

Estructura y compatibilidad de mezclas de poliamidas con quitina y quitosán[♦]

Virgilio A. González, Carlos A. Guerrero, Ubaldo Ortiz Méndez*

Abstract

This work presents a comparative study about the compatibilization of four binary blends with slight differences on their chemical structure. The natural polymers chitin, QA, and chitosan, QN, are blended with polyamide 6, PA6, and polyamide 66, PA66. The results, obtained by means of differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and light and scanning electron microscopy, give the following compatibilization sequence: PA6/QN \approx PA66/QN > PA6/QA > PA66/QA. This behavior could be related to the ability of QN to form hydrogen bonds and also to the capability of packing of PA66.

Keywords: chemical structure, compatibilization, chitin, chitosan, polyamide.

INTRODUCCIÓN

Entre los materiales compuestos naturales, los exoesqueletos de camarones y cangrejos revisten gran importancia por su abundancia como desperdicio de la industria pesquera,^{1,2} siendo de gran interés científico debido a las interacciones químicas que presentan entre los polímeros que los componen, quitina (QA) y quitosán (QN), con proteínas. Aunque se sabe que en estas interacciones contribuyen sales inorgánicas como los carbonatos de calcio y magnesio,³ resulta atractivo estudiar el efecto de las diferencias estructurales entre la QA (Poly-N-acetyl-D-glucosamina) y su derivado el QN (QA desacetilada), figura 1, con otros polímeros, entre

[♦] Trabajo galardonado con el premio de investigación UANL 2000 en la categoría de Ingeniería y Tecnología, entregado en la sesión solemne del H. Consejo Universitario de la UANL del 12 de septiembre 2001.

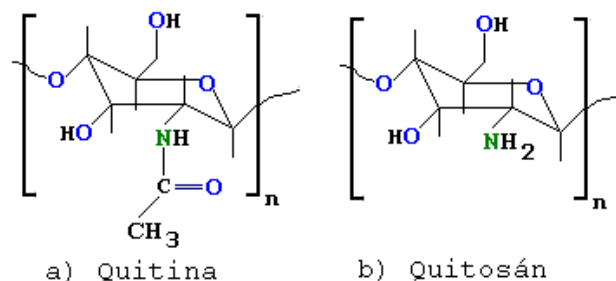


Fig. 1- Estructuras químicas de la quitina y el quitosán.

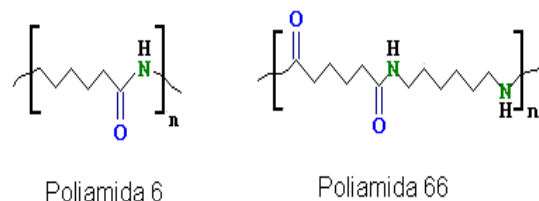


Fig. 2- Estructuras químicas de las poliamidas 6 y 66.

los cuales, debido a su similitud estructural con las proteínas, destacan las poliamidas, este estudio resulta aún más interesante si escogemos dos poliamidas que tengan muy pequeñas diferencias estructurales, como los son la poliamida 6 (PA6) y la poliamida 66 (PA66), figura 2.

De acuerdo a la termodinámica de mezclas de polímeros de Flory-Huggins,^{4,5} la miscibilidad y compatibilidad de dos polímeros está condicionada esencialmente a la formación de interacciones específicas entre ellos que contribuyan a disminuir o hacer negativa la entalpía de mezclado (ΔH_m). La formación de puentes hidrógeno entre macromoléculas de dos sustancias diferentes está en competencia con la formación de puentes hidrógeno con otras moléculas de la misma especie, estas últimas interacciones no contribuyen con ΔH_m .

* DIMAT-FIME-UANL.

Es de esperarse entonces que la fuerza de los puentes hidrógeno y los efectos estéricos sean determinantes de la compatibilidad y miscibilidad de dos polímeros.

Un análisis de la estructura de la QA, muestra que ésta puede formar cuatro tipos diferentes de puentes hidrógeno, estos son:

- Entre dos grupos hidroxilo (**HO----HO**),
- Entre el hidrógeno del grupo amida y los oxígenos de los grupos hidroxilo (**HO----HN**)
- Entre los hidrógenos de los hidroxilo y el grupo carbonilo (**C=O----HO**)
- Entre el hidrógeno sobre el nitrógeno de la amida y el grupo carbonilo (**C=O----HN**).

Ya que la desacetilación de la QA para obtener QN implica la desaparición de grupos carbonilo, en el QN hay un número menor de puentes hidrógeno posibles en los que intervienen los grupos carbonilo (**C=O----HO** y **C=O----HN**), los cuales son más fuertes que cualquiera de los otros enlaces hidrógeno, por lo que en mezclas con otro polímero, esperaríamos que el QN sea más efectivo en la formación de puentes hidrógenos que contribuyan a la ΔH_m .

Por otra parte el grupo acetilo de la QA puede presentar un impedimento estérico para la formación de puentes hidrógeno en los que intervenga el grupo hidroxilo vecino o el hidrógeno amínico, lo que resulta también en una desventaja relacionada a la compatibilidad y miscibilidad con otros polímeros.

