

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“Relajación Térmica en Nanocompuestos de Quitosano con
Nanotubos de Carbono”**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIODIDÁCTICOS**

Tesis que presenta

Claudia Elena Pérez García

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

**Directores: Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas
Dr. Yevgen Prokhorov Federovitch**

Santiago de Querétaro, Qro.

Octubre 2010

CLASIFICACION: TA404.2 P47 2011
Año: 2011
FECHA: 18 Julio 2011
PROCESO: Don 2011
15. 174002 201

AGRADECIMIENTOS PROFESIONALES

A CONACYT por el apoyo económico brindado para mi manutención, mediante la beca número 266955.

A CINVESTAV unidad Querétaro, por permitir el desarrollo experimental de este trabajo de tesis, así como el apoyo económico brindado para la difusión de este trabajo.

A CONCYTEQ por el apoyo económico brindado para la divulgación de este trabajo en foros nacionales.

A CIMAV unidad Chihuahua por las facilidades para realizar las mediciones de Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

A CIMAV unidad Monterrey por las facilidades otorgadas para la funcionalización de los nanotubos de carbono.

Al Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas, investigador titular del Cinvestav Unidad Querétaro, por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo, por su orientación y dirección en este trabajo y apoyo en lo personal.

Al Dr Yevgen Prokhorov, investigador titular del Cinvestav Unidad Querétaro, por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo, por su orientación y dirección en este trabajo.

A la Dra. Liliana Licea Jiménez, Investigadora titular del CIMAV unidad Monterrey por su apoyo en la funcionalización de los nanotubos de carbono y por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo así como su orientación profesional.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán por su apoyo y atinados comentarios en el desarrollo de esta tesis.

A la M. C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, por su apoyo y asesoría tanto en lo profesional como en lo personal.

Al Ing. Alfredo Muñoz Salas, por su apoyo y asesoría, así como los ratos agradables.

A la M. C. María del Carmen Delgado por su ayuda en los análisis térmicos.

Al Q en A Martín Adelaido Hernández Landaverde por su apoyo.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mis padres *Ma. Lourdes Concepción García Barrera y Alfonso Pérez Buenrostro* que trabajaron toda su vida por brindarme mejores oportunidades, ustedes son mi motor y mi orgullo.

A mi hermano y mi cuñada *Sergio Alfonso Pérez García y Liliana Licea Jiménez*, por su apoyo incondicional en esta etapa de mi vida y por estar ahí en cada momento.

A *Mis hijos Mari Fer y Carlos Roberto* por que sin saberlo suavizaron cada instante de stress, por aguantar mis momentos de tensión y darme siempre su amor.

A *Carlos Fraile Ramos* por estar ahí a su manera y siempre creer en mi.

A mis sobrinos *Ponchis y Erick* por que llenan mi vida de alegrías.

A mis compañero de generación por compartir conmigo esta experiencia.

A mis amigos y mis primos, por estar conmigo y compartir esta etapa de mi vida y siempre darme su apoyo.

Abstract

Chitosan-Carbon nanotubes composites are of great interest due its potential applications for the development of electrochemical sensors, biosensors, materials for tissue engineering, among others. However, the scientific literature is mainly focused on the preparation and structural and mechanical characterization. Studies on relaxation processes in such bionanocomposites are practically non-existing. In this work, thermal relaxation properties of chitosan films with carboxyl-functionalized multi-wall carbon nanotubes (CNTf) composites are investigated. Bionanocomposites films are prepared by solvent cast method in different concentrations, namely 0.5, 1, 3, 5, 10, 15 and 20 wt %.

Mechanical and electrical properties of the bionanocomposites have been investigated as a function of water content in the 25 to 330°C temperature range. Three relaxation processes have been observed at different temperature ranges. The low temperature relaxation process (between 25 and 70°C) can be related to the α -relaxation process associated with the glass-rubber transition; it is well described by the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) dependence of the relaxation time versus reciprocal temperature. The glass transition temperature is strongly affected by moisture content since wet and dry composites show different dielectric response in the temperature range where the α -relaxation is disclosed. The second relaxation process was observed in the 70-190°C temperature range; it is identified as the σ -relaxation process which is often associated with the hopping motion of ions in the disordered structure of the biomaterial. This relaxation exhibits a normal Arrhenius-type temperature dependence with activation energy between 81 and 86 kJ/mol and it is independent of water content. Finally, a relaxation process related to film thermal degradation was observed in the 200-300°C temperature range.

Resumen

El compuesto de nanotubos de carbono-quitosano es de gran interés por su alto potencial de aplicaciones como son el desarrollo de sensores electroquímicos, biosensores, materiales para ingeniería de tejidos, entre otros. Sin embargo, la literatura científica se centra principalmente en la preparación y caracterización estructural y mecánica. Los estudios sobre los procesos de relajaciones en bionanocompositos son prácticamente inexistentes. En este trabajo, se estudiaron las relajaciones térmicas de películas quitosano con nanotubos de carbono de pared múltiple carboxi-funcionalizados (CNTf), películas de este nanocompósito se preparan por el método de reparto solvente en diferentes concentraciones, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15 y 20% en peso.

Se investigaron las propiedades mecánicas y eléctricas del nanocompósito en función del contenido de agua en un rango de temperatura de 25 a 330 °C. Tres procesos de relajación se han observado en diferentes rangos de temperatura. El proceso de relajación de baja temperatura (entre 25 y 70 °C) puede estar relacionado con el proceso de relajación- α asociados con la transición vítrea, y es bien descrito por la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). La temperatura de transición vítrea es fuertemente afectada por la humedad y los compuestos húmedos y secos muestran diferente respuesta dieléctrica en el rango de temperatura donde se observa la relajación- α . Un segundo proceso de relajación se observó en un rango de temperaturas desde 70 hasta 190 °C, es identificado como el proceso de relajación- σ que a menudo se asocia con el movimiento de salto de iones en la estructura desordenada del biomaterial. Muestra una relajación tipo Arrhenius con una energía de activación entre 81 y 86 KJ/mol y es independiente del contenido de agua. Por último se observa un proceso de relajación relacionado con la degradación térmica de la película se observó en el intervalo de temperaturas de 200-300 °C.

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introducción | 3 |
| 1.1 Quitosano | 3 |
| 1.1.1 Propiedades del quitosano | 4 |
| 1.1.2 Aplicaciones del quitosano | 5 |
| 1.2 Nanotubos de Carbono (CNT) | 6 |
| 1.2.1 Propiedades de los Nanotubos de Carbono | 7 |
| 1.2.2 Funcionalización de los CNT | 8 |
| 1.2.3 Aplicaciones de los CNT | 9 |
| 1.3 Nanocomposito de CTS/CNTf | 10 |
| 1.3.1 Aplicaciones de CTS/CNTf | 10 |
| 1.3.2 Antecedentes de CTS/CNTf | 11 |
| 1.4 Espectroscopia Dieléctrica | 12 |
| 1.4.1 Modelo de Debye | 15 |
| 1.4.2 Modelo de Cole-Cole | 15 |
| 1.4.3 Relajación Davidson-Cole | 18 |
| 1.4.4 Relajación Havriliak-Negami | 18 |
| 1.4.5 Modulo eléctrico | 20 |
| 1.5 Relajaciones Térmicas en Quitosano y Polisacáridos | 22 |
| 1.6 Análisis Mecánico Dinámico (DMA) | 25 |
| 2. Objetivos | 29 |
| 2.1 Objetivo General | 29 |
| 2.2 Objetivos Especificos | 29 |
| 3. Materiales y Experimentos | 30 |
| 3.1 Materiales | 30 |
| 3.2 Elaboración de Soluciones | 30 |
| 3.2.1 Solución de Ácido Acético 1% en peso | 30 |
| 3.2.2 Solución de Quitosano 1% en peso | 30 |
| 3.3 Elaboración de Nanocomposito de Quitosano con Nanotubos de Carbono Funcionalizados | 31 |
| 3.3.1 Elaboración de Película de Quitosano | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2 Funcionalización de Nanotubos de Carbono..... | 31 |
| 3.3.3 Elaboración de Nanocomposito de quitosano/nanotubos de carbono funcionalizados (CTS/CNTf) | 32 |
| 3.4 Experimentos..... | 33 |
| 3.4.1 Preparación de Contactos para mediciones de Impedancia | 33 |
| 3.4.2 Mediciones de Infrarrojo..... | 33 |
| 3.4.3 Mediciones Termogravimétricas..... | 33 |
| 3.4.4 Mediciones dieléctricas | 34 |
| 3.4.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA) | 34 |
| 4. Resultados | 35 |
| 4.1 Mediciones de IR | 35 |
| 4.2 Mediciones de TGA | 37 |
| 4.3 Mediciones de conductividad | 39 |
| 4.4 Mediciones Dieléctricas | 43 |
| 4.5 Análisis Mecánico Dinámico..... | 49 |
| 5. Discusión de Resultados..... | 50 |
| 6. Conclusiones..... | 53 |
| Bibliografía | 55 |
| Anexo A (Publicaciones y Presentaciones en congresos)..... | 57 |

1. Introducción

1.1 Quitosano

La producción mundial de crustáceos (cangrejo, camarón, langosta, etc.) se ha incrementado enormemente en los últimos años. En general, solamente una pequeña porción, 20 a 30 %, del peso vivo de estas especies de crustáceos es utilizada para alimentación humana; el resto vísceras y exoesqueleto son considerados como desechos.

Los desechos están constituidos de compuestos de valor comercial como quitina, proteínas, pigmentos y minerales. Estos compuestos se encuentran asociados y por métodos tradicionales se utilizan altas concentraciones de químicos para separarlos, lo cual ocasiona destrucción de proteínas y despolimerización de la quitina¹.

La quitina es el segundo en abundancia, después de la celulosa. Fue descubierta por Braconnot en 1811 cuando estudiaba las sustancias derivadas del *Agaricus volvaceus* y otros hongos. Posteriormente Odier, en un artículo sobre insectos reportó que había encontrado en algunos insectos la misma sustancia que forma la estructura de las plantas, llamándola “quitina” (del griego tunic, envoltura). Payen en 1943, inició una controversia que duró más de cien años sobre las diferencias entre la quitina y la celulosa, en parte porque se pensaba que la presencia de nitrógeno reportada en algunas investigaciones se debía a residuos de proteínas que no podían ser completamente eliminados de las muestras. El nombre sistemático de la quitina es $\beta(1-4)\text{-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa}$. Se encuentra principalmente en las conchas de crustáceos y formando parte del exoesqueleto de los insectos, así como también en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas¹. La quitina es completamente insoluble en agua o en medio ácido. Su estructura química es la siguiente:

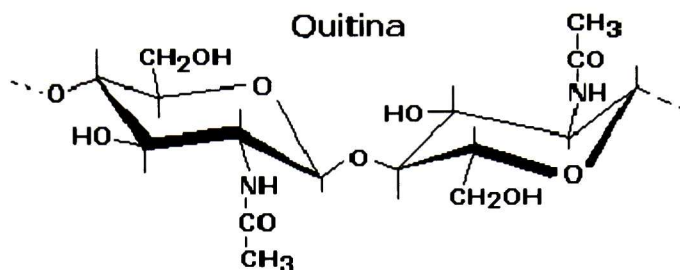


Figura 1 Unidad repetitiva de la Quitina

El quitosano es también un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, generalmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio (KOH) se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta "quitina modificada", como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Más tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó "quitosano" (también se conoce como quitosana en algunos lugares, chitosan en inglés).

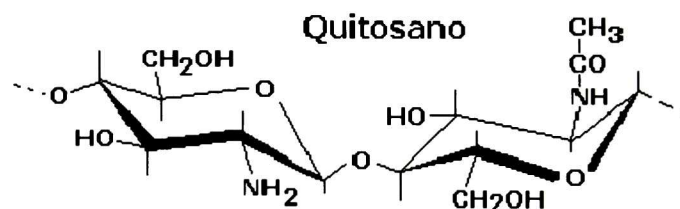


Figura 2 Unidad repetitiva del quitosano

1.1.1 Propiedades del quitosano

La presencia de grupos aminos en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como la reacciones de anclaje de enzimas, reacciones

de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones.

Su solubilidad se da en medios ácidos por la protonación del grupo $-NH_2$

1.1.2 Aplicaciones del quitosano

El quitosano tiene varias aplicaciones en las que se destacan:

Química analítica: aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, etc.

Biomedicina: membrana de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, sistemas liberadores de fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control del virus del SIDA, etc.

Agricultura y ganadería: recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, etc.

Cosméticos: Espumas de afeitarse, cremas para la piel y el cuerpo.

Dietéticos: Adelgazantes (existe una amplia variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero como encapsulador de grasas en el estómago).

Industria: del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, espesante en alimentos, agente de oxidación controlada, agente conservador).

Tratamiento de agua: agente floculante, agente coagulante, tratamientos de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua, agentes filtrantes para piscinas y spas, remoción de metales, remoción de surfactantes, etc.².

1.2 Nanotubos de Carbono (CNT)

En 1985, mientras se investigaba el mecanismo de la formación de moléculas de cadenas de carbono en el espacio exterior, por ablación láser, se obtuvieron esferas con dimensiones nanométricas, de estructura muy estable. A estas pequeñas formas de carbono se les llamó buckiesferas (Kroto et al., 1991), en honor a Buckminster Fuller, el inventor del domo geodésico que posee la misma estructura. Posteriormente, a estas estructuras se les dio el nombre de fulerenos.

En 1991 Iijima descubrió accidentalmente la aparición de nuevas formas de carbono, que en principio pensó eran fulerenos. Sin embargo, estas nuevas macromoléculas eran pequeños tubos de medidas nanométricas, que en sus polos tenían lo que parecía ser la mitad de una buckiesfera; así se realizó el descubrimiento de los primeros CNT.

Los nanotubos de carbono se clasifican en dos tipos que son los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT de sus siglas en inglés) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT de sus siglas en inglés).

Los SWCNT son una hoja de grafeno enrollada en si misma hasta formar un cilindro, con diámetros exteriores que varían de 0.4 a 5nm.

Los MWCNT consisten en varios tubos acomodados entre ellos en forma concéntrica³.

1.2.1 Propiedades de los Nanotubos de Carbono

La estructura de ambos tipos de CNT consta de enlaces puros de carbono unidos entre sí por un enlace covalente híbrido sp_2 y se caracteriza por tener propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, térmicas, y electrónicas inusuales

La morfología de los CNT está dictada por el ángulo de enrollamiento respecto a los hexágonos formados por los enlaces de carbono.⁴

Tabla 1. Propiedades de los nanotubos de carbono de pared simple.

| Propiedades | CNT | Comparación |
|-------------------------------|---|--|
| Diámetro | 0.4-5nm | La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50nm de ancho. |
| Densidad | 1.33-1.40g.cm ⁻³ | El aluminio tiene una densidad de 2.7g.cm ⁻³ . |
| Fuerza de tensión | de 45X10 ¹² Pa | Las aleaciones de acero de alta resistencia se quiebran cuando se les aplica una fuerza de ~2X10 ¹² Pa. |
| Resistencia | Pueden ser doblados en ángulos | Los metales y las fibras de carbono se fracturan cuando se someten a esfuerzos similares. |
| Densidad de corriente | Se estima en 1X10 ¹² A cm ⁻² . | Los cables de Cu se funden a ~1X10 ^{12a} .cm ⁻² . |
| Campo de emisión | Puede activar fósforos de 1-3V si los electrodos están alejados en 1 μm. | Las puntas de Mo requieren campos de 50-100V.m ⁻¹ y tienen tiempos de vida muy limitados. |
| Transmisión de calor | Se predice ser tan alto como 6000W.m ⁻¹ .K ⁻¹ , a temperatura ambiente. | El diamante puro permite 3320W.m ⁻¹ -K ⁻¹ . |
| Estabilidad a la temperatura. | Estable a >2800°C en vacío y a >750°C en aire. | Los cables en microchips se derriten entre 600 y 1,000°C |

1.2.2 Funcionalización de los CNT

Los CNT son altamente insolubles en medios acuosos y en la mayoría de los solventes comunes; sin embargo, mediante el acoplamiento de grupos químicos en la superficie, en los extremos y en la cavidad interna, pueden volverse solubles en solventes orgánicos y en soluciones acuosas. A este proceso se llama funcionalización.

Los tratamientos ácidos en combinación con la oxidación térmica, es un método muy común de purificación de los nanotubos de carbono. Usualmente los nanotubos son puestos en reflujo en ácidos por periodos de horas o días posteriormente secados en aire u oxígeno. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa, el metal que participa como catalizador es eliminado, y en la segunda etapa el carbón no deseado es eliminado en forma de partículas de carbono y carbón amorfo. Los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa que son funcionalizados en ácidos a condiciones severas decrecen. Al funcionalizar los nanotubos de esta forma se observa que aparecen grupos $-C=O$, $-COOH$, y $-OH$, que se colocan al final del tubo como se muestra en la figura 3. Generalmente los ácidos que se utilizan para esta funcionalización son ácido nítrico HNO_3 una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico HNO_3/H_2SO_4 , la cantidad de grupos funcionales depende del tiempo de reacción.

La oxidación puede llevarse a cabo tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Las investigaciones sugieren que los grupos hidroxilos y carbonilo se forman durante el tratamiento en fase gaseosa de los MWCNT, mientras que el tratamiento en fase líquida da lugar a grupos de ácidos carboxílicos.⁵

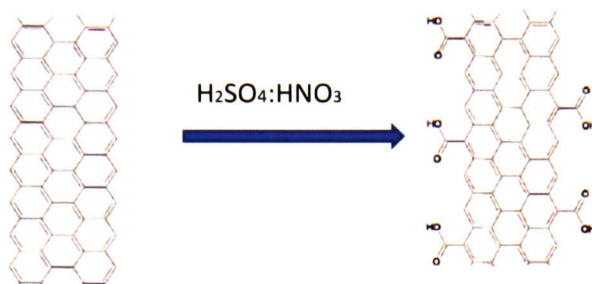


Figura 3 Funcionalización de Nanotubos de Carbono

1.2.3 Aplicaciones de los CNT

Los nanotubos de carbono tienen una amplia variedad de importantes aplicaciones, las cuales se están estudiando actualmente, en la tabla 2 se describen algunas de estas aplicaciones.

Tabla 2 Aplicaciones de CNT

| Área | Aplicación |
|-------------------------|--|
| Electrónica | Interconectores, diodos, transistores; Pantallas planas, lámparas, tubos luminiscentes, tubos de rayos catódicos. |
| Sensores | Sensores químicos, sensores químicos de sustancias cargadas, sensores mecánicos, sensores mecánicos resonantes, sensores térmicos, sensores electromagnéticos. |
| Biotecnología y Química | Filtración de líquidos y gases, catálisis, electrosíntesis, liberación de fármacos, prótesis. |
| Energía | Almacenamiento, almacenamiento de hidrógeno, supercondensadores, pilas de combustibles, pilas de combustibles, baterías ión litio, células solares |
| Mecánica | Actuadores, amortiguadores, tribología, nanopinzas, osciladores, cantiléver, motores rotatorios, nanocojinetes. |

1.3 Nanocomposito de CTS/CNTf

Un nanocompuesto o nanocompósito es una mezcla de dos o más fases en donde al menos alguna de estas se encuentran en escala nanométrica en alguna de sus tres dimensiones. En la figura 4 se muestra esquemáticamente la interacción del CTS con los nanotubos de carbono funcionalizados (CNTf).

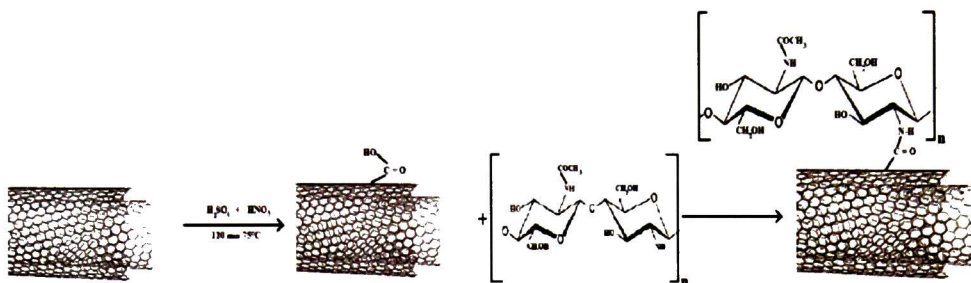


Figura 4 Interacción de Quitosano con Nanotubos de Carbono funcionalizados

1.3.1 Aplicaciones de CTS/CNTf

En la actualidad se están desarrollando aplicaciones para el nanocompósito CTS/CNTf, en la tabla 3 se muestran algunas aplicaciones de este nanocompósito.

Tabla 3 Aplicaciones CTS/CNTf

| Campo | Aplicación |
|----------------|---|
| Medicina | Liberación de fármacos, Ingeniería tisular |
| Analíticos | Novel gas biosensor, voltametría. |
| Biosensores | Enzimáticos, inmunosensores, biosensor amperométrico de hidrogeno, biosensor para ADN |
| Cromatografía | Cromatografía de líquidos para seleccionar aminas aromáticas |
| Electroquímica | Sensor electroquímico. |
| Ambiental | Descontaminante de aguas |

1.3.2 Antecedentes de CTS/CNTf

Se ha analizado este nanocompósito con varias técnicas reportadas en distintos artículos, se muestra en la tabla 4 un resumen de los trabajos y caracterizaciones realizadas a la fecha.

Tabla 4 En esta tabla se muestran las caracterizaciones que se han realizado al nanocomposito CTS/CNTf

| Artículo | Caracterización |
|--|---|
| Y.T.Shieh, H. M. Wu, Y. K. Twu, Y. C. Chung, Septiembre 2009, Colloid Polymer Sci. | Solubilidad |
| B.C. Thompson, S.E. Moulton, K. J. Gilmore, M.J. Higgins, P. G. Whitten, G. G. Wallace, Enero 2009, Carbon | Caracterización voltamétrica, Espectroscopia de impedancia electroquímica y Microscopia electrónica de barrido (SEM), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Solubilidad, Análisis Termogravimétrico (TGA). |
| M. Zhang, A. Smith, W. Gorski, Julio 2004, Analytical Chemistry. | Caracterización electroquímica, TGA |
| L. Qian, X. Yang, Mayo 2005, Talanta | Mediciones eléctricas (voltaje y corriente), SEM |
| G. L. Luo, J. Hao, Mayo 2009, Journal of The Electrochemical Society. | Mediciones electroquímicas. |
| X. L. Luo, J. J. Xu, J. L. Wang, H. Y. Chen, Marzo 2005, The Royal Society of Chemistry | Mediciones electroquímicas. |
| S. Ozarkar, M. Jassal, A. K. Agrawal, Abril 2008, Fibers and Polymers | Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Furier (FTIR), TGA, mediciones en Raman, Microscopia electrónica de transmisión (TEM) |
| G. M. Spinks, S. R. Shin, G. G. Wallace, P. G. Whitten, S. I. Kim, Diciembre 2005, Sensor and Actuators | SEM, TGA, Raman, Propiedades mecánicas. |
| D. Long, G. Wu, G. Zhu, Febrero 2005, International Journal of Molecular Sciences. | UV-Visible, FTIR, TEM, TGA. |
| S. F. Wang, L. Shen, W. D. Zhang, Y. J. Tong, Julio 2005, Biomacromolecules | Rayos X, SEM, TEM, Optical Microscopy (OM), Ensayo de Tensión, Nanoidentación. |
| S. Ozarkar, M. Jassal, A. K. Agrawal, Agosto 2008, Smart Materials and Structures. | FTIR, TGA. |
| C. Tang, N. Chen, Q. Zhang, K. Wang, Q. Fu, X. Zhang, Octubre 2008, Polymer Degradation and Stability. | FTIR, SEM, Rayos X, Análisis Mecánico Dinámico (DMA), TGA, Reología. |

| | |
|---|---|
| F. L. Jia, J. M. Gong, K. W. Wong, R. X. Du, Diciembre 2008, <i>Nanotechnology</i> | Modulo de elasticidad, SEM, TGA. |
| L. Carson, C. K. Brown, M. Stewart, A. Oki, G. Regisford, Z. Luo, V. I. Bakhmutov, Diciembre 2008, <i>Materials Letters</i> . | FTIR, SEM, TEM, TGA |
| X. Cao, H. Dong, C. M. Ling, L. A. Lucia, Marzo 2009, <i>Applied Polymer Science</i> | FTIR, SEM, OM, SEM, Rayos X, Propiedades Mecánicas. |

Después de realizar la revisión bibliográfica de este tipo de materiales nanocompositos, no se encontraron artículos relacionados con la caracterización correspondiente a las relajaciones térmicas del material en especial la temperatura de transición vítrea, la cual es una propiedad del material que es de suma utilidad conocer para el procesamiento, manejo y futuras aplicaciones de este material. Por lo cual en el presente trabajo de tesis se obtuvo la temperatura de transición vítrea y las otras relajaciones térmicas observadas en este material mediante la técnica de Espectroscopia Dieléctrica (SD) y Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

1.4 Espectroscopia Dieléctrica

Existen dos métodos para la determinación por espectroscopia dieléctrica de los mecanismos de relajación, uno de ellos es mediante la permitividad compleja obteniendo la parte real ϵ' y la parte imaginaria ϵ'' , la otra es utilizando el modulo eléctrico, el cual se emplea en materiales con una alta conductividad iónica.

La constante dieléctrica ϵ' y la parte imaginaria ϵ'' son propiedades importantes, ya que estos dos parámetros, junto con otros, permiten obtener la idoneidad para la aplicación del material. Las relaciones dieléctricas han sido estudiadas para reducir las pérdidas de energía en el material aplicadas en áreas importantes de aislamiento y resistencia mecánica.⁶

La espectroscopia dieléctrica de banda ancha se realiza con un analizador de impedancia, que puede registrar la parte real, ϵ' , y la parte

imaginaria, ϵ'' . Los rangos de frecuencia se extienden en 18 ordenes de magnitud que van desde los μHz hasta los THz cerca de la región del infrarrojo. Esta amplitud es la que permite a uno relacionar la respuesta dieléctrica con los movimientos moleculares observada a lenta (baja frecuencia) o rápida (alta frecuencia). La espectroscopia dieléctrica es sensible a especies dipolares así como a las cargas localizadas en el material; determina su fuerza, su cinética y sus interacciones. Por esto la espectroscopia dieléctrica es una herramienta potente para la caracterización eléctrica de materiales no conductores en relación con su estructura.

Cuando un material metálico es expuesto a un campo eléctrico, los electrones libres son dispersados por fuerzas eléctricas hasta que el campo en el material desaparece. En un dieléctrico ideal (conductividad cero) existen cargas en la frontera (electrones, iones) las cuales pueden ser desplazadas de la posición de equilibrio hasta que el campo de fuerza y la fuerza elástica que actúan son iguales. Este fenómeno es llamado *Desplazamiento por polarización* (polarización electrónica o iónica). Un momento de dipolo es inducido en cada átomo o entre los pares iónicos. Los dipolos moleculares pueden ser solamente rotados en presencia de un campo eléctrico. Comúnmente, los momentos dipolares son orientados aleatoriamente. En un campo externo, sin embargo, una orientación paralela a la dirección del campo se da, por lo que un momento dipolar es inducido. Este proceso es llamado orientación de polarización.

En un campo eléctrico alternante, el desplazamiento de polarización da lugar a oscilaciones eléctricas. Es un proceso resonante con frecuencias de resonancia de 10^{15} a 10^{14} Hz para electrónica y 10^{13} a 10^{12} Hz para la polarización iónica.

La polarización por orientación no es un proceso resonante, porque los dipolos moleculares tienen inercia. La respuesta de la orientación por

polarización a una carga del campo eléctrico es siempre con retraso. Este proceso se llama *relajación dieléctrica*. El tiempo constante característico de este proceso de relajación, es el tiempo para alcanzar un nuevo equilibrio después de cambiar la excitación, llamado *tiempo de relajación* y se denota con la letra τ . Es altamente dependiente de la temperatura, ya que está estrechamente relacionado con la viscosidad del material. A temperatura ambiente, los tiempos de relajación de la polarización orientacional en los cristales son de 10^{-11} a 10^{-9} s. Sin embargo, en los sólidos amorfos y los polímeros, pueden alcanzarse unos pocos segundos o incluso horas, días y años, dependiendo de la temperatura.

En los materiales poliméricos que son estudiados por espectroscopia dieléctrica, hay dos tipos de mecanismos de relajación; 1) polarización por migración de carga y 2) polarización debido a la orientación de dipolos permanentes. Las migraciones de carga dan lugar a la conductividad.⁶ La medida de conductividad abarca las contribuciones de las migraciones de cargas extrínsecas (impurezas iónicas) y migraciones de carga intrínsecas (transferencia de protones a lo largo de los enlaces de hidrógeno). En cuanto a la orientación de dipolos; la polarización electrónica y iónica resulta de inducir dipolos, hay muchos materiales que contienen dipolos permanentes. Cuando dichos materiales se colocan en el campo eléctrico, se produce una orientación de dipolo o una polarización de dipolo como resultado de la alineación de dipolos en dirección del campo aplicado. La orientación (polarización) de dipolos permanentes involucra movimientos cooperativos de los segmentos moleculares en un medio viscoso con escalas de tiempo medible por espectroscopia dieléctrica.

Para la interpretación de las mediciones realizadas por SD varias funciones de distribución empíricas han sido exitosamente aplicadas, las cuales son distribuciones de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, y de Havriliak-Negami.⁷

1.4.1 Modelo de Debye

La ecuación de Debye (1.1) describe el comportamiento dieléctrico polar a varias frecuencias.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad 1.1$$

ϵ_s = constante dieléctrica a voltaje directo

ϵ_∞ = constante dieléctrica a frecuencia infinita

τ = tiempo de relajación

ω = frecuencia

$$\omega = 2\pi f \quad 1.2$$

La ecuación de Debye describe los espectros dieléctricos es una sola relajación de Debye. Donde ϵ' es la parte real que normalmente se llama permitividad y es una medida de la energía que se almacena en las oscilaciones del dipolo. ϵ'' se llama pérdida dieléctrica, ya que esta relacionada con la energía que se disipa en el material debido a fricción interna.⁶

Cole y Cole mostraron, que el material exhibe una relajación de Debye cuando se grafica ϵ'' contra ϵ' , donde cada punto corresponde a una frecuencia en particular dentro del semi-círculo.⁶

1.4.2 Modelo de Cole-Cole

Los dieléctricos polares que tienen más de un tiempo de relajación no satisfacen la ecuación de Debye. Bajo estas condiciones, graficar ϵ'' vs ϵ' pueden ser distorcionadas y Cole-Cole muestra que la gráfica seguirá siendo

un semi-círculo con el centro desplazado debajo del eje ϵ'' (figura 5). Sugieren una ecuación empírica para la constante dieléctrica compleja.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_{c-c})^{1-\alpha}} ; 0 \leq \alpha \leq 1 \quad 1.3$$

$\alpha=0$ para la relajación de Debye

τ_{c-c} = es la media del tiempo de relajación

α =es una constante dada por el material tiene valores de $0 \leq \alpha \leq 1$.

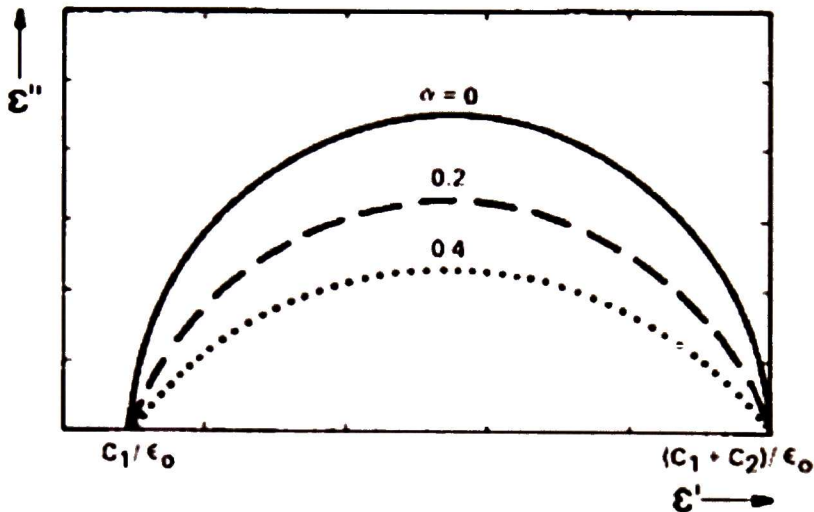


Figura 5 Permitividad Compleja asociada con la expresión Cole-Cole

La gráfica de la ecuación 1.3 se muestra en las figuras 6 y 7 para varios valores de α , en donde las ecuaciones de Debye son graficadas para comparación. Cerca de frecuencias cercanas a la relajación Cole-Cole se muestra que ϵ' decrece mas despacio con ω que en la relajación de Debye. Cuando incrementa α el factor de perdida ϵ'' es más amplio que la relajación de Debye y el valor del pico de ϵ_{max} es menor.

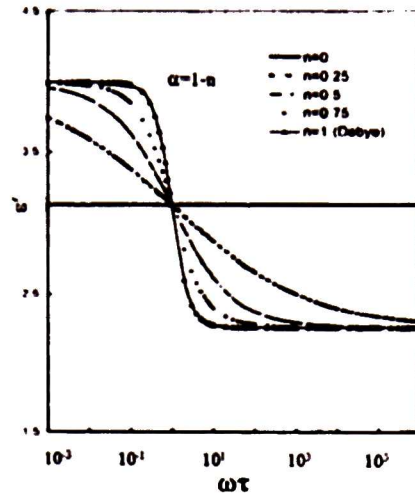


Figura 6 Parte real de ϵ^* en un dieléctrico polar de acuerdo a la relajación Cole-Cole. Relajación de Debye cuando $\alpha=0$

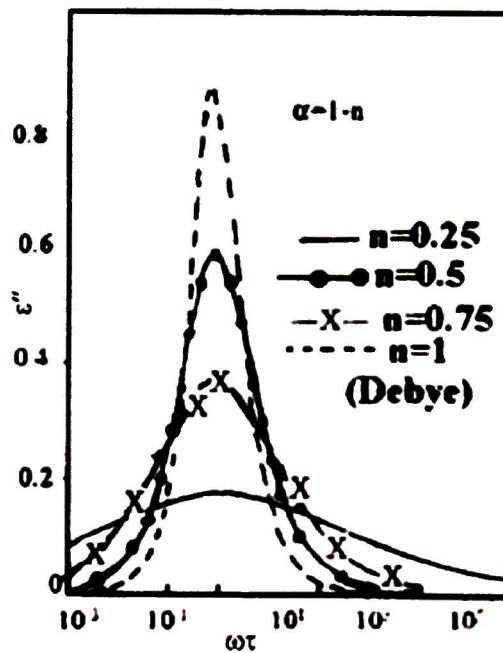


Figura 7 Parte imaginaria de ϵ^* en un dieléctrico polar de acuerdo a la relajación Cole-Cole. Cuando $\alpha = 0$ se da la relajación Debye.

Cuando nuestro semicírculo no exhibe un comportamiento tipo Debye o tipo Cole-Cole, Davidson-Cole y Havriliak-Negami crearon modelos para el ajuste de la permitividad.

1.4.3 Relajación Davidson-Cole

Davidson-Cole han sugerido la ecuación empírica.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + j\omega\tau_{d-c})^{\beta}} \quad 1.4$$

β =constante característica del material; toma valores de $0 \leq \beta \leq 1$.

β denota un ampliación de la asimetría (figura 8)

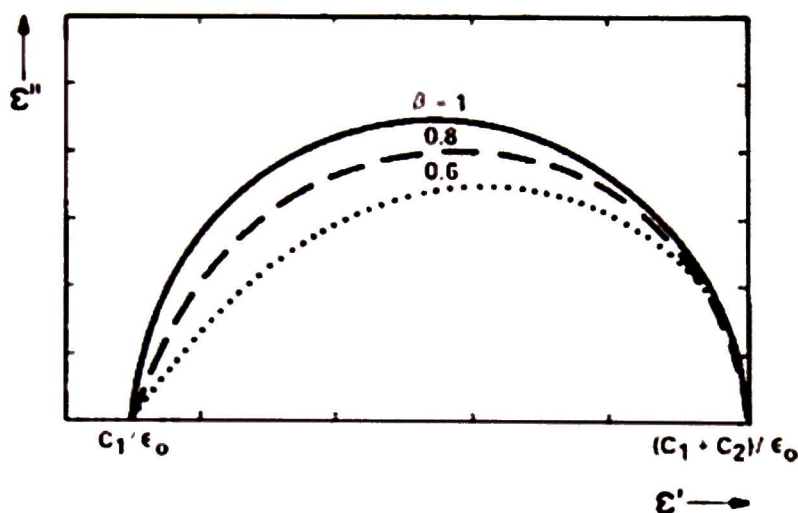


Figura 8 Permitividad compleja asociada a la expresión de Cole-Davidson

La parte de frecuencias bajas de ε' se mantiene igual cuando el valor de β aumenta de 0 a 1. Sin embargo, la parte de alta frecuencia de ε' disminuye cuando β se incrementa, $\beta=1$ tiene comportamiento de Debye. Lo importante es destacar que la curva de ε'' vs ε' pierde simetría en ambos lados de la línea que es paralela al eje ε'' y pasa por su valor máximo.

1.4.4 Relajación Havriliak-Negami

La dispersión en pequeñas moléculas orgánicas o inorgánicas son estudiadas mediante la medida de la constante dieléctrica compleja del

material a temperaturas constantes y en el más amplio rango de frecuencias posibles.

La gráfica del plano complejo de los polímeros obtenida por las mediciones isotérmicas no se facilita el tratamiento simple que se utiliza en caso de moléculas simples. Hay distintas razones para esta dificultad.

- 1) La dispersión en los polímeros es generalmente extensa por lo cual los datos para el ajuste de temperatura no son suficientes por la dispersión.
- 2) La forma de las gráficas del plano complejo rara vez son tan simples como la obtenida con las moléculas de estructuras más simples, la determinación de los parámetros de dispersión es muy incierto.

En un intento por medir la dispersión α en diversos polímeros, Havriliak y Negami obtuvieron medidas de las propiedades dieléctricas de los polímeros. La dispersión α en un polímero es un proceso asociado a la temperatura de transición vítrea donde muchas propiedades físicas del material cambian de forma significativa. En varios polímeros el plano complejo es lineal a altas frecuencias y un arco circular a bajas frecuencias. Para el arco circular (Cole-Cole) es exitoso pero esto solo sirve a bajas frecuencias no para altas frecuencias. De la misma manera un ajuste con un arco circular sesgado (Davidson-Cole) es exitoso a altas frecuencias.

Combinando las ecuaciones de Cole-Cole y Davidson-Cole, Havriliak-Negami propuso una función para la constante dieléctrica compleja como sigue:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = [1 + (j\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha}]^{-\beta} \quad 1.5$$

Esta función tiene sus casos especiales. Cuando $\beta=1$ se genera el arco circular. Cuando $\alpha=0$ se obtiene un semicírculo sesgado. Cuando $\alpha=0$ y $\beta=1$ se obtiene la función de Debye.

La ecuación de Havriliak-Negami es bastante exitosa para describir las relajaciones en polímeros amorfos que exhiben una forma asimétrica cerca de la temperatura de la T_g .

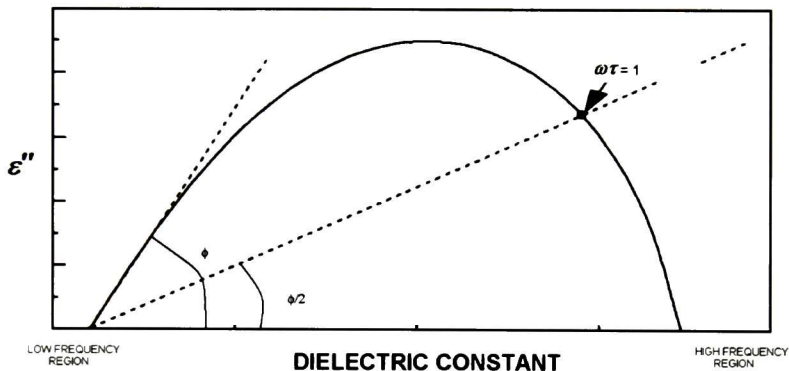


Figura 9 Permitividad compleja asociada a la ecuación de Havriliak-Negami

1.4.5 Modulo eléctrico

La pérdida de conductividad dc $\sigma_0/(\epsilon_0\omega)$ aumenta con la disminución de la frecuencia y oculta a menudo ϵ'' esto debido a los procesos dieléctricos de interés a bajas frecuencias. Esto hace que las mediciones dieléctricas a bajas frecuencias sean difíciles y la interpretación de los datos dudosa, si no se hace un análisis rigurosos de los datos.

En algunos casos, para evitar esta dificultad, se puede utilizar el modulo eléctrico para calcular los parámetros dieléctricos. El modulo eléctrico complejo (o el inverso de la permitividad compleja) M^* puede ser usado para representar la dependencia con la frecuencia como sigue:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad 1.6$$

La parte real e imaginaria del modulo eléctrico son

$$M' = \frac{\epsilon'}{[\epsilon']^2 + [\epsilon'' + \sigma_0/\epsilon_0\omega]^2} \quad 1.7$$

$$M'' = \frac{\epsilon'' + \sigma_0/\epsilon_0\omega}{[\epsilon']^2 + [\epsilon'' + \sigma_0/\epsilon_0\omega]^2} \quad 1.8$$

Donde M' es la parte real y M'' es la parte imaginaria del modulo eléctrico, para interpretar los datos experimentales de esta forma es común emplear un método para obtener información acerca de los procesos de relajación en materiales iónicos conductivos y polímeros conductivos compuestos de nanopartículas. En esta representación, la polarización interfacial y la contribución electrónica son suprimidas. El pico de la parte imaginaria M'' depende de la temperatura a la que ocurren los movimientos iónicos de traslación. El tiempo de relajación correspondiente es:

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2\pi f_p} \quad 1.9$$

f_p es el pico de frecuencia, por lo que es llamado tiempo de relajación de conductividad.⁸

1.5 Relaciones Térmicas en Quitosano y Polisacáridos.

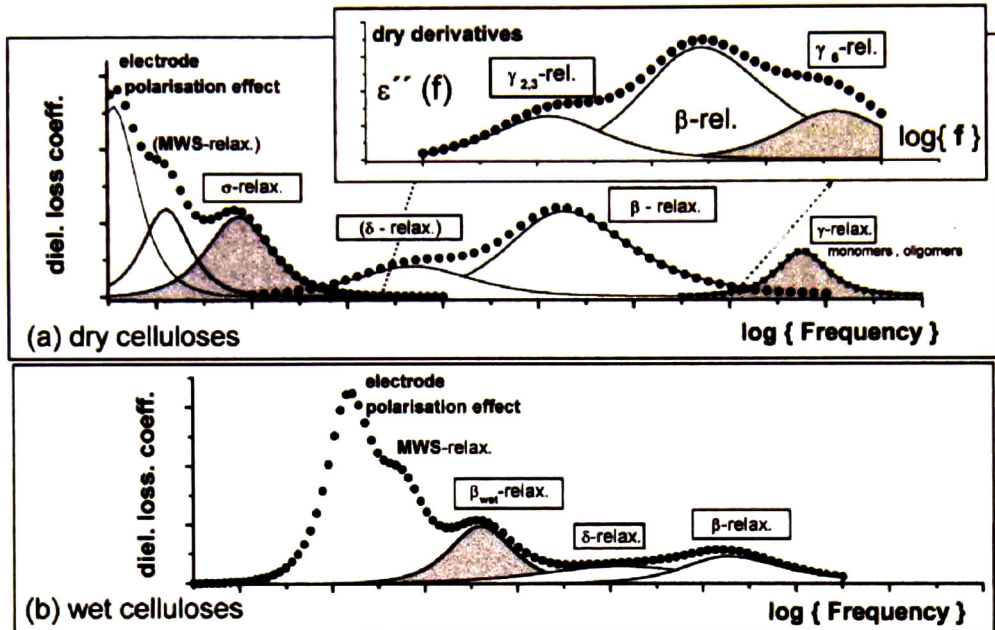


Figura 10 Relaciones que ocurren en los polisacáridos para celulosa seca y húmeda.

Los polisacáridos pueden presentar varios tipos de relajaciones, los diferentes procesos de relajaciones pueden denotarse como γ , β , δ , β_{wet} , y relajación σ como se observan en la figura 9. Es común en la espectroscopia dieléctrica de polímeros sintéticos distinguir entre la relajación primaria (o relajación α) y las relajaciones secundarias. La relajación α es relacionada con la transición vítrea y observada en rangos de temperatura de la T_g . En el proceso de relajación α el tiempo de relajación y la viscosidad se incrementa drásticamente cuando la temperatura decrece. Estas dinámicas moleculares son caracterizadas por el ancho de distribución del tiempo de relajación y por consecuencia una respuesta que no se ajusta al modelo de Debye. Se muestra una dependencia de la temperatura que se sale de la linealidad y por lo tanto no se ajusta al modelo de Arrhenius. Se presenta una activación térmica, debido al aumento brusco del tiempo de relajación en función con temperatura, creando una curvatura cerca de la T_g . Esta

dependencia fue descrita por Vogel-Fulcher-Tammann-Hess (VFTH) en la siguiente ecuación:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{DT_0}{T-T_0} \right] \quad 1.10$$

D = constante

T_0 = Temperatura Vogel o transición vítrea ideal, generalmente varia entre 50 – 70°K debajo de la transición vítrea.

τ_0 =

Algunos materiales poliméricos no presentan una clara identificación de la temperatura de transición vítrea (T_g), siendo este el caso de algunos polisacáridos como la quitina, el quitosano, y la celulosa

La determinación de la T_g en el quitosano junto con el de la quitina ha sido un tema de gran controversia durante los últimos 40 años, mientras que algunos autores reportan valores que van de los 20 a los 203°C, otros aseguran que este proceso de relajación es inexistente en estos dos polisacáridos.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la cual se presenta una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. La T_g se puede entender de forma bastante simple cuando se entiende que en esa temperatura el polímero deja de ser rígido y comienza a ser blando.

Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. El estudio de la T_g es más complejo en el caso de polímeros que en de cualquier otro material de moléculas pequeñas.

Arriba de la T_g los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se torna blando y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura. Este comportamiento es específico de polímeros termoplásticos y no ocurre en polímeros termoestables.⁹

Esta tipo de relajación se observó en el quitosano con presencia de humedad y se determinó por Betzabe González.¹⁰

Un proceso secundario es observado en rangos por debajo de la T_g los cuales son asociados con la dinámica de la cadena principal (relajación β), a los movimientos de los radicales o a un movimiento de orientación de los grupos asociados (clusters) o moléculas.

El proceso de movimiento de los radicales es llamado relajación γ y específicamente se debe a movimientos de los grupos sustituyentes en la unidad del polisacárido.

Muchas relajaciones secundarias pueden ser observadas en los polisacáridos en rangos de bajas temperaturas que son asociados a orientaciones moleculares.¹¹

A altas temperaturas en rangos de (80 a 180°C), otras relajaciones adicionales pueden presentarse para todos los polisacáridos. Este proceso es llamado relajación σ . En este proceso las muestras están cerca de no contener residuos de agua.¹² Esta relajación está asociada a los movimientos iónicos del material.¹¹

En general el proceso de la relajación α está bien definido en el dominio de la frecuencia mostrando un pico amplio y simétrico.

El proceso de relajación β origina un tipo de dinámica local la cual se mantiene activa, incluso cuando el polímero está en estado vítreo, es decir, cuando la gran longitud de movimientos de la cadena principal están congelados.

Esta relajación es activada térmicamente y la dependencia en relación con la temperatura tiempo de relajación es del tipo de Arrhenius y es como sigue:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right] \quad 1.11$$

τ_0 = factor preexponencial

E_a = energía de activación

T = Temperatura

R =

La energía de activación se asocia al registro de $\log \tau$ contra el recíproco de la temperatura ($1/T$), depende tanto de las barreras de rotación interna y el medio ambiente de la unidad en movimiento.

1.6 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El análisis Mecánico Dinámico es una técnica de termo análisis que mide las propiedades de materiales que se deforman bajo un período de esfuerzo. Específicamente, en el DMA se aplica un esfuerzo sinusoidal, y el resultado es la medida del esfuerzo sinusoidal.

Esta es una técnica que se usa para caracterizar materiales con el objeto de observar la naturaleza viscoelástica de los polímeros, es decir que tienen propiedades de sólidos así como de líquidos. La muestra se deforma bajo una carga. De esta rigidez de la muestra se puede determinar el modulo viscoelástico. Al medir el tiempo de retraso en el desplazamiento en comparación con la fuerza aplicada es posible determinar las propiedades de

amortiguamiento del material. El tiempo de retraso es reportado como fase de retraso. La amortiguación se llama tangente de delta ($\tan \delta$), ya que se reporta como la tangente de la fase de retraso.¹³

Los polímeros que son materiales viscoelásticos, son por definición dependientes del tiempo, esto significa que la respuesta de un material viscoelástico a una deformación impuesta dependerá de que tan rápido o lento se aplico la deformación al material. Los polímeros exhiben las propiedades de un cristal con un alto módulo viscoelástico a bajas temperaturas y las de una goma con un bajo módulo viscoelástico a temperaturas más altas.

Por escaneo de temperaturas durante los experimentos en DMA se puede observar la Tg o relajación α . La Tg puede ser medida por DMA esta técnica es más sensible y más sencilla de interpretar que los resultados obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Por DMA se pueden observar las relajaciones que ocurren antes de la Tg, en muchos materiales en los que la técnica de DSC no es sensible.

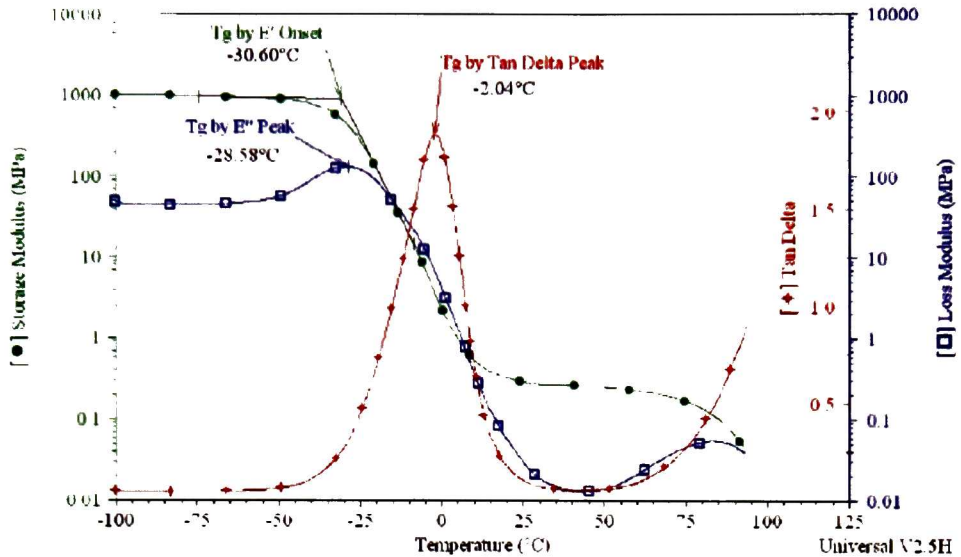


Figura 11 Se observan los distintos modos en que se puede obtener la Tg utilizando DMA.

El análisis mecánico dinámico es una de las técnicas más sensibles utilizadas para medir la transición vítrea en materiales poliméricos. Las medidas de DMA pueden incluir las medidas del módulo viscoelástico, módulo de pérdida, módulo de ganancia, propiedades de amortiguamiento y tangente de delta, para obtener estas mediciones los materiales poliméricos son deformados bajo un periodo (sinusoidal) y una deformación (esfuerzo o tensión).

Como se observa en la figura 11 cualquiera de los tres parámetros medidos se pueden utilizar para obtener la Tg de una muestra usando los parámetros siguientes:

E' onset: Ocurre a bajas temperaturas y se refiere a la fractura mecánica.

E'' peak: Ocurre a temperaturas medias y está más cerca de los cambios en las propiedades físicas atribuidos a la temperatura de transición vítrea en plásticos.

Tan δ peak: Ocurre a altas temperaturas y ha sido el más usado en la literatura. Es una buena medida de del punto medio entre el estado vítreo y el estado de goma del polímero. La altura y la forma del pico de tangente de delta cambian simétricamente con el contenido amorfo.¹⁴

Se utiliza la tangente de delta comúnmente, porque muestra claramente el pico de la Tg en comparación con las otras dos técnicas que no muestran claramente el cambio.

Unas de las limitantes en el uso del quitosano son sus malas propiedades mecánicas y su alta absorción de agua, por lo que se ha combinado con nanotubos de carbono funcionalizados con el objeto de aumentar sus propiedades mecánicas y poder darle un uso más amplio.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Determinar los mecanismos de relajación en nanocomposito de quitosano (CTS) con nanotubos de carbono (CNTf).

2.2 Objetivos Especificos

- Síntesis del Nanocomposito CTS/CNT
- Determinar el contenido de agua libre utilizando mediciones de TGA
- Determinar los mecanismos de relajación en nuestro nanocomposito utilizando dos técnicas que son: Espectroscopia de Impedancia Eléctrica y Análisis Mecánico Dinámico.

3. Materiales y Experimentos

3.1 Materiales

- Quitosano de caparazones de cangrejo marca Sigma-Aldrich con un mínimo de desacetilación del 85%, lote 106K0171
- Nanotubos de carbono multicapa Sigma-Aldrich; diámetro externo 10-15nm, diámetro interno 2-5nm, longitud 0.1-10 μ m.
- Ácido acético glacial (CH₃COOH) J.T. Baker , lote 9507-05

3.2 Elaboración de Soluciones

3.2.1 Solución de Ácido Acético 1% en peso

Se elaboró de la siguiente manera, se peso 1 litro de agua destilada a está se le agregó lo correspondiente a 1% de su peso en ácido acético glacial J.T. Baker lote 9507-05 la relación se saco utilizando la siguiente ecuación.

$$g \text{ CH}_3\text{COOH} = \frac{99\% * g \text{ de agua destilada}}{1\%}$$

3.2.2 Solución de Quitosano 1% en peso

Se elaboró utilizando la solución de ácido acético 1% en peso, se colocó la cantidad deseada de ácido acético en un matraz previamente pesado y por diferencia de peso se tomo el peso del ácido acético y nuevamente por la ecuación siguiente se calcularon los gramos de quitosano Sigma lote. 106K0171 con un porcentaje de desacetilación mínimo del 85%.

$$g \text{ CTS} = \frac{99\% * g \text{ de ácido acético 1\% en peso}}{1\%}$$

3.3 Elaboración de Nanocomposito de Quitosano con Nanotubos de Carbono Funcionalizados

3.3.1 Elaboración de Película de Quitosano

Se realizó a partir de la solución de CTS 1% en peso, esta se agitó mecánicamente durante 24 horas, después de la agitación se puso a centrifugar (centrifuga Herme Z323) durante 30 minutos a 1500 rpm. Una vez centrifugado el líquido transparente se depositó en una caja petri y se secó en el horno a 60°C durante 24 horas.

3.3.2 Funcionalización de Nanotubos de Carbono

La funcionalización se realizó haciendo una oxidación con una mezcla de ácido Sulfúrico : ácido nítrico 3:1, se funcionalizo 1g de nanotubos en 200 ml de esta solución en reflujo durante 4.5 hrs. Posteriormente, se colocó la solución en un baño ultrasónico durante media hora y se filtró utilizando filtros de PTFE de 0.2µm (figura 12). La muestra se secó en la estufa durante 24 horas. Los nanotubos pulverizaron mediante un molino de bolas planetario (Pulverisette 7, Fritsch).

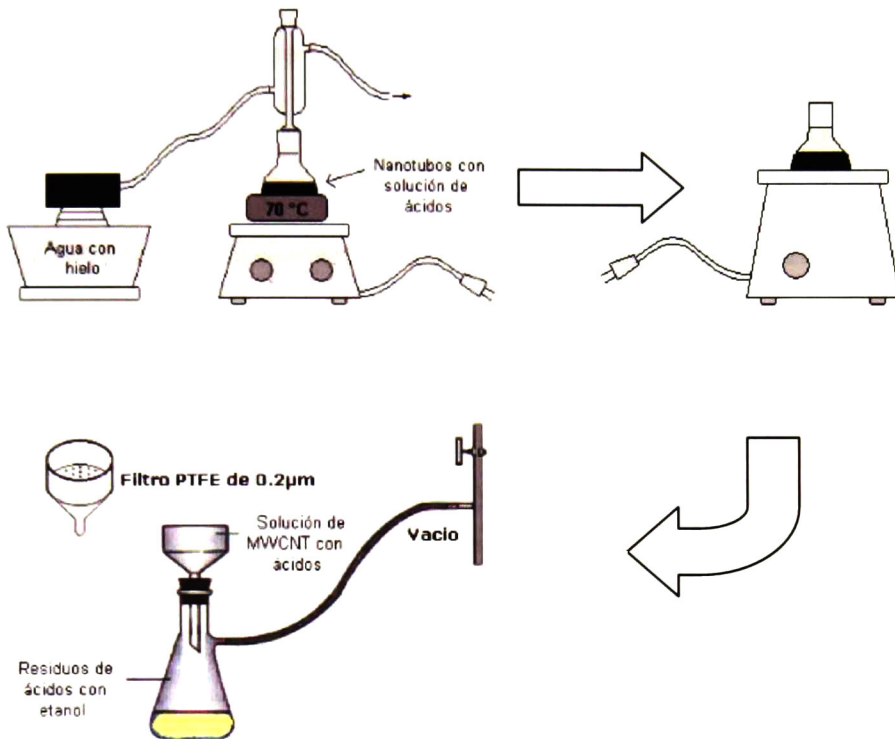


Figura 12 Diagrama de Funcionalización de los Nanotubos de Carbono.

3.3.3 Elaboración de Nanocomposito de quitosano/nanotubos de carbono funcionalizados (CTS/CNTf)

Se realizó tomando como base la película de CTS, se pesó la película de CTS y se calculó el porcentaje deseado de nanotubos de carbono funcionalizados según la concentración requerida. Una vez pesados los CNTf y con el peso de la película de CTS se procedió a calcular la cantidad de ácido acético 1% en peso necesario para disolver la película junto con los CNTf de tal forma que se vuelva a formar una solución 1% en peso en relación al ácido acético. Se puso en ultrasonido durante 2.5 horas el ácido acético 1% en peso junto con los nanotubos una vez dispersos se les agrego

la película de CTS y se dejó en agitación mecánica durante 2 horas aproximadamente o hasta que este disuelta completamente la película de CTS. Una vez disuelta se depositó en una caja petri y se secó en estufa a 60°C durante 24 horas.

3.4 Experimentos

3.4.1 Preparación de Contactos para mediciones de Impedancia

Se depositó una capa fina de oro en ambos lados para que hiciera la función de electrodo, utilizando la evaporadora (plasma Sciences Inc.), se utilizó un blanco de oro de 99.99% de pureza y argón como gas portador. Se aplicó una presión estable de 30mTorr y un voltaje de 0.2KV, con un tiempo de depósito de 3 minutos sobre cada lado. Se cortaron piezas rectangulares del orden de milímetros para las mediciones dieléctricas. Se midió el espesor y el área de contacto con un micrómetro digital Mitutoyo.

3.4.2 Mediciones de Infrarrojo

El análisis químico para determinar las interacciones en el anocompósito CTS/CNTf, se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier-(FITR) en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo GX Spectrum. Se utilizó un accesorio de ATR en rango de 4000-650 cm^{-1} , se estableció una resolución de 4-1 cm^{-1} y los espectros que se obtuvieron son una media de 32 exploraciones.

3.4.3 Mediciones Termogravimétricas

Se realizó análisis termogravimétrico (TGA) para la determinación del contenido de agua. Esta se determinó por la pérdida de peso de la muestra durante el calentamiento. Las curvas de TGA se obtuvieron utilizando un termoanalizador Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851e. Se analizaron 3mg

de muestra colocándolas en un crisol de aluminio, en atmosfera de aire, se calentó utilizando una razón de incremento de 5° por minuto.

3.4.4 Mediciones dieléctricas

Se realizaron las mediciones dieléctricas utilizando un analizador de impedancia Agilent 4294^a, con un rango de frecuencias de 40-110MHz. Se realizaron mediciones en aire y en vacío utilizando diferentes celdas para cada situación, El equipo fue calibrado para cada celda, utilizando una resistencia de 75.5Ω, realizando mediciones de temperatura ambiente a 330°C aumentando 5°C hasta 120°C y después cada 7°C hasta 330°C o hasta que la muestra se rompiera (lo que ocurriera primero). Asimismo se realizaron mediciones dando calentamientos previos a 50°, 80° y 120°C enfriando y volviendo a calentar hasta 330°C.

3.4.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico se realizó utilizando un Analizador Mecánico Dinámico modelo RSA III, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C por minuto a una frecuencia de 0.1Hz con una tensión inicial de 0.1.

4. Resultados

4.1 Mediciones de IR

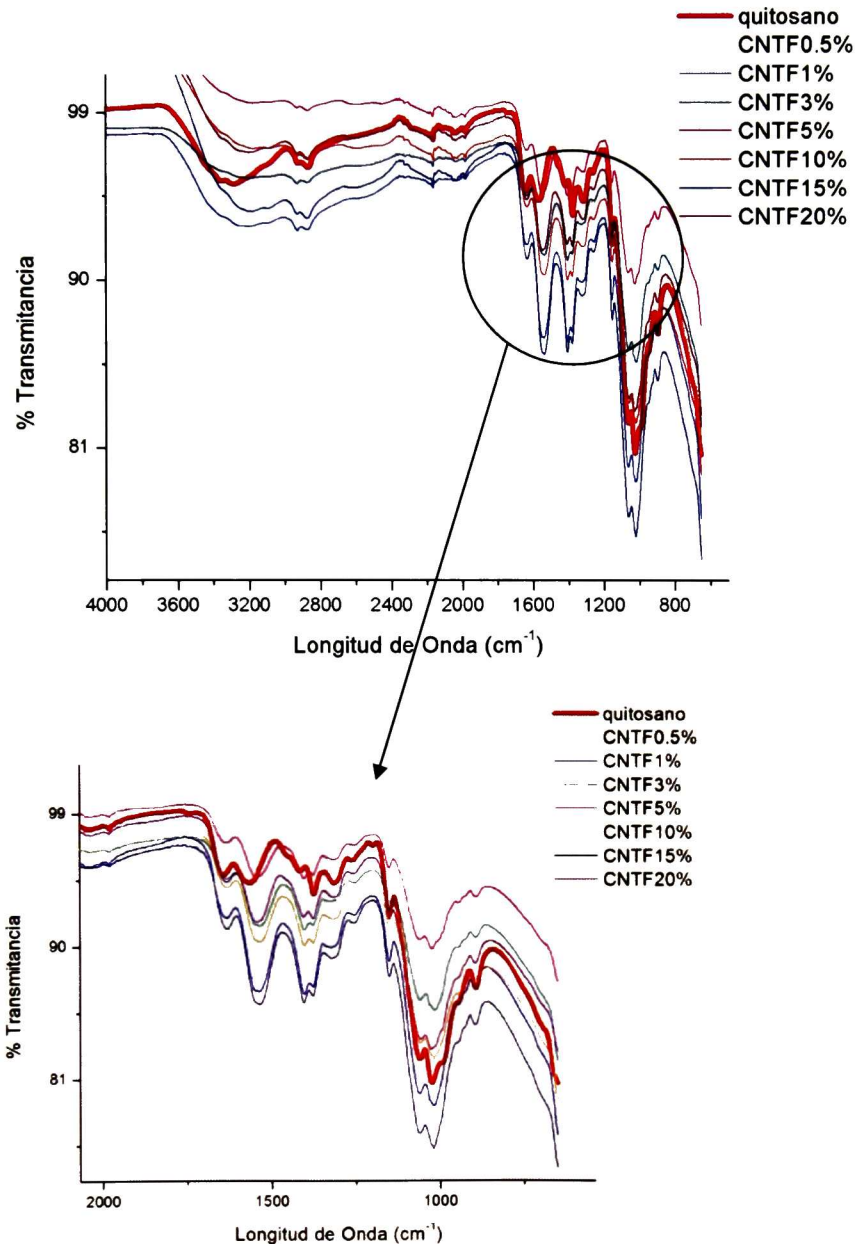


Figura 13 FT-IR de quitosano (línea roja más intensa) y nanocomposito de quitosano con nanotubos de carbono funcionalizados en concentraciones 0.5, 1, 3, 5, 10, 15 y 20% en peso de CNTf.

En los espectros de infrarrojo para el nanocompósito de CTS/CNTf que se muestran en la figura 13 se pueden identificar las bandas vibracionales de la estructura de los polisacáridos; los grupos hidroxilo y los grupos aminos ($3000-3500\text{cm}^{-1}$), amida primaria (1643 cm^{-1}), enlace $-\text{OH}$ (1361 y 1261cm^{-1}) y de estiramiento asimétrico C-O-C. (1060 y 1024 cm^{-1}). Los espectros del nanocompósito CTS/CNTf muestra diferencia al espectro de quitosano en la banda del hidroxilo y del grupo amino a $3000-3500\text{cm}^{-1}$, al igual que en la amina primaria a 1643 cm^{-1} y en la banda de vibración del $-\text{NH}_2$ a 1561 cm^{-1} . La banda de vibraciones del grupo NH_2 cambia drásticamente a números de onda más bajos, esto indica que hay nuevas interacciones entre el CTS y los CNTf, es decir algunos grupos NH_2 en la cadena del quitosano han reaccionado con los grupos COOH de los nanotubos de carbono funcionalizados, mientras que la acetamida ($-\text{NHCO}-$) y OH experimentan una redistribución de sus bandas de vibración. La reacción entre $-\text{NH}_2$ del CTS y el COOH de los CNTf se ve en un incremento de los grupos $-\text{NHCO}-$ ($-\text{NH}_2 + \text{COOH} \rightarrow -\text{NHCO}-$).

El desplazamiento de las bandas vibracionales del OH y la acetamida a bajas frecuencias sugiere una redistribución de los enlaces de hidrógeno que se origina por la introducción de los nanotubos de carbono funcionalizados con el grupo $-\text{NH}_2$ del quitosano. Así como la banda del grupo $-\text{OH}$ en $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ también se desplazó hacia bajas frecuencias como un buen ejemplo de la interacción de puentes de hidrógeno entre el quitosano y los CNTf.

4.2 Mediciones de TGA

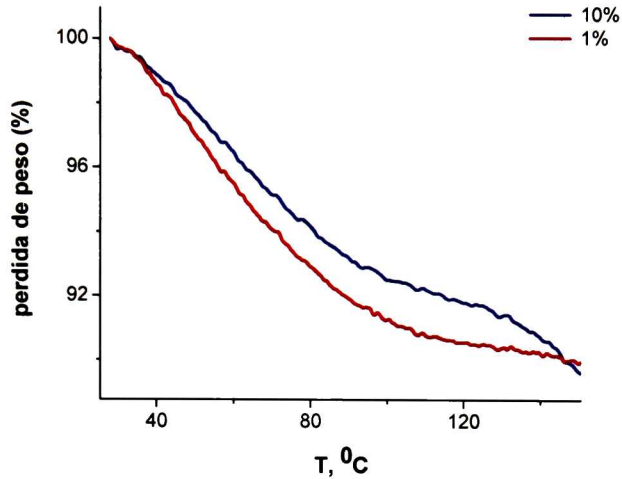


Figura 14 TGA de nanocomposito de quitosano nanotubos de carbono funcionalizados en azul 10% en peso de CNT y en rojo 1% en peso de CNT

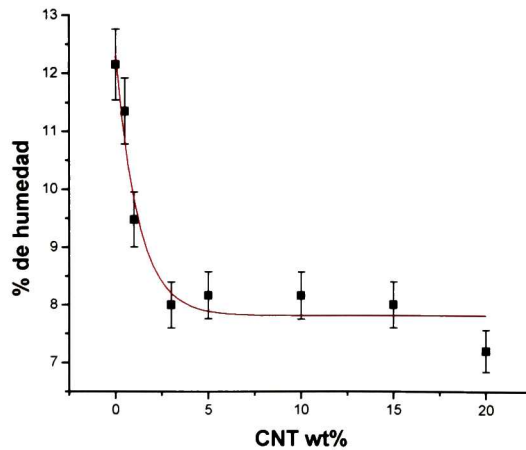


Figura 15 Relación del contenido de humedad con la concentración en peso de los nanotubos de carbono funcionalizados.

En la figura 14 se muestran las mediciones de TGA de nanocompósito CTS/CNT a concentraciones de 1% y 10% estas fueron medidas en atmosfera de aire seco. En esta figura en primer lugar se observa la pérdida de peso por la evaporación de agua en un rango de 20-120°C, también se observa otra pérdida de peso alrededor de 200°C relacionada con la degradación del material. Se observa que existe una dependencia entre la pérdida de peso y la concentración de nanotubos presentes en el nanocomposito. En la figura 15 se observa como decrece exponencialmente el contenido de humedad conforme va aumentando la concentración de nanotubos de carbono en el quitosano, esto confirma lo obtenido en los análisis de FTIR, ya que el grupo $-NH_2$ presente en el quitosano al hacer enlaces con los nanotubos de carbono deja menos posibilidad de encontrar moléculas de agua atadas con el grupo hidrofílico NH_2 a lo largo de la cadena del quitosano, por lo que en cuanto crece la concentración de CNT se disminuye el contenido de moléculas de agua que pueden ser absorbidas por el quitosano y por lo tanto disminuye el contenido de humedad en el nanocompósito CTS/CNTf. De otra manera también el grupo carboxi de los CNT puede interactuar con los grupos hidrofílicos como el $-OH$ y formar enlaces de hidrogeno entre el quitosano y los nanotubos de carbono. Este efecto es responsable de una compuesto polimérico estructurado por nanotubos lo que conduce a una disminución en la capacidad de absorción de agua conforme el contenido de nanotubos aumenta.

4.3 Mediciones de conductividad

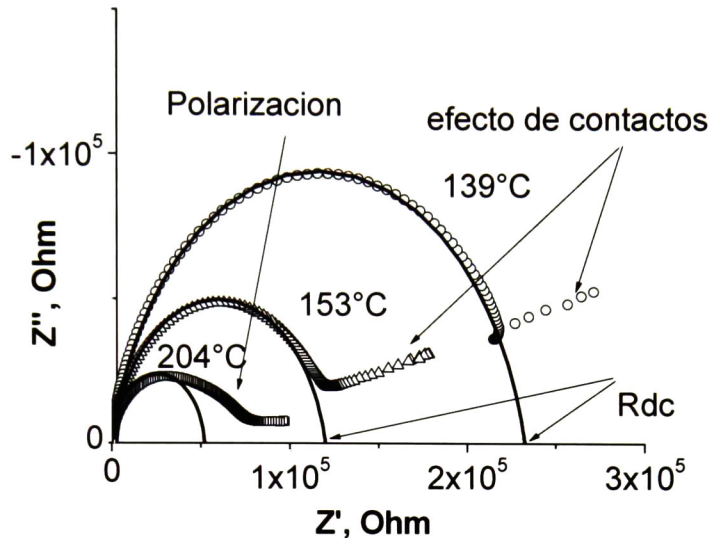
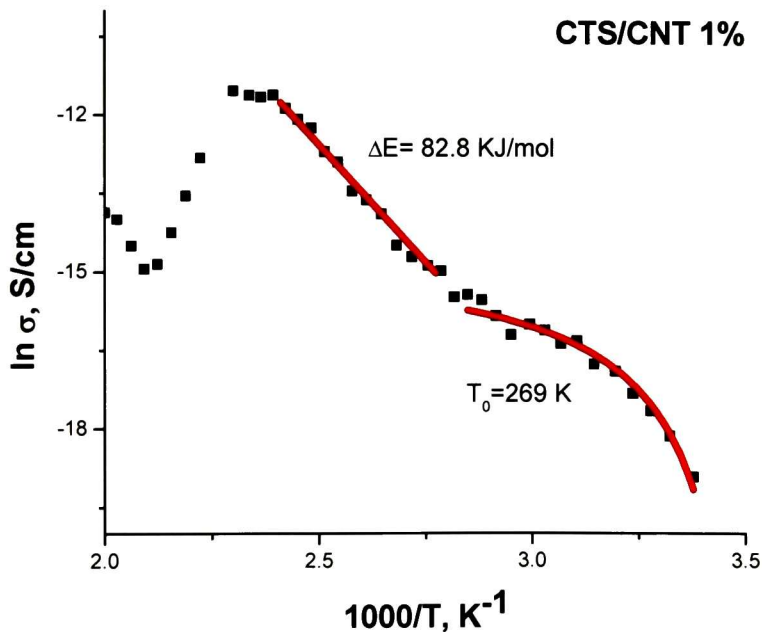


Figura 16 Espectro de Impedancia obtenido en nanocompuesto CTS/CNTf 1%wt de nanotubos de carbono funcionalizados en las temperaturas indicados en el grafico.

En los espectros de impedancia compleja (grafica Z'' contra Z') para concentración de 1% como se muestra en la figura 16 se puede ver que a todas las temperaturas exhiben características de semicírculo a altas frecuencias y una respuesta cuasi-lineal a bajas frecuencias. La respuesta lineal a bajas frecuencias puede ser asociada por la interface de polarización o por efecto de los contactos. En adición a la polarización de los electrodos, el efecto de la polarización interfacial de Maxwell-Wagner-Sillars es observado a rangos de altas temperaturas (arriba de 150°C) para todas las películas. Este efecto muestra la aparición de un semicírculo adicional no bien definido como se puede observan en la figura 16 en la temperatura de 204°C . En los polisacáridos como en los polímeros este efecto se observa a bajas frecuencias y altas temperaturas.

Por esto para analizar las propiedades del nanocompuesto se ha tomado en cuenta solo la depresión del semicírculo a altas frecuencias sin considerar el efecto de contacto y el efecto de la interface de polarización.

Para evaluar la resistencia de corriente directa R_{dc} , y la correspondiente conductividad de corriente directa es obtenida por la intersección del semicírculo a altas frecuencias con el eje de la parte real en el plano de la impedancia como se puede observar en la figura 16. Con la resistencia DC podemos calcular la conductividad DC con la formula siguiente $\sigma = l/R_{dc}S$ donde l es el espesor de la película y S el área de contacto.



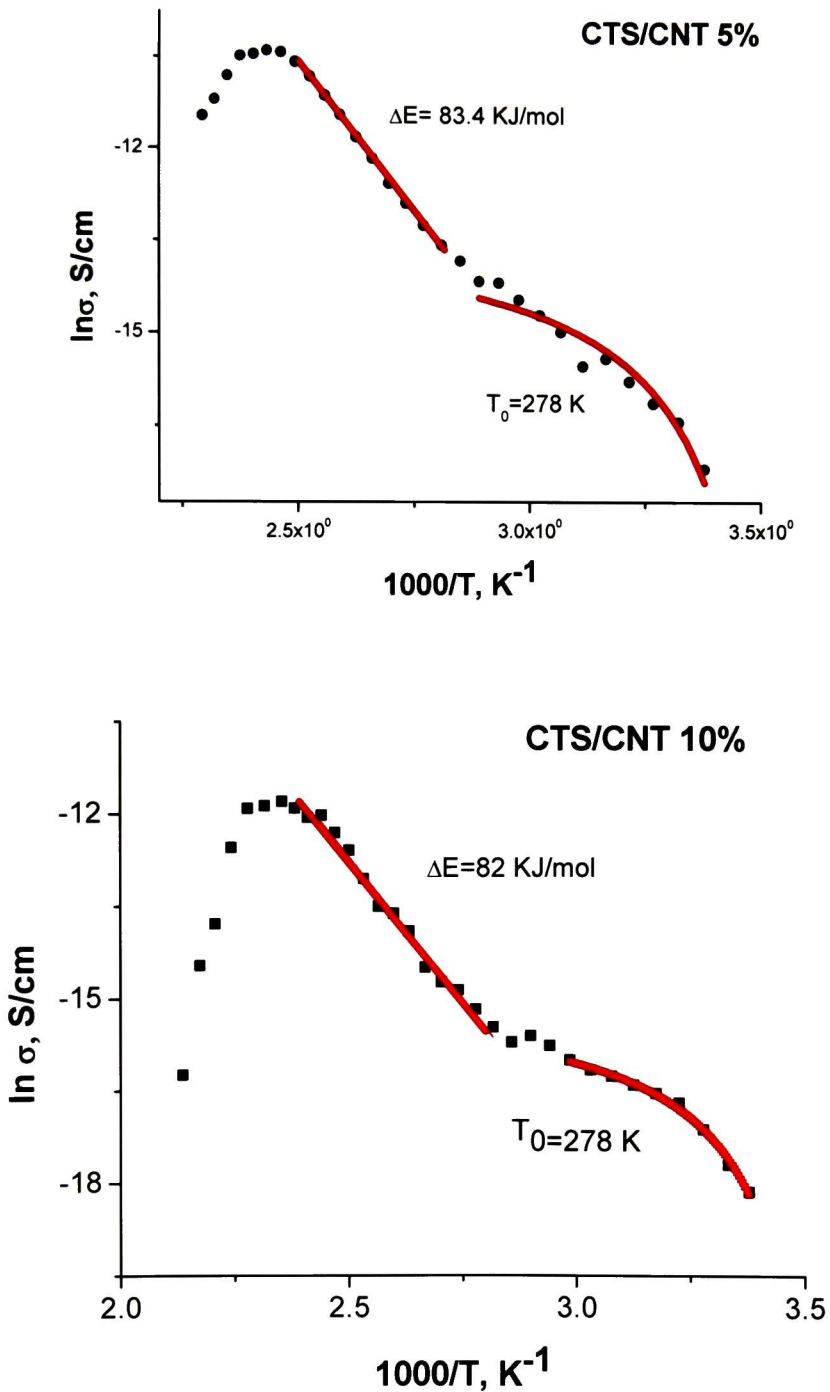


Figura 17 Graficas de conductividad DC(puntos) contra temperatura reciproca obtenidos de los nanocompositos CTS/CNT con concentraciones en peso de nanotubos de carbono de 1%, 5% y 10%. En rojo se muestra resultados de los ajustes utilizando descripción de Vogel y Arrhenius. Se incluye la temperatura de Vogel (T_0) y la energía de activación (ΔE).

En la figura 17 se puede observar la dependencia de la temperatura con la conductividad DC para películas con concentraciones de 1%, 5% y 10% en peso de nanotubos de carbono medidas en condiciones ambientales. El contenido de agua de estas películas corresponde a los datos que se presentan en la figura 15. La conductividad de todas las muestras tiene tres comportamientos diferentes:

- Un comportamiento no lineal en un rango de temperatura entre 22-80°C; este comportamiento se describe con la relación de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{DT_0}{T-T_0}\right)$, de donde T_0 es la temperatura de Vogel
- Un comportamiento lineal que se ajusta a una dependencia de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ en el rango de temperatura entre 80-180°C, de donde ΔE es la energía de activación y R es la constante de los gases. La energía de activación para todos los nanocompuestos investigados tiene un valor entre 81-86 KJ/mol.
- Finalmente se observa una pendiente negativa arriba de 180°C.

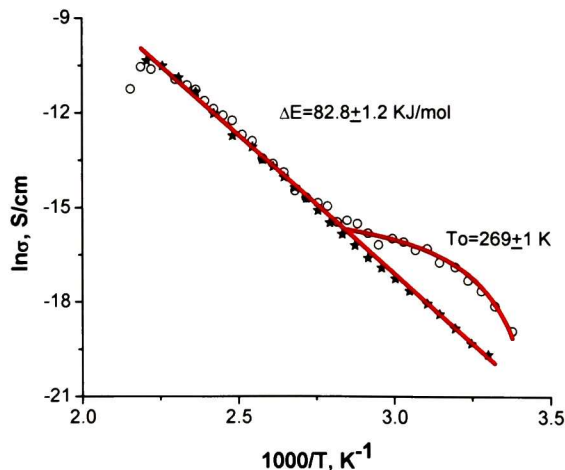


Figura 18 Gráfica del \ln de la conductividad contra la temperatura recíproca, en estrellas medición en vacío para una película de una concentración de 1% en peso de nanotubos de carbono y en círculos medición en aire para la misma película. En rojo se muestra resultados de los ajustes utilizando descripción de Vogel y Arrhenius. Se incluye la temperatura de Vogel (T_0) y la energía de activación (ΔE).

Se hicieron mediciones en vacío para las películas de diferentes concentraciones con el objetivo de eliminar la humedad en la muestra, se precalentaron a 120°C durante treinta minutos y después enfriando hasta temperatura ambiente en vacío. Se realizaron mediciones de TGA en nitrógeno utilizando las mismas condiciones, se demuestra que después de precalentar la película a 120°C durante treinta minutos contiene un porcentaje de humedad menor al 0.2%. En la figura 18 es notorio como en la medición de la película con un contenido de agua menor al 0.2%, el comportamiento VFT desaparece y toma lugar una tendencia lineal, que se ajusta a la ecuación de Arrhenius, con energía de activación en un rango de 81-86 KJ/mol.

4.4 Mediciones Dieléctricas

Las mediciones de relajación dieléctricas pueden proveer información adicional acerca de los procesos de relajación en los nanocompósitos.

Generalmente en compuestos con inclusiones conductoras, la corriente iónica y la polarización interfacial puede enmascarar el proceso de relajación real a rangos de bajas frecuencias. Para analizar el proceso en detalle, la permitividad compleja ϵ^* es convertida por el modulo eléctrico M^* por la ecuación 1.6.

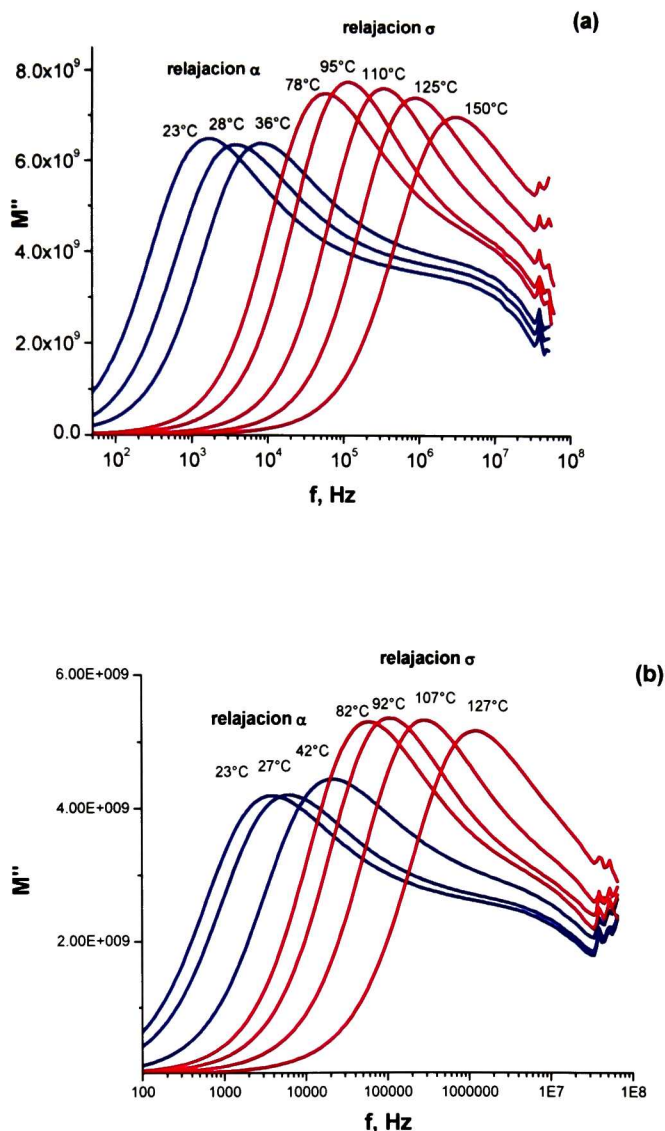
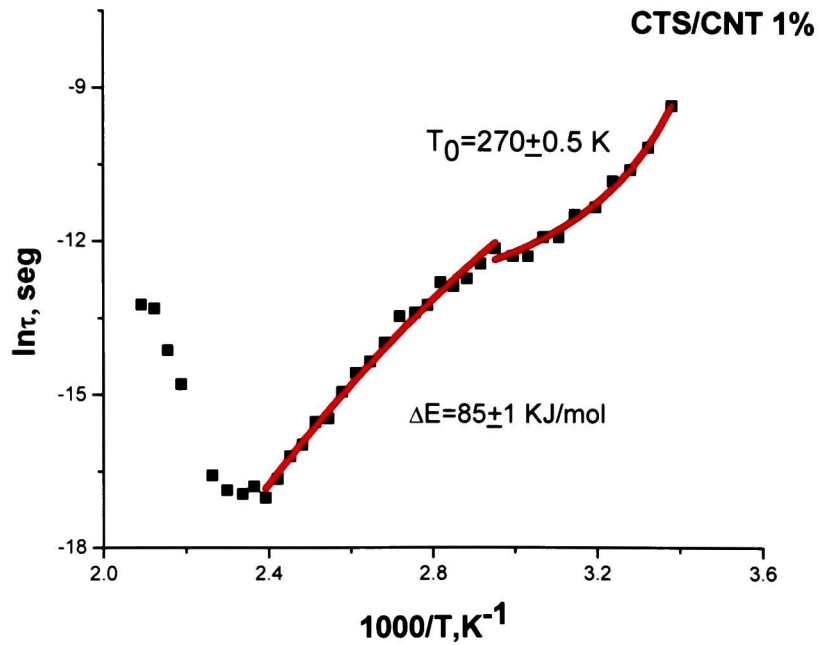


Figura 19 Gráfica de la dependencia de la parte imaginaria del modulo contra la frecuencia a las temperaturas indicadas. (a) para una película de una concentración de 1% en peso de CNT y (b) para una película de 10% en peso de CNT.

Para interpretar los datos experimentales es común emplear este método para obtener la información acerca de los procesos de relajación en materiales iónicos conductivos y polímeros con nanopartículas conductoras. Utilizando la presentación de modulo la polarización interfacial y la contribución de los electrodos es suprimida. La dependencia de la parte

imaginaria M'' sobre frecuencia presenta un pico con el cual podemos obtener el tiempo de relajación utilizando la siguiente ecuación $\tau = \frac{1}{2\pi f_p}$, donde f_p es la frecuencia en el máximo del pico.



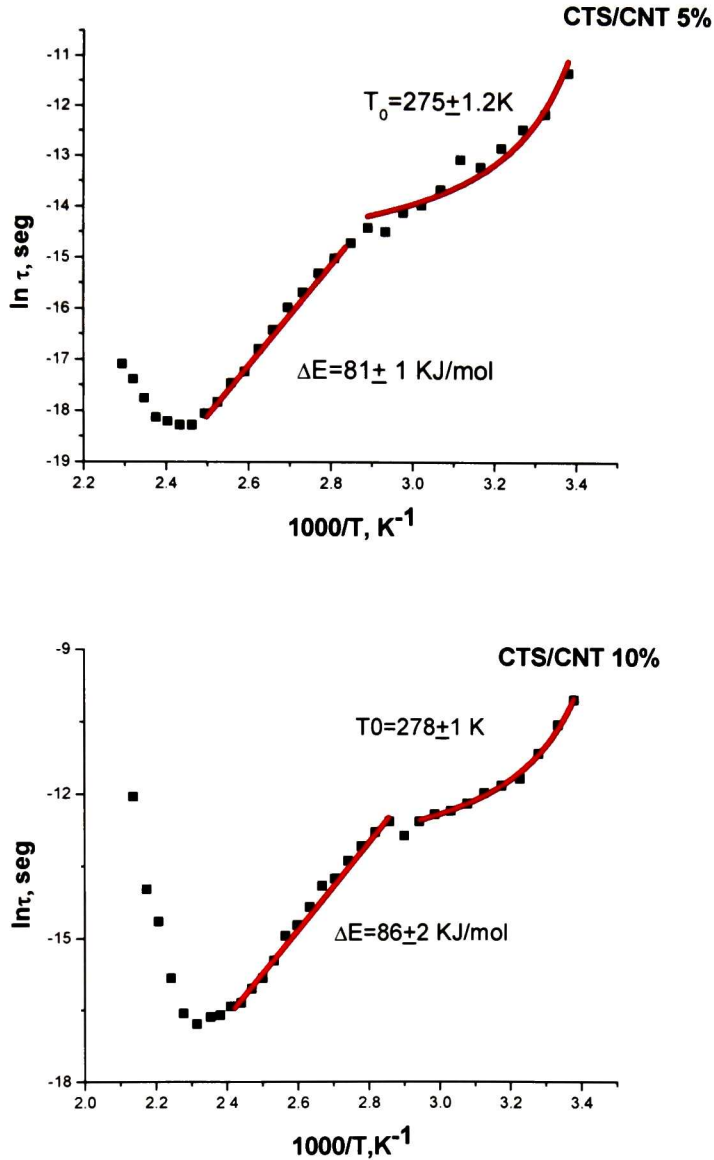


Figura 20 Gráficas de tiempo de relajación (puntos) contra el recíproco de la temperatura obtenidos de los nanocompositos CTS/CNT con concentraciones en peso de nanotubos de carbono de 1%, 5% y 10%. En rojo se muestra resultados de los ajustes utilizando descripción de Vogel y Arrhenius. Se incluye la temperatura de Vogel (T_0) y la energía de activación (ΔE).

En la figura 20 se muestra dependencia de tiempo de relajación obtenidos con el procedimiento descrito anteriormente en películas con concentraciones de 1%, 5% y 10% en peso de nanotubos de carbono medidas en condiciones ambientales. El contenido de agua de estas películas corresponde a los datos que se presentan en la figura 15. El tiempo de relajación de todas las muestras tiene tres comportamientos diferentes:

- Un comportamiento no lineal en un rango de temperatura entre 22-80°C; este comportamiento se describe con la relación de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right)$, de donde T_0 es la temperatura de Vogel
- Un comportamiento lineal que se ajusta a una dependencia de Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ en el rango de temperatura entre 80-180°C, de donde ΔE es la energía de activación y R es la constante de los gases. La energía de activación para todos los nanocompósitos investigados tiene un valor entre 81-86 KJ/mol
- Finalmente se observa una pendiente positiva arriba de los 180°C.

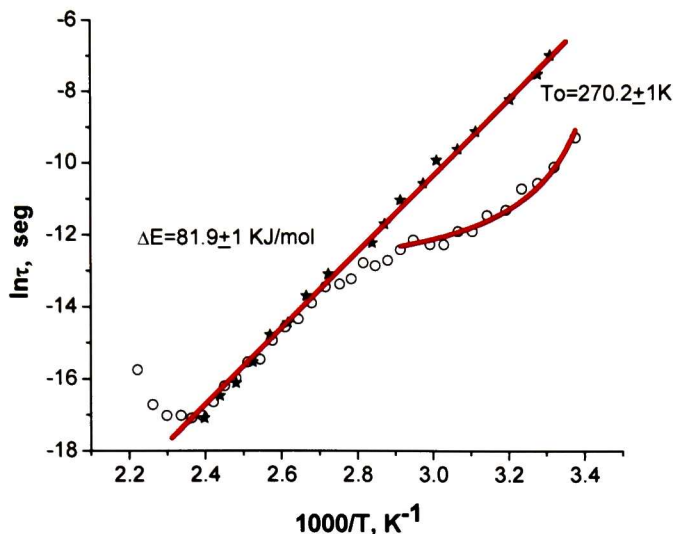


Figura 21 Gráfica del \ln del tiempo de relajación contra recíproco de la temperatura, en estrellas medición en vacío para una película de una concentración de 1% en peso de nanotubos de carbono y en círculos medición en aire para la misma película. En rojo se muestra resultados de los ajustes utilizando descripción de Vogel y Arrhenius. Se incluye la temperatura de Vogel (T_0) y la energía de activación (ΔE).

En la figura 21 se puede observar que igual que para las medidas de conductividad DC con un contenido menor al 0.2% de humedad (medidas realizadas en celda de vacío precalentando a 120°C durante treinta minutos enfriando a temperatura ambiente en vacío) el comportamiento de VFT desaparece.

Se puede observar que las temperaturas de Vogel y la energía de activación para las medidas de conductividad DC y tiempo de relajación son similares.

4.5 Análisis Mecánico Dinámico

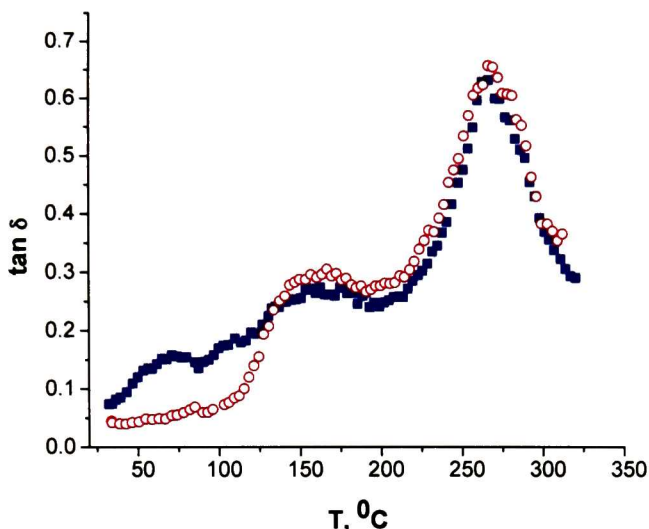


Figura 22 Gráfica de $\tan \delta$ contra la temperatura para un nanocompuesto de CTS/CNT 5% en peso de CNT, se observan las dos mediciones en círculos la primera con un contenido de humedad de 8% y la segunda en cuadros azules con un contenido de humedad menor al 0.2%.

En la figura 22 se muestra la grafica de $\tan \delta$ contra la temperatura de un nanocompuesto de 5% en peso de CNT (puntos azules), con un contenido de humedad del 8% obtenido de la medición de TGA tomado de la figura 15.

En todas las concentraciones de nanocompósitos medidos se observan tres picos de $\tan \delta$. En las películas con contenido de humedad menor al 0.2%, en círculos, (obtenidas en la segunda corrida de la muestra después de calentar a 120°C y enfriar a 25°C) el primer pico de $\tan \delta$ desaparece y el segundo y tercer pico permanecen por lo que se ve que los segundos picos no dependen de la temperatura. Este efecto se observa en todos los nanocompósitos medidos.

5. Discusión de Resultados

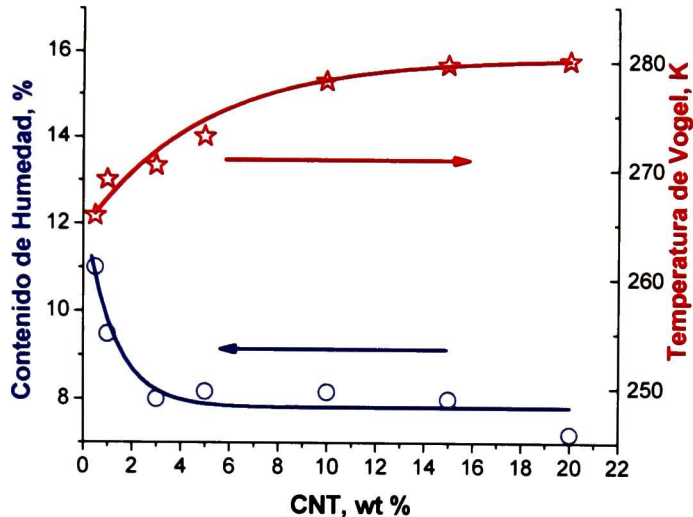


Figura 23 Dependencia del contenido de humedad en los nanocompositos de CTS/CNT y la dependencia de la temperatura de Vogel T_0 contra el contenido de CNT.

Como se pudo observar en la dependencia no lineal tipo VFT de la conductividad y el tiempo de relajación contra el recíproco de la temperatura (figuras 18 y 21) esta tendencia se conoce y se asocia al mecanismo de relajación α proceso que a su vez está relacionado con la transición vítrea.

Este proceso de relajación tiene una alta dependencia con el contenido de humedad como se muestra en la figuras 18, 21 y 22. Para las películas analizadas con un calentamiento previo a 120°C y después enfriadas para ser analizadas con un contenido de humedad de 0.2% se pudo observar tanto para la técnica de DMA como para la técnica de espectroscopia dieléctrica que el proceso de relajación tipo α desaparecía y no se podía detectar la transición vítrea. Este mismo efecto se pudo observar en películas de quitosano puro.¹⁰

También se observa que el proceso de relajación α en los nanocompósitos de CTS/CNTf depende de la concentración de nanotubos en la película de quitosano, como se muestra en la figura 23 que muestra los resultados de las mediciones termogravimétricas medidas todas a condiciones ambientales normales. Se observa que el peso decrece exponencialmente cuando aumenta el contenido de CNT y se relaciona con la evaporación de agua¹⁰. Un efecto similar del agua fue reportado en compósitos de quitosano con nanotubos de carbono.¹⁵

En el quitosano, los grupos NH_2 y OH son considerados sitios específicos para soportar moléculas de agua formando enlaces de hidrógeno. Dos moléculas de agua interactúan con la unidad repetitiva en la fase amorfa, la primera molécula de agua absorbida interactúa en sitios específicos de la cadena del polímero, mientras que las interacciones del agua con el agua son también posibles.⁶

Como se muestra en el análisis de FTIR, el grupo $-\text{NH}_2$ forma enlaces con los CNT funcionalizados lo que reduce la posibilidad de encontrar moléculas de agua atadas al grupo hidrofílico NH_2 a lo largo de la cadena del quitosano. Consecuentemente mientras crece el contenido de CNTf menos moléculas de agua pueden ser absorbidas por lo que decrece el contenido de humedad en el nanocomposito CTS/CNTf.

De otra manera, el grupo carboxi de los nanotubos de carbono puede interactuar con los grupos hidrofílicos $-\text{OH}$ formando enlaces de hidrógeno entre el quitosano y los nanotubos de carbono.¹⁶ Este efecto es responsable de la producción de un nanocompósito polimérico estructurado con nanotubos de carbón, que conduce a la disminución de la capacidad de absorción de agua del quitosano con el aumento del contenido de CNT.

La temperatura de Vogel es la temperatura de activación de la relajación tipo α^6 , en muchos polímeros T_0 es generalmente 50-70K inferior a la temperatura de transición vítrea.¹⁷ Mientras aumenta el porcentaje en peso de los nanotubos de carbono en el quitosano disminuye el contenido de agua y se incrementa la temperatura de Vogel como se observa en la figura 23.

En las películas secas en todos los rangos de temperatura antes de la degradación y en las películas con humedad entre 80-180°C, tanto en conductividad como en tiempo de relajación, se observa una dependencia tipo Arrhenius como se ve en las figuras 18 y 21 donde se puede obtener la energía de activación entre 81 y 86 KJ/mol para todas las películas. Los valores están de acuerdo con reportes previos para el quitosano y otros polisacáridos^{12,10}, este proceso es asociado al movimiento por saltos de iones en la estructura del biomaterial que hace aparecer una polarización adicional al material y se llama relajación σ . El proceso de relajación σ ha sido discutido ampliamente para los polisacáridos^{11,12}, en especial para el quitosano¹⁸. De acuerdo con las medidas de DMA el segundo pico (figura 22) y los resultados de las mediciones de espectroscopia dieléctricas, la relajación σ no depende del contenido de humedad ni del contenido de nanotubos de carbono. Los resultados obtenidos por medidas de espectroscopia dieléctrica permiten concluir que el segundo pico que se observa alrededor de 160°C en la curva de $\tan \delta$ para todos los nanocompósitos CTS/CNTf está relacionado con el proceso de relajación σ .

El cambio de pendiente a 180°C o más que se observa en las mediciones de espectroscopia dieléctrica puede estar relacionado con la degradación del material. Este cambio de pendiente se observa en muchos polímeros en proceso de degradación. El tercer pico por encima de 200°C en las mediciones de DMA se atribuye al inicio de la degradación del biopolímero.

6. Conclusiones

1. Las películas de CTS/CNTf fueron sintetizadas con CNT funcionalizados, que contienen grupos carboxi y así se promovió la interacción con los grupos –OH formando enlaces de hidrógeno entre el quitosano y los nanotubos de carbón. Este efecto es el responsable de la producción de un nanocompósito polimérico estructurado con nanotubos de carbono, lo cual es comprobado con las mediciones de FTIR.
2. La estructura CTS/CNT que se obtiene conduce a la disminución de la absorción de agua conforme incrementa el contenido de CNT, lo cual es comprobado con los resultados obtenidos en las mediciones de TGA.
3. Por primera vez se investigaron las relajaciones térmicas de películas de quitosano con nanotubos de carbono multicapa funcionalizados, el nanocompósito fue investigado utilizando espectroscopia dieléctrica y análisis mecánico dinámico en un rango de temperatura de 25 a 330°C. Se observaron tres procesos de relajación:
4. Primero un proceso primario, proceso de relajación α , relacionado a la transición vítrea la cual se observa en las muestras húmedas. En las películas secas, con un contenido de humedad menor al 0.2%, la transición vítrea desaparece. Este proceso de relajación tipo α se ve afectado por el contenido de CNT. El aumento en la concentración de nanotubos conduce a un aumento de la temperatura de Vogel debido a la disminución del contenido de agua en las películas. Este efecto revela un efecto plastificante del agua en el nanocompósito de CTS/CNT lo que lleva a una transición vítrea.

5. Se observó también una segunda transición a bajas frecuencias que se observa a partir de 70°C hasta antes de la degradación térmica (>180°C). Esta relajación es identificada con el proceso de relajación σ asociado al movimiento iónico que hace aparecer una polarización adicional al material. La relajación σ exhibe una dependencia de la temperatura tipo de Arrhenius con una energía de activación entre 81-86 KJ/mol que es independiente del contenido de humedad y el contenido de CNT.

6. Finalmente se observó un tercer proceso de relajación que se detectó alrededor de 180°C y que se relaciono con la degradación térmica del material.

Bibliografía

- ¹ K. Shakirai, Utilización de desechos de crustáceo para la obtención de Quitina, Quitosano y Proteína Mediante Biotecnología, *Ciencia* 47(4) ,1996.
- ² C.L.Velásquez "Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Abril 2003.
- ³ *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, Michael J. O'connell ed. Taylor and Francis Group, 2006
- ⁴ *Nanotubos de Carbono y Bionanotecnología*, René R. Balandrán-Quintana, Gabriel Iván Romero-Villegas, Ana M. Mendoza.
- ⁵ Anya Kuznetsova, Irene Popova, John T. Yates, Jr., Michel J. Bronikowski, Chad B. Huffman, Jie Liu, Richard E. Smalley, Henry H. Hwu, and Jinguang G. Chen. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies. *Journal of American Chemistry Society*, 123, 2001, 10699-10704.
- ⁶ *Dielectrics in Electric Fields*, Gorur G. Raju, Marcel Dekker , Inc. , 2003.
- ⁷ E. Laredo, A. Bello, , M. C. Hernández, M. Grimau y A.J. Müller, *Movimientos Moleculares a Escala del Nanómetros en materiales Poliméricos*.
- ⁸ C. Pérez, E.Prokhorov, G. Luna-Barcenas, J.B. González-Campos, I. C. Sanchez, J. Gonzalez-Hernández, M. E. Mendoza Duarte, F. Villaseñor.Ortega, *Relaxation Phenomena in Chitosan- Carbon nanotube Bionanocomposites*, *Journal of nanostructured Polymers and Nanocomposites*: 6/2, 2010, 61-67.
- ⁹ V. B.F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1994
- ¹⁰ González-Campos J. B., Prokhorov E., Luna-Bárcenas G., Fonseca-García A., Sánchez I C. *Dielectric relaxations of Chitosan: The effect of water on the –relaxation and the glass transition temperature”* *J. Polym. Sci. B*, 47, 2009, 2259-2271.
- ¹¹ J. Einfeldt, D. Meibner, A. Kwasniewski, *Polymer dynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes*, *Progres in polymer science*. 26, 2001, 1419-1472

- ¹² J. Einfeldt, D. Meibner, A. Kwasniewski, Contributions to the molecular origin of the dielectric relaxation processes in polysaccharides- the high temperature range, *Journal of Non-Crystalline Solids* 320 (2003) 40-50.
- ¹³ *Dynamic Mechanical Analysis, second edition, A practical Introduction*, Taylor & Francis Group, 2008
- ¹⁴ Turi, Edith A., *Thermal Characterization of Polymeric Materials Second edition, Volume I.*, Academic Press, Brooklyn, New York, 1997, P. 980.
- ¹⁵ Shieh Y. T., Yang Y. F. Significant improvements in mechanical property and water stability of Chitosan by carbon nanotubes. *European Polymer Journal*, 42, 2006, 3162-3170.
- ¹⁶ Tang C., Chen N., Zhang Q., Wang K., Fu Q., Zhang X. Preparation and properties of Chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2009, 124-131.
- ¹⁷ Pssiss P. *Electromagnetic Aquametry; Water in polymers and Biopolymers by Dielectric Techniques*. Springer: Berlin Heidelberg, 2005.
- ¹⁸ Viciosa M. T., Dionisio M., Silvia R. M., Mano J. F. Molecular motions in Chitosan studied by dielectric relaxation spectroscopy. *Biomacromol*, 5, 2004, 2073-2078.

PT/17

Anexo A

Publicaciones

- C. Pérez, E. Prokhorov, G. Luna-Barcenas, J.B. González-Campos, I. C. Sanchez, J. Gonzalez-Hernández, M. E. Mendoza Duarte, F. Villaseñor. Ortega, "Relaxation Phenomena in Chitosan- Carbon nanotube Bionanocomposites", Journal of nanostructured Polymers and Nanocomposites: 6/2, 2010, 61-67
- J. Betzabe González-Campos, E. Prokhorov, Zaira Y. García Carvajal, Claudia E. Pérez-García, J. Gabriel Luna Bárcenas y Javiel Lara Romero. "Espectroscopia de Impedancia Eléctrica: Una Herramienta Eficiente en la Detección de la Temperatura de Transición Vítrea en Polímeros" Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ, 4 al 7 de Mayo, 2010, Huatulco, Oaxaca.

Presentaciones en Congresos

- C. Pérez, E. Prokhorov, G. Luna-Barcenas, J.B. González-Campos, J. González.Hernández, M. E. Mendoza Duarte, "Relaxation Phenomena in Chitosan-Carbon Nanotube Bionanocomposites". 6th International ECNP Conference, Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Madrid, Sapaña, Abril 28-30, 2010. P. 74
- C.E. Pérez-García, A. Muñoz-Salas, J.B. González-Campos, L. Licea-Jiménez, Y. Prokhorov, G. Luna-Barcenas, "Molecular Relaxations of Chitosan/Carbon Nanotube Nanoocomposites" XIX International Materials Research Congress 2010, Cancún Quintanarro, Agosto 15-19, 2010.
- Claudia E. Pérez-García, Evgen Prokhorov, J. Betzabe González-Campos, Gabriel Luna-Barcenas, Liliana Lices-Jiménez, "Molecular Dynamics Analysis of Chitosan/Carbon Nanotubes Composite, Aceptado para congreso AIChE, Noviembre 2010, Salt Lake City, UT, USA.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. CLAUDIA ELENA PÉREZ GARCÍA TITULADA: "RELAJACIÓN TÉRMICA EN NANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANO CON NANOTUBOS DE CARBONO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 15 DIAS DEL MES DE OCTUBRE DEL AÑO DOS MIL DIEZ.



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN



DR. YEVGEN PROKHOROV FEDEROVITCH



DR. J. GABRIEL LUNA BARCENAS



DRA. LILIANA LICEA JIMÉNEZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000009751