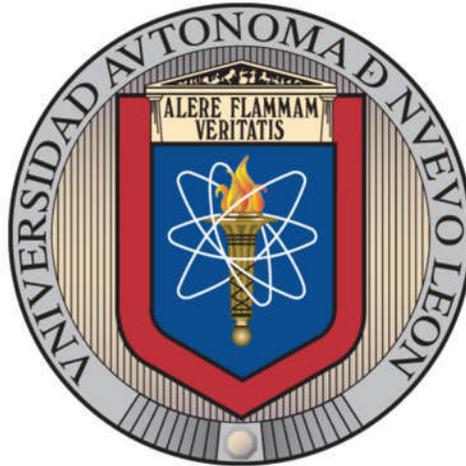


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MECÁNICA DE UN
MATERIAL HÍBRIDO POLIMÉRICO A BASE DE ÁCIDO POLILÁCTICO
(PLA)”**

POR:

JESÚS SILVESTRE DE LEÓN

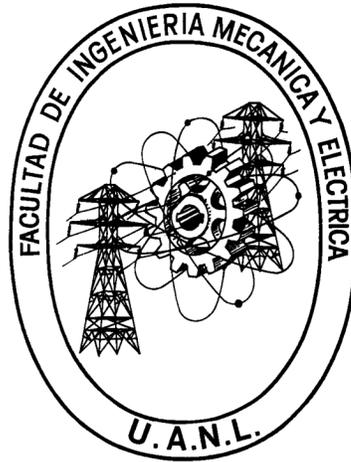
EN OPCIÓN AL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JUNIO 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MECÁNICA DE UN
MATERIAL HÍBRIDO POLIMÉRICO A BASE DE ÁCIDO POLILÁCTICO
(PLA)”**

POR:

JESÚS SILVESTRE DE LEÓN

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES.**

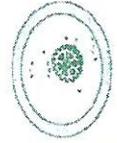
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JUNIO 2021



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

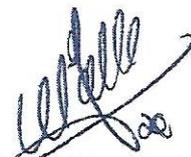
**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis y caracterización eléctrica y mecánica de un material híbrido polimérico a base de ácido poliláctico (PLA)”, realizada por el alumno Jesús Silvestre de León, con número de matrícula 1988532, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Tesis



Dr. Martín Edgar Reyes Melo
Director



Dra. Beatriz Cristina López Walle
Revisor



Dra. Flor Yanhira Rentería Baltiérrez
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Shaón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



139

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio de 2021



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta investigación.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y al programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales, por la oportunidad de realizar mis estudios.

A mi asesor, el Dr. Martín Edgar Reyes Melo por la orientación, el apoyo y las enseñanzas que me brindó durante el desarrollo de este proyecto de tesis.

A los revisores, Dra. Beatriz López Walle y Dra. Flor Yanhira Rentería Baltiérrez, por sus comentarios y aportaciones a este trabajo. Al Dr. Alejandro Torres por su valioso apoyo en microscopía.

Al Ing. Isaac Miranda y la M.C. Sara Gómez por el entrenamiento brindado en el uso de los equipos y técnicas de caracterización de materiales.

Finalmente agradezco a mi familia por el apoyo incondicional en esta etapa de mi formación.

CONTENIDO

RESUMEN	8
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Justificación.....	13
1.2. Antecedentes	15
1.2.1. El ácido poliláctico (PLA)	16
1.2.2. Nanopartículas de plata (AgNPs)	18
1.2.3. Materiales híbridos poliméricos a base de PLA y AgNPs	21
1.3. Hipótesis	24
1.4. Objetivos.....	24
1.4.1. Objetivo general	24
1.4.2. Objetivos específicos	24
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	26
2.1. Aspectos generales de materiales poliméricos	26
2.1.1. Materiales híbridos poliméricos	28
2.1.2. Comportamiento mecánico y dieléctrico en materiales poliméricos	30
2.1.2.1. Análisis mecánico dinámico (DMA)	34
2.1.2.2. Análisis dieléctrico dinámico (DDA).....	40
2.2. Aspectos importantes del ácido poliláctico (PLA)	49
2.2.1. Métodos de síntesis del ácido poliláctico (PLA)	51
2.2.1.1. Polimerización del PLA por policondensación directa (DP)	52
2.2.1.2. Polimerización del PLA por condensación azeotrópica	53
2.2.1.3. Polimerización del PLA en estado sólido (SSP)	55
2.2.1.4. Polimerización del PLA por apertura de anillo (ROP)	55
2.2.2. Materiales híbridos poliméricos a base PLA	57
2.3. Aspectos importantes sobre la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs).....	59
2.3.1. Características de los métodos de síntesis de las AgNPs	59
2.3.2. Etilcelulosa (EC) como agente reductor de iones de plata	62
CAPÍTULO 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	66
3.1. Materiales	66
3.2. Metodología experimental para la manufactura de las películas.....	69
3.2.1. Manufactura de películas de PLA puro	69
3.2.2. Proceso de síntesis para la obtención de películas del material híbrido polimérico	73