Entre las poliamidas 6 y 66, la única diferencia estructural es la distribución de los grupos metileno entre los grupos amida. Mientras que la PA6 tiene invariablemente 5 grupos metileno entre los grupos amida, en la PA66 se alternan 6 y 4 grupos metilenos, sin embargo estas diferencias se traducen

en cambios considerables en la capacidad para empaquetárselo que se traduce en el hecho de que la PA66 tiene una temperatura de fusión considerablemente superior que la PA6, debido a que este mejor empaquetamiento resulta en una formación de puentes hidrógeno más eficiente que en la PA6. Por lo tanto, es de esperarse que al mezclar estas poliamidas con otros polímeros, sea más difícil para el caso de la PA66 cambiar los puentes hidrógeno entre moléculas de poliamida, por puentes hidrógeno entre moléculas de polímeros diferentes.

Como se estableció en párrafos anteriores, la miscibilidad y/o compatibilidad entre dos polímeros es causada generalmente por la presencia de interacciones específicas entre ellos, de las cuales los puentes hidrógeno pueden ser detectados por técnicas espectroscópicas,⁶⁻⁸ manifestándose como el corrimiento o ensanchamiento de las bandas de absorción infrarroja (FTIR) de los grupos funcionales involucrados. Por otra parte, los cambios en potenciales químicos se traducen en el decremento de las temperaturas y entalpías de fusión además de corrimientos en las temperaturas de transición vítrea, fenómenos que se pueden analizar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La tendencia de los polímeros a separarse a niveles macroscópicos cuando no hay compatibilidad y a mezclarse a niveles microscópicos cuando se presenta la miscibilidad, hace factible el uso de técnicas microscópicas en la evaluación de la miscibilidad de las mezclas.

En este escrito, se presentan los resultados de un estudio comparativo, estructural (FTIR), termodinámico (DSC) y morfológico (microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido o SEM), de la compatibilidad de las mezclas binarias QN/PA6, QA/PA6, QN/PA66 y QA/PA66.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizaron PA6 grado fibra en forma de granza (o *pellet*) de Celanese Mexicana y PA66 grado inyección en también en forma granza de BASF (Ultramid A5), ambas poliamidas sin aditivos. La QA y el QN, este último con 72 % de grado de desacetilación ambos en forma de hojuelas extraídos de caparazón de cangrejo se adquirieron de Sigma Co.

Caracterización de materiales

Las poliamidas se caracterizaron en cuanto a pesos moleculares mediante separación por elusión en columna (SEC) de sus derivados trifluoroacetilados⁹ utilizando un cromatógrafo Waters GPC-150C, en cuanto a transiciones físicas mediante calorimetría diferencial de barrido usando un analizador térmico DuPont 1090 con una celda base DSC estándar a 10 °C/min en atmósfera de N₂ a 100 ml/min. Los resultados se muestran en la tabla I

Muestra	PA6	PA66
Mn	46,800	38,500
Mw	80,600	91,000
MWD	1.72	2.37
Tg (°C)	45.3	51.7
Tm (°C)	209.3	255.2
ΔHm (cal/g)	14.3	11.0
(1-λ) (%)	31 ^a	18 ^a

a) para el cálculo del grado de cristalización, se utilizaron las entalpías de fusión al equilibrio reportadas por Magill¹⁰ e Inoue¹¹

La quitina soluble en ácido fórmico, se obtuvo mediante el procedimiento por tratamiento con álcali descrito previamente.^{12,13}

La QA y el QN se caracterizaron en cuanto a grado de desacetilación mediante espectroscopía de infrarrojo de acuerdo a la técnica reportada por Moore¹⁴ y Domzy¹⁵ utilizando un espectrofotómetro FTIR Nicolet 710. En cuanto a pesos moleculares se utilizó viscosimetría capilar en sistemas de disolventes para los que se encuentra reportados los valores de las constantes de Mark-Houwink, esto es: un buffer de CH₃COOH 0.2 M / CH₃COONa 0.1M para el QN^{16,17} y ácido fórmico para la QA¹⁸ la cual se solubilizó mediante procedimientos previamente establecidos. Los resultados de esta caracterización se muestran en la tabla II.

Muestra	GD ^a (%)	[η] g/dl	Mv (g/mol)
QA ^b	49	14.36	840,100
QN ^c	79	4.04	502,600

a) Obtenido por FTIR según Moore¹⁴ and Domszy¹⁵
 b) Constantes de Mark-Houwink reportados por Muzzarelli¹⁸
 c) Constantes de Mark-Houwink reportados por Rathke and Hudson¹⁷

Las muestras de QN y QA se analizaron en forma de película con un difractor de rayos-X Siemens D-5000, usando como portamuestras una cámara de polvos y un detector de centelleo.

