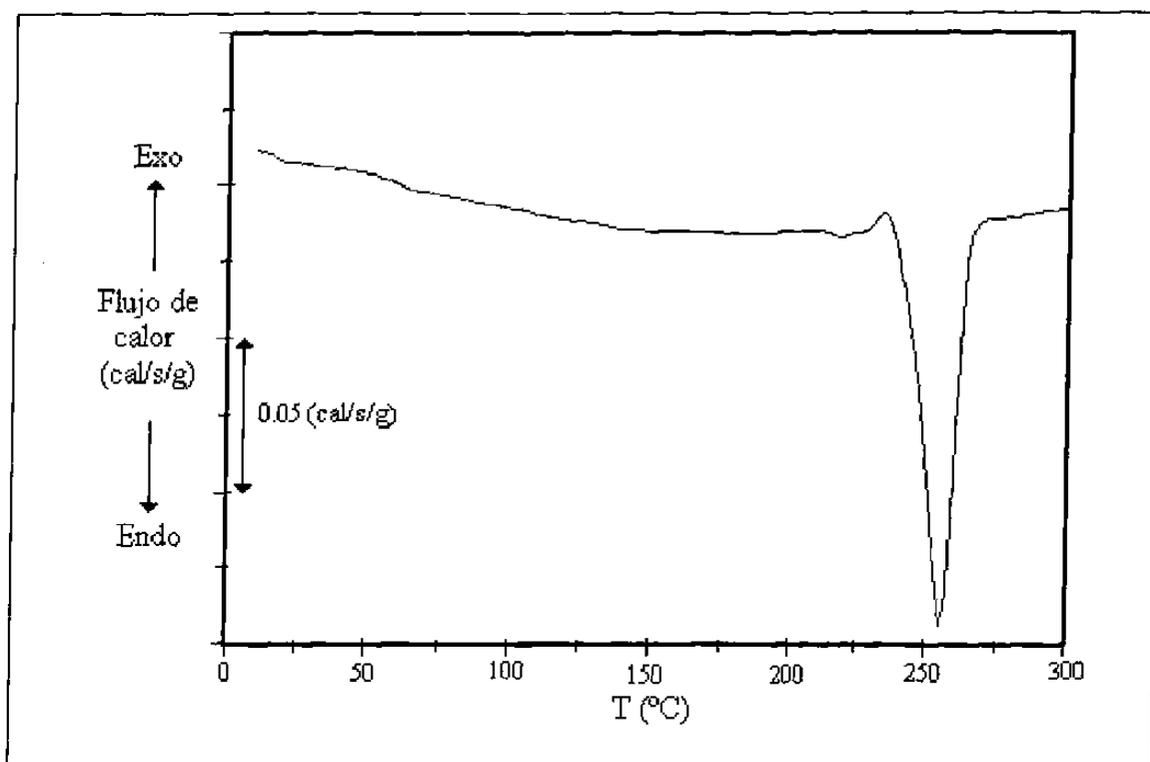


Figura 27.- Curva calorimétrica obtenida para el nylon-66

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

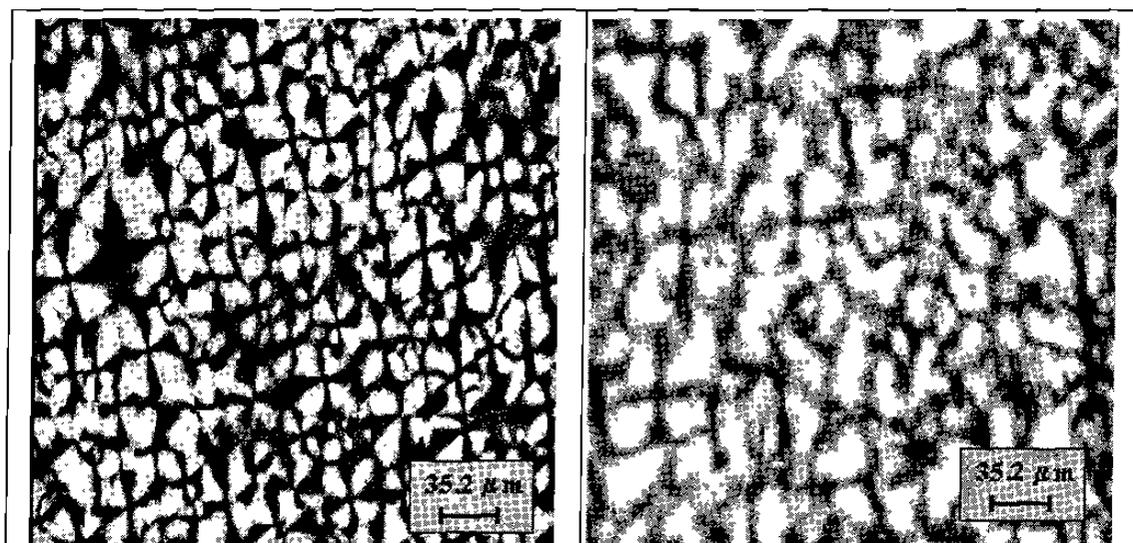


Figura 28.- Imagen del microscopio (200X) del nylon-6 cristalizado desde el estado fundido al enfriar a una velocidad de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Figura 29.- Imagen del microscopio (500X) del nylon-66 cristalizado desde el estado fundido al enfriar a una velocidad de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

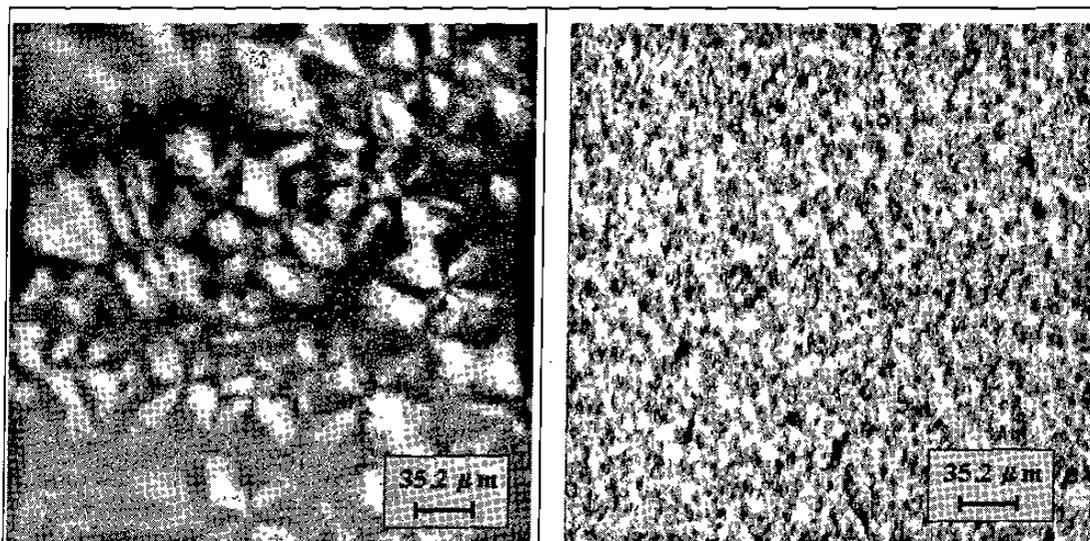


Figura 30.- Imagen del microscopio (200X) del nylon-6 cristalizado por evaporación de disolvente (Ac. fórmico) a 30 °C.

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

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

5.1.2- Quitina y quitosán

5.1.2.1.- Estructura química

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

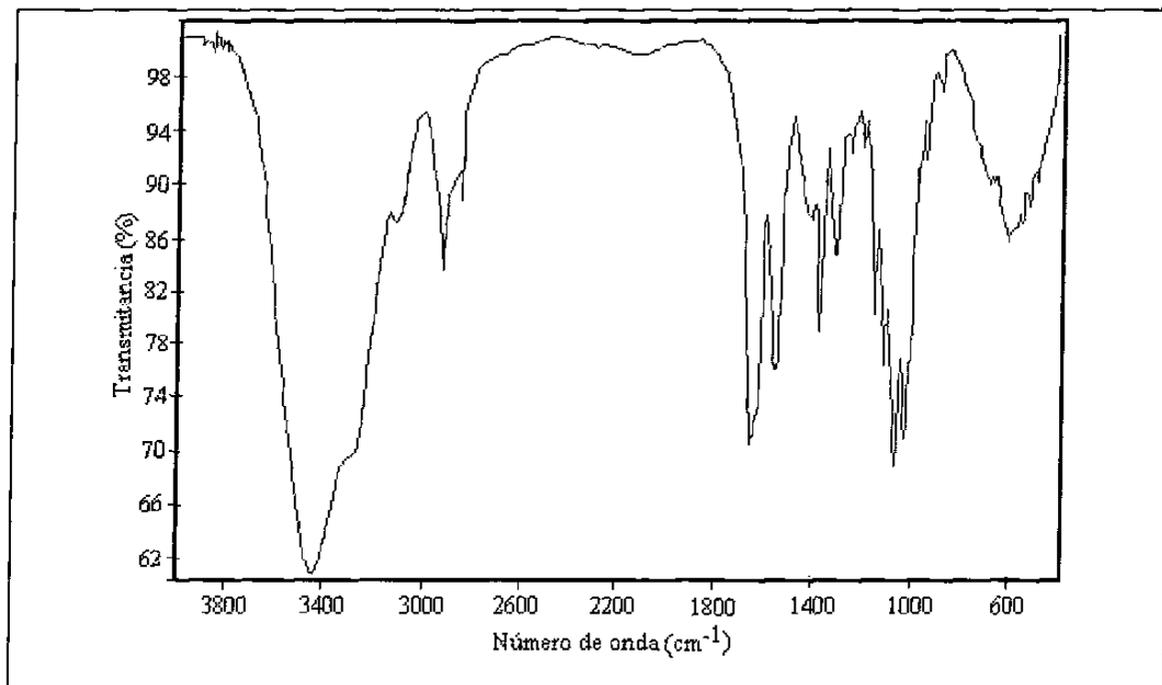


Figura 32.- Espectro de infrarrojo de la quitina utilizada en este trabajo.

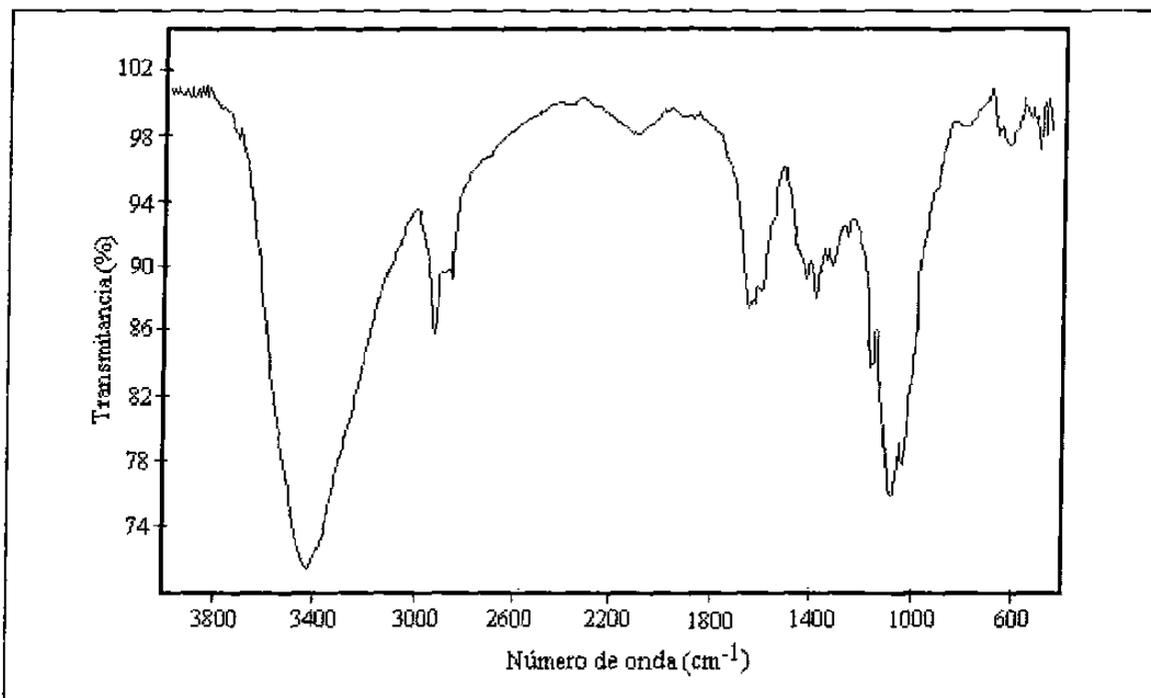


Figura 33.- Espectro de infrarrojo del quitosán utilizado en este trabajo

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

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

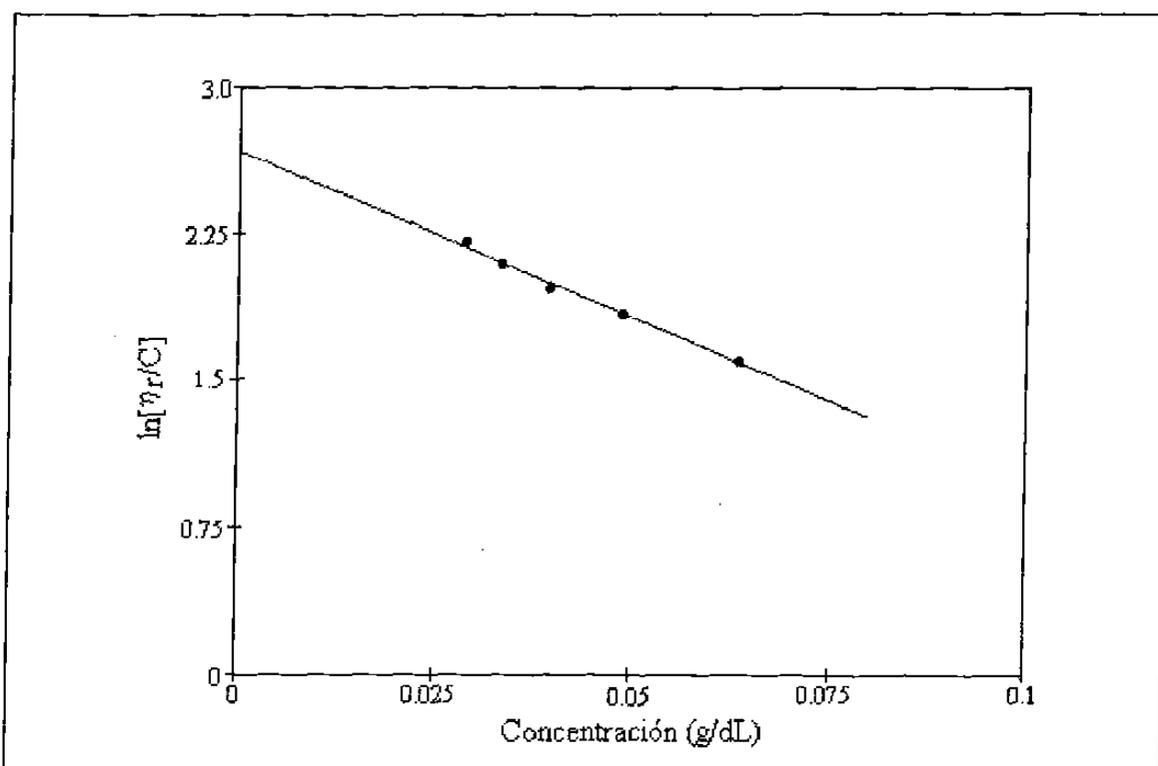
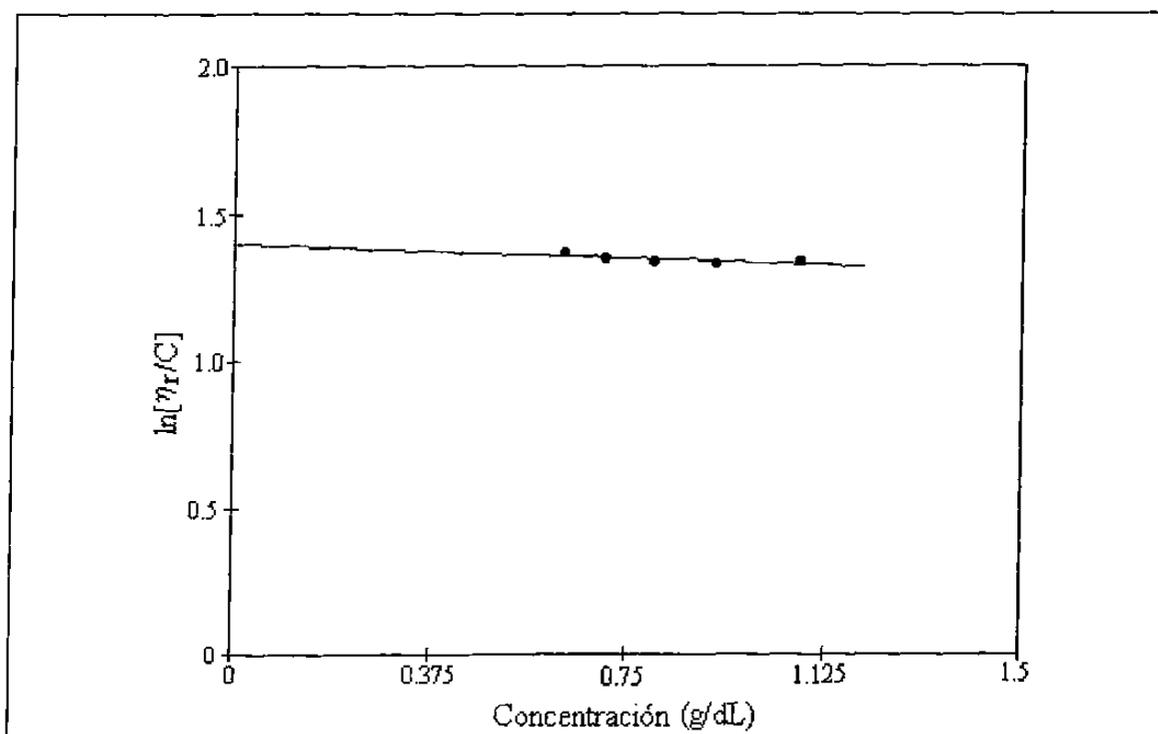


Figura 34.- Curva viscosimétrica de la quitina en ácido fórmico

Figura 35.- Curva viscosimétrica del quitosán en CH_3COOH 0.2M / CH_3COONa 0.1M

5.1.2.2.- Cristalización y morfología

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

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

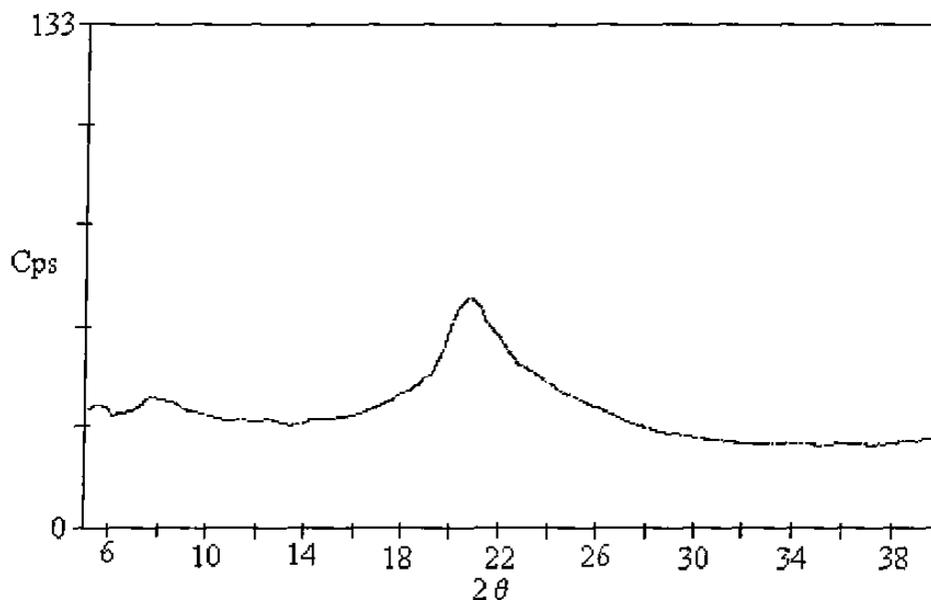


Figura 36.- Difractograma de rayos-X de la quitina

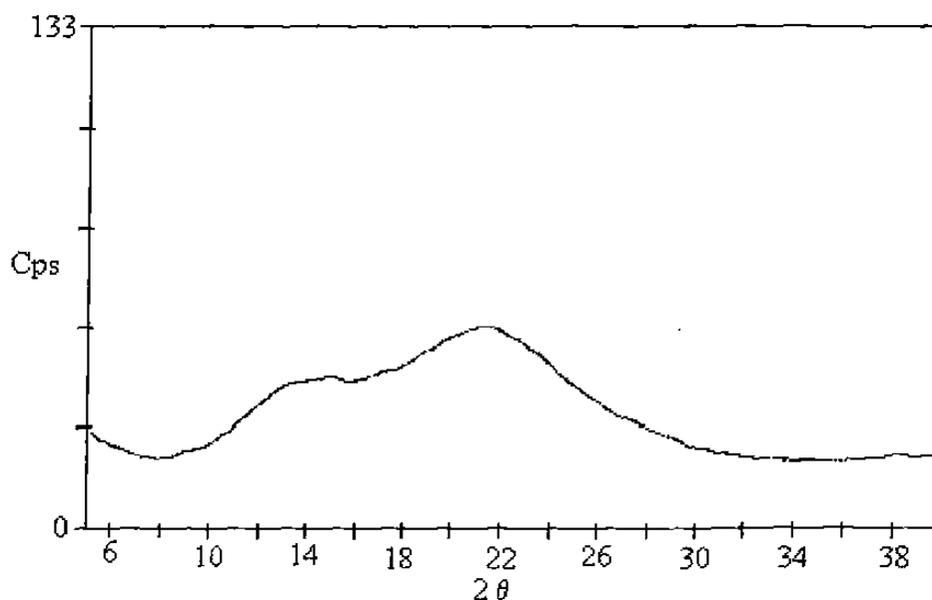


Figura 37.- Diffractograma de rayos-X del quitosán

5.1.2.3.- Estabilidad térmica

En las Figs. 38 y 39 se presentan las curvas DSC de la quitina y del quitosán. En el caso de la quitina se observa una transición endotérmica con un máximo aproximadamente a 375 °C, la cual es debida a la termodegradación del polímero, esto se corrobora ya que se hicieron observaciones de la muestra al detener la determinación calorimétrica y el color de la muestra fue cambiando desde ámbar (color inicial), hasta negro a una temperatura de alrededor de 200 °C. También aparece una endoterma ancha a bajas temperaturas, ésta es debida a la deshidratación de la muestra⁵⁹.

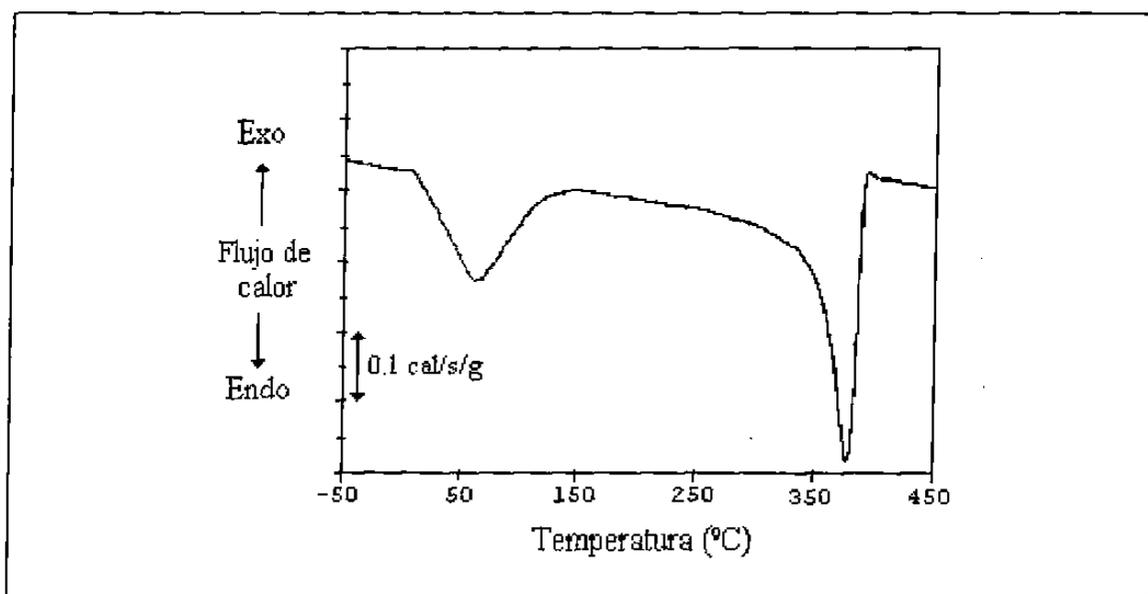


Figura 38.- Curva DSC de la quitina en forma de polvo

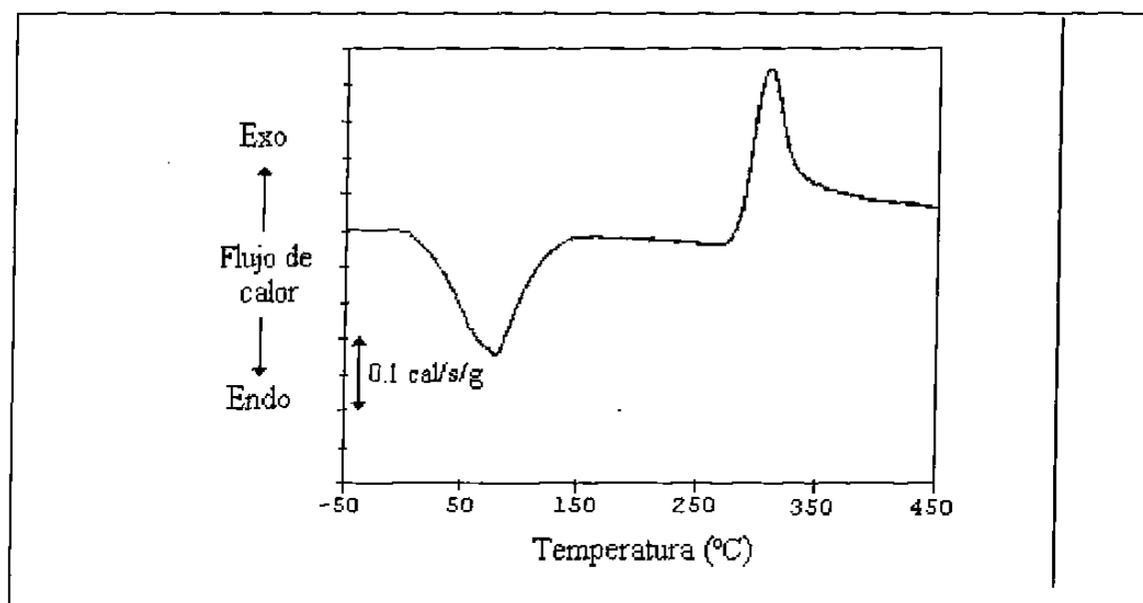


Figura 39.- Curva DSC del quitosán en forma de polvo

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

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

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

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

5.1.3.- Conclusiones

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

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

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

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

5.2.- ANALISIS DE LAS MEZCLAS

5.2.1.- Observaciones generales

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

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

5.2.2.- Secado

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

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

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

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

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

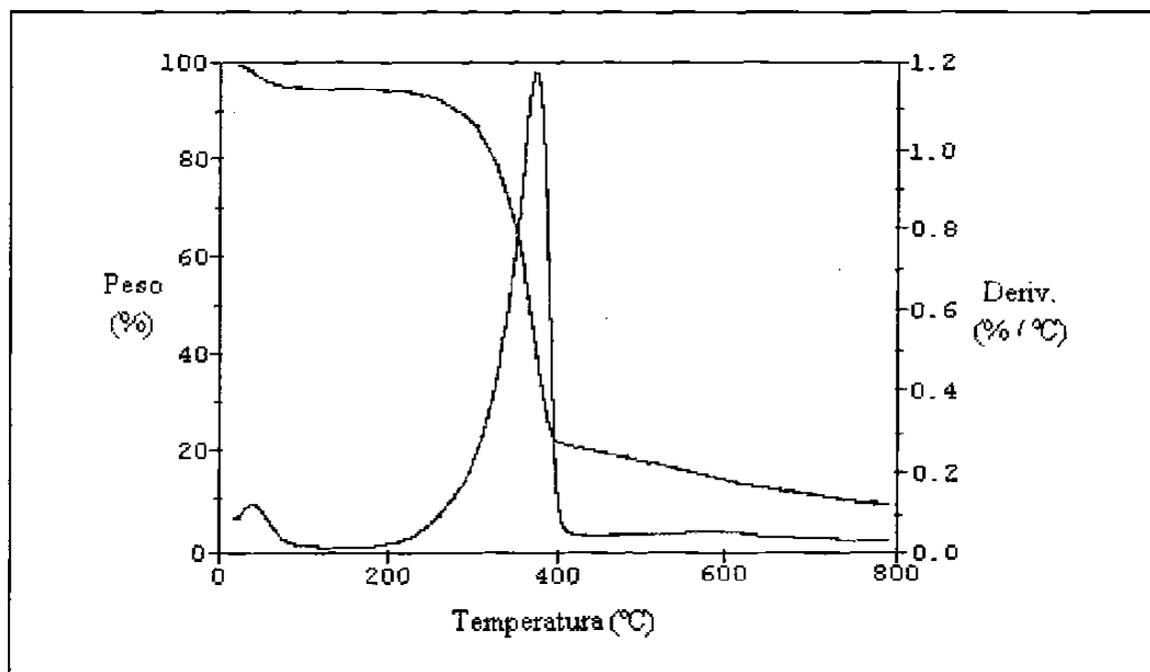


Figura 40.- Curva termogravimétrica de la quitina

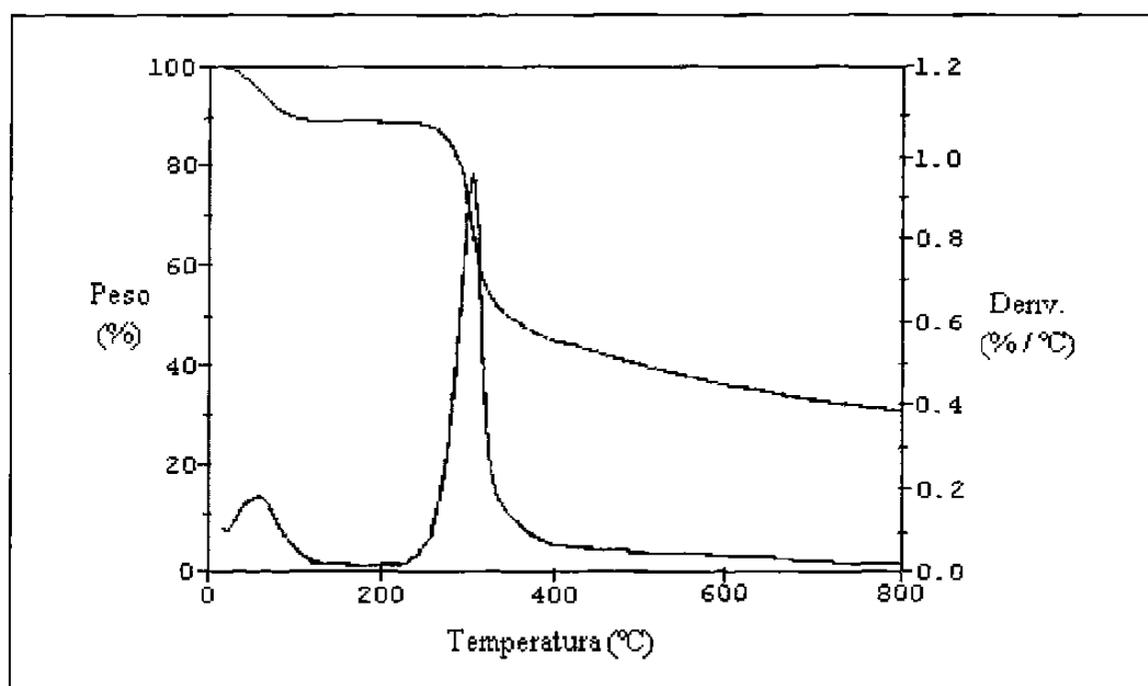


Figura 41.- Curva termogravimétrica del quitosán

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

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

Esta última observación queda más clara al observar los valores del ΔH de deshidratación compilados en la tabla X.

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

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

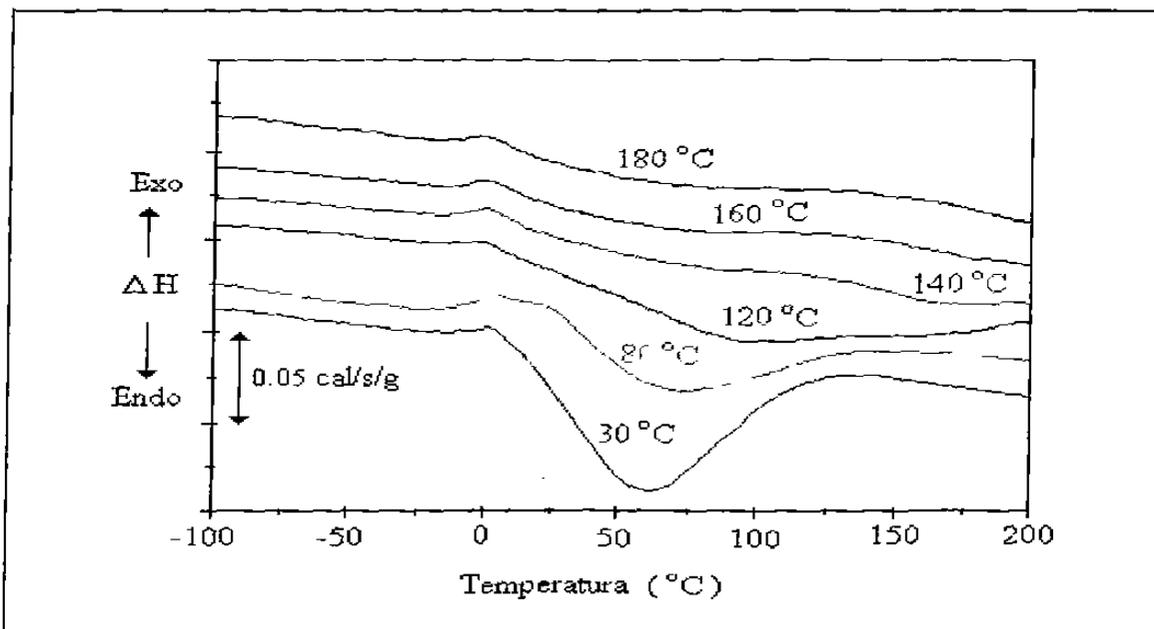


Figura 42.- Curvas DSC de la quitina tratada a diferentes temperaturas durante 3 minutos

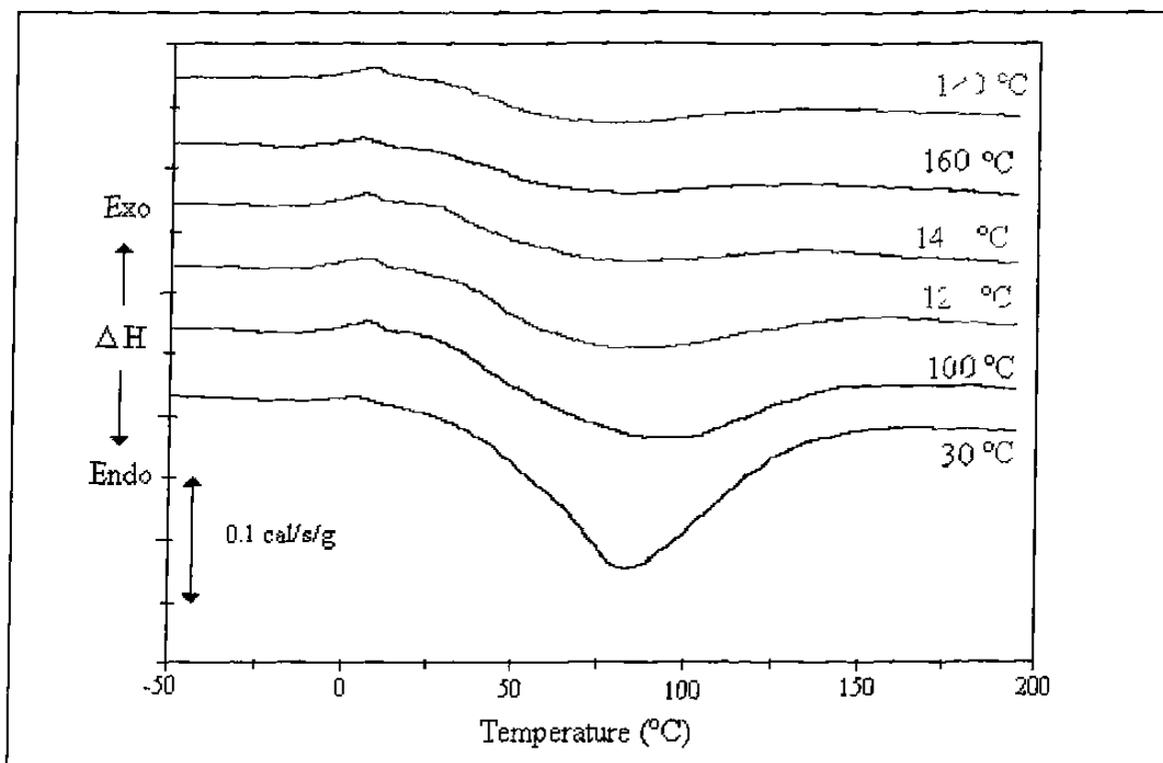


Figura 43.- Curvas DSC del quitosán tratado a diferentes temperaturas durante 3 minutos

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

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

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

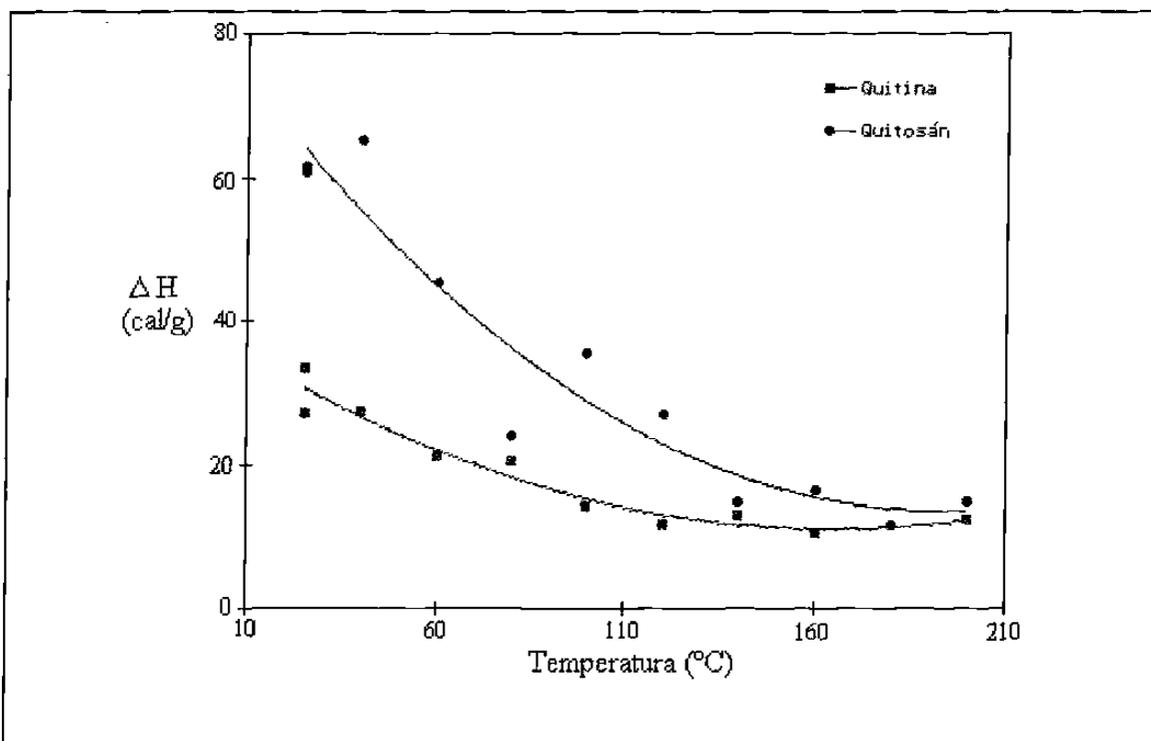


Figura 44.- Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán

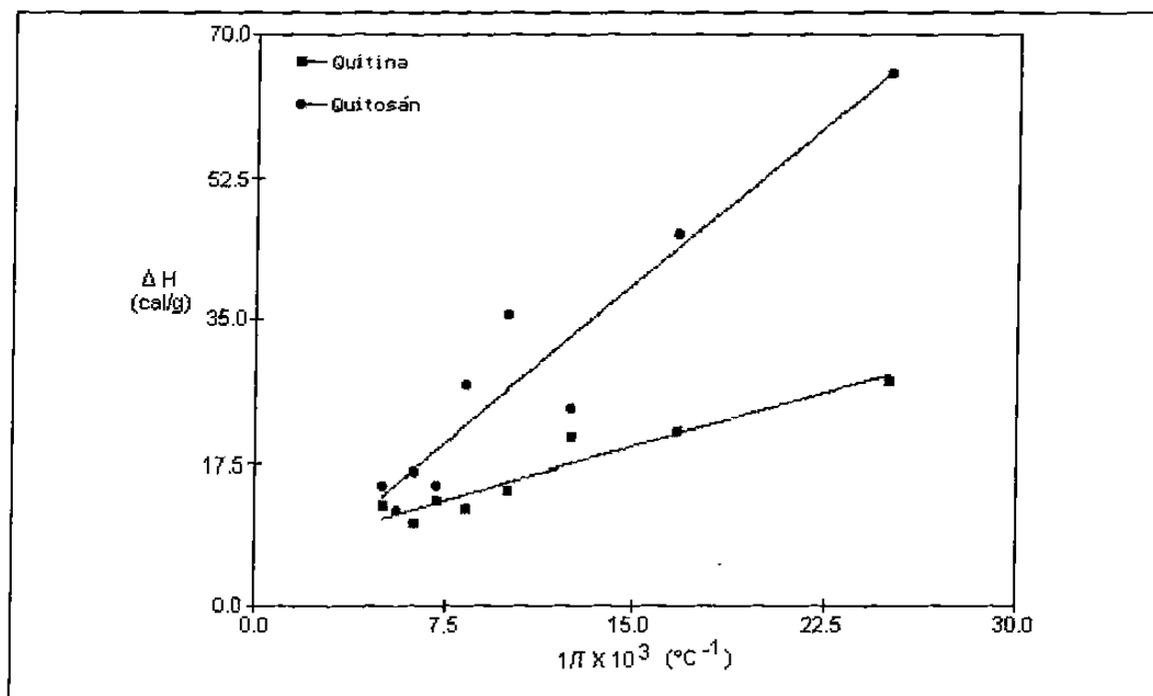


Figura 45.- Gráfica mostrando la relación lineal entre la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán y el inverso de la temperatura de tratamiento térmico

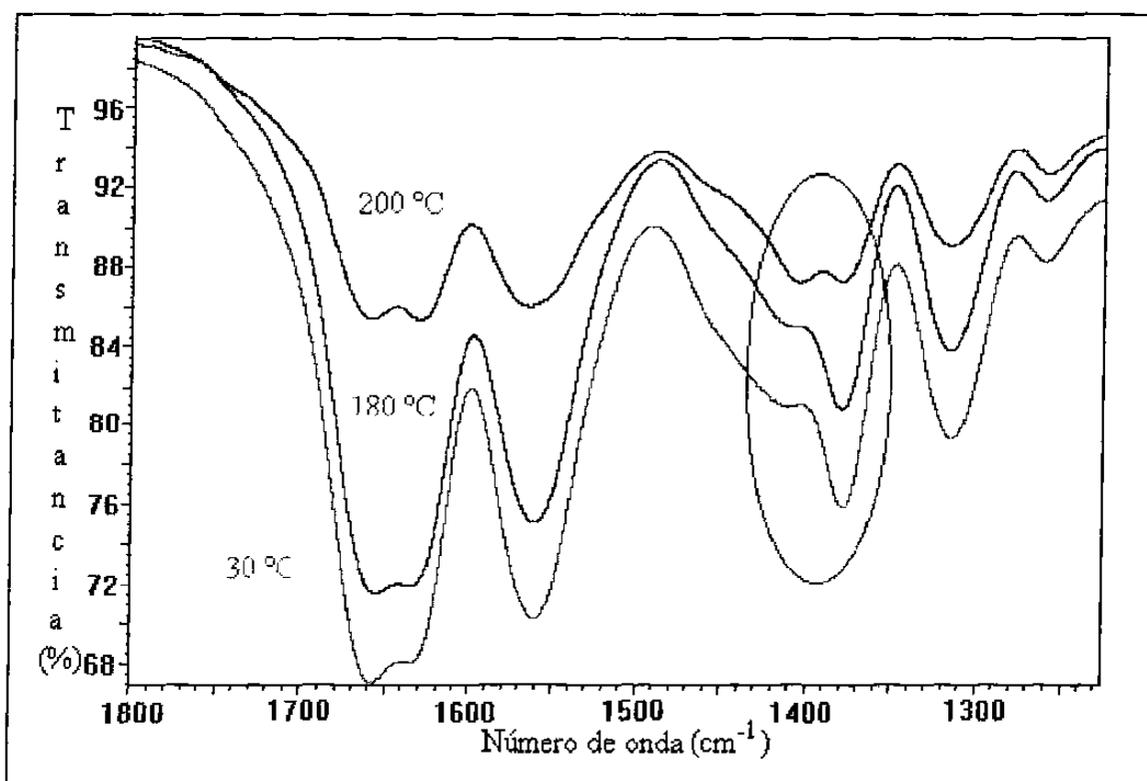


Figura 46.- Espectros de infrarrojo de muestras de quitosán tratado por tres minutos a diferentes temperaturas

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

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

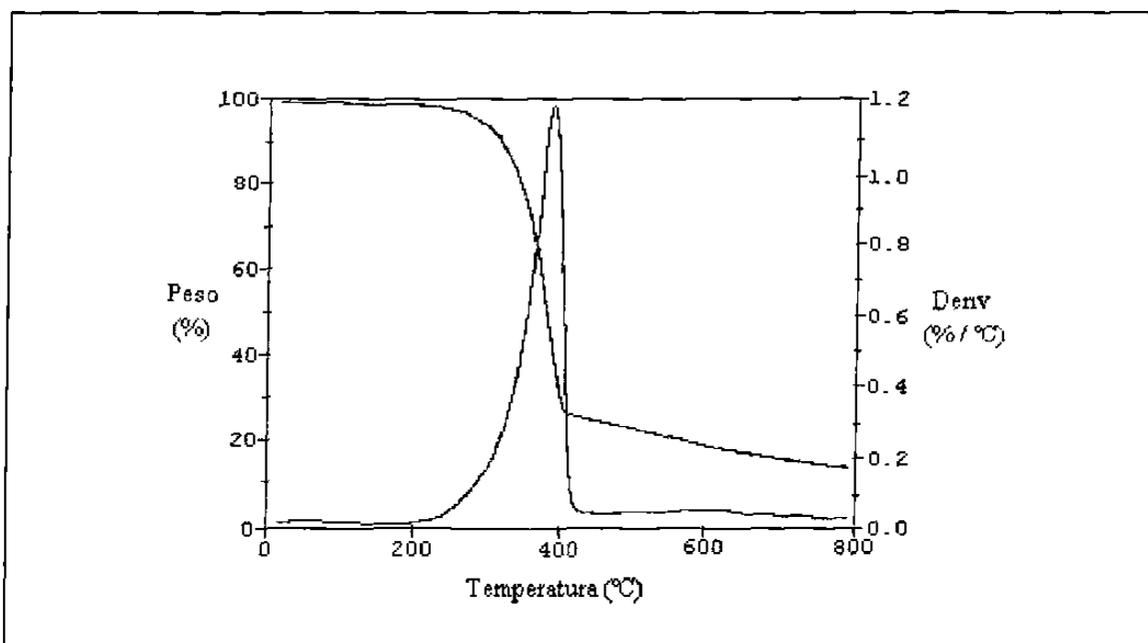


Figura 47.- Curva termogravimétrica de la quitina tratada a 160 °C durante 3 minutos

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

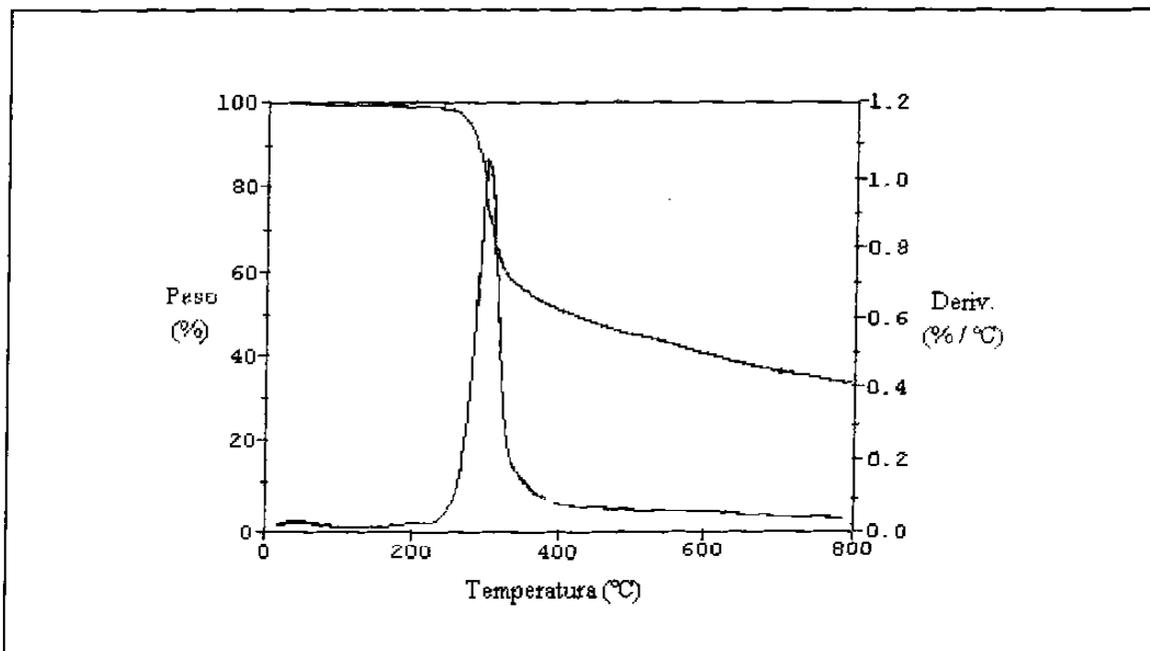


Figura 48.- Curva termogravimétrica del quitosán tratado a 160 °C durante 3 minutos