3.3. Caracterización de las películas de PLA puro y del material híbrido polimérico	75
3.3.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	76
3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	77
3.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	79
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	80
3.3.5. Análisis mecánico dinámico (DMA).....	81
3.3.6. Análisis dieléctrico dinámico (DDA)	82
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	85
4.1. Resultados de la caracterización de la matriz polimérica pura (PLA)	85
4.1.1. Resultados de la estructura y morfología de las películas de PLA puro.....	86
4.1.1.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las películas de PLA ...	86
4.1.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las películas de PLA.....	89
4.1.2. Resultados del análisis mecánico dinámico (DMA) de las películas de PLA.....	93
4.1.2.1. Comparación de las curvas de DSC y DMA para el PLA	95
4.1.3. Resultados del análisis dieléctrico dinámico (DDA) para las películas de PLA.....	97
4.1.3.1. Comparación de las curvas de DSC y de DDA para el PLA puro.....	102
4.2. Resultados de las caracterizaciones de las películas híbridas de PLA-AgNPs	103
4.2.1. Microscopía de Fuerza atómica (AFM)	105
4.2.2. Resultados obtenidos de la caracterización de la estructura y morfología de las películas híbridas de PLA-AgNPs.....	109
4.2.2.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las películas híbridas	109
4.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las películas híbridas	112
4.2.3. Resultados del análisis mecánico dinámico (DMA) para las películas de PLA-AgNPs.....	118
4.2.3.1. Efecto del nivel de concentración de las AgNPs sobre las propiedades mecánicas	121
4.2.4. Resultados del análisis dieléctrico dinámico (DDA) para las películas de PLA-AgNPs	127
4.2.4.1. Curvas isotérmicas para ϵ_r^*	127
4.2.4.2. Efecto del nivel de concentración de las AgNPs sobre las propiedades eléctricas	134
4.3. Relación entre las manifestaciones mecánica y dieléctrica de la relajación principal de la matriz PLA.....	137
4.3.1. Comparación entre las propiedades mecánicas y dieléctricas del PLA puro	137
4.3.2. Comparación entre las propiedades mecánicas y dieléctricas del material híbrido polimérico	140
CONCLUSIONES	145
LISTA DE SÍMBOLOS	149
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
ÍNDICE DE FIGURAS.....	162
ÍNDICE DE TABLAS	165

ANEXOS..... 166

RESUMEN

En la actualidad, para el desarrollo de la ciencia e ingeniería se requieren, entre otros elementos, de nuevos materiales que, además de ser polifuncionales, cumplan con requerimientos de sustentabilidad. Debido a esto, en este trabajo de investigación se realizó la síntesis y caracterización de una película híbrida biodegradable a base de ácido poliláctico (PLA) con nanopartículas de plata (AgNPs). Las AgNPs fueron sintetizadas mediante un proceso de reducción química *in situ* en la matriz polimérica de PLA a partir de una sal precursora (AgNO_3), etilcelulosa (como agente reductor), alcohol etílico y 1,3-dioxolano. Para el desarrollo de este estudio, la matriz polimérica y el material híbrido resultante fueron manufacturados en forma de película de 20 μm de espesor mediante el proceso “*blade coating*”. El efecto de la presencia de AgNPs en la matriz de PLA fue estudiado utilizando tres concentraciones nominales (1%, 2% y 5%) de AgNO_3 respecto al peso de PLA. La caracterización del material híbrido sintetizado se llevó a cabo mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis mecánico dinámico (DMA) y análisis dieléctrico dinámico (DDA), con lo cual fue posible determinar el carácter polifuncional (comportamiento viscoelástico, dieléctrico y potencialmente biodegradable) que pueden llegar a desarrollar las películas híbridas obtenidas. Los resultados obtenidos de estos estudios permitieron, en primer lugar, corroborar la posibilidad de manufacturar películas de PLA puro y de sintetizar películas híbridas de PLA-AgNPs con el espesor antes mencionado. Se identificó una distribución homogénea de las AgNPs en la matriz de PLA para las muestras con menos concentración (1% de AgNO_3). Esta distribución homogénea fue menos evidente cuando la concentración aumentó, a tal punto que se identificaron aglomerados de AgNPs en la muestra de PLA-5% AgNO_3 . A partir del análisis de las 3 muestras mediante TEM se identificó que el tamaño característico promedio de las nanopartículas se incrementó de 3.35 a 8.7 nm a medida que la concentración