Preparación de las mezclas

Las mezclas se prepararon por evaporación de disolvente en una caja Petri, a partir de 10 ml de disoluciones al 1% en ácido fórmico y a una temperatura de 30 °C. Se prepararon mezclas de PA6/QN, PA66/QN, PA6/QA y PA66/QA en todo el intervalo de composiciones (0/100 - 100/0). Una vez formadas las películas, éstas se lavaban repetidas veces con agua destilada y se secaban en

un liofilizador, almacenándose en un desecador con pentóxido de fósforo para su análisis posterior.

Caracterización de las mezclas

La caracterización calorimétrica se realizó mediante DSC bajo las condiciones ya mencionadas y en un intervalo de temperaturas entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Antes de hacer el análisis espectroscópico, las mezclas se secaban por tratamiento térmico¹⁹ a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 min., y después mediante FTIR en condiciones instrumentales de resolución de 2 cm^{-1} y 65 barridos se obtenían los espectros correspondientes. El análisis morfológico se hizo utilizando un microscopio óptico Olympus con luz polarizada a ampliaciones entre 50X y 500X y un microscopio electrónico de barrido Phillips XL-30 con detector de rayos-X EDX a ampliaciones de hasta 10,000X. Para su observación en el SEM las muestras fueron recubiertas con Au/Pd, observando siempre la cara de las películas que no estuvieron en contacto con el vidrio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis preliminar

A simple vista, las disoluciones de todos los polímeros y sus mezclas resultaron ser homogéneas y transparentes, pasando de incoloras a ligeramente amarillentas al aumentar el contenido de QA o QN; las películas obtenidas fueron translúcidas y rígidas, reblandeciéndose al ser sumergidas en agua. Los difractogramas de rayos-X de las películas de QA y QN no mostraron ningún pico que indicara orden cristalino descartando así que futuras observaciones al microscopio fueran influenciadas por la presencia de cristales de estos biopolímeros.

Análisis calorimétrico

Del análisis estructural de la QA y el QN se puede prever una mayor capacidad del QN para

formar puentes hidrógeno, por lo que es de esperarse de este último un mayor carácter higroscópico. La deshidratación de estos materiales, observada mediante termogravimetría, figura 3, muestra que originalmente el QN contiene el doble de agua que la QA. En el análisis DSC de muestras calentadas a diferentes temperaturas,^{19,20} (figura 4), encontramos que este contenido de agua siempre es mayor en el QN. Evidencias que apoyan al análisis estructural.

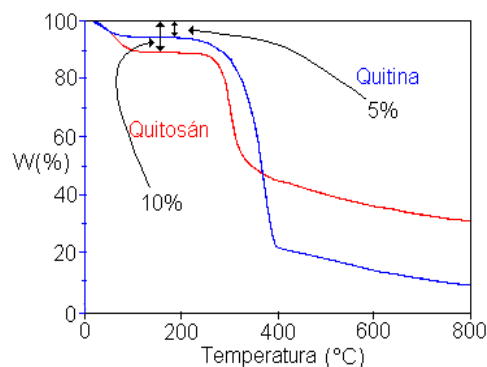


Fig. 3. Curvas termogravimétricas de la quitina y el quitosán.

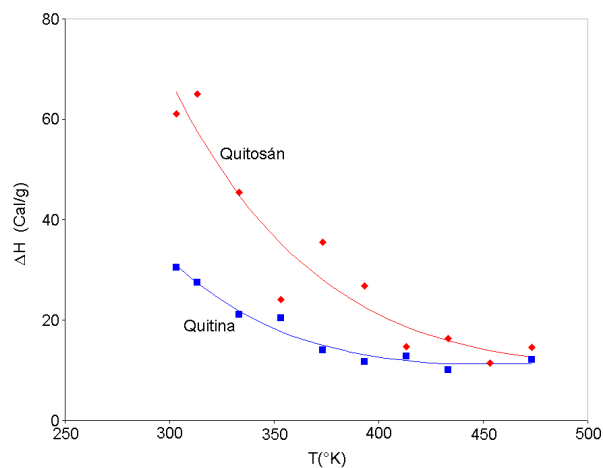


Fig. 4. Efecto del tratamiento térmico por 3 minutos sobre la entalpía de deshidratación de la quitina y el quitosán.

La figura 5 muestra cuatro trazas calorimétricas, una por cada tipo de mezcla, apreciándose en ellas dos endotermas, la de baja temperatura asignada a la deshidratación y la segunda correspondiente a la fusión de la poliamida.^{19,20} Se puede apreciar que al aumentar el contenido de poliamida, la intensidad relativa de la endoterma de deshidratación respecto a la de fusión disminuye; además observamos que es necesario hacer un análisis meticuloso de la entalpía de fusión (ΔH_m), de las mezclas de PA66/QN, ya que inmediatamente después de que funde la PA66, inicia la degradación del QN.

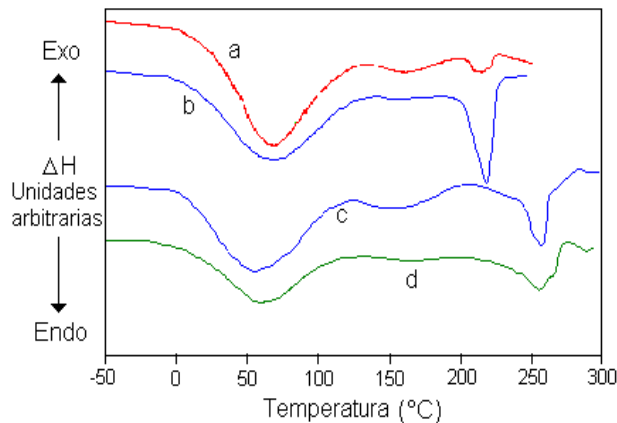


Fig. 5- Curvas DSC de cuatro mezclas estudiadas. (a) PA6/QN 50/50, (b) PA6/QA 70/30, (c) PA66/QA 60/40 y (d) PA66/QN 70/30.

Los resultados del cálculo de las entalpías de deshidratación (ΔH_d) de las mezclas se presenta en forma gráfica en la figura 6 donde se puede apreciar que la presencia de QN o QA en concentraciones bajas (< 50%) hace que aumente en forma más o menos lineal el contenido de humedad en las mezclas con cualquiera de las poliamidas, sin embargo en las muestras PA6/QN este comportamiento se mantiene en todo el intervalo de composición, pudiendo aplicar la regla de aditividad

mediante la cual en cualquier momento se puede determinar ΔH_d usando una sola función lineal de la composición, mientras que en las demás muestras hay un cambio de pendiente aproximadamente al 50% de composición lo cual se podría asociar con una inversión de fases.

En el análisis de las endotermas de fusión, se encontró que la PA6 y la PA66 mantuvieron una temperatura de fusión (T_m) constante e independiente de la composición (PA6: $T_m = 219.5 \pm 0.6$ °C, PA66: $T_m = 257.8 \pm 1.3$ °C). Las entalpías de fusión observadas (ΔH_{obs}), en las mezclas se normalizaron al contenido de poliamida al dividir sus valores entre la fracción peso de poliamida presente, y se graficaron en función de la composición (figura 7), apreciándose que a excepción de las mezclas de PA66/QA, todas muestran un abatimiento de la entalpía de fusión de la poliamida correspondiente en función del contenido de biopolímero.

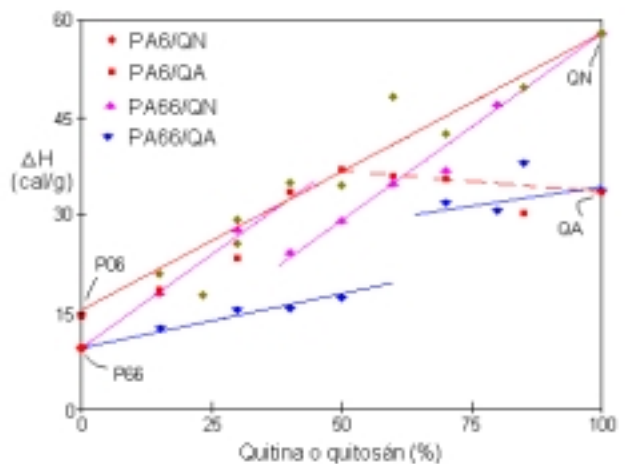


Fig. 6. Efecto del contenido de QA o QN en la entalpía de deshidratación de sus mezclas con las poliamidas PA6 y PA66.

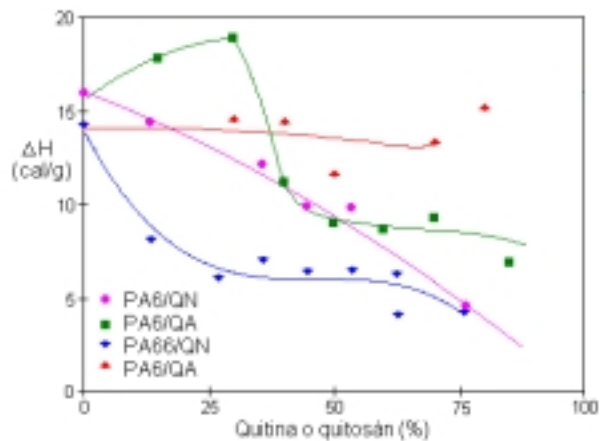


Fig. 7. Efecto del contenido QA o QN sobre la entalpía de fusión normalizada de las poliamidas PA6 y PA66.

El abatimiento en ΔH_m es un indicador de que: o se ha alterado el potencial químico en la fase de poliamida de las mezclas lo suficiente como para alterar el comportamiento de cristalización, o bien que parte de la poliamida ha pasado a otra fase, disminuyendo así la cantidad de poliamida como fase pura y por lo tanto el porcentaje de poliamida cristalizada en relación con la masa total de muestra disminuye. Esta última suposición se ve fortalecida por el hecho de que la temperatura de fusión de ambas poliamidas no se ve desplazada al añadirle el biopolímero.

Análisis espectroscópico

En el análisis de infrarrojo, la presencia de PA6 en el QN produce un corrimiento de la banda de la amida del QN (1655 cm^{-1}) de hasta 29 cm^{-1} hacia la región de menor energía,¹⁸ por su parte el PA66 produce solo un ensanchamiento de esta banda.¹⁹ Así, podemos decir que mientras que en las mezclas PA6/QN se forman puentes hidrógeno entre macromoléculas de polímeros diferentes, más fuertes que los que originalmente había entre moléculas de QN, el efecto del PA66 parece ser solamente de un aumento en la distribución de

energías de los puentes hidrógeno preexistentes. Por otra parte, las mezclas de las poliamidas con QA solo mostraron las modificaciones de los espectros resultado del traslape de las bandas correspondientes a los polímeros que componen las mezclas (figuras 8 y 9).

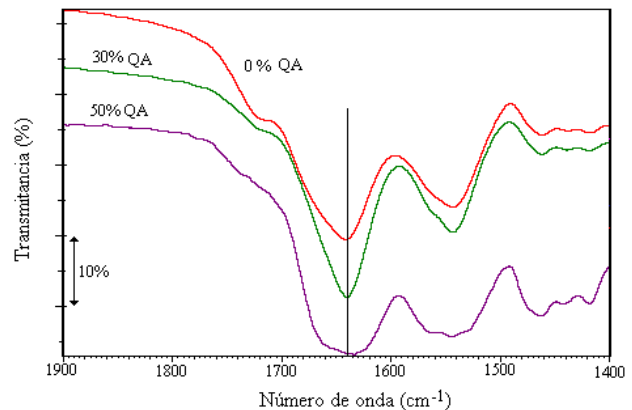


Fig. 8 Espectro FTIR de mezclas de PA6/QA en muestras con bajo contenido de QA

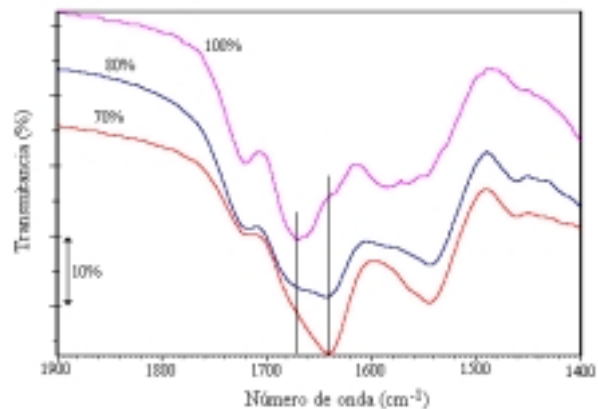


Fig. 9 Espectro FTIR de mezclas de PA6/QA en muestras con alto contenido de QA.

Así las evidencias calorimétricas y espectroscópicas indican que en las mezclas entre las poliamidas y el quitosán se producen interacciones entre los polímeros lo suficientemente

grandes como para alterar tanto las entalpías de fusión de las poliamidas como los espectros de infrarrojo, aunque en el caso de la PA66 el efecto sobre este último es menor que el de la PA6, indicando posiblemente una menor compatibilidad en las mezclas PA66/QN que en las mezclas PA6/QN.

Análisis morfológico

Al observar la morfología de las mezclas, se encontró que en las muestras de PA66/QA la segregación en todo el intervalo de composición es evidente y casi macroscópica (figura 10), indicando una nula compatibilidad entre estos polímeros, mientras que en las mezclas PA6/QA se observan al microscopio óptico morfologías esféricas (figura 11), algunas de las cuales muestran la cruz de malta característica de las eferulitas.

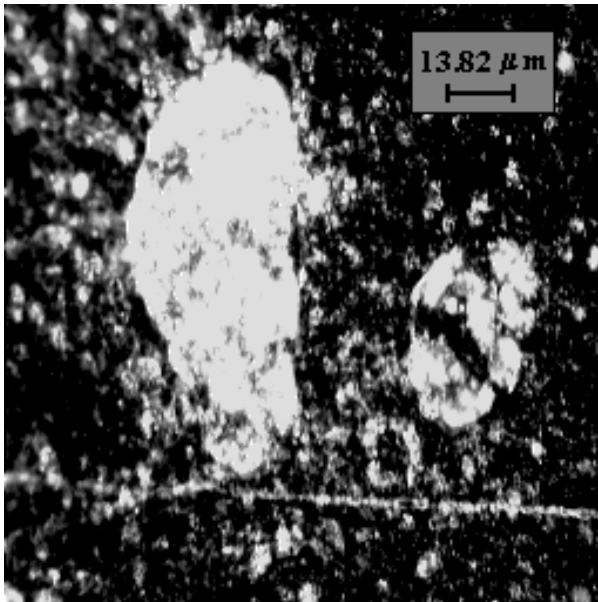


Fig. 10. Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla PA66QA : 50/50.

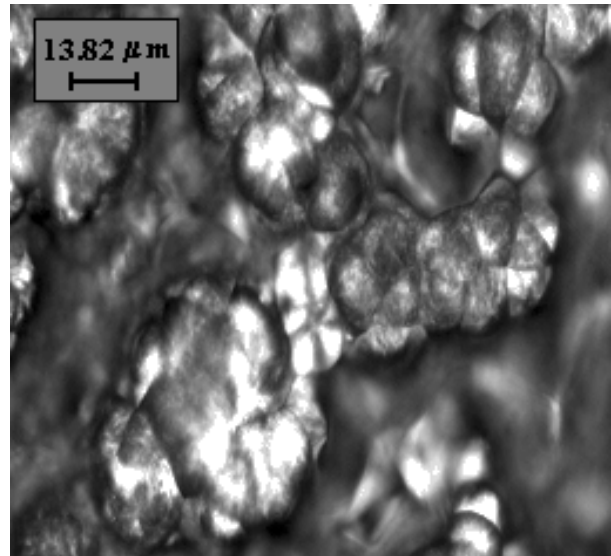


Fig. 11. Imagen del microscopio óptico con luz polarizada a 500X de la mezcla PA6/QA : 70/30

Las imágenes de SEM de las mezclas PA6/QA, (figura 12), muestran claramente dos morfologías, de las cuales podemos deducir al compararlas con la imagen de microscopía óptica (figura 11), que son una amorfa formando glóbulos bien delimitados y que aparecen en la imagen de microscopía óptica como regiones grises por no desviar el plano de luz polarizada y la otra en forma de discos, seguramente semicristalina y responsable de las regiones brillantes en la figura 11, las cuales eventualmente forman la cruz de malta. La forma de estos discos se puede apreciar mejor en mezclas con menor contenido de quitina como en la figura 13, donde podemos suponer^{21,22} que la forma de cono que se observa, es debida a que durante el secado de la película, la parte superior de las morfologías queda afuera de la disolución, deteniendo el crecimiento esferulítico, mientras que la parte inferior, aún dentro de la disolución continua creciendo.

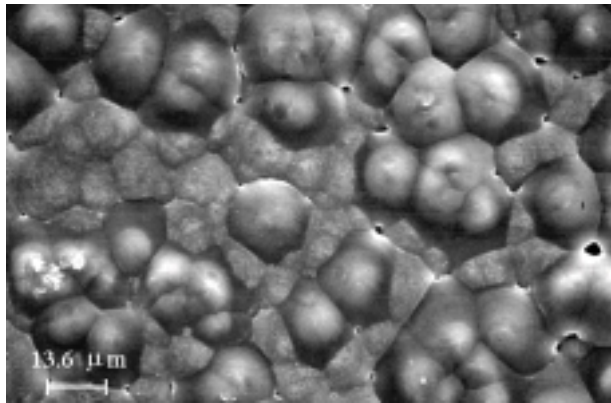


Fig. 12. Imagen de SEM a 730X de la mezcla PA6/QA : 85/15.

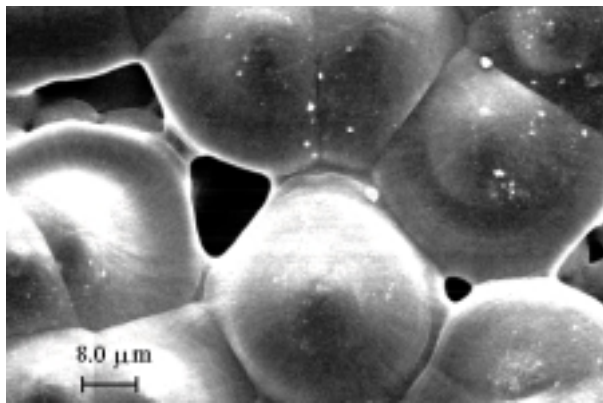


Fig. 13. Imagen de SEM a 1,200X PA6/QA 70/30 de la mezcla.

De cualquier manera, morfológicamente, podemos diferenciar claramente las mezclas PA66/QA como de nula compatibilidad y las mezclas PA6QA con una mayor compatibilidad, lo que se traduce en segregaciones de componentes con la formación de dos fases de dimensiones casi macroscópicas en la primera y microscópicas en la segunda, en esta última una fase semicristalina y una fase amorfa, entre las que: de acuerdo a las

observaciones FTIR, no hay interacciones puente hidrógeno significativas.

En el caso de las mezclas entre las poliamidas y el QN, las morfologías presentes son muy diferentes a las mezclas con QA, en el caso de las mezclas PA6/QN se han observado estructuras más o menos esféricas en todo el intervalo de composición (figuras 14 y 15), las cuales se han interpretado¹⁹ como esferas de poliamida semicristalina encapsuladas en quitosán amorfo y embebidas en una fase continua de una mezcla de quitosán y algo de poliamida amorfa dispersa.

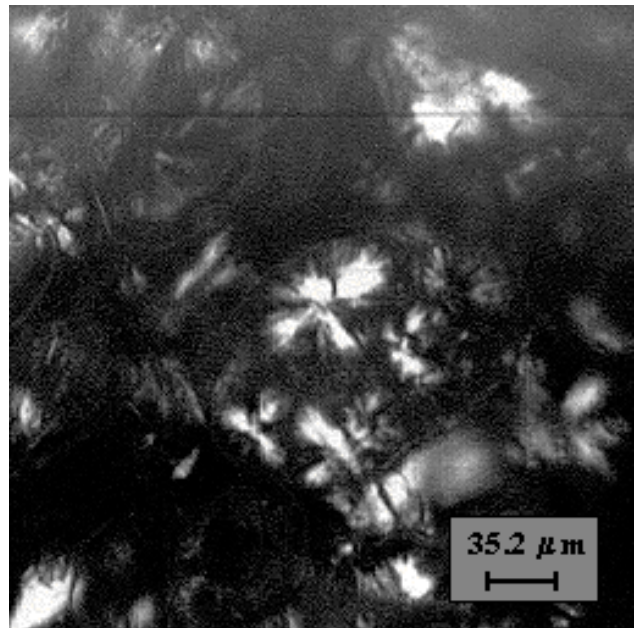


Fig. 14. Imagen de microscopía óptica con luz polarizada a 200X de la mezcla PA6/QN : 85/15

Esta morfología es completamente diferente a la observada en las mezclas PA66/QA, donde se encuentran estructuras fibrilares cuya forma cambia con el contenido de quitosán (figuras 16 y 17), y cuya composición química no ha sido elucidada.

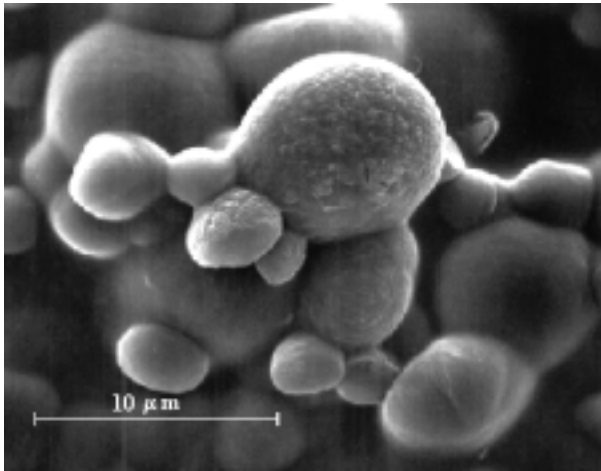


Fig. 15. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P06/QN : 40/60 recubierta con Au/Pd a 3233X de amplificación.

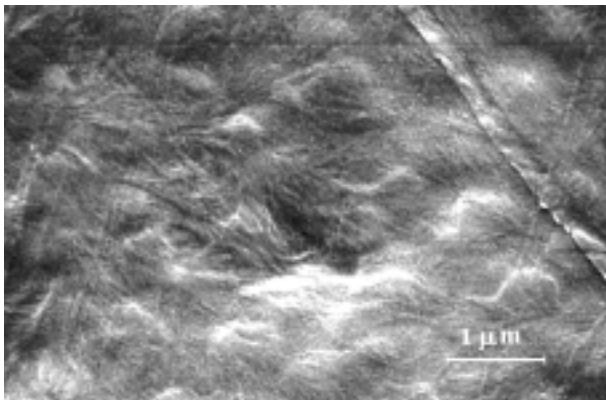


Fig. 16. Imagen SEM de la muestra PA66QN : 50/50 mostrando esferas embebidas en matriz fibrilar.

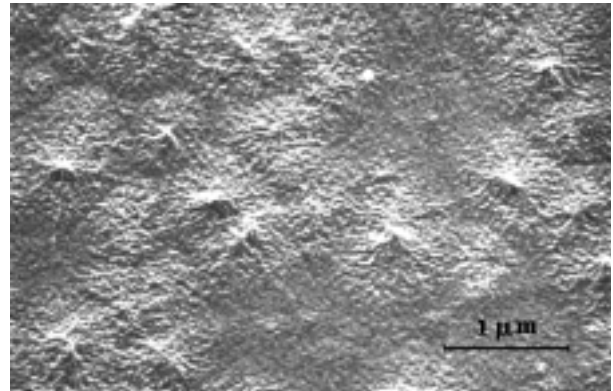


Fig. 17. Imagen SEM de la muestra PA66/QN 15/85 mostrando estructura fibrilar.

Observaciones finales

Las morfologías encontradas en las mezclas de cualquiera de las poliamidas con quitosán, refuerzan las observaciones hechas por FTIR y DSC de una mayor compatibilidad por la presencia de interacciones puente hidrógeno que las mezclas con quitina y los resultados obtenidos tanto calorimétricos, de FTIR como morfológicos indican diferencias cualitativas en las interacciones PA6/QN y PA66/QN aunque no permiten diferenciar en forma definitiva en grado de compatibilidad.

Por lo antes expuesto, podemos establecer como orden de compatibilidad de las mezclas, el siguiente:

$PA6/QN \approx PA66/QN > PA6/QA > PA66/QA.$

Es interesante notar que la presencia de un mayor contenido de grupos acetilo en la quitina (51%) que en el quitosán (21%) se traduce en una disminución de la compatibilidad, lo que nos mueve a pensar que además del impedimento estérico que pudieran presentar los grupos acetilo para la formación de puentes hidrógeno y aunque se supone que la desacetilación de los grupos oxiránicos es al azar, posiblemente un 50% de desacetilación represente una regularidad estructural (probablemente de grupos desacetilados alternados), con relación al quitosán, que permite un mejor acomodo de las moléculas del biopolímero y por ende mayor dificultad para que las poliamidas rompan las interacciones entre sus moléculas. Sin embargo este fenómeno debe ser estudiado posteriormente mediante técnicas como RMN en estado sólido.

De nuevo, el mejor empaquetamiento que puede tener la PA6 con relación a la poliamida 66 (que se traduce en una temperatura de fusión mayor en esta última), hace que se observe un cambio dramático de compatibilidad con la quitina, mientras que la PA6 puede considerarse compatible con la QA debido a la uniformidad de su morfología (aunque sin interacciones puente hidrógeno), la mezcla PA66/QA es notoriamente incompatible.

Estas diferencias estructurales de las poliamidas no permite establecer un orden de compatibilidad de éstas con el quitosán, pero sí se traduce en diferencias morfológicas radicales, como lo son estructuras fibrilares en las mezclas PA66/QN y de esferas encapsuladas en las mezclas PA6/QN.

Hay que hacer notar que las morfologías como las mostradas en las figuras 15 y 17 son atractivas en la búsqueda de aplicaciones que involucren la separación de contaminantes (como metales pesados y otros), ya que el área de superficie en las esferas de la figura 15 es de quitosán, el cual tiene

propiedades quelatantes, mientras que la estructura fibrilar mostrada en la figura 17 plantea como posibilidad la conectividad de los poros entre las fibras lo que implicaría que podrían ser usadas como filtros con propiedades quelatantes.

CONCLUSIONES

Pequeñas diferencias estructurales en los polímeros que componen mezclas binarias, se traducen en cambios apreciables en compatibilidad. Utilizando las técnicas de DSC, FTIR y microscopías óptica y electrónica de barrido, es posible diferenciar los grados de compatibilidad de las mezclas de las poliamidas 6 y 66 con quitina (GD = 49%) y con quitosán (GD = 79%). El orden de compatibilidad propuesto es: PA6/QN \geq PA66/QN > PA6/QA > PA66/QA, el cual puede explicarse por la mayor capacidad de empaquetarse de la PA66 que la PA6, la habilidad de formar puentes hidrógeno de los polímeros involucrados, y el efecto estérico de los grupos acetilos en la quitina. De esta manera se alcanza el objetivo propuesto al corroborarse la hipótesis planteada y encontrar morfologías en las mezclas compatibles que se pueden considerar interesantes en la búsqueda de aplicaciones en membranas para purificación de efluentes contaminados.

BIBLIOGRAFÍA

1. W. Glasser, H. Hyoe, Ed., *Viscoelasticity of Biomaterials*, American Chemical Society, Washington, D.C. (1992)
2. R.A.A. Muzzarelli, *Natural Chelating Polymers: Alginic Acid, Chitin and Chitosan*, Pergamon Press, Oxford (1973)
3. S. Zhang and K. E. Gonzalves, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 687, (1995)

4. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, New York (1953)
5. R.H. Boyd, P.J. Phillips, *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge University Press, New York (1993)
6. P. Painter, Y. Park, M. Coleman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70(7), 1273 (1998)
7. B. Albert, R. Jerome, P. Teyssie, B. Baeyens-Volant, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 24, 551 (1986)
8. Silverstein, Bassler and Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, (1981)
9. K. Weisskopf, *Polymer*, 26, 1187 (1985)
10. J. H. Magill, M. Girolamo, A. Keller. *Polymer*, 22, 43 (1981)
11. M. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. A*, 1, 2697 (1963)
12. K. Kurita, T. Sannan, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, 178, 2595 (1977)
13. T. Sannan, K. Kurita, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, 176, 1191 (1975)
14. G.K. Moore, *Ph.D. Tesis*, Trent Polytechnic, Nottingham (1978). Cited in K. Mazeau, H. Chanzy, W.T. Winter, *Macromolecules*, 27, 7606 (1994)
15. D. Domszy, A. F. Roberts, *Makromol. Chem.*, 186, 1671 (1985)
16. Y. Sawayanagi, N. Nambu, T. Nagai, *Chem. Pharm. Bull*, 30, 2413 (1982)
17. T.D. Rathke and S.M. Hudson. *Rev. Macromol Chem. Phys.* C34, 375, (1994)
18. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, University of Ancona, Italy (1976)
19. C. Guerrero, V. González, J. Romero, *J. of Polym. Eng.*, 17, 197 (1997)
20. V. González, C. Guerrero, U. Ortiz, *J. of Polym. Eng.*, 19, 109 (1999)
21. J. Ratto, C. Chen and R. Blumstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1451, (1996)
22. A. Dufresne, J-Y Cavaillé, D. Dupeyere, M. Garcia-Ramirez and J. Romero, *Polymer* 40, 1657, (1999)