5.2.3.- Mezclas de quitosán con poliamida-6

5.2.3.1.- Análisis DSC

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

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

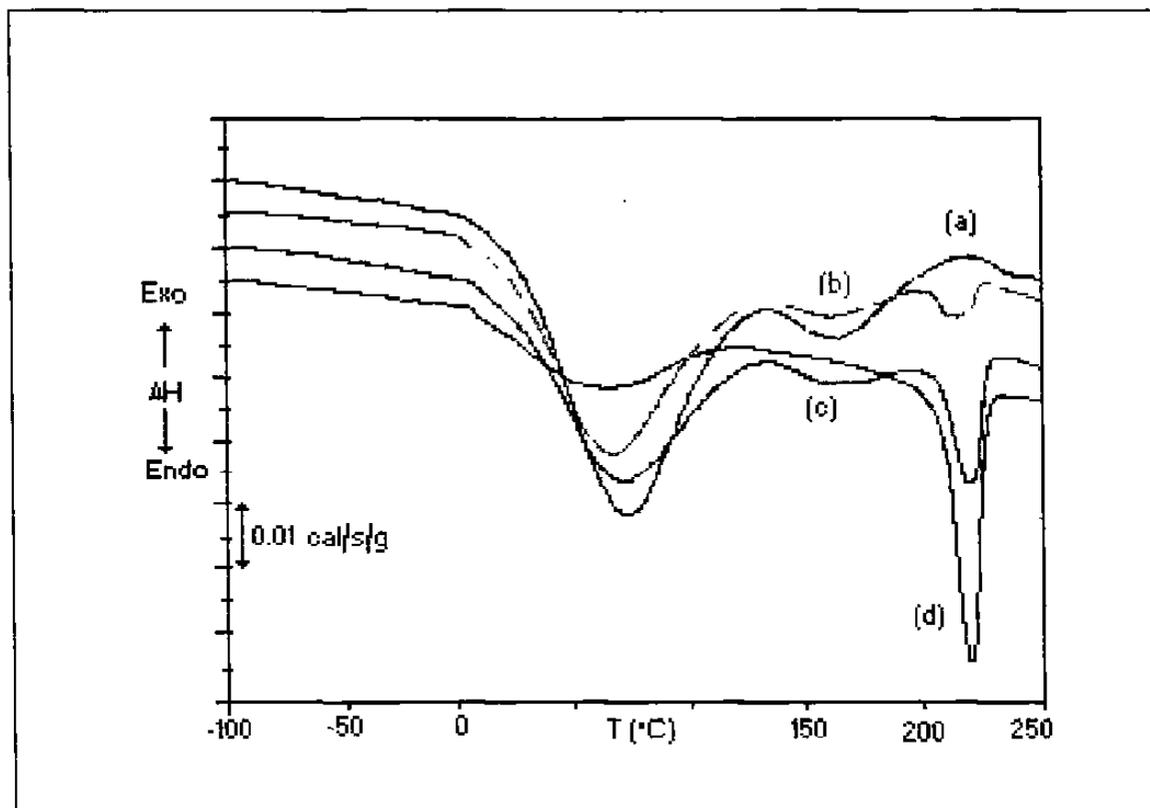


Figura 49.- Trazas DSC de varias mezclas de QN con P06. a)P06QN100, b)P06QN050, c) P06QN030 y d) P06QN000

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

Tabla XI.- Temperaturas y entalpías de deshidratación (T_{dh} y ΔH_{dh}) y de fusión (T_m y ΔH_m) calculadas para las mezclas P06QNxxx

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

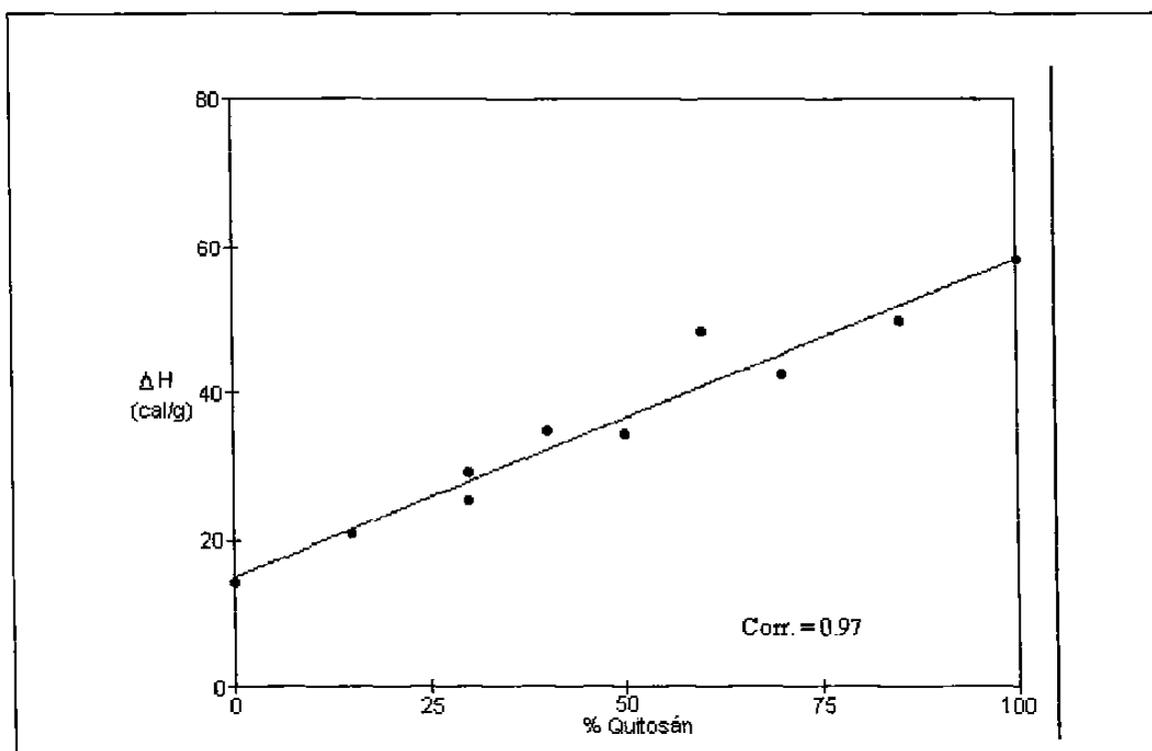


Figura 50.- Relación entre la entalpía de deshidratación de las mezclas P06QNxxx y el contenido de quitosán.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

* Calorías por gramo de P06

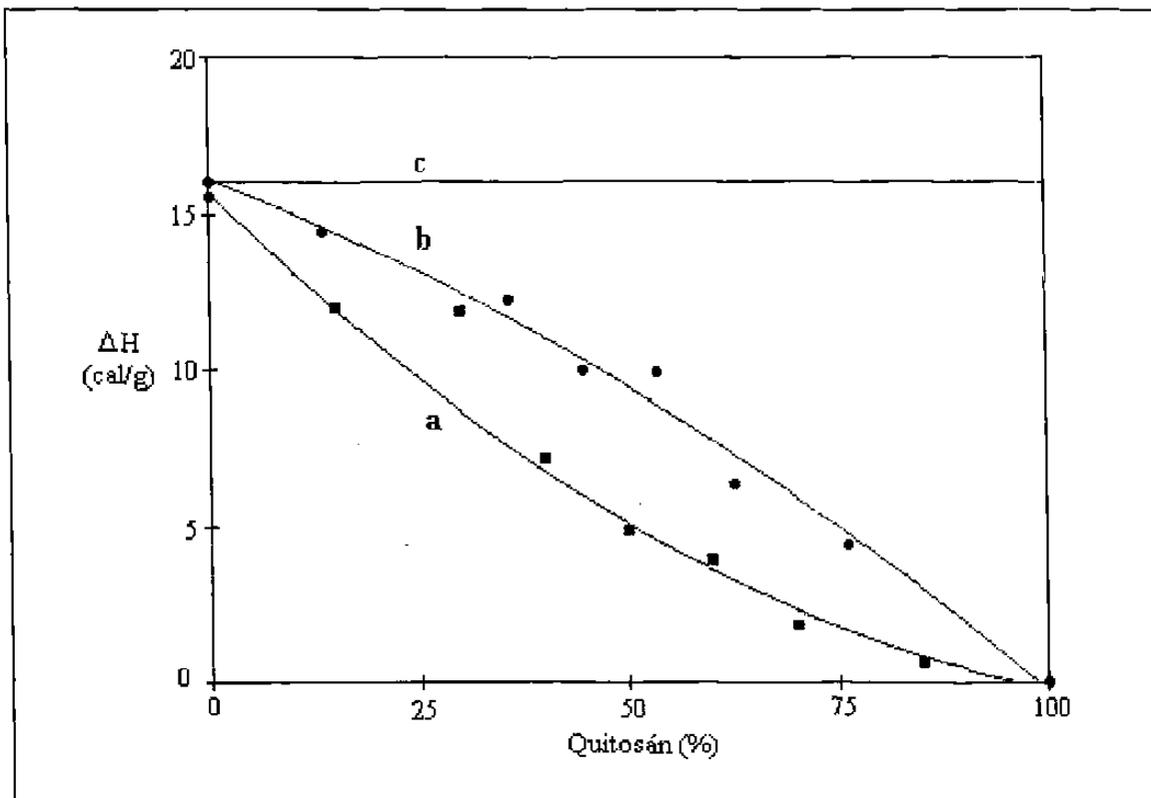


Figura 51.- Efecto de la presencia de QN en la entalpía de fusión del P06. a) ΔH_m , b) $\Delta H'_m$ y c) curva teórica si no hubiese efecto del QN en la cristalización del P06.

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

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

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

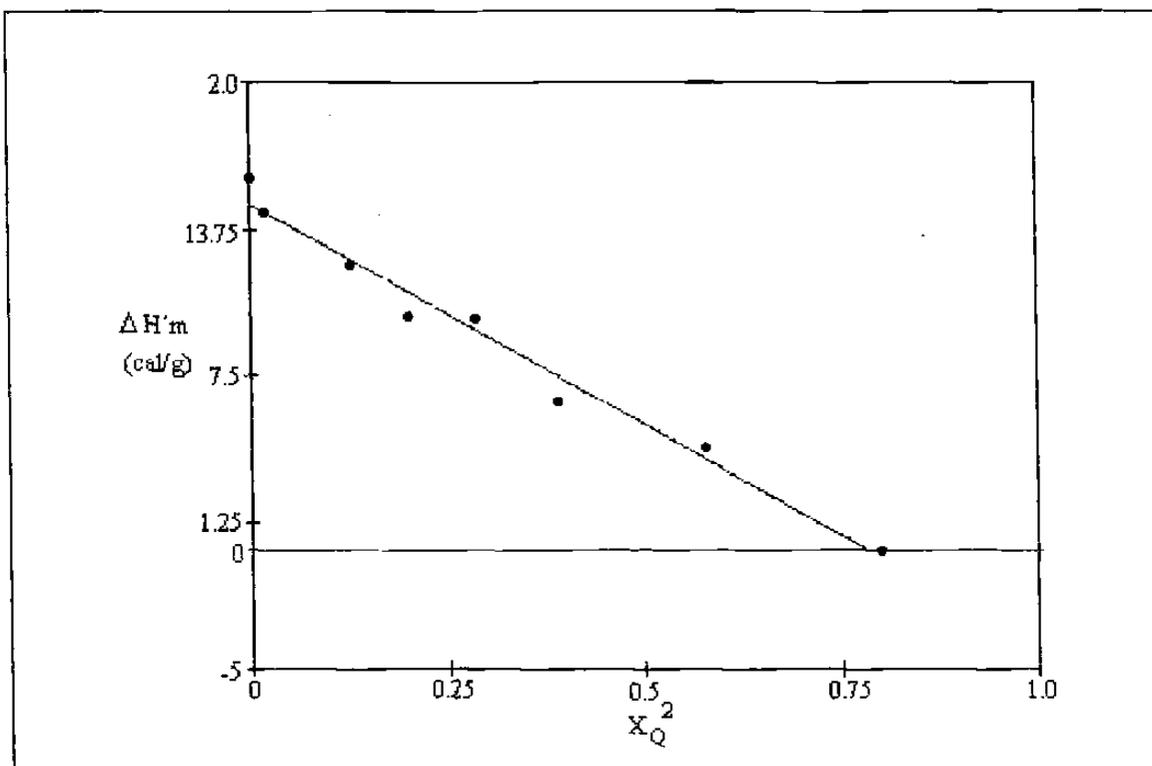


Figura 52.- Relación entre la entalpía de fusión normalizada y el cuadrado de la fracción peso de quitosán

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2.3.2.- Espectroscopía de infrarrojo

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

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

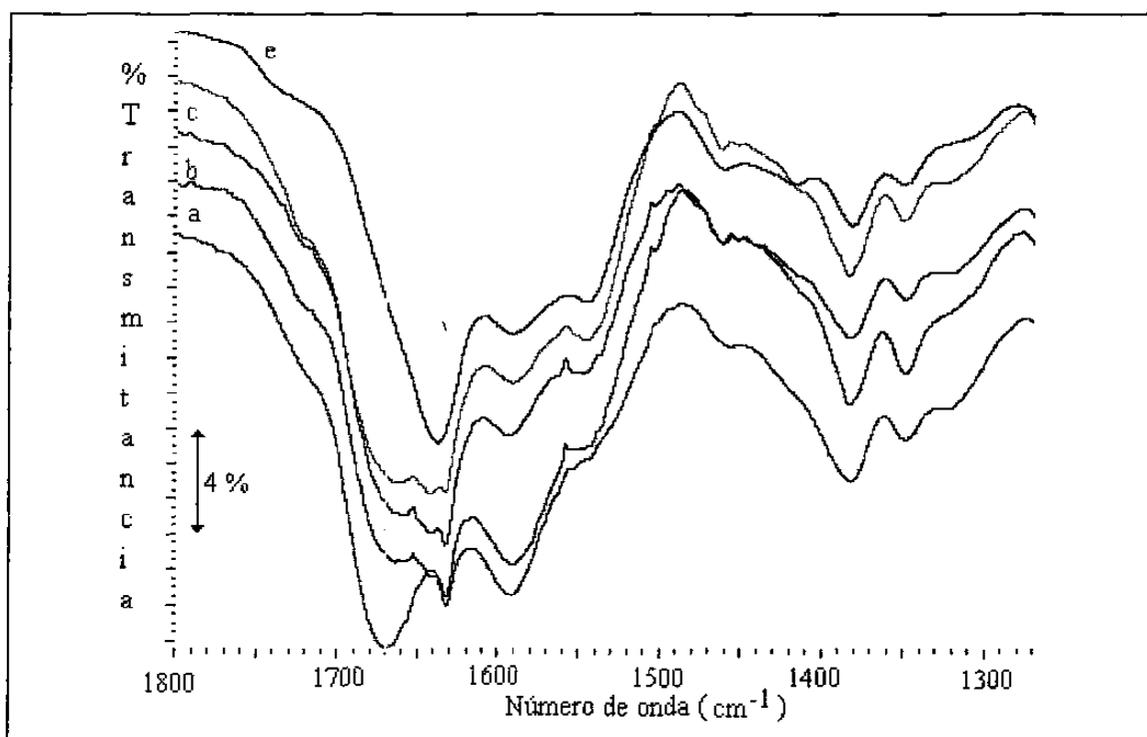


Figura 53.- Espectros de infrarrojo de las mezclas de P06/quitosán. a) P06QN100, b)P06QN090, c)P06QN085, d)P06QN080 y e)P06QN075

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

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

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

Como es sabido³⁰, el corrimiento a menores frecuencias de las bandas de los grupos carbonilo, cuando estos forman puentes hidrógeno, es mayor cuando los puentes hidrógeno son intermoleculares que cuando son intramoleculares. Por lo anterior, el supuesto de que en el quitosán los puentes hidrógeno son intramoleculares, mientras que en las mezclas son intermoleculares, supone un corrimiento de la banda a menores frecuencias, lo que coincide con las observaciones planteadas.

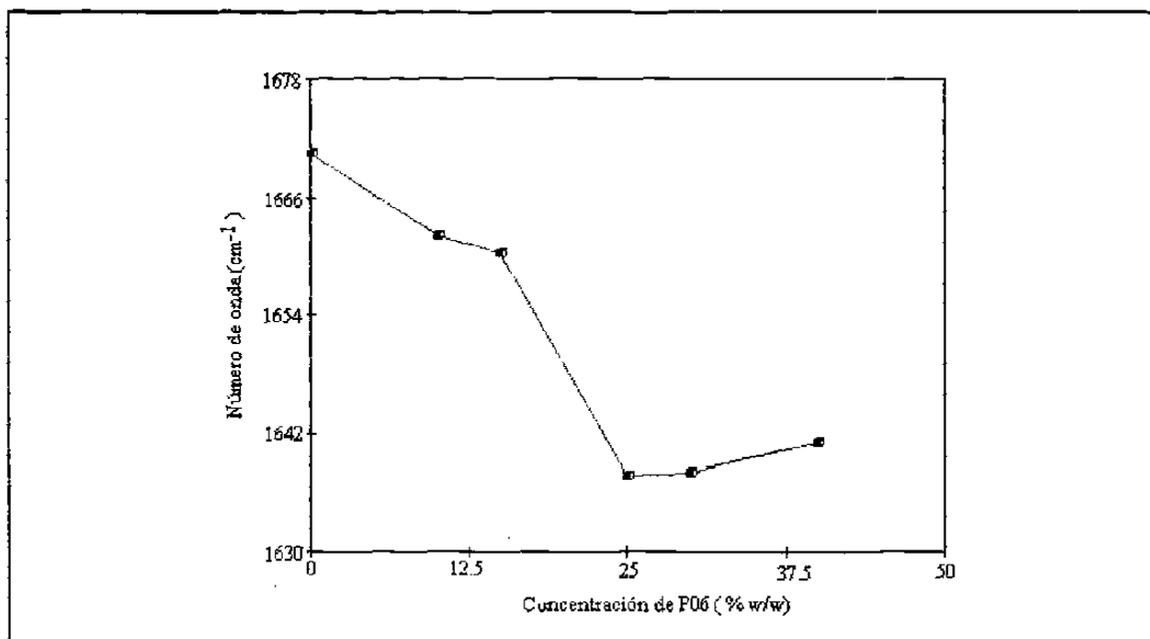


Figura 54.- Gráfica de la frecuencia de absorción en el infrarrojo de la banda del carbonilo del grupo amida del quitosán, en función del contenido de P06. El color rojo indica sobrelapamiento con la banda de la amida del P06.

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

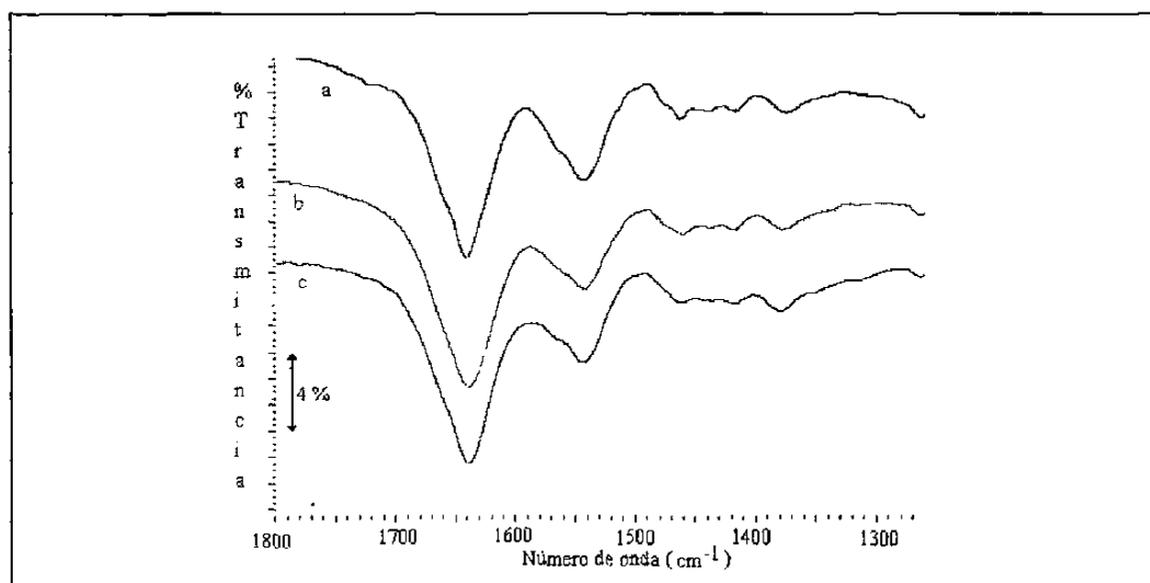


Figura 55.- Espectros de infrarrojo de a) N06QN040, b) N06QN015 y c) N06QN000

5.2.3.3.- Microscopía óptica

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

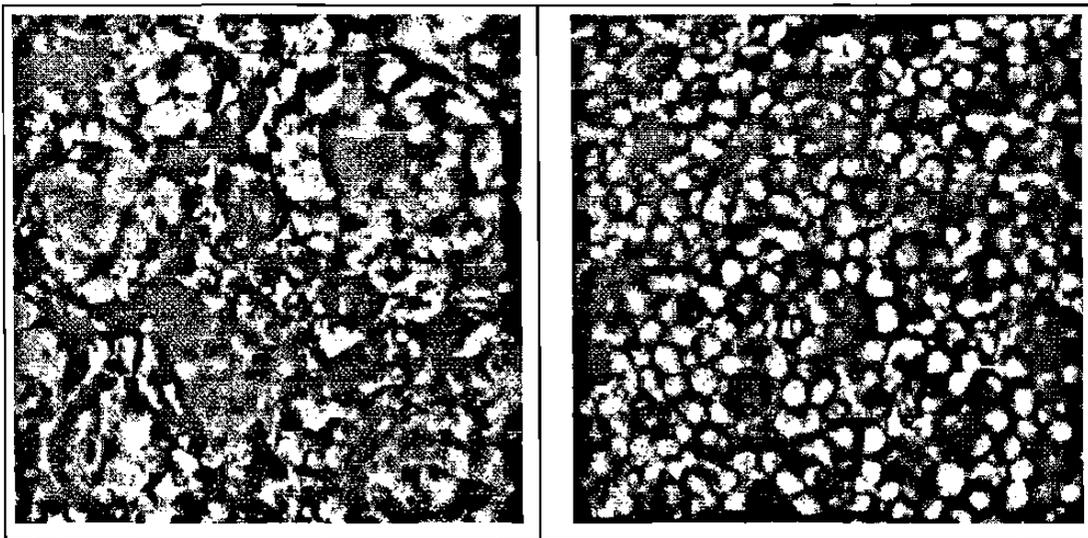


Figura 56.- Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN015

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

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

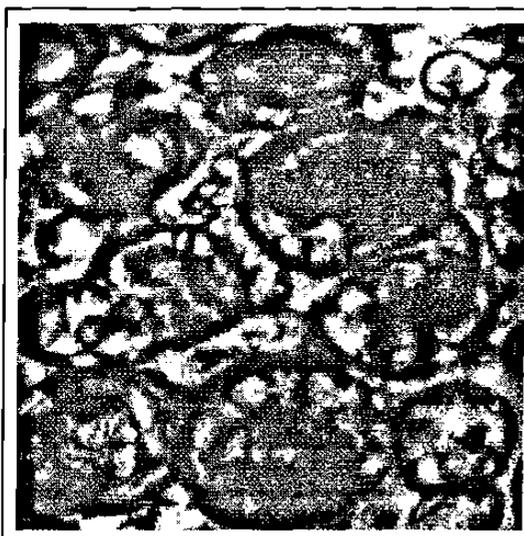


Figura 58- Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN060

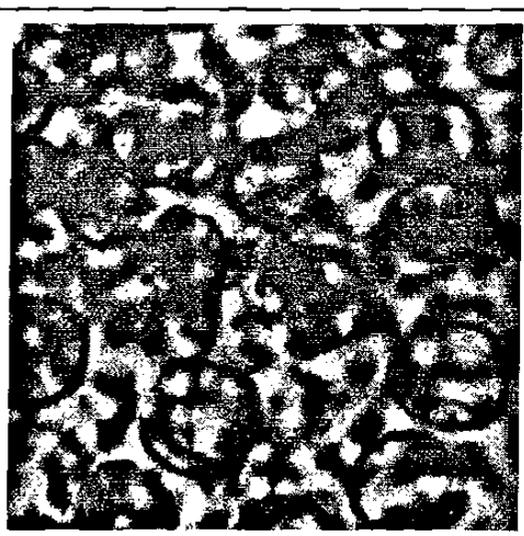


Figura 59-Imagen de microscopía óptica sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN085

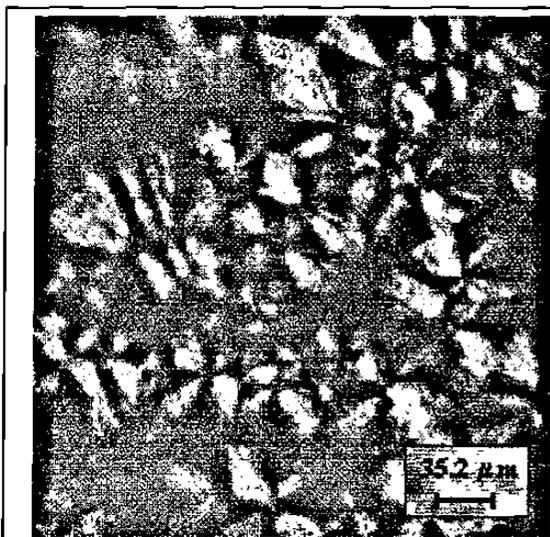


Figura 60- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN000



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

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

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

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

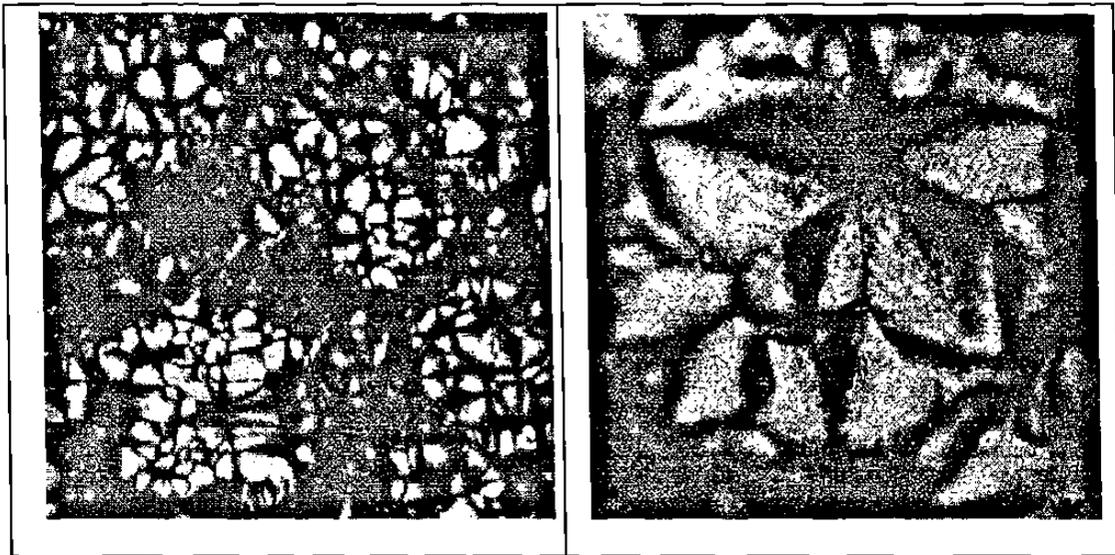


Figura 62- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN030

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

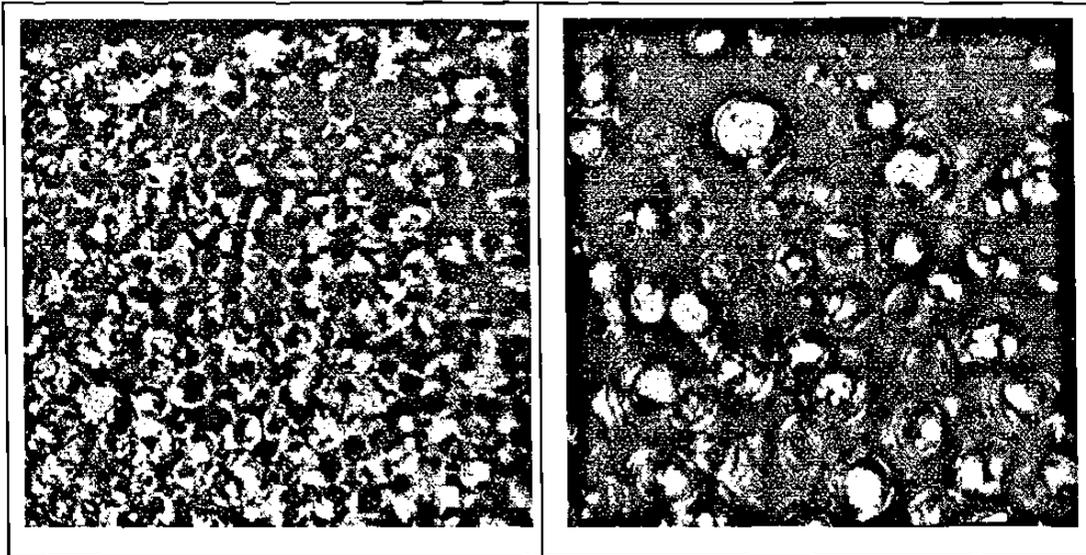


Figura 64.- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN50

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

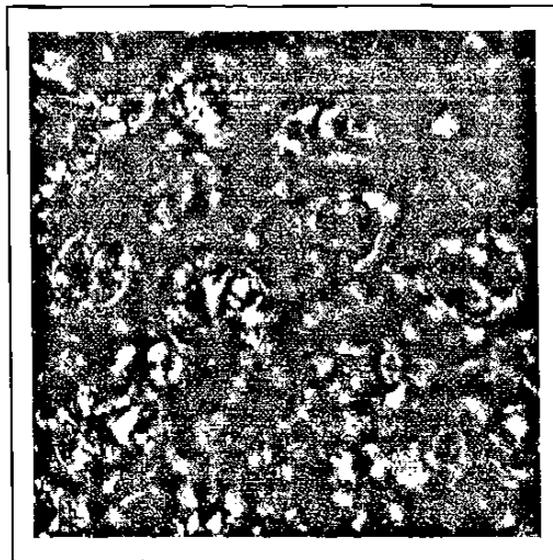


Figura 66- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN85

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

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

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

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

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

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

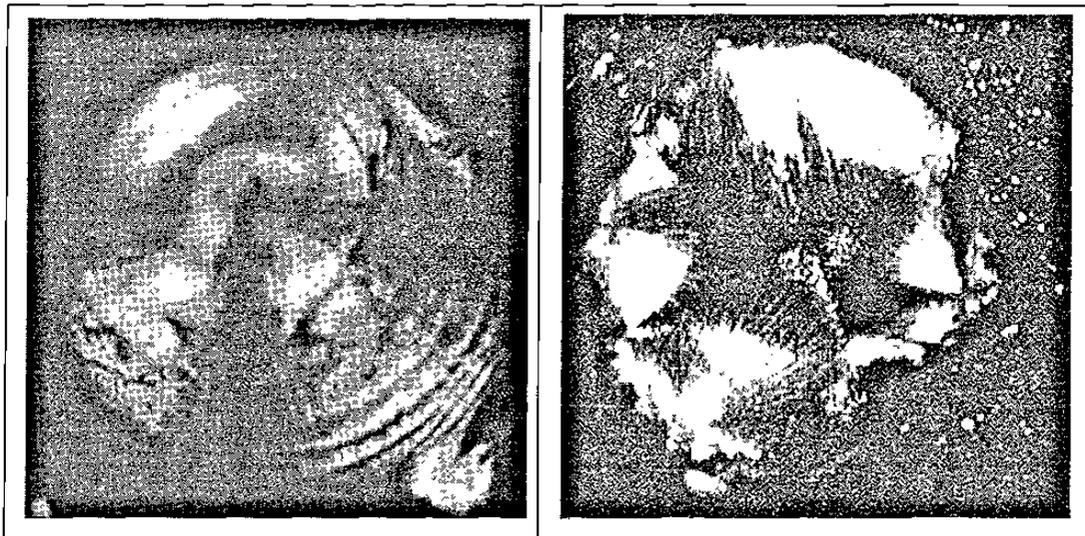


Figura 67- Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QN030, mostrando un tipo de particularidad

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

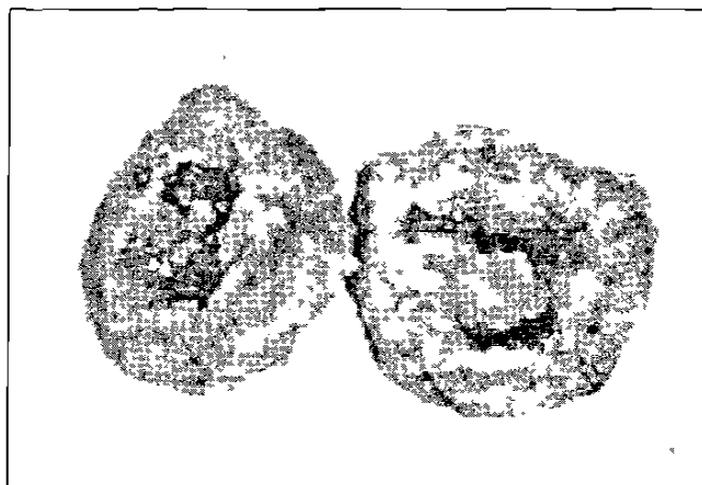


Figura 69.- Imagen de un mineral de cuarzo conocido como geodita

5.2.3.4.- Microscopía electrónica de barrido

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

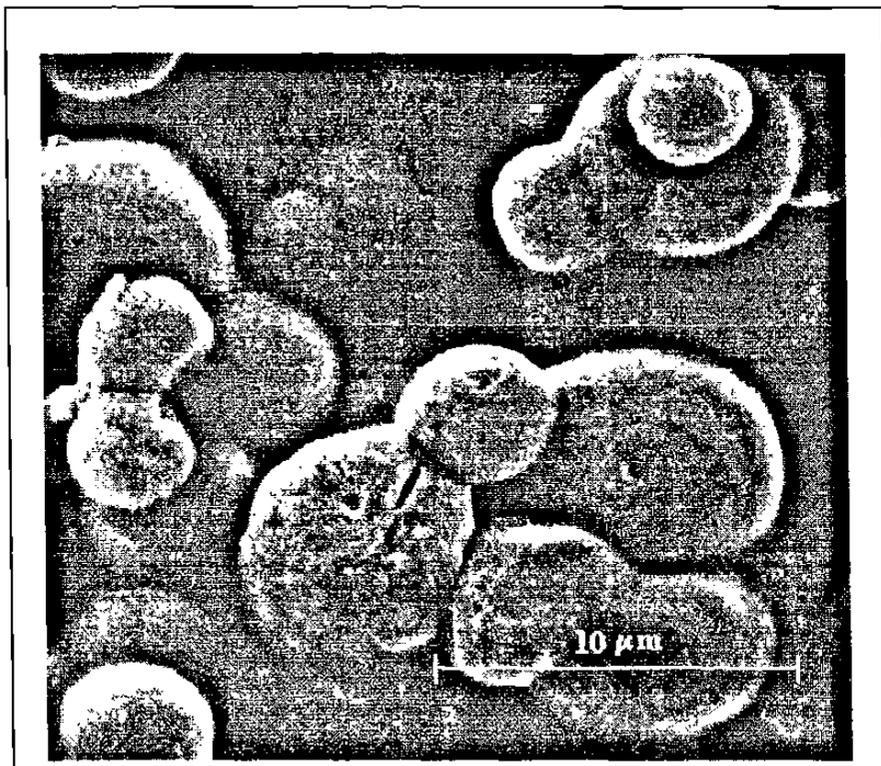


Figura 70.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 2500 X

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

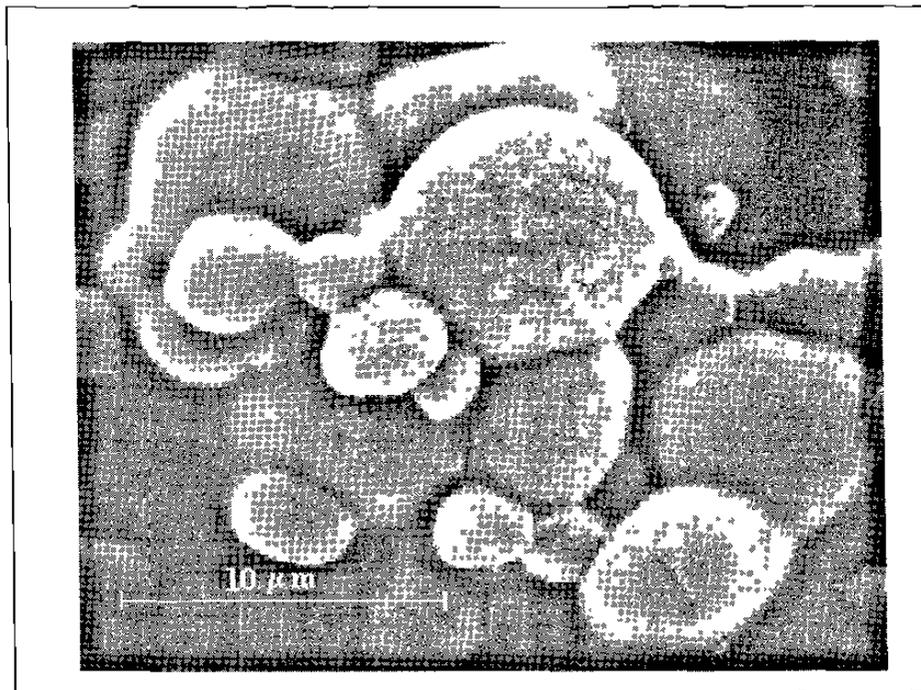


Figura 71.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 3233X de amplificación

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

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

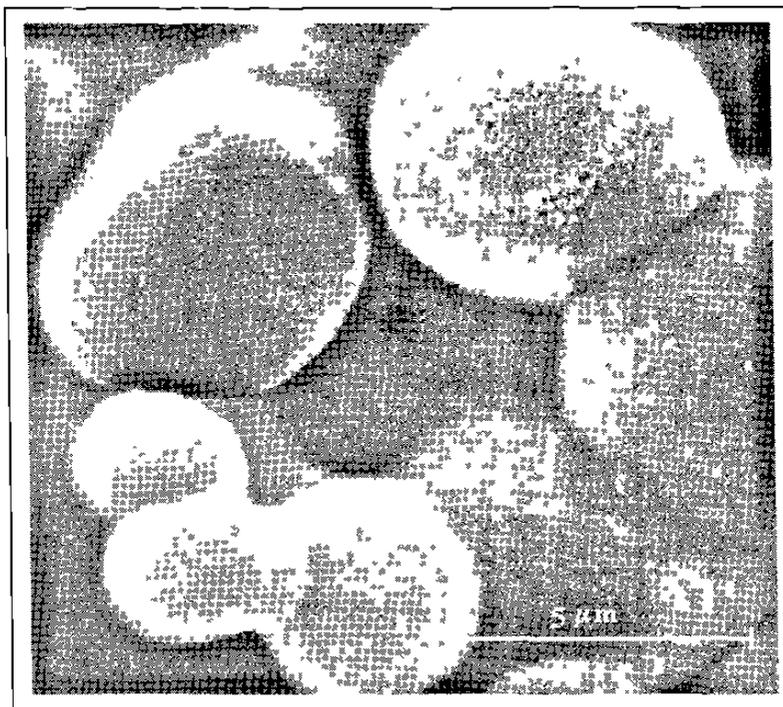


Figura 72.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a 5000X de amplificación

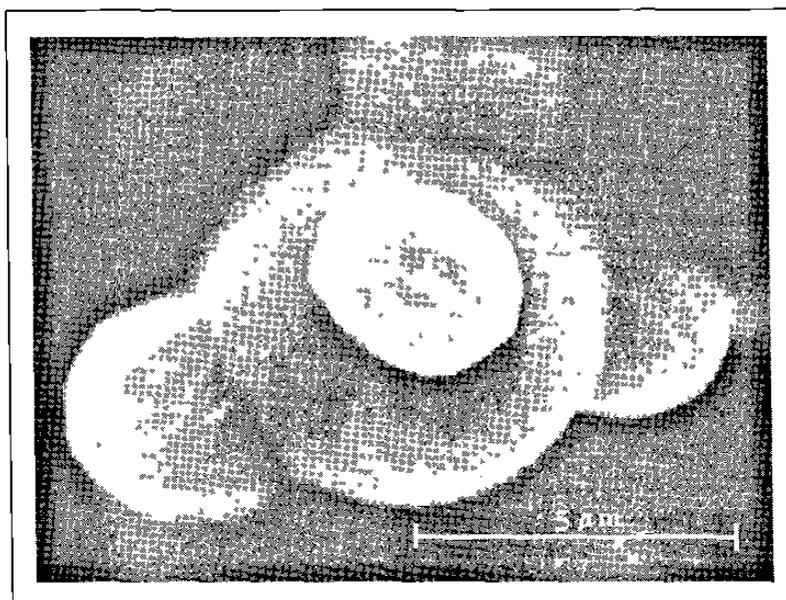


Figura 73.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06QN060 recubierta con Au a una amplificación de 5000X

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

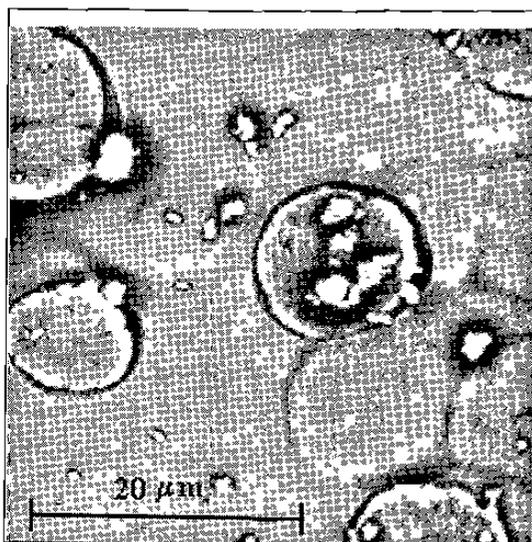


Figura 74.- Imagen de SEM a 800X de la mezcla P06QN040 usando electrones retrodispersados

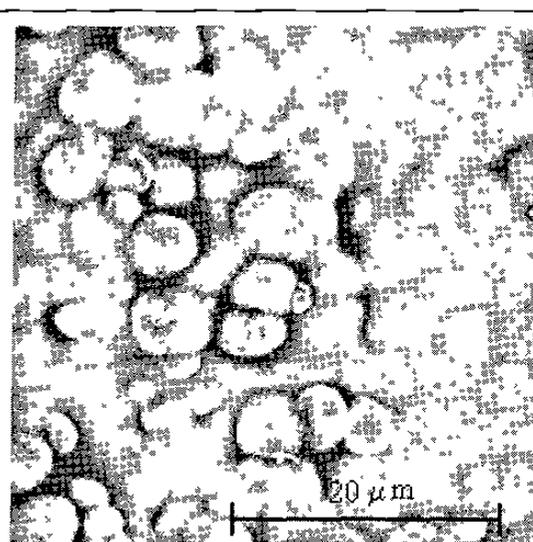


Figura 75.- Imagen de SEM a 800X de la muestra P06QN060 usando electrones retrodispersados

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

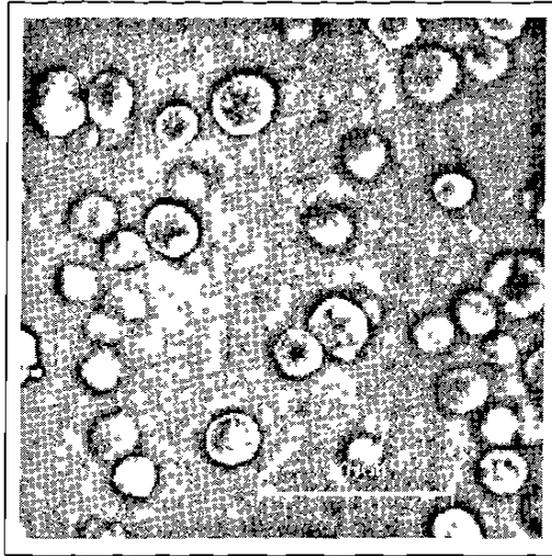


Figura 76.- Imagen de SEM a 800X de la muestra P06QN085 usando electrones retrodispersados

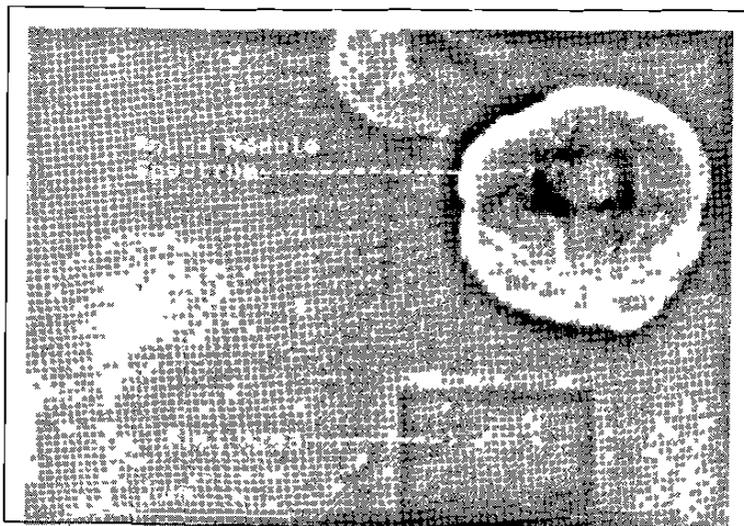


Figura 77.- Imagen de SEM de la muestra P06NQ85 a 5000X mostrando las regiones donde se tomaron los espectros de rayos-X

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

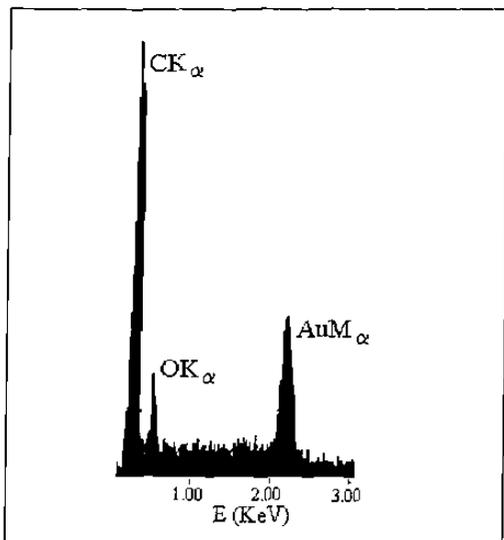


Figura 78.- Espectro de rayos-X de la región identificada como “Round nodule”

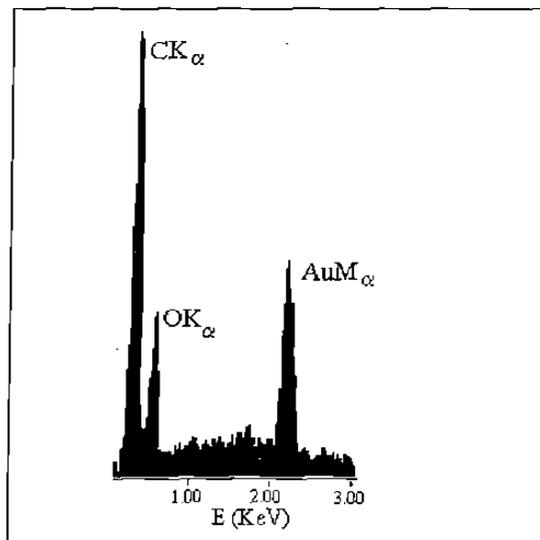


Figura 79.- Espectro de rayos-X de la región identificada como “Flat area”

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

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

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

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

Muestra	"Round Nodule"	"Flat area"	P06 puro	QN puro	P06QN085
N_{CO}	4,47	2,73	6.0	1,525	1.7

Resultados experimentales

Cálculos teóricos (Ec. 36)

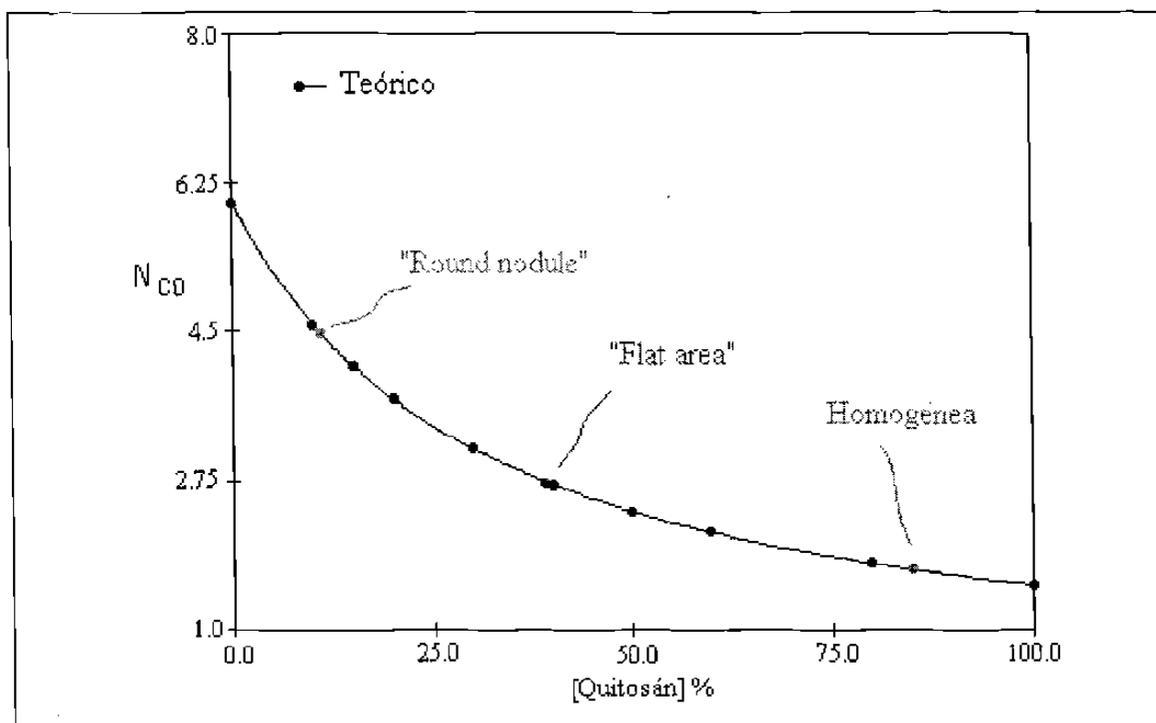


Figura 80.- Curva teórica de la relación N_{CO} respecto a la composición de las mezclas P06QN, mostrando los resultados obtenidos por espectroscopía de rayos-X

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

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

5.2.3.5.- Conclusiones

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

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

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

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

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

5.2.4.- Mezclas de quitosán con poliamida-66

5.2.4.1.- Análisis DSC

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

En la muestra P66QN100, de quitosán puro, se observan dos transiciones, la primera correspondiente a la deshidratación y la segunda a la degradación de la muestra. Aquí es conveniente remarcar que esta curva se diferencia de la obtenida para el quitosán crudo (en polvo), durante la caracterización de la materia prima, ya que en este último caso (Fig. 39 Pag. 76), se presentó una exoterma de degradación, mientras que ahora, en forma de película, se presenta como una endoterma, este cambio en el mecanismo de degradación es un interesante tema de análisis para trabajos posteriores.

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

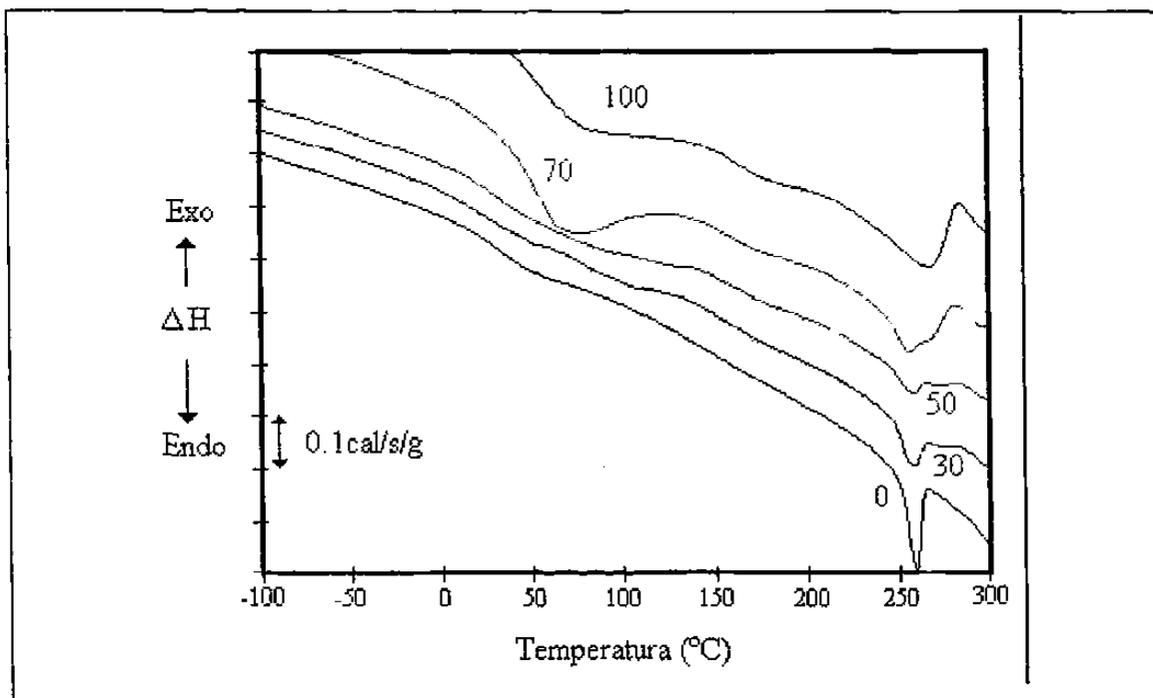


Figura 81. - Curvas DSC de las mezclas P66QN. En la figura se indica el porcentaje en peso de quitosán

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

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

Tabla XV.- Temperaturas y entalpías de deshidratación (T_{dh} y ΔH_{dh}) y de fusión (T_m y ΔH_m) calculadas para las mezclas P66QN

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

* Calorías por gramo de muestra

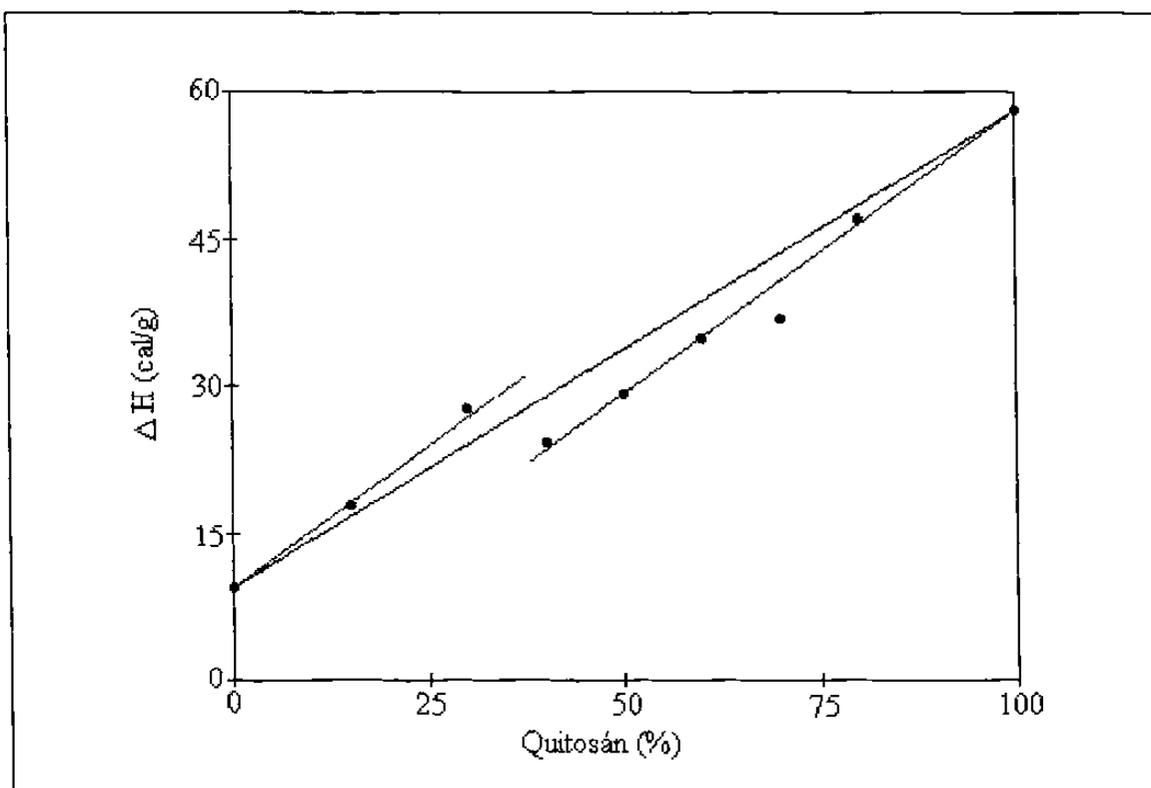


Figura 82.- Gráfica entre la entalpía de deshidratación y el contenido de quitósán en las mezclas P66QN

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

* Calorías por gramo de poliamida-66

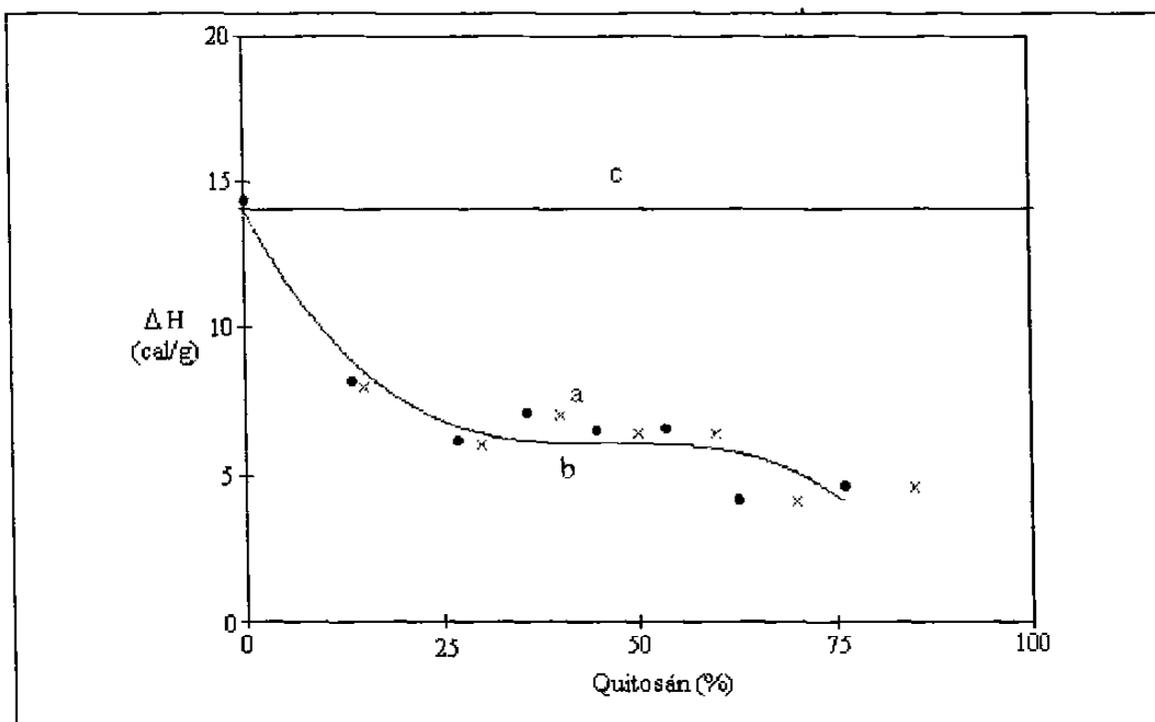


Figura 83.-Efecto de la presencia de QN en la entalpía de fusión del P66. a) entalpía normalizada sin considerar la humedad, b) entalpía considerando la presencia de humedad y c) valor teórico si no hubiese efecto del QN en la fusión del P66

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

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

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

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

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

5.2.4.2.- Espectroscopía de infrarrojo

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

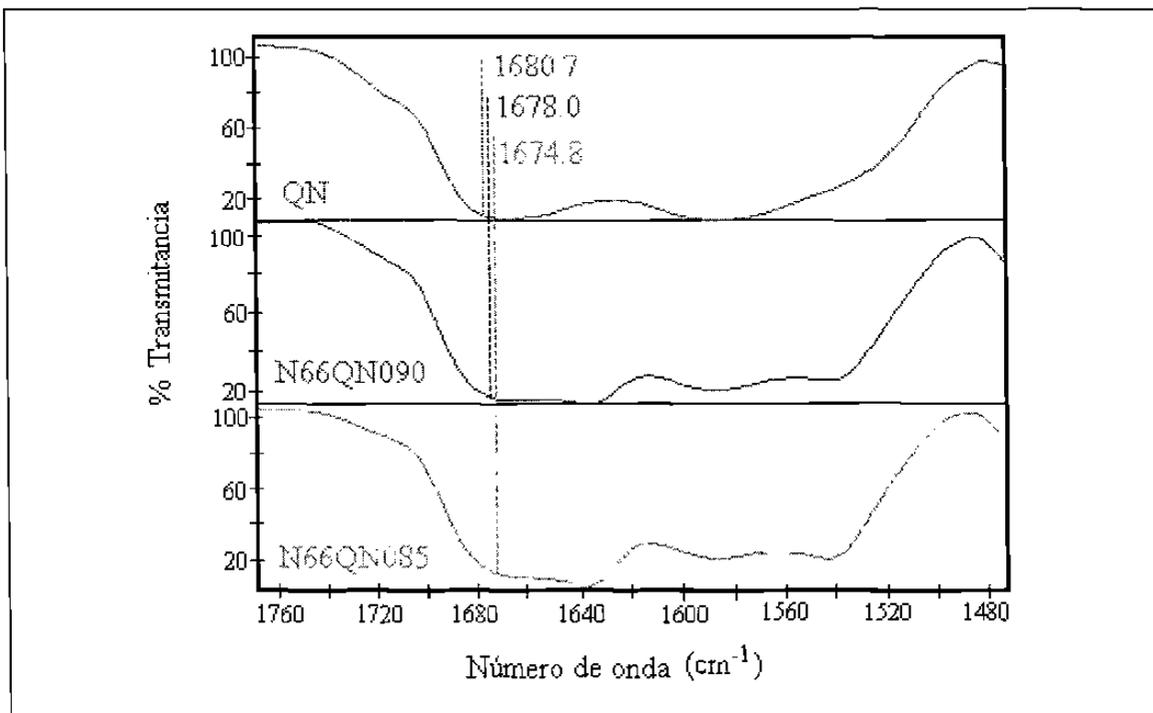


Figura 84.- Espectros de infrarrojo del quitosán y dos mezclas con pequeñas cantidades de P66. Los valores de número de onda no son de los picos de las bandas.

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

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

Los corrimientos de la banda del quitosán a menores energías, corresponden al mismo efecto que el observado en las mezclas P06QN, indicando la formación de puentes hidrógeno intermoleculares³⁰ además, el ensanchamiento de las bandas del carbonilo del P66, indica un incremento en el grado de desorden de estos grupos funcionales^{8,9}, vg. que los grupos carbonilo pasen del estado cristalino al amorfo, siendo esto otra evidencia que confirma las observaciones hechas a los resultados de calorimetría diferencial de barrido.

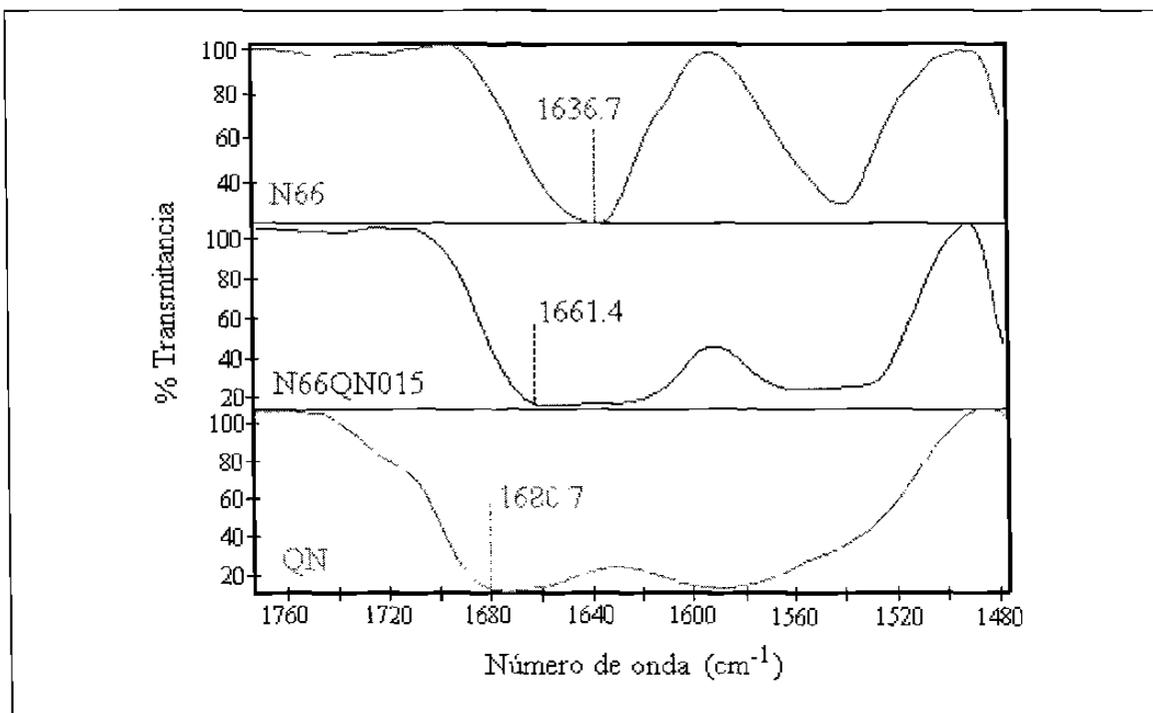


Figura 85.- Espectros de infrarrojo del quitosán, el P066 y el P66 con una pequeña cantidad de quitosán.

5.2.4.3.- Microscopía óptica

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

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

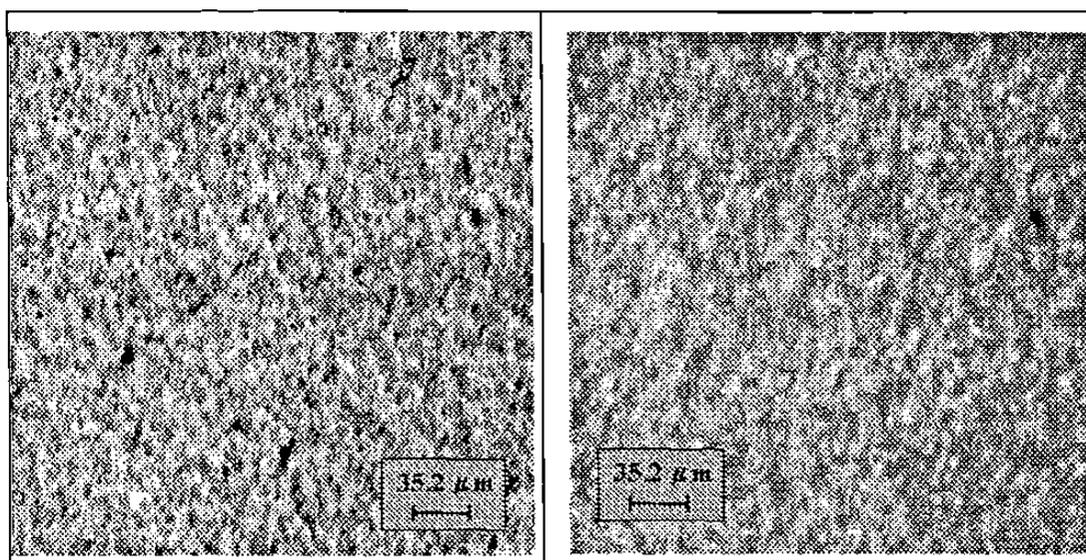


Figura 86.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN000

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

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

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

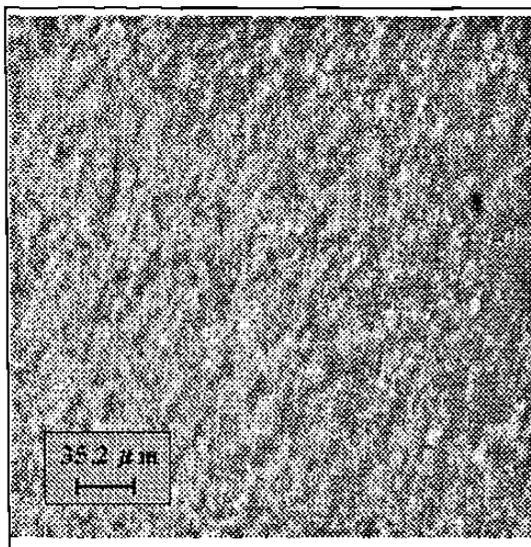


Figura 88.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN030

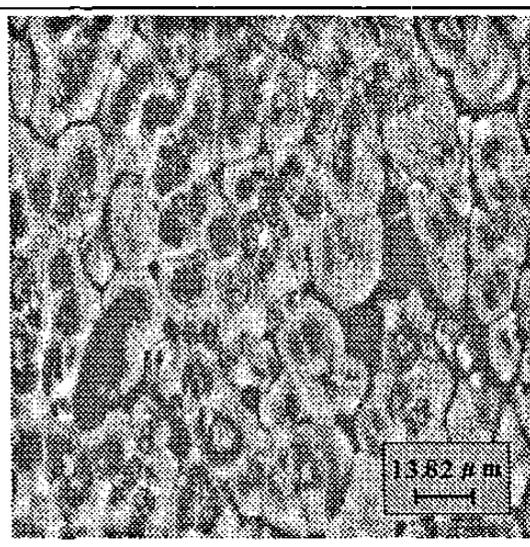


Figura 89.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QN040

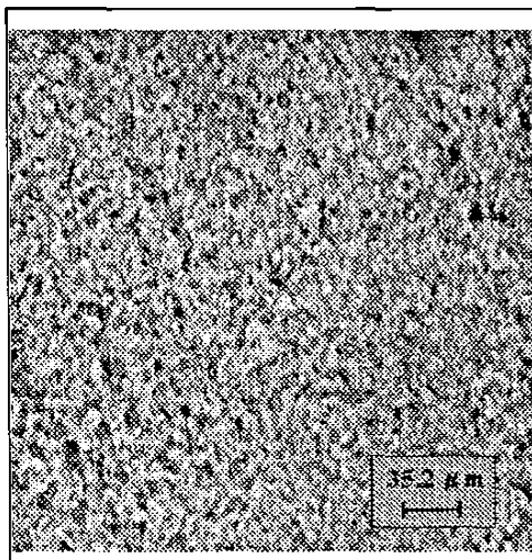


Figura 90.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la muestra P66QN050

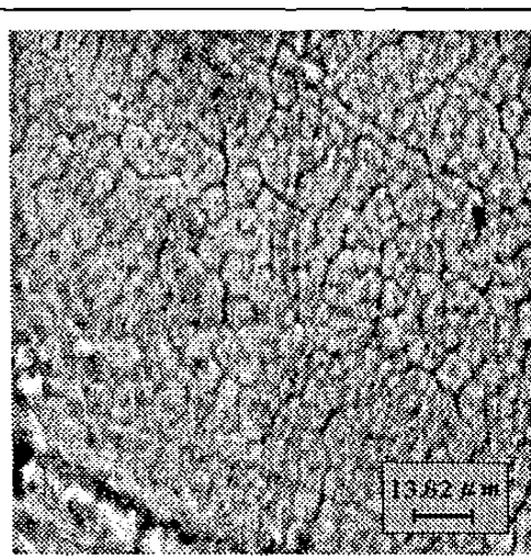


Figura 91.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QN070

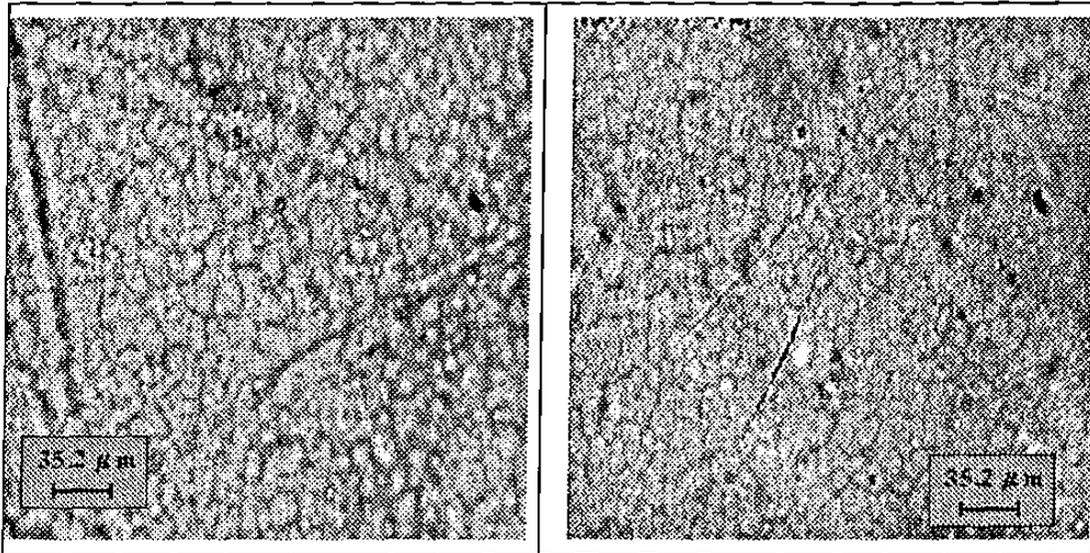


Figura 92.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QN085

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

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

5.2.4.4.- Microscopía electrónica de barrido

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

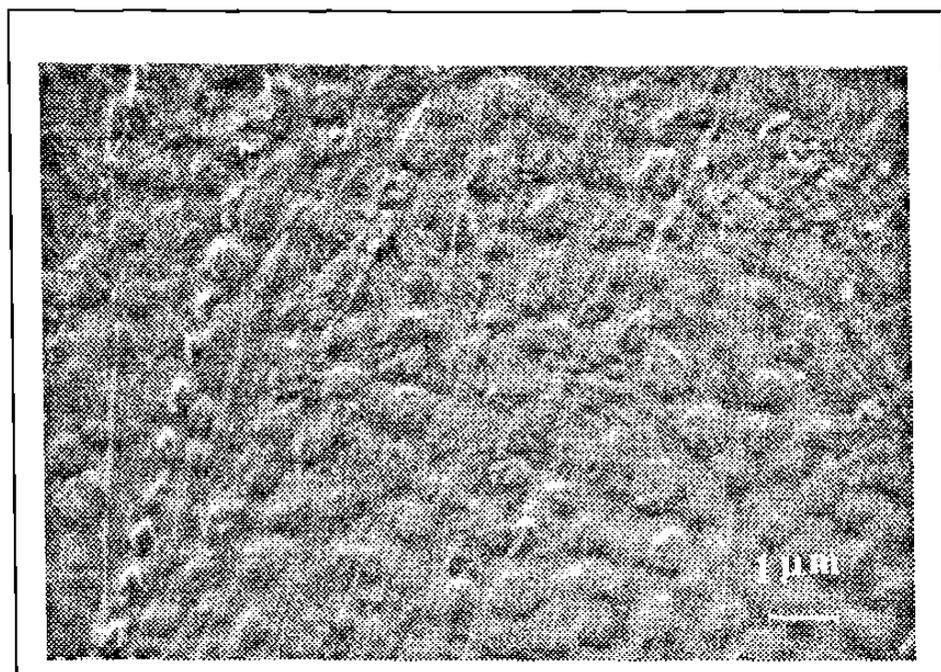


Figura 94.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 10,000X de la muestra P66QN050

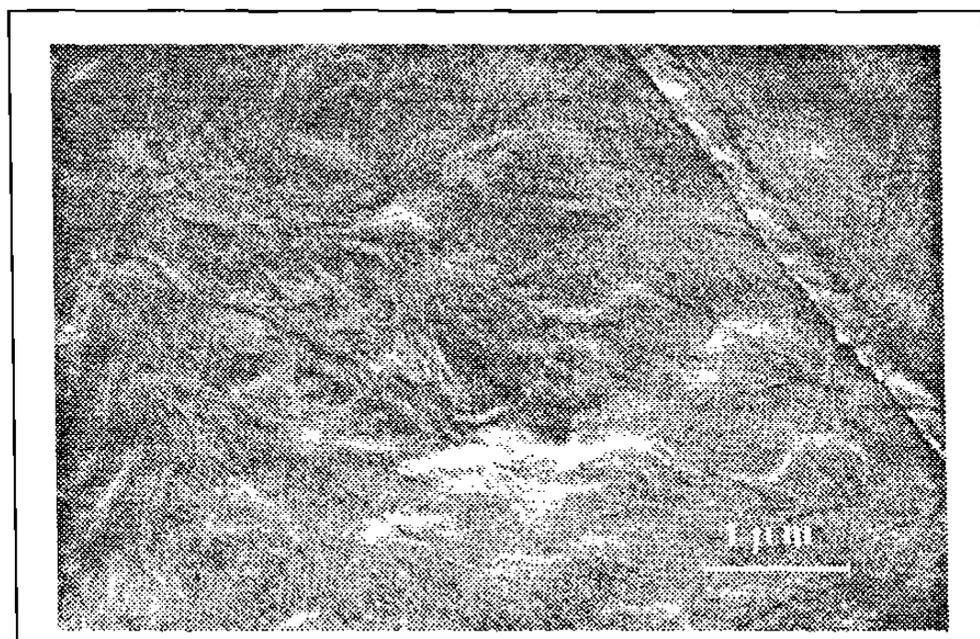


Figura 95.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 20,000X de la muestra P66QN050

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

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

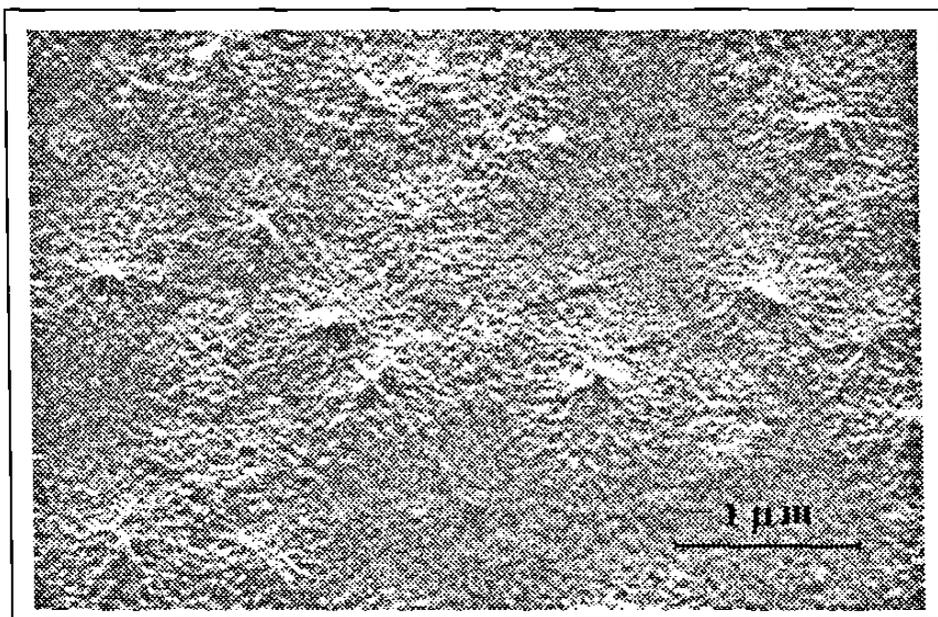


Figura 96.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P66QN085 a 2,500X

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

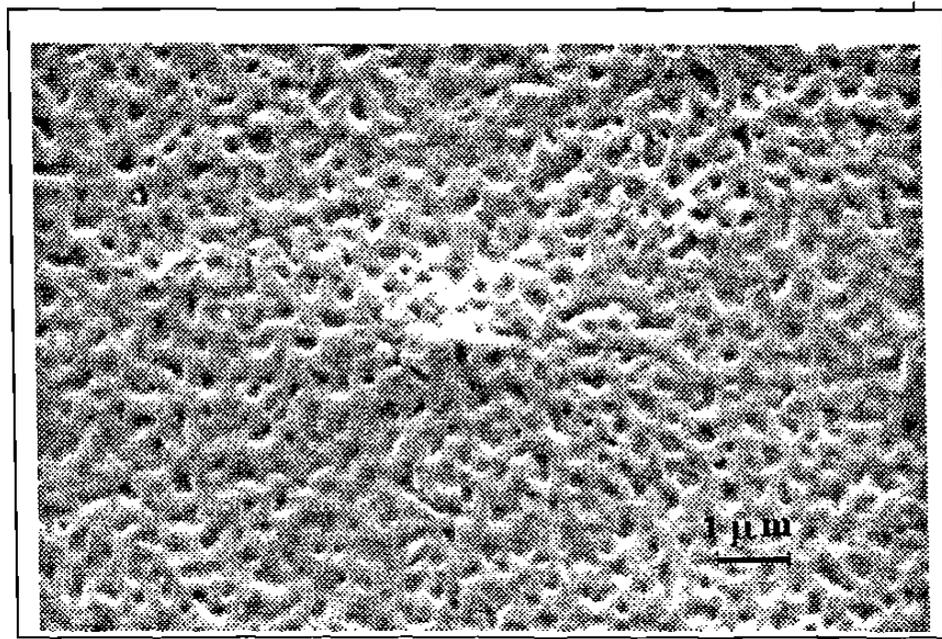


Figura 97.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 10,000X de la muestra P66QN085

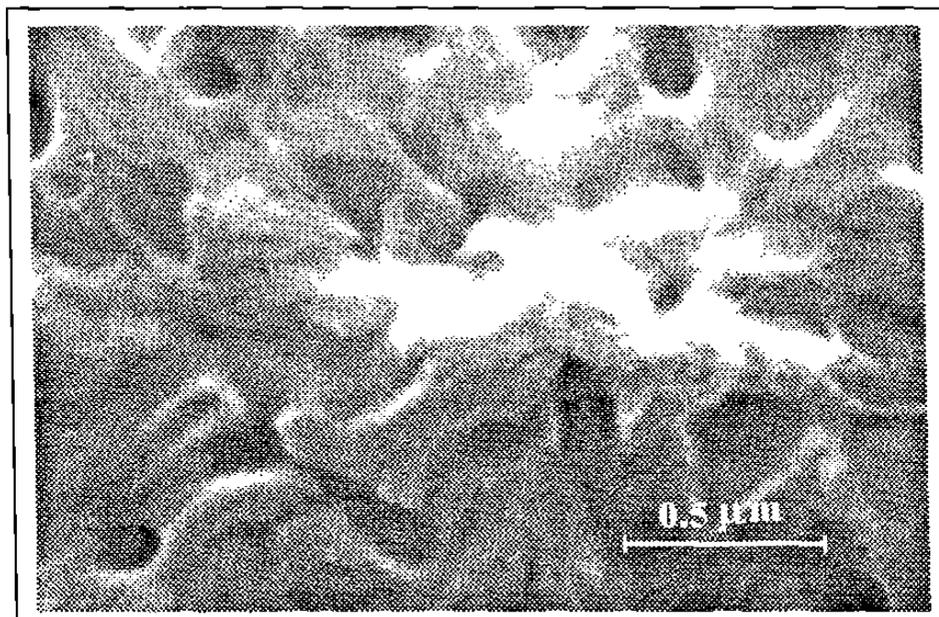


Figura 98.- Imagen de microscopía electrónica de barrido a 50,000X de la muestra P66QN085

5.2.4.5.- Conclusiones

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

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

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

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

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

ser túneles que atraviesen el espesor de las muestras.

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

5.2.5.- Mezclas de quitina con poliamida-6

5.2.5.1.- Análisis DSC

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

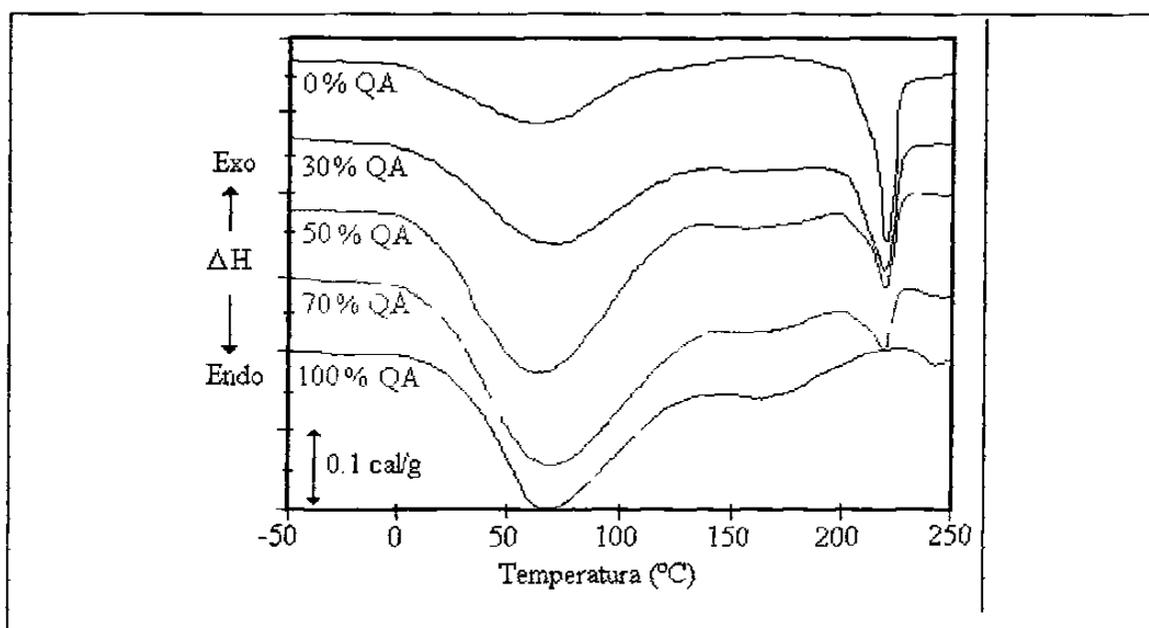


Figura 99.- Curvas DSC de cinco muestras P06QA. El contenido de quitina en porcentaje en peso se indica debajo de cada curva

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

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

Tabla XVIII.- Temperaturas y entalpías de deshidratación (T_{dh} y ΔH_{dh}), de fusión (T_m y ΔH_m) y de fusión normalizada (ΔH_s), determinadas para las mezclas P06QA

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

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

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

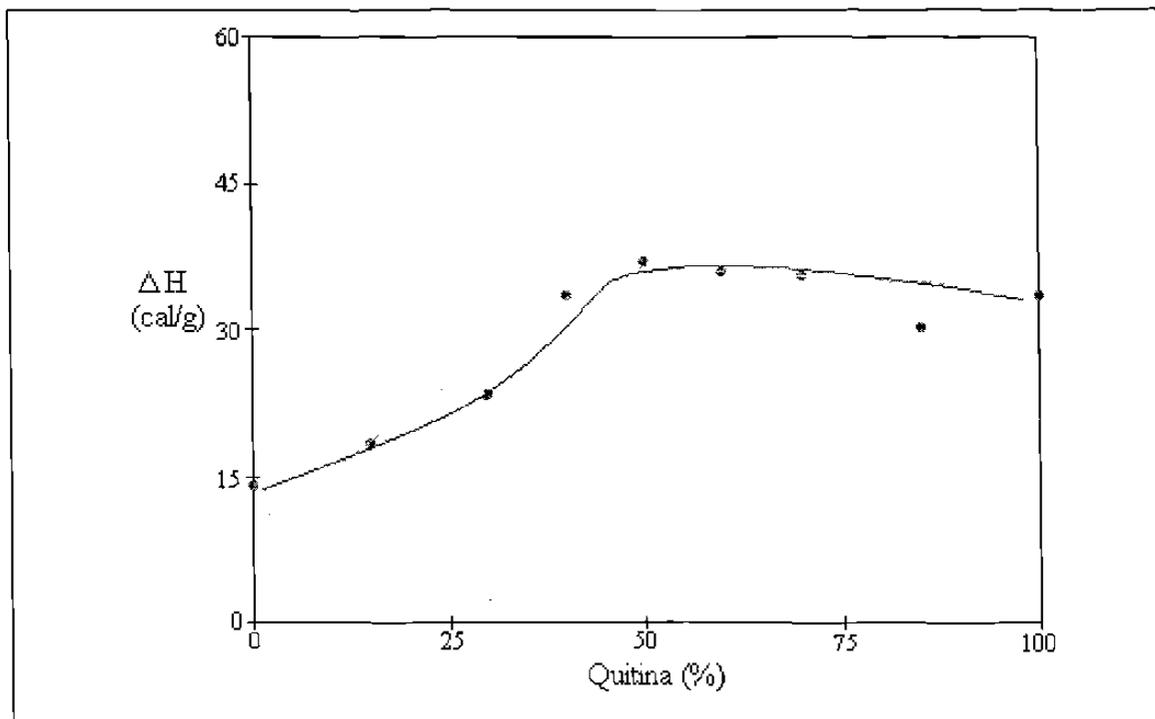


Figura 100.- Efecto del contenido de quitina en la entalpía de deshidratación en las mezclas P06QA

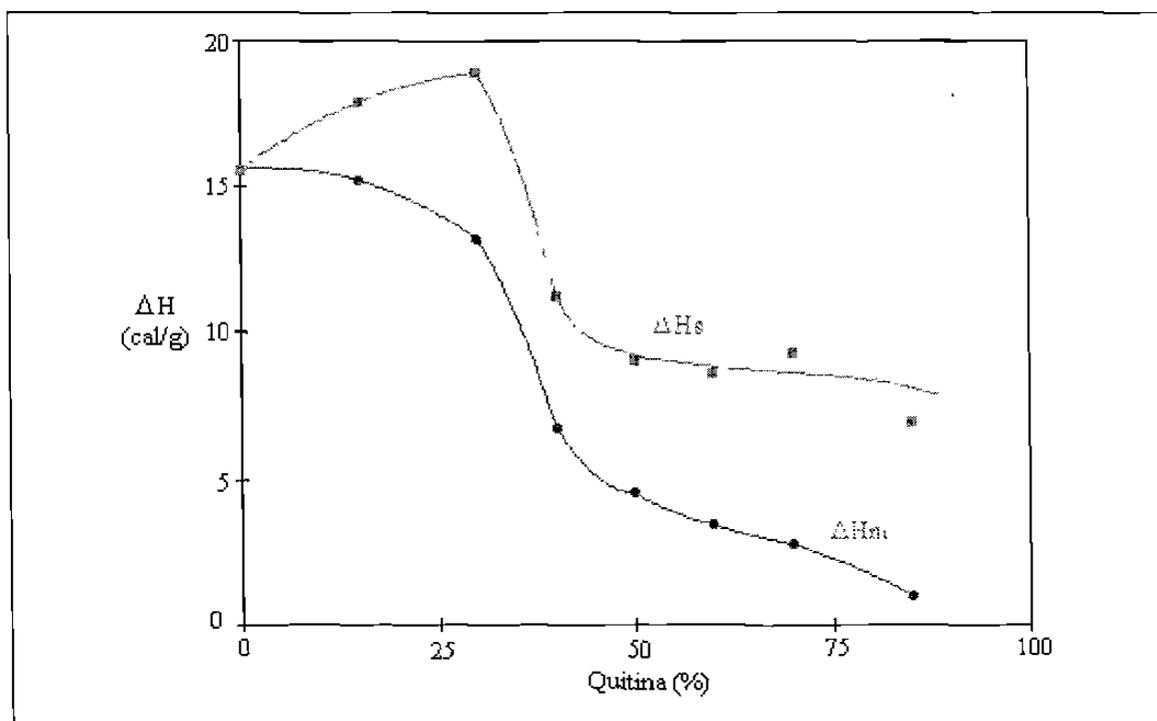


Fig. 101.- Comportamiento de la entalpía de fusión en las mezclas P06QA. a) sin normalizar (ΔH_m) y b) normalizadas al contenido de P06 (ΔH_s)

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

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

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

5.2.5.2.- Espectroscopía de infrarrojo

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

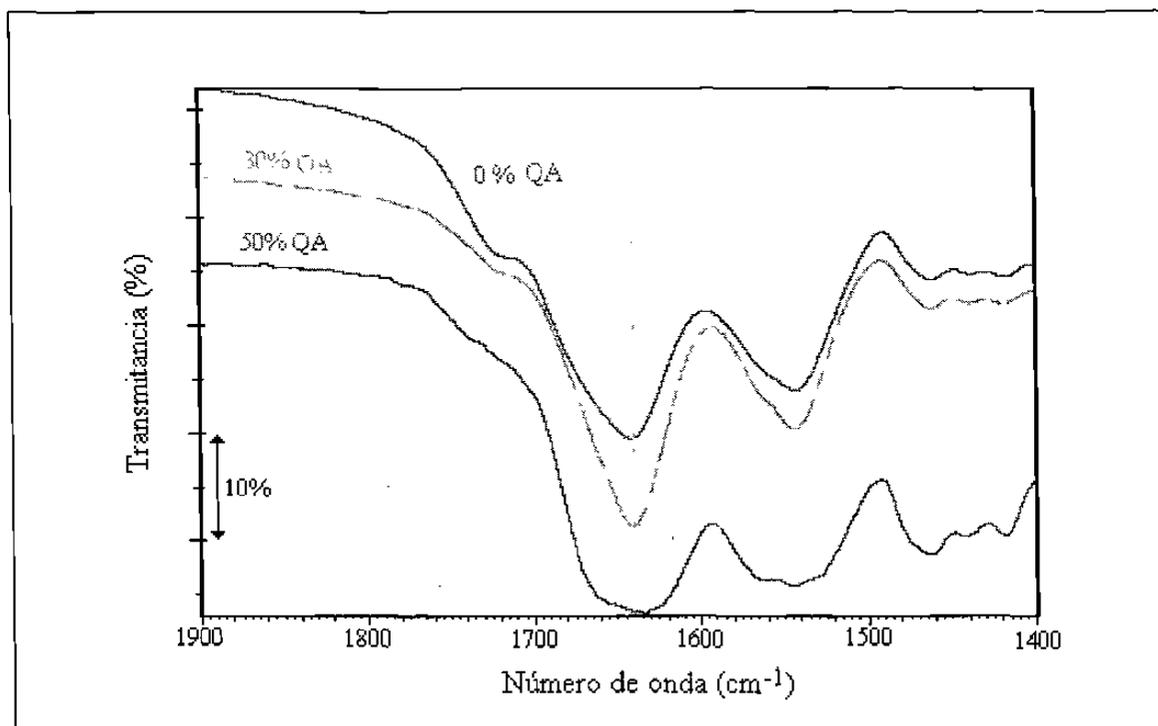


Figura 102.- Espectros de infrarrojo de las mezclas N06QA,. Se indica el contenido de quitina

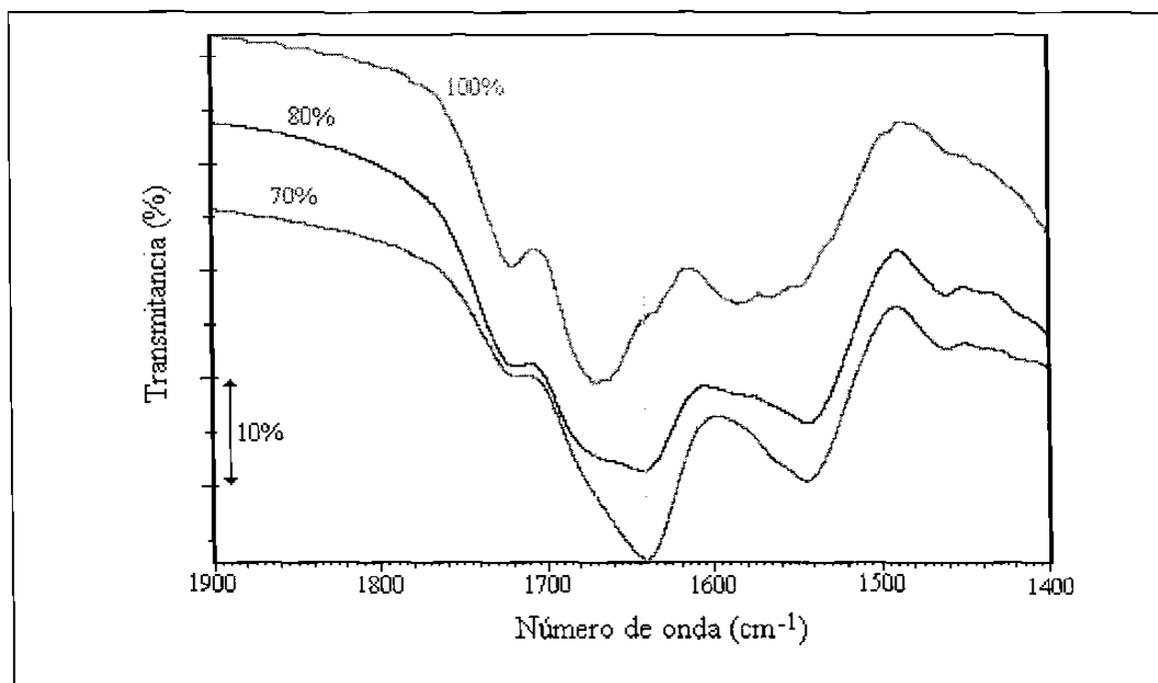


Figura 103.- Espectros de infrarrojo de las mezclas N06QA. Se indica el contenido de quitina

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

5.2.5.3.- Microscopía óptica

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

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

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

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

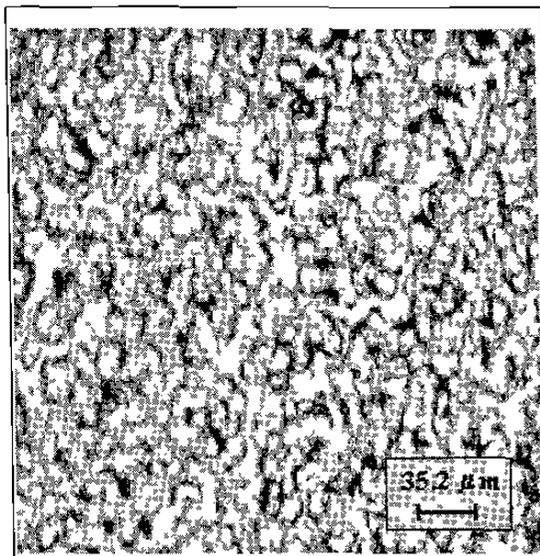


Figura 104.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA015

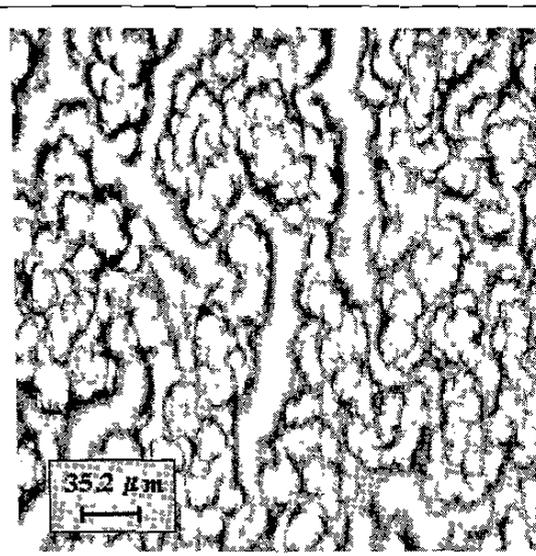


Figura 105.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA 030

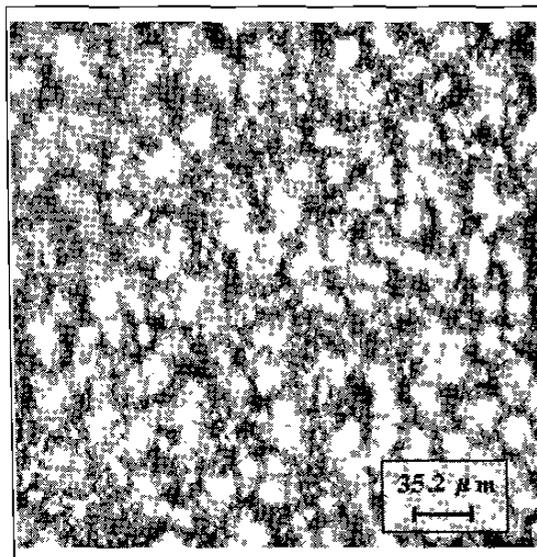


Figura 106.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA015

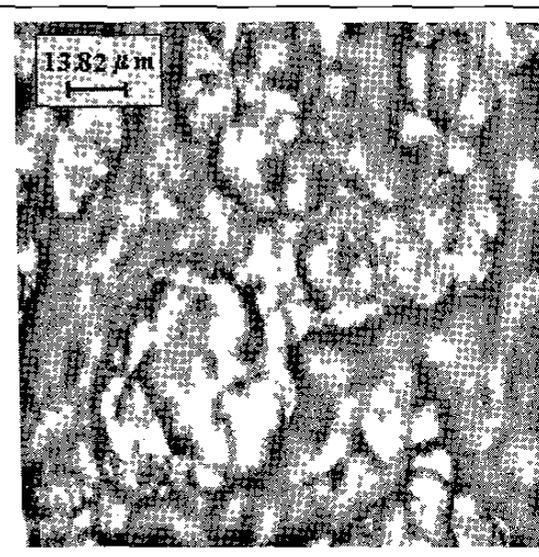


Figura 107.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P06QA 030

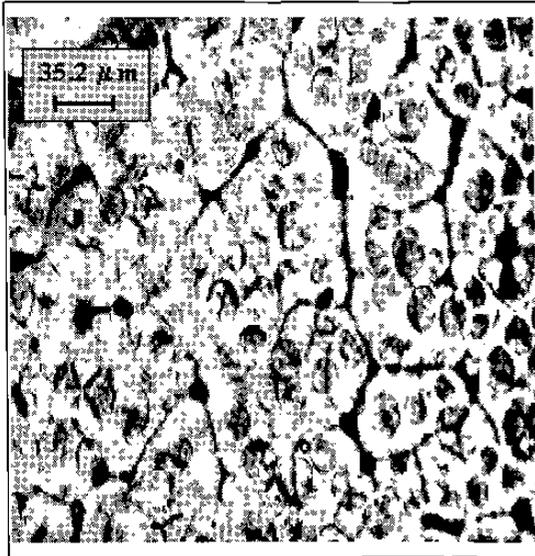


Figura 108.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P06QA080

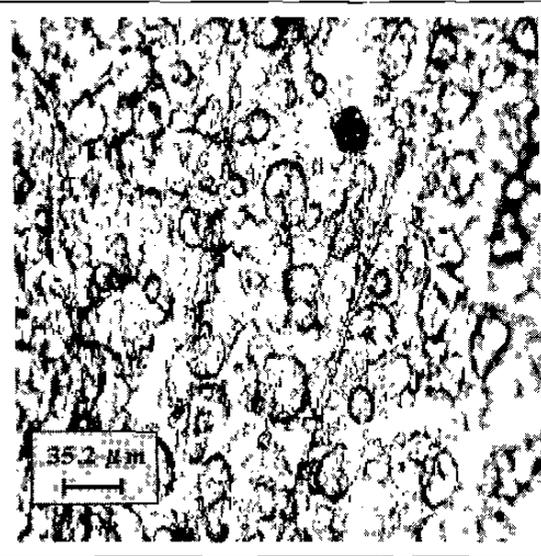


Figura 109.- Imagen del microscopio óptico a 200X sin luz polarizada de la mezcla P06QA070



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

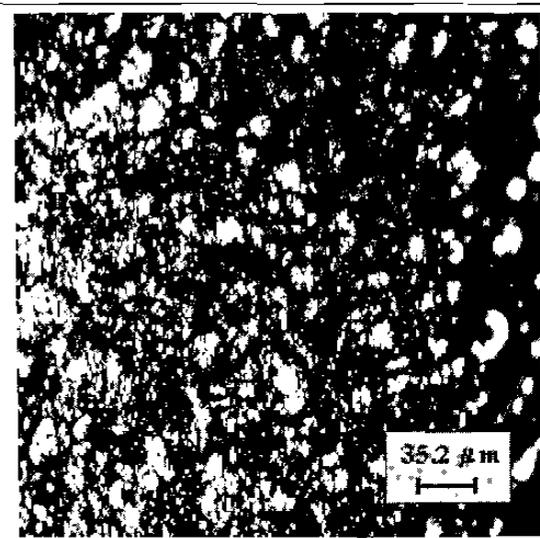


Figura 111.- Imagen del microscopio óptico a 200X con luz polarizada de la mezcla P06QA070

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

5.2.5.4.- Microscopía electrónica de barrido

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

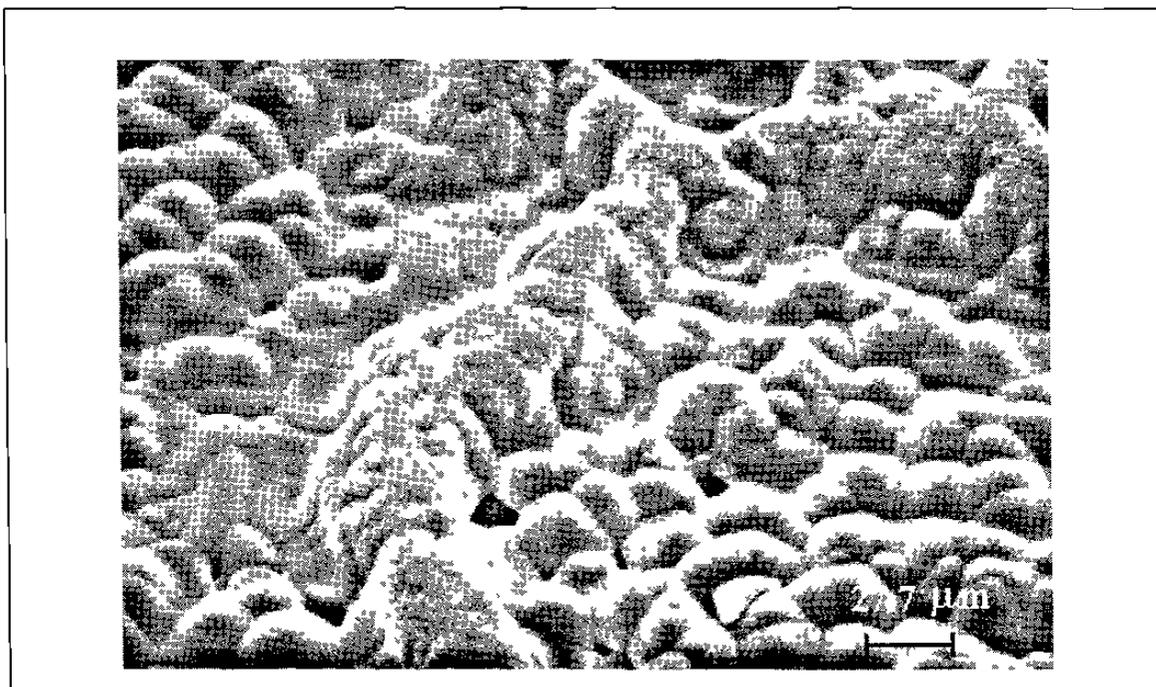


Figura 112.- Imagen de SEM a 360X de la mezcla P06QA015

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

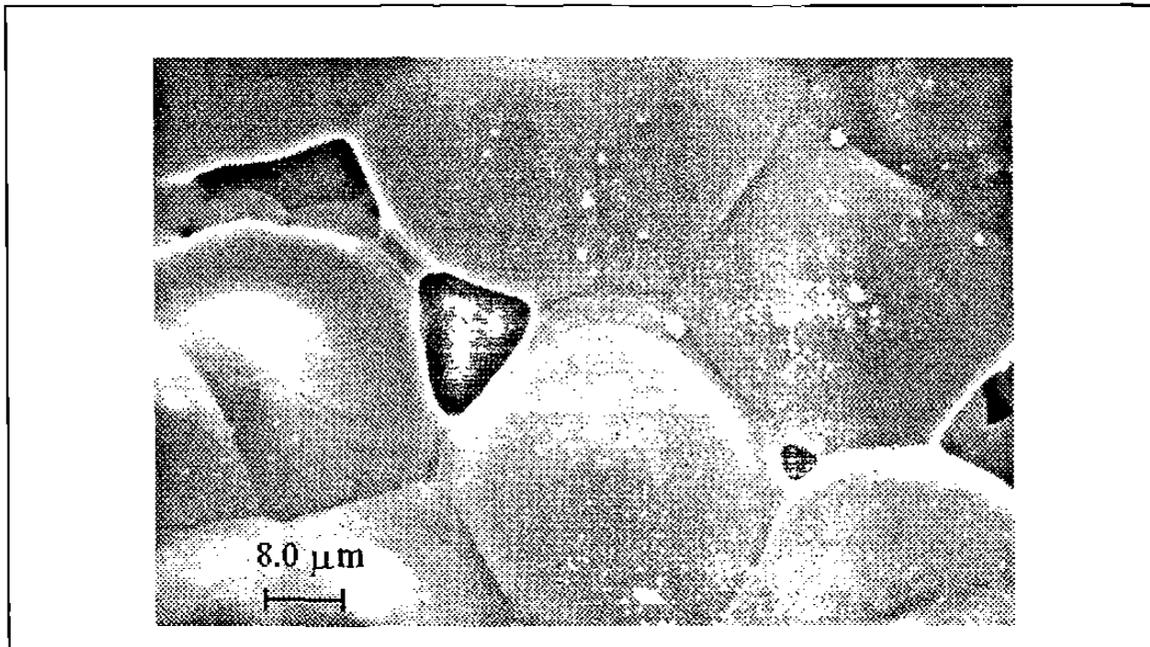


Figura 113.- Imagen de SEM a 1,200X de la mezcla P06QA015

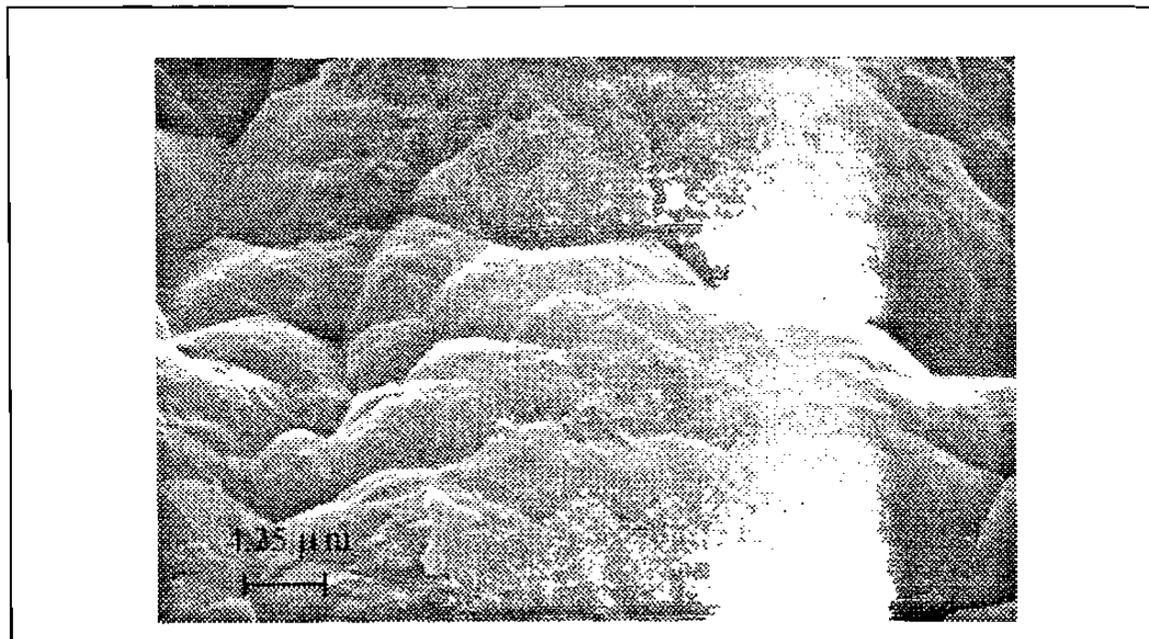


Figura 114.- Imagen de SEM a 2,350X de la mezcla P06QA015

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

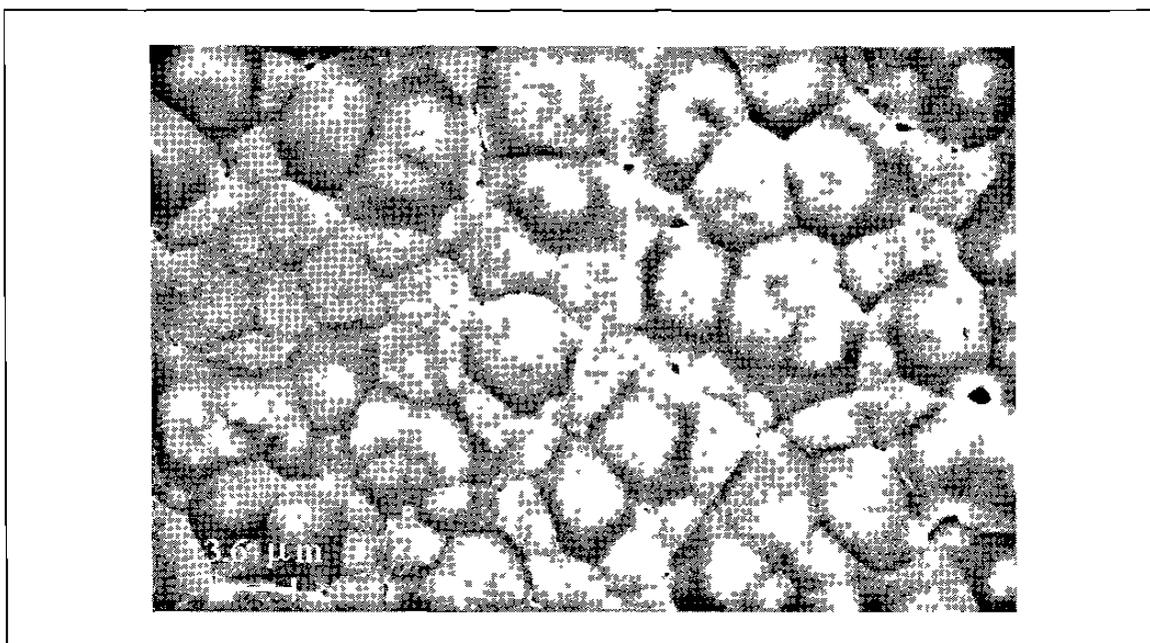


Figura 115.- Imagen de SEM a 730X de la mezcla P06QA030

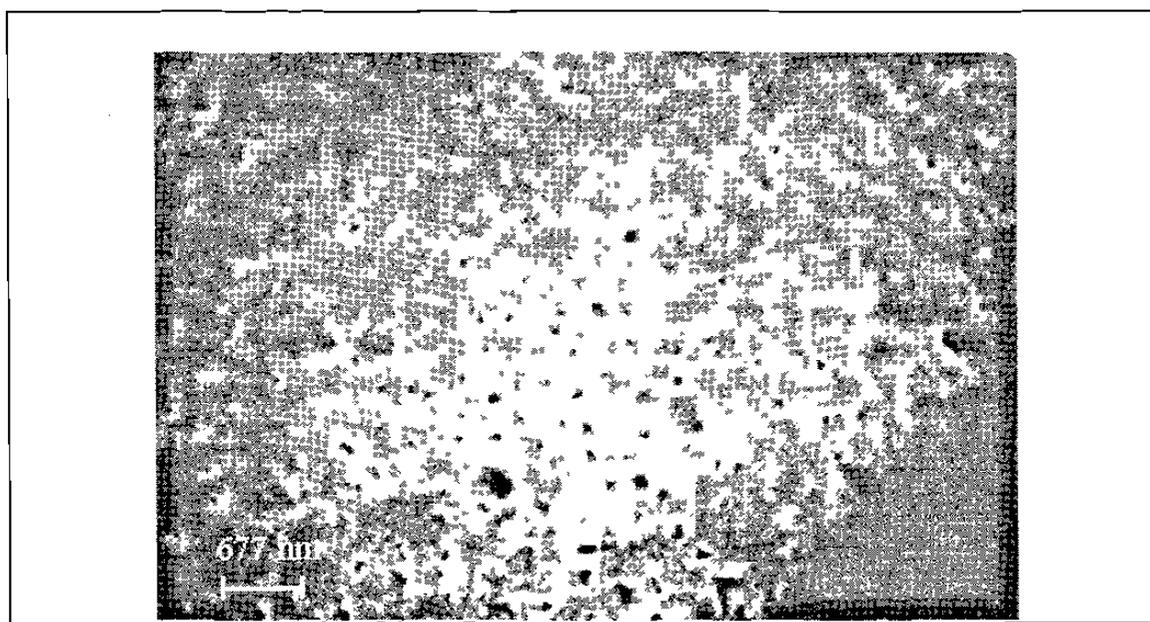


Figura 116.- Imagen de SEM a 15,000X de la mezcla P06QA030

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

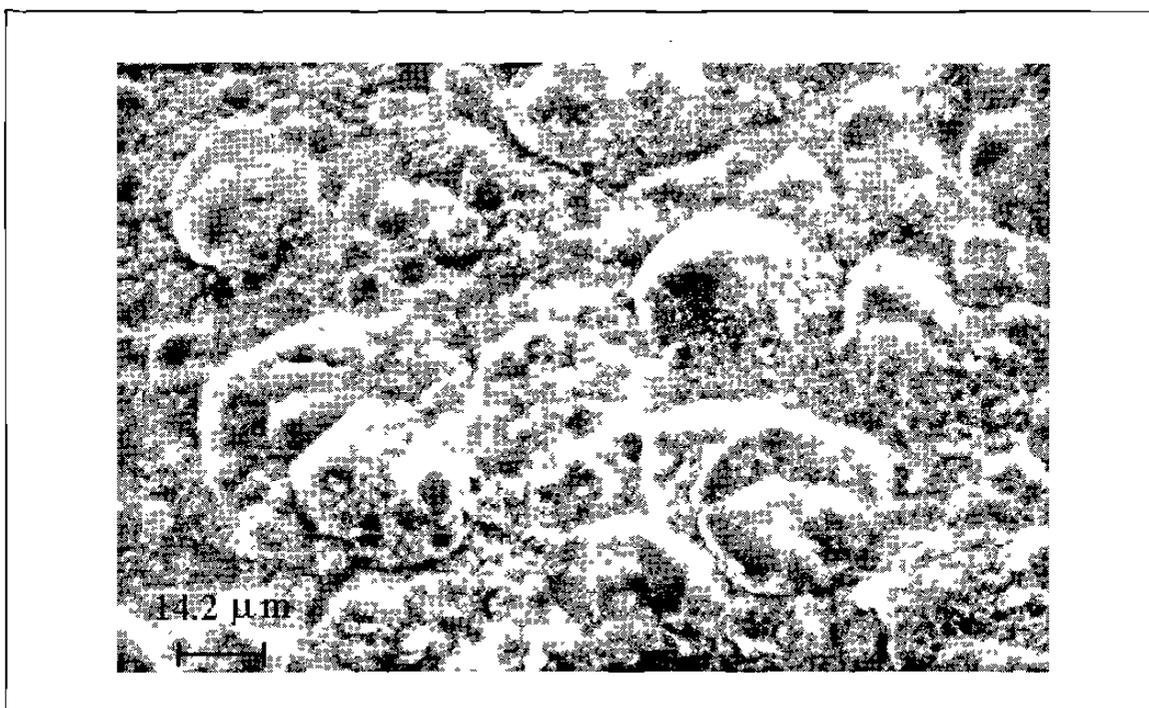


Figura 117.- Imagen de SEM a 700X de la mezcla P06QA070

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

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

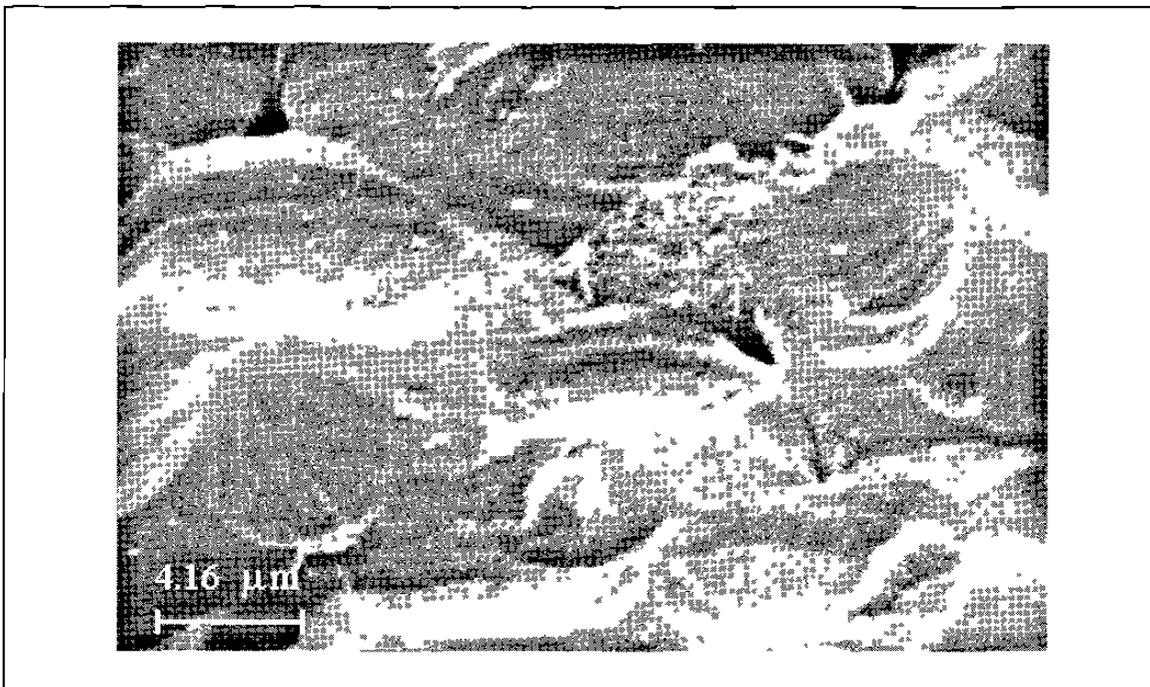


Figura 118.- Imagen de SEM a 2,400X de la mezcla P06QA080

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

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

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

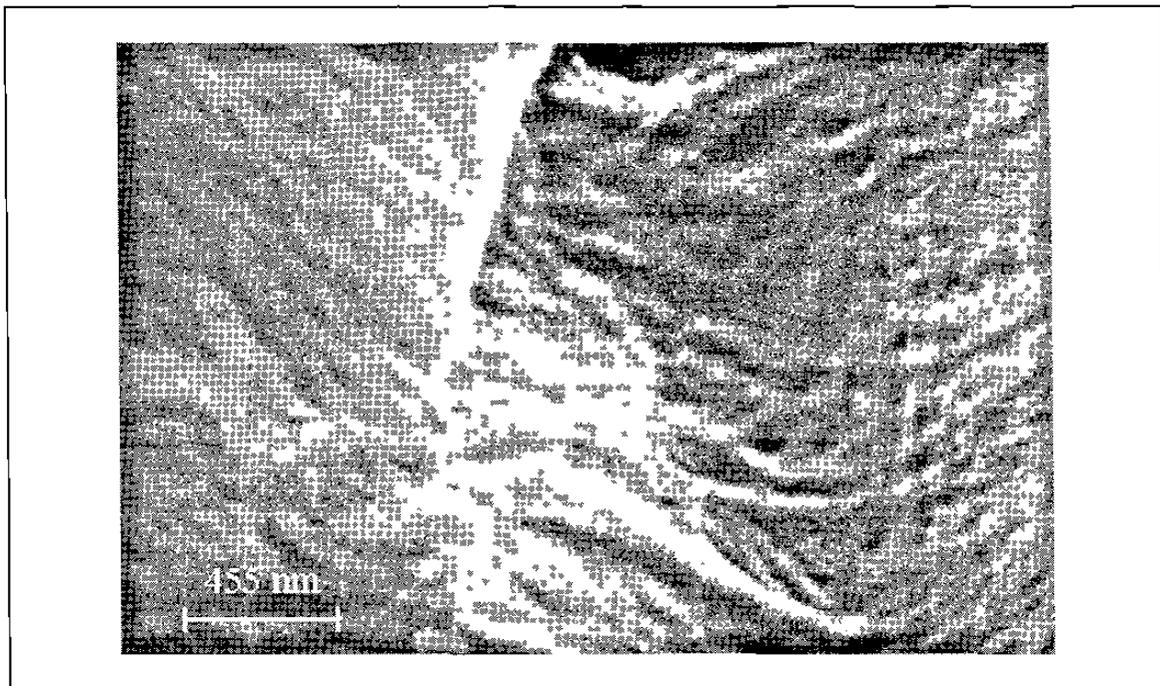


Figura 119.- Imagen de SEM a 22,000X de la mezcla P06QA080

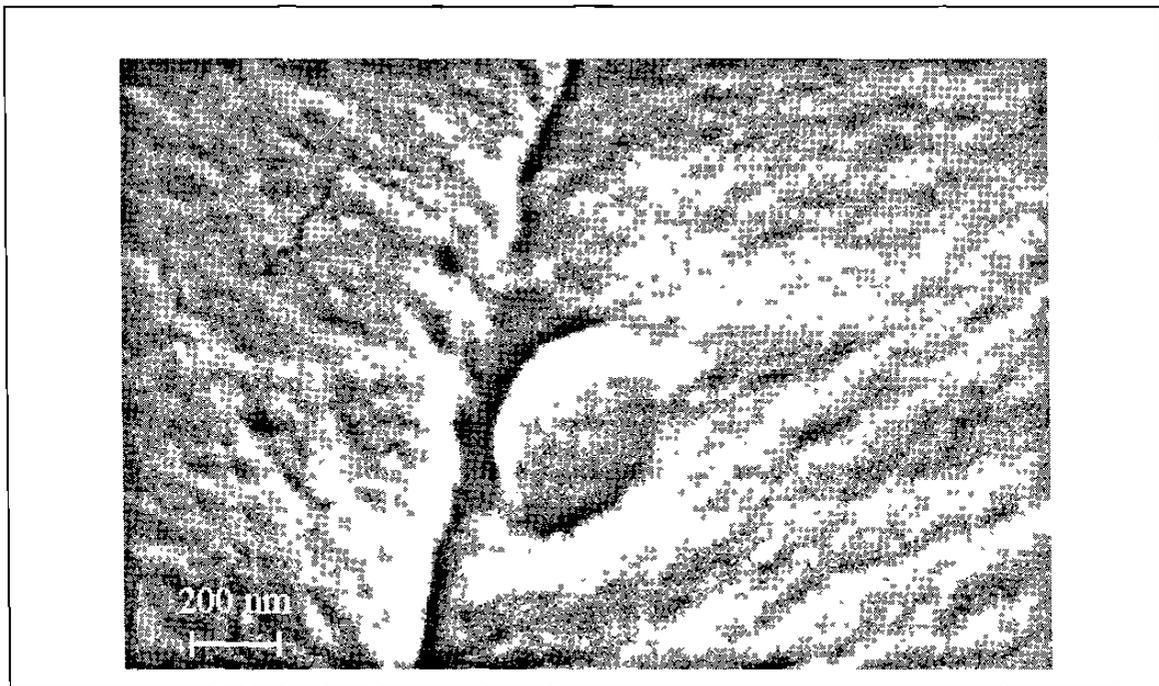


Figura 120.- Imagen de SEM a 50,000X de la mezcla P06QA080

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

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

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

5.2.5.5.- Conclusiones

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

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

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

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

5.2.6.- Mezclas de quitina con poliamida-66

5.2.6.1.- Análisis DSC

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

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

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

$$\Delta H_{fg} = \Delta H_m + \Delta H_g \quad [44]$$

Donde ΔH_g es la entalpía de degradación de la quitina.

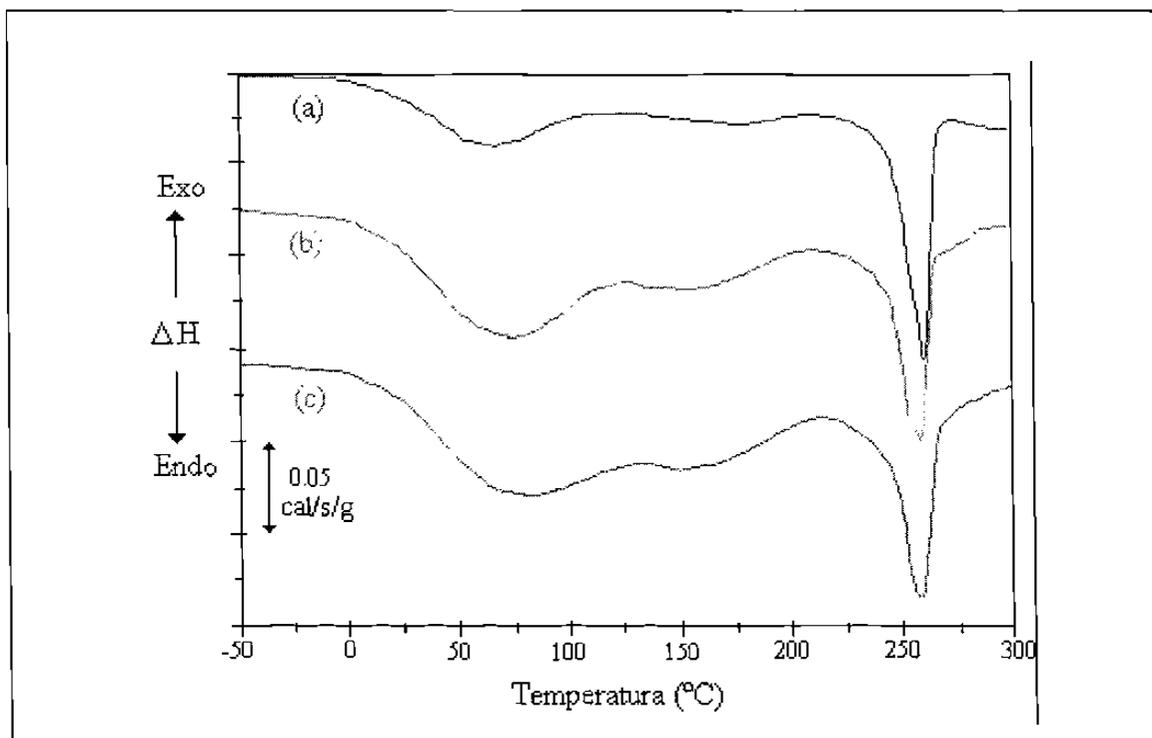


Figura 121.- Curvas DSC de las mezclas a) P66QA000, b)P66QA030, c)P66QA040

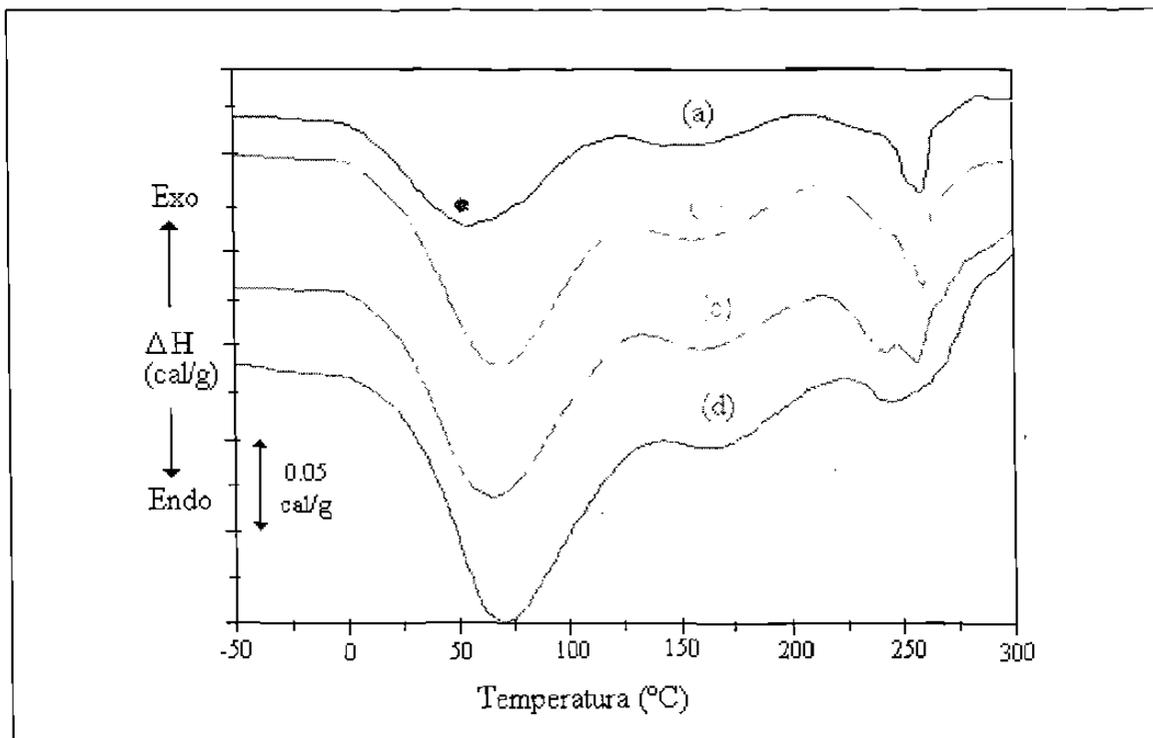


Figura 122.- Curvas DSC de las mezclas a) P66QA060, b)P66QA070, c)P66QA085, d)P66QA100

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

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

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

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

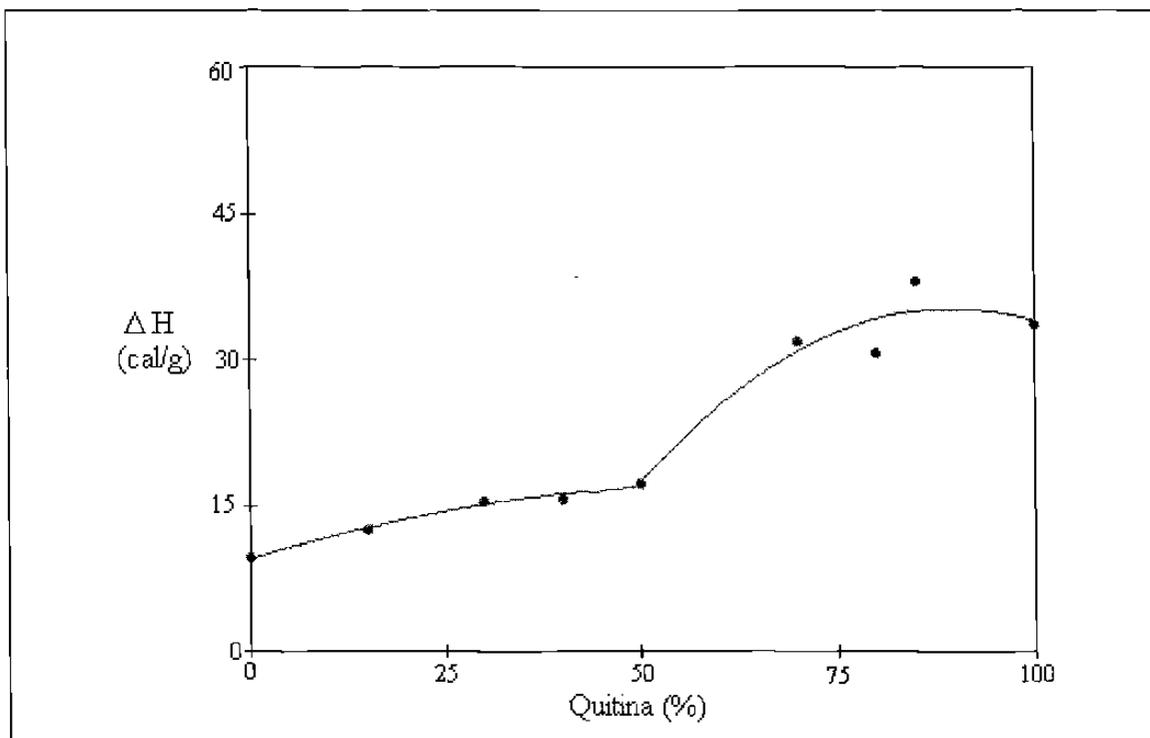


Figura 123.- Efecto de la composición en la entalpía de deshidratación de las mezclas P66QA

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

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

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

Tabla XX.- Entalpías de fusión (ΔH_m) y fusión normalizada (ΔH_s) del P66 en las mezclas P66QA

Quitina (%)	0	30	40	50	70	80	85
ΔH_m (cal/g)	13.79	10.24	8.69	5.88	4.01	3.04	3.40
ΔH_s (cal/g)	13.79	14.64	14.49	11.76	13.37	15.18	22.68

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

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

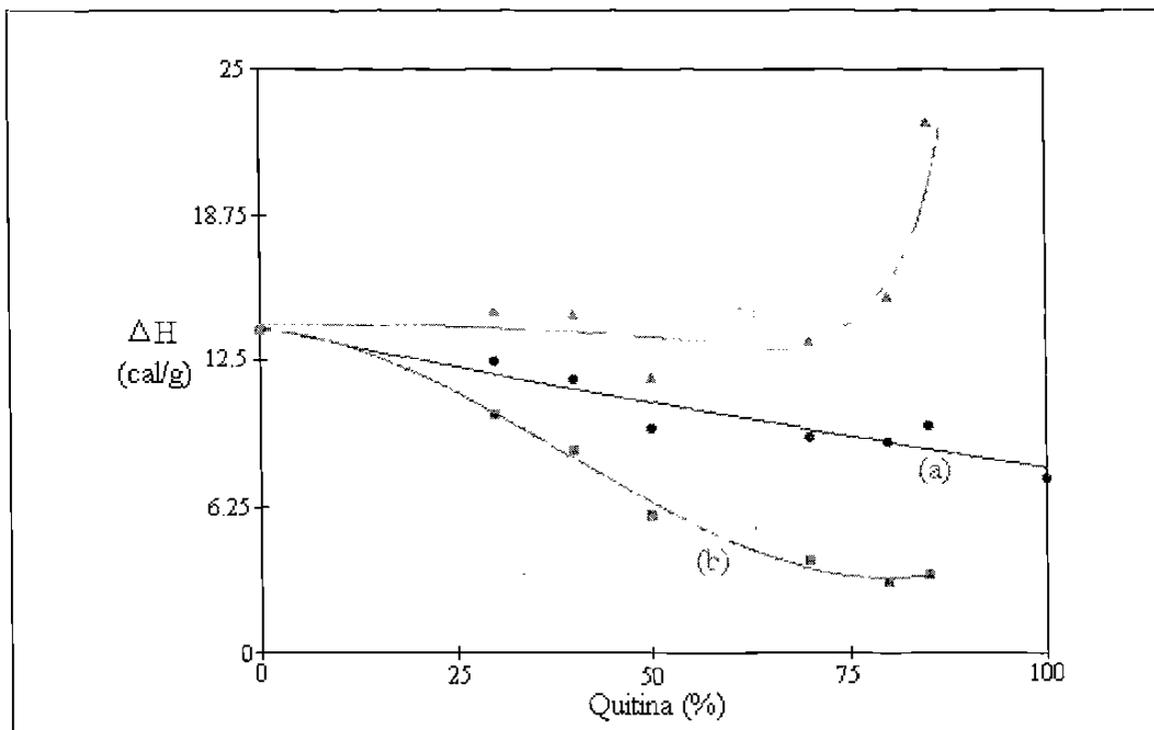


Figura 124.- Entalpía de fusión y degradación (ΔH_{fg} , curva a), entalpía de fusión (ΔH_m , curva b) y entalpía de fusión normalizada (ΔH_s , curva c) en función del contenido de QA para las mezclas P66QA

5.2.6.2.- Espectroscopía de infrarrojo

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

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

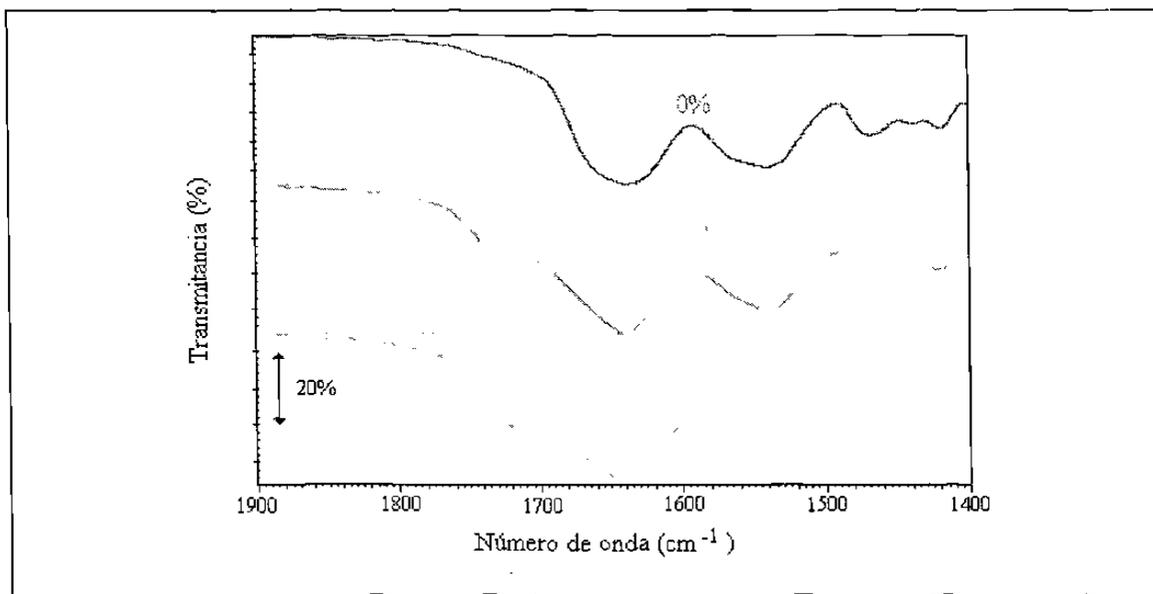


Figura 125.- Espectros de infrarrojo en la región del carbonilo de las amidas para las mezclas P66QA. Se indica el contenido de quitina en porcentaje en peso.

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

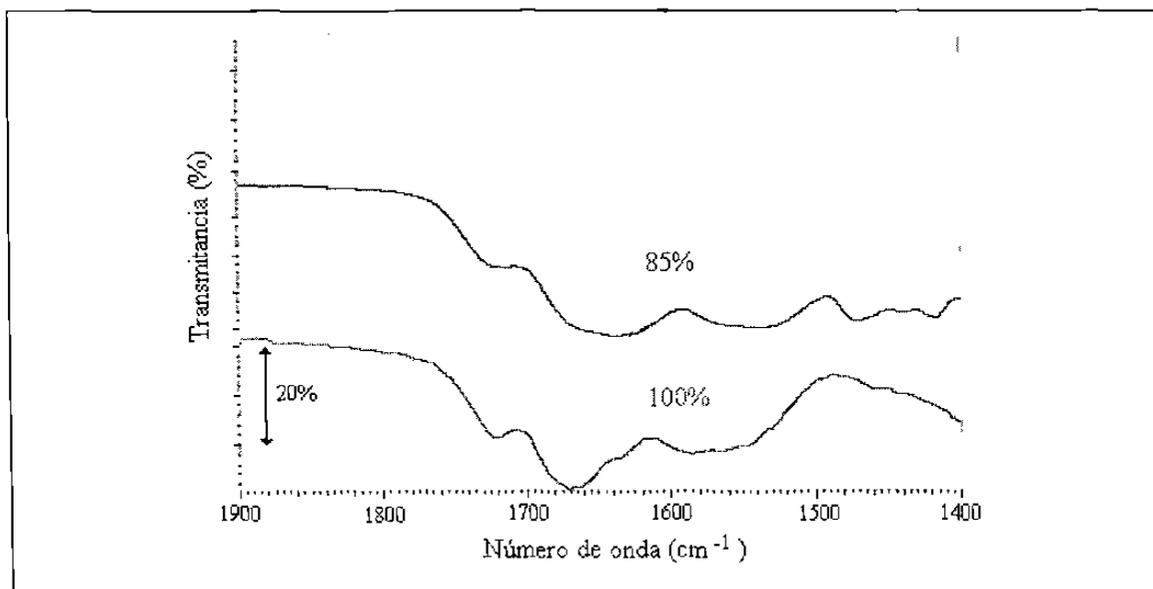


Figura 126.- Espectros de infrarrojo en la región del carbonilo de las amidas para las mezclas P66QA. Se indica el contenido de quitina en porcentaje en peso.

5.2.6.3.- Microscopía óptica

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

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

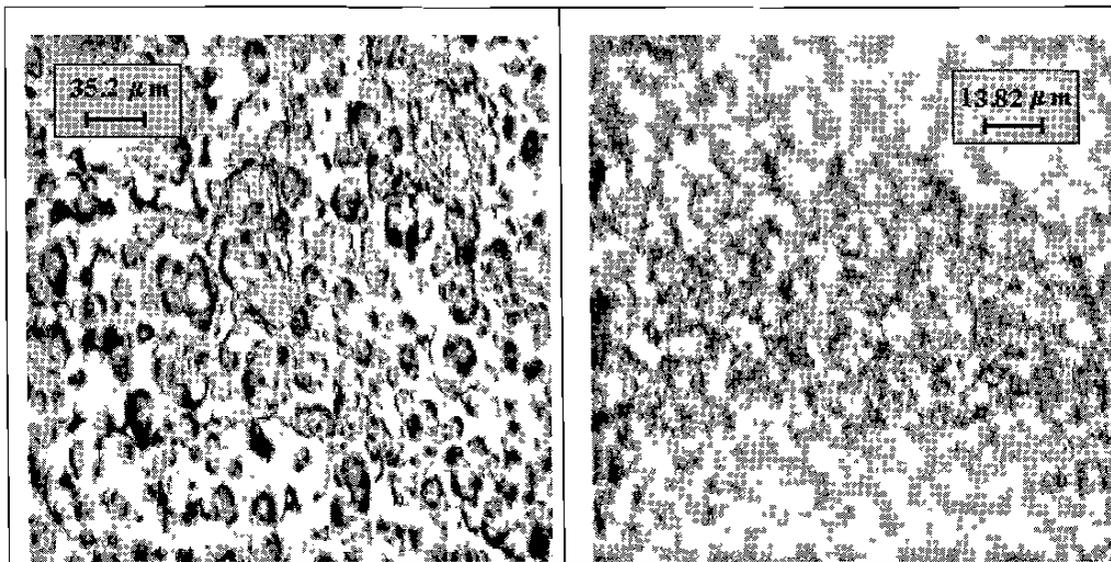


Figura 127.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA030

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

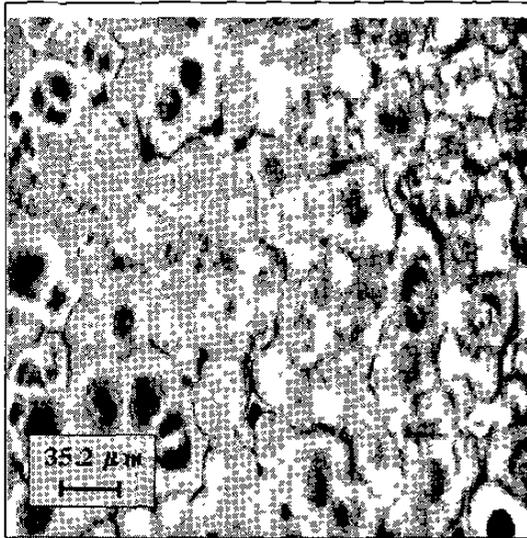


Figura 129.- Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA040

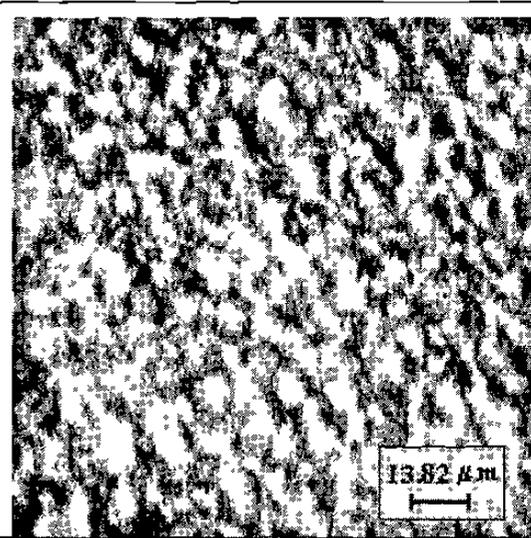


Figura 130.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA040



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



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

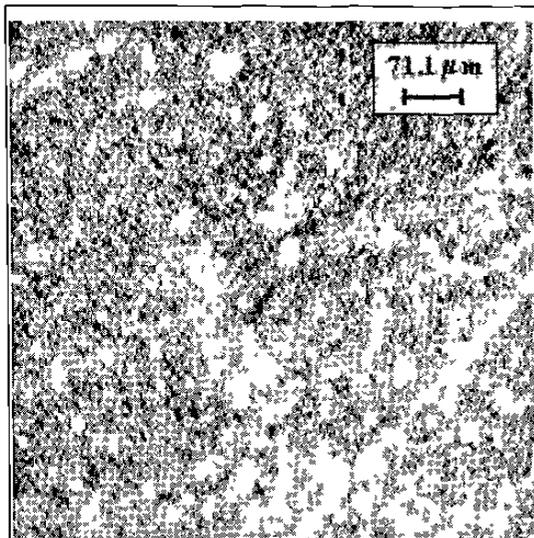


Figura 133.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA080

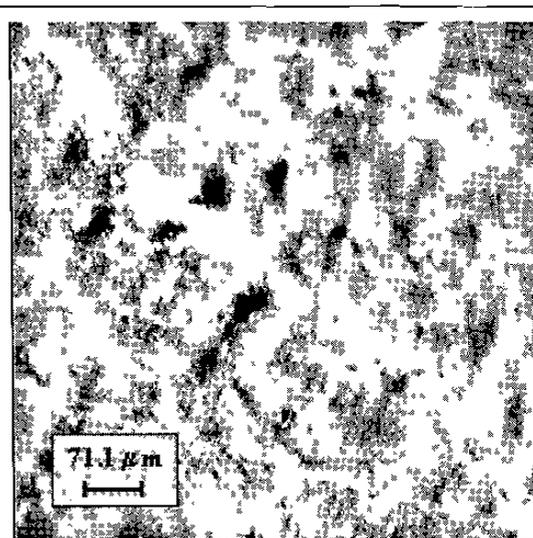


Figura 134.- Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA085

5.2.6.4.- Conclusiones

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

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

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

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

5.2.7.- Análisis comparativo de las cuatro mezclas

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

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

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

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

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

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

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

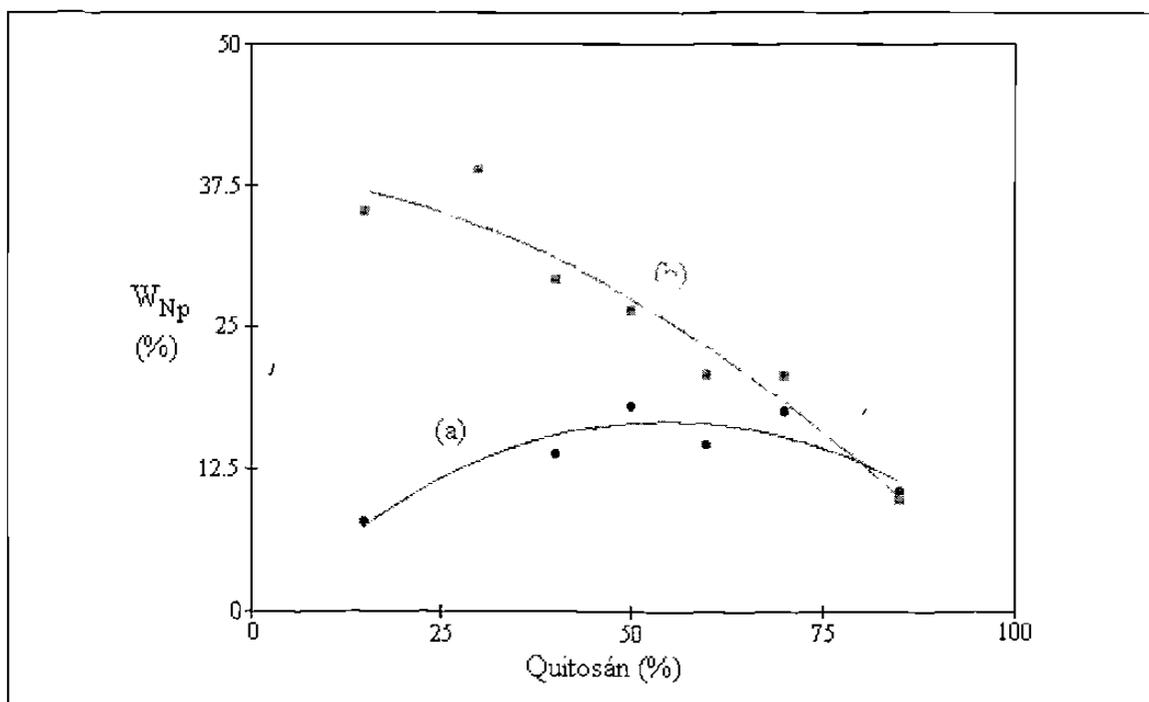


Fig. 135.- Porcentaje en peso de a) P06 y b) P66 “secuestrado” en función del contenido de quitosán en las mezclas

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

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

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

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

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

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

6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

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

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

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

Las mezclas entre quitina y poliamida-66 son incompatibles.

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

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

RECOMENDACIONES

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

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

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

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

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

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

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

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

7

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

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

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

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

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

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

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

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

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

8

INDICE DE FIGURAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

127 Imagen del microscopio óptico sin luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA030.....	151
128 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA030.....	151
129 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 200X de la mezcla P66QA040.....	152
130 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA040.....	152
131 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 50X de la mezcla P66QA050.....	152
132 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla P66QA050.....	152
133 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA080.....	153
134 Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 100X de la mezcla P66QA085.....	153
135 Porcentaje en peso de a) P06 y b)P66 “secuestrado” en función del contenido de quitosán en las mezclas.....	155

9

INDICE DE TABLAS

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

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

10

NOMENCLATURA

$(1-\lambda)$	Grado de cristalinidad
2Θ	Angulo de difracción de rayos-X
Ax	Absorbancia al infrarrojo en la banda a $x \text{ cm}^{-1}$
α	Constante de Mark-Houwink
B	Densidad de energía de interacción
C	Concentración
Cps	Cuentas por segundo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de la curva termogravimétrica
ΔC_{px}	Cambio en capacidad calorífica durante la TG del componente x
ΔG_H	Energía libre de formación de puentes hidrógeno
ΔG_m	Energía libre de mezclado
ΔH	Entalpía
ΔH_{dh}	Entalpía de deshidratación
ΔH_{dN}	Entalpía de deshidratación de la poliamida
ΔH_{dq}	Entalpía de deshidratación del quitosán

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

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