de sal precursora utilizada aumentó. Por otra parte, se identificó que las AgNPs afectan la rugosidad de la superficie de las películas híbridas sintetizadas. Además, la síntesis *in situ* de AgNPs modificó el comportamiento mecánico y dieléctrico, de la matriz polimérica de PLA. Y se observó que dichas modificaciones son más evidentes a medida que se incrementa la concentración nominal de AgNO_3 utilizada. Tomando en cuenta todos los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas del material híbrido polimérico sintetizado, éste se posiciona como un potencial candidato para aplicaciones en biomedicina, electrónica y/o mecatrónica.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son mecánicamente flexibles, aspecto importante para el diseño de nuevos dispositivos electrónicos y/o mecatrónicos. Por esta razón, en este trabajo se estudió el comportamiento mecánico y dieléctrico de un material polimérico biodegradable y una película híbrida utilizando dicho polímero biodegradable como matriz. El polímero seleccionado para este estudio fue el ácido poliláctico (PLA), el cual fue utilizado como matriz polimérica para el desarrollo de la película híbrida compuesta por PLA y nanopartículas de plata (AgNPs). La propuesta de la síntesis y caracterización de esta película es función del supuesto de que dicho material debe tener propiedades funcionales para posibles aplicaciones en áreas como la ingeniería biomédica, eléctrica, electrónica y/o mecatrónica.

Para la síntesis y caracterización del material híbrido polimérico planteado en este trabajo de tesis se requieren de diversos conocimientos científicos y de la contribución de diversas áreas de la ingeniería y tecnología. Tomando en cuenta lo anterior, para el desarrollo de este proyecto, se propuso utilizar un proceso de síntesis *in situ* de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA a través del método de reducción química, utilizando como agente reductor a la etilcelulosa (EC) y como solventes al alcohol etílico y al 1,3-dioxolano. Logrando con esta metodología un proceso de síntesis menos agresivo contra el medio ambiente, y evitando de esta manera la formación de compuestos indeseados durante dicho proceso de síntesis. Una vez obtenidas las muestras necesarias para este estudio, éstas fueron caracterizadas experimentalmente, cuyos resultados fueron posteriormente analizados, lo que condujo a la conclusión de este trabajo de tesis.

A continuación, se describen los detalles relacionados con la estructura de este manuscrito. Para una mejor comprensión, este documento se divide en 4 capítulos.

En el capítulo 1 se presenta el estado del arte relacionado al PLA, las AgNPs y los materiales híbridos de naturaleza polimérica. Asimismo, se expone la justificación, la hipótesis y los objetivos definidos para el desarrollo de este proyecto de investigación.

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos relacionados a la estructura y clasificación de los materiales poliméricos. Además, se asigna una sección referente a la descripción y clasificación de los materiales híbridos poliméricos. Se introduce también una sección relacionada con el estudio de las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales poliméricos, donde se incluyen los fundamentos de las técnicas del análisis mecánico dinámico (DMA) y análisis dieléctrico dinámico (DDA). Por otra parte, se describen al PLA y sus métodos de síntesis, al igual que la definición correspondiente para las AgNPs y sus diversos métodos de fabricación, refiriendo a detalle la síntesis *in situ* mediante el método de reducción química utilizado en este trabajo. Toda esta información tiene la finalidad de proveer una mejor comprensión del trabajo experimental realizado.

En el capítulo 3 se presenta la metodología experimental utilizada para la manufactura de las películas de PLA y la síntesis del material híbrido polimérico. Además, se detallan los principios físicos y los protocolos experimentales de las técnicas de caracterización empleadas. Para las películas de PLA puro dichas técnicas son: calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), DMA y DDA. Y para el material híbrido son: FTIR, microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), DMA y DDA.

El capítulo 4 se centra en la presentación y análisis de los resultados derivados a partir de las técnicas de caracterización antes mencionadas. Estos resultados se exponen en 3 partes: en la primera parte se presentan y discuten todos los resultados obtenidos para las películas de PLA puro, en la segunda parte los resultados correspondientes a las muestras del material híbrido

sinetizado y en la tercera parte se realiza la comparación entre las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales estudiados.

Finalmente se exponen las conclusiones generales establecidas a partir de los resultados conseguidos en esta tesis, resaltando el logro de los objetivos propuestos.

1.1. Justificación

En diversas aplicaciones de la ciencia y tecnología se requieren de materiales polifuncionales mecánicamente flexibles y eficientes que además deben de ser lo menos agresivos contra el medio ambiente [1]. Como ejemplo, entre los diferentes tipos de materiales polifuncionales, se tiene a los polímeros reforzados mecánicamente con fibras de carbono, los cuales por sus propiedades (eléctricas, mecánicas, estructurales y su bajo peso) son utilizados en aplicaciones estructurales y biomédicas [2]. Otro ejemplo de estos materiales son los polímeros con propiedades de memoria de forma, los cuales son utilizados en el área de embalaje, en dispositivos de ensamblaje, en la fabricación de textiles y membranas, y además en áreas que todavía están en estudio y desarrollo, como aplicaciones biomédicas y aeroespaciales [3].

Entre las diferentes alternativas para cumplir los requerimientos de propiedades mecánicas, dieléctricas y de sustentabilidad [4] de los materiales polifuncionales, se tienen a los materiales híbridos a base de una matriz polimérica. Estos materiales preferentemente deben estar constituidos de una matriz polimérica cuyo proceso de desecho, después de haber llevado a cabo su función, conste con etapas de degradación más rápidas que el de las poliolefinas tradicionales, las cuales dependiendo de las condiciones ambientales, pueden tomar más de una década [5]–[8].

Dichos materiales híbridos poliméricos son el resultado de la combinación estratégica de un polímero y de materiales nanoestructurados, los cuales, por sí solos desempeñan funciones diferentes. Se busca, por una parte, que el material nanoestructurado desarrolle sus funciones (mejora en las propiedades dieléctricas, mecánicas, ópticas y magnéticas de la matriz polimérica) de manera eficiente y, por otra parte, que la matriz polimérica lleve a cabo principalmente la función de contenedor mecánico flexible y también evite la aglomeración del material nanoestructurado [9], [10]. Asimismo, el comportamiento reológico de la matriz polimérica debe ser modificado con el objetivo de manufacturar el material

híbrido en forma de película con un espesor menor a 50 μm , y que vaya acorde a las propiedades específicas e innovadoras del material nanoestructurado, todo lo anterior con el fin de su posible uso como parte fundamental de un sensor o actuador. Aunado a lo anterior, es muy importante tomar en cuenta el problema de la acumulación global de desechos de polímeros sintéticos (poliolefinas). Lo cual es consecuencia de que la producción y la tasa de consumo de los materiales poliméricos son mucho mayores en comparación con el tiempo promedio de degradación de dichos polímeros sintéticos, lo que genera un impacto negativo (acumulación de desechos) al medio ambiente [11].

Tomando en cuenta lo anterior, se seleccionó al PLA como matriz polimérica para el desarrollo de este trabajo de tesis, cuyo objetivo es la síntesis y caracterización de un material híbrido con AgNPs dispersas homogéneamente en la matriz polimérica. El PLA es un poliéster alifático constituido de unidades repetitivas cuyo origen es el ácido láctico. Como tal, el PLA no se puede encontrar en la naturaleza, por lo que debe sintetizarse industrialmente mediante una reacción de polimerización del ácido láctico utilizando un mecanismo de policondensación [12]. El ácido láctico o monómero del PLA es una sustancia orgánica natural y biodegradable, la cual está presente en los cuerpos de animales, plantas y microorganismos, por esta razón el PLA puede ser considerado como un material biodegradable [4], [13].

Desde un punto de vista industrial, el PLA es utilizado para la manufactura de productos para embalaje y empaque en la industria alimentaria, o en el área médica como un material adecuado para desarrollar dispositivos biocompatibles y bioabsorbibles [5], [13]. Para la optimización de estas aplicaciones del PLA, así como para extender su uso a otro tipo de aplicaciones, una alternativa es combinar dicha matriz polimérica con un material nanoestructurado que fortalezca las propiedades del PLA, y que le confiera un carácter polifuncional al producto obtenido, conservando su propiedad de ser biodegradable.

En lo que respecta a la gran variedad de materiales nanoestructurados que se han sintetizado y caracterizado para su estudio a escala mundial, las

AgNPs son de amplio interés en la actualidad. Las AgNPs poseen diversas propiedades que varían dependiendo de su tamaño y geometría. Algunos ejemplos de estas propiedades son aquellas que definen su comportamiento como agente antimicrobiano, su comportamiento óptico no lineal y su alta conductividad térmica y eléctrica [14], [15]. Estas propiedades de las AgNPs pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones que incluyen el desarrollo de biosensores, fibras híbridas, cosméticos, materiales antimicrobianos, materiales conductores y componentes electrónicos, entre otros. A pesar de estos avances, es importante mencionar que para la optimización de dichas aplicaciones es necesario controlar el problema de estabilidad y aglomeración que presentan estas AgNPs [16].

Por lo tanto, la combinación sinérgica de las propiedades del PLA con las propiedades de las AgNPs constituye la principal motivación de este trabajo de tesis, debido a que se plantea la posibilidad de sintetizar y caracterizar conjuntamente las propiedades mecánicas y dieléctricas del material híbrido polimérico resultante, el cual podría ser utilizado en aplicaciones futuras como parte de los componentes de un biosensor o actuador.

1.2. Antecedentes

Para poder identificar lo precedente a este estudio y con la finalidad de definir un objetivo y una hipótesis, se llevó a cabo la revisión bibliográfica en lo referente a la síntesis y propiedades de materiales híbridos, principalmente de aquellos compuestos a base de PLA y AgNPs. De la diversa gama de trabajos científicos desarrollados y relacionados con la síntesis de polímeros híbridos compuestos de AgNPs embebidas en una matriz polimérica de PLA, se identificaron y revisaron los más relevantes con respecto a esta investigación.

A continuación, se describen de manera resumida los conceptos y aspectos más importantes. Entre dichos conceptos y aspectos, por un lado, se hace énfasis en las aplicaciones y el estudio de las propiedades del PLA como

matriz polimérica, y por el otro, los métodos de síntesis de las AgNPs y sus correspondientes aplicaciones. Aunado a lo anterior, se aborda también el estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales híbridos compuestos de PLA y AgNPs.

1.2.1. El ácido poliláctico (PLA)

En los trabajos desarrollados, de 2003 a 2008, por Shinyama *et al.*, se llevó a cabo el estudio de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del PLA, comparándolos con los obtenidos de los siguientes polímeros sintéticos: polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliéster [17]–[21]. Los resultados de estos trabajos indicaron que la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m) del PLA fueron de magnitudes alrededor de 60 °C y 166 °C, respectivamente [17]–[21].

En lo que respecta a sus propiedades eléctricas (ver **Tabla 1.1**), el PLA a 27 °C tiene una resistividad eléctrica $\rho > 5 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$, la cual fue mayor a las obtenidas para el PE, el poliéster y el PP [17]. También se identificó que para el PLA, el valor de permitividad eléctrica relativa ϵ'_r , a temperaturas menores a 60 °C, presenta un valor casi constante de 2.5. Y que en el intervalo de 60 a 90 °C, se presentó un incremento de 2.5 a 2.9, alcanzando un valor de 3 a 100 °C [17]–[19]. El valor obtenido de ϵ'_r para el PLA fue un valor intermedio entre los correspondientes para el PE, el PP y el poliéster.

En cuanto al valor del factor de pérdida dieléctrica ($\tan \delta_e$) del PLA, éste fue mayor en comparación a los valores obtenidos para el PP, el PE y el poliéster. Además, se identificó que la disrupción eléctrica se presentó al aplicar un campo eléctrico ($|\vec{F}|$) de ~2.8 MV/cm.

A partir de todos estos resultados, los autores concluyeron que el PLA es una opción viable para su uso en dispositivos electrónicos debido a sus

propiedades dieléctricas. Y además, remarcan la importancia de que el PLA es un polímero biodegradable.

Tabla 1.1 Propiedades eléctricas del PLA y otros polímeros sintéticos.

Propiedades	PLA	PE	Poliéster	PP
Resistividad eléctrica (ρ (Ω -cm))	$> 5 \times 10^{18}$	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$
Permitividad eléctrica relativa (ϵ_r')	2.5-2.8	2.3	3.5-3.6	2.3-2.4
Factor de pérdida dieléctrica ($\tan \delta_e$)	$2.6 \sim 3.0 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}	1.2×10^{-3}

En 2004, Hirai *et al.* realizaron el estudio de las propiedades dieléctricas de dos polímeros biodegradables, el PLA y un almidón modificado (éster de almidón); ambos polímeros fueron comparados con las propiedades de un polietileno de baja densidad (LDPE) [22]. Se estudiaron diversas propiedades dieléctricas en los polímeros analizados, como la acumulación de carga de espacio, la permitividad eléctrica, la conductividad eléctrica y la rigidez dieléctrica, además del estudio de degradabilidad en un ambiente a base de radiación ultravioleta. Los resultados obtenidos sugieren que la carga de espacio es más fácil de acumular en los dos polímeros biodegradables en comparación con el LDPE, lo cual fue atribuido a la presencia de grupos hidroxilos y carbonilos en la estructura de los polímeros biodegradables. Es importante tener en cuenta que la carga de espacio es un factor que acelera el proceso de envejecimiento de los polímeros, dicho envejecimiento trae consigo un decaimiento acelerado de las propiedades eléctricas. Las magnitudes obtenidas de la conductividad y la permitividad fueron más elevadas en el éster de almidón que para el PLA, el cual tuvo valores muy cercanos a los del LDPE. En lo que respecta a la rigidez dieléctrica, la magnitud obtenida fue mayor en el PLA en comparación a la del

LDPE y a la del éster de almidón. Además, se encontró que el LDPE tiene mayor resistencia a la fotodegradación que los dos polímeros biodegradables, pero la comparación entre estos últimos demostró que el éster de almidón fue más resistente que el PLA.

En 2013, Raquez *et al.* publicaron una revisión de varios trabajos de investigación donde se estudiaron las propiedades eléctricas y termomecánicas de diferentes materiales compósitos basados en PLA, y sus posibles aplicaciones. Estos autores concluyeron que, debido a sus propiedades mecánicas y dieléctricas, el PLA es uno de los materiales biodegradables más prometedores para futuras aplicaciones en diversos campos de la ingeniería como el transporte, los dispositivos electrónicos y eléctricos, y en piezas mecánicas y de automoción. Los autores establecieron la necesidad de realizar estudios adicionales para mejorar las propiedades térmicas del PLA [23].

En los trabajos anteriores se resaltan las propiedades del PLA. Y puesto que el interés de este trabajo es la combinación de la matriz polimérica PLA con las AgNPs, en la siguiente sección se describe la revisión de literatura realizada con respecto a la síntesis y propiedades de estas nanopartículas.

1.2.2. Nanopartículas de plata (AgNPs)

Tran *et al.* en 2013, Abbasi *et al.* en 2016, Wei *et al.* en 2015, Natsuki *et al.* en 2015 y Zhang *et al.* en 2016, reportaron investigaciones referentes a los métodos de síntesis de AgNPs, así como el estudio de sus propiedades y de sus diferentes aplicaciones [24]–[28]. Estos autores describieron y optimizaron diversos métodos de síntesis para la producción de AgNPs, centrándose en los métodos químicos y físicos, mediante los cuales se pueden modificar tanto la geometría como el tamaño de las AgNPs sintetizadas. Cabe destacar que los trabajos de investigación científica focalizados en la síntesis de AgNPs son muy numerosos, lo cual ha permitido la optimización de los procesos de síntesis a escala industrial. Sin embargo, son varios los autores que remarcan la necesidad

de continuar con los trabajos de investigación para poder desarrollar métodos de síntesis sencillos, seguros, rentables y sobre todo más amigables con el medio ambiente [26]–[28]. Además, estos autores concluyeron que las AgNPs debido a sus propiedades ópticas, físicas, químicas y biológicas son uno de los nanomateriales con más aplicaciones comerciales. Ya que son ampliamente utilizadas, principalmente como agentes antimicrobianos, así como en la fabricación de dispositivos electrónicos y en productos biomédicos [24], [25].

En 2018, Khattat *et al.* realizaron un estudio comparativo entre las AgNPs obtenidas por medio de la “síntesis verde”¹ y la síntesis química tradicional [29]. Los autores encontraron que las nanopartículas obtenidas mediante metodologías de “síntesis verde” presentaron morfologías esféricas e isotrópicas, aunque son menos estables que las AgNPs sintetizadas mediante métodos químicos tradicionales. Las AgNPs obtenidas mediante la “síntesis verde” demostraron además de buena estabilidad, una buena actividad antimicrobiana. Por consiguiente, los autores concluyeron que las AgNPs obtenidas por “síntesis verde” tienen el potencial para ser utilizadas como agente antimicrobiano.

Khodashemas *et al.*, en 2019 reportaron el estudio de la síntesis de AgNPs con diferentes morfologías [30]. El objetivo de este trabajo fue definir los métodos más adecuados para controlar la morfología de las AgNPs. Los resultados obtenidos permitieron establecer que controlar las variables termodinámicas y cinéticas de los procesos de nucleación y crecimiento de las AgNPs permite controlar la morfología de las nanopartículas sintetizadas. Además, se pueden utilizar métodos físicos, químicos o biológicos para la síntesis de AgNPs con morfologías esféricas y cúbicas de diferentes tamaños. Sin embargo, la síntesis de geometrías más complicadas (nanorods, nanocables y nanobarras) sólo se pueden obtener utilizando métodos químicos o físicos. Los trabajos de investigación desarrollados hasta el momento sugieren que mediante métodos biológicos no es posible sintetizarlos. Por otro lado, aunque los métodos químicos y físicos tienen la ventaja de poder controlar el tamaño y morfología de las

¹ Síntesis por métodos biológicos, en los cuales se realiza la reducción de los iones de plata sin la necesidad de utilizar compuestos químicos tóxicos y peligrosos.

nanopartículas sintetizadas, estos métodos presentan algunas desventajas, como el uso de productos químicos tóxicos en el proceso de síntesis y el peligro que estos conllevan. Y para el caso de los métodos físicos, se puede mencionar el alto costo del equipo utilizado para preparar las nanopartículas y el alto consumo energético requerido para su funcionamiento. Por lo tanto, los autores remarcan la importancia de optimizar los métodos biológicos ya que son más económicos, menos agresivos con el medio ambiente y más fáciles de implementar, para lo cual se requieren realizar más estudios para desarrollar una síntesis controlada de AgNPs.

En 2019, Lee *et al.* realizaron una revisión de diversos estudios donde se analizaron diferentes métodos para la síntesis de AgNPs, dichos métodos incluyen a los: físicos, químicos y biológicos [31]. Además, estudiaron y discutieron el fenómeno de “plasmón de superficie”² y las propiedades de las AgNPs (citotoxicidad y su propiedad optoelectrónica). En base a estos estudios se analizó el potencial de las AgNPs para diversas aplicaciones (agente antimicrobiano, revestimiento en dispositivos biomédicos, transporte y liberación de fármacos). La conclusión a la que llegaron estos autores es que las AgNPs tienen un gran potencial para aplicaciones de nueva generación en el campo de los nanomateriales, y son viables como nanomateriales en la biomedicina y el sector industrial. No obstante, remarcan que se necesitan trabajos de investigación más profundos para su aplicación en la oncología, la medicina personalizada y la farmacología. En lo referente a los métodos de síntesis para la producción de AgNPs, concluyeron que la “síntesis verde” es una alternativa prometedora debido al uso de agentes reductores naturales como reemplazo de agentes químicos tóxicos. Sin embargo, es necesario un estudio más minucioso para optimizar la estabilidad de las AgNPs y con esto lograr ampliar las aplicaciones actuales.

En las secciones anteriores se describieron las propiedades, características e importancia del PLA y las AgNPs. Y ya que el objetivo principal

² El fenómeno de resonancia del plasmón de superficie tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color.

de esta tesis es la síntesis de un material híbrido compuesto de estos materiales, en la siguiente sección se presentan los trabajos más relevantes en lo relacionado a los materiales compuestos de PLA y AgNPs.

1.2.3. Materiales híbridos poliméricos a base de PLA y AgNPs

Shameli *et al.*, en 2010, reportaron un estudio sobre la caracterización y actividad antimicrobiana de un material nanocompuesto polimérico a base de PLA y AgNPs, el cual fue sintetizado mediante el método de reducción química en un sistema de solventes orgánicos difásico [32]. Para este trabajo de investigación, se utilizaron AgNO_3 como sal precursora y el borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, los cuales fueron disueltos en el sistema difásico compuesto de cloroformo y N,N-dimetilformamida (DMF) junto con el PLA que llevó a cabo la función tanto de matriz polimérica, como de estabilizador de las AgNPs sintetizadas. Para el estudio se sintetizaron muestras con concentraciones de 8%, 16% y 36% masa/masa (m/m) de AgNO_3 con respecto al PLA. Además, se llevó a cabo la caracterización de la actividad antimicrobiana y la liberación de iones de plata de las muestras sintetizadas. Los autores concluyeron que fue posible sintetizar películas de PLA con AgNPs usando NaBH_4 como agente reductor. Los resultados obtenidos indicaron que las películas de PLA-AgNPs poseen un notable efecto antimicrobiano sobre bacterias Gram (+) y Gram (-). Esta actividad antimicrobiana fue relacionada con la liberación de iones de plata de las películas del compuesto polimérico sintetizado, además se identificó la existencia de una mayor liberación de iones de plata a medida que se incrementó la concentración de AgNO_3 utilizada en el proceso de síntesis, lo cual se reflejó en una mayor capacidad antimicrobiana del material compuesto para los niveles de concentración más elevados.

En fechas más recientes (2016), se llevaron a cabo las caracterizaciones de los comportamientos térmico, eléctrico y mecánico de un nanocompuesto de

PLA con nanocables de plata (AgNW), dicho trabajo fue realizado por Doganay *et al.* [33]. En este trabajo se sintetizaron películas del nanocompósito antes mencionado, utilizando el método “*doctor blading*”, con el fin de obtener películas de ~20 µm de espesor. La caracterización térmica se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). En base a los resultados obtenidos, los autores concluyeron que la adición de AgNW a una matriz polimérica de PLA no tiene gran impacto en la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión. Sin embargo, sí se identificó un incremento en el porcentaje de cristalización en el nanocompósito sintetizado (27.3%) con respecto a la matriz polimérica pura (15.23%). En lo referente a la caracterización de las propiedades eléctricas, los resultados obtenidos fueron de una conductividad máxima de 27 S/m para los nanocompuestos con un contenido de AgNW de 1.74% con respecto al volumen. Además, se identificó un incremento notable en las propiedades mecánicas del PLA al añadir AgNW. Como resultado general de este estudio, se demostró que los nanocompuestos poliméricos de AgNW-PLA tienen un potencial significativo para diferentes aplicaciones como el embalaje electrostático y el blindaje electromagnético.

Fallahi *et al.*, en 2017 reportaron la síntesis y el estudio de las propiedades eléctricas de un nanocompósito polimérico a base de PLA con AgNW. A partir de los resultados obtenidos de este trabajo concluyeron que el PLA es una excelente matriz polimérica para los AgNW, pues se producen películas híbridas transparentes y, al mismo tiempo, biodegradables. Se concluyó también en este trabajo que las películas AgNW-PLA simultáneamente benefician al medio ambiente y permiten el desarrollo de nuevas aplicaciones en los campos de la ingeniería [34].

Stoica *et al.*, en 2015 reportaron la síntesis de un nanocompósito antimicrobiano que extiende su actividad a microorganismos más complejos que las bacterias, es decir, actúa contra varios tipos de hongos, dicho material se identificó como nanocompósito antimicótico constituido de PLA y AgNPs [35]. Los resultados obtenidos permitieron concluir que es posible la síntesis de un

nanocompósito a base de PLA y AgNPs con propiedades antimicóticas. Sin embargo, es necesario optimizar la formulación para mejorar aspectos como la biocompatibilidad y algunas otras propiedades antimicóticas.

En estudios mucho más recientes (2019), Paredes *et al.*, estudiaron la encapsulación de AgNPs en PLA, y su actividad antimicrobiana y citotóxica. Estos autores lograron encapsular AgNPs en una matriz de PLA con un tamaño característico promedio de 154 nm, los materiales encapsulados mostraron mayor actividad antimicrobiana y antimicótica que el de las AgNPs libres. Además, se demostró que en las concentraciones a las cuales los nanocompuestos exhiben actividad antimicrobiana no se observó ningún efecto citotóxico, confirmando una mejora en sus propiedades antimicrobianas usando la estrategia de encapsulación de las AgNPs [36]. Bajo este mismo contexto, Demyashkin *et al.*, en 2020 reportaron el estudio de membranas aislantes de PLA modificadas con AgNPs. Los autores concluyeron en este trabajo que el uso de AgNPs como revestimiento antimicrobiano y antiinflamatorio para las membranas biodegradables de PLA tiene un elevado potencial, pero se requiere un estudio más profundo [37]. Todos los trabajos anteriores demuestran el amplio interés de utilizar el PLA como una matriz polimérica apta para su uso en aplicaciones médicas y de ingeniería.

La revisión bibliográfica presentada en esta sección es fundamental para la estructura de este escrito, ya que permitió identificar el potencial del PLA y de las AgNPs en el desarrollo de nuevos materiales híbridos poliméricos. En ese sentido, las propiedades dieléctricas y la naturaleza de polímero biodegradable del PLA lo colocan como una excelente opción junto a las AgNPs para poder sintetizar una película híbrida polimérica que, además de poseer propiedades mecánicas y dieléctricas adecuadas, sea biocompatible y biodegradable, esto con el objetivo de ampliar su posible uso en distintas aplicaciones. También, dicha revisión bibliográfica permitió identificar áreas de oportunidad que fueron aprovechadas en este proyecto para desarrollar una metodología novedosa y

eficiente para la síntesis y caracterización de un material híbrido polimérico a base de PLA y AgNPs.

1.3. Hipótesis

La combinación estratégica de materiales nanoestructurados como nanopartículas de plata con la matriz polimérica de PLA dan como resultado películas mecánicamente flexibles de material híbrido polimérico, cuyas propiedades mecánicas y dieléctricas resultantes lo posicionan para futuras aplicaciones como elemento de un biosensor o actuador, manteniendo el comportamiento reológico flexible y dieléctrico de la matriz polimérica.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un material híbrido polimérico a base de nanopartículas de plata embebidas en una matriz de PLA.

1.4.2. Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar películas de PLA con un espesor de ~20 μm usando 1,3-dioxolano como solvente.
- ❖ Caracterizar las propiedades mecánicas y dieléctricas de las películas de PLA sin nanopartículas de plata mediante el análisis mecánico dinámico (DMA) y el análisis dieléctrico dinámico (DDA), respectivamente.

- ❖ Definir un proceso de síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz de PLA para sintetizar películas híbridas de PLA con AgNPs con un espesor de ~20 μm .
- ❖ Caracterizar las propiedades mecánicas y dieléctricas de las películas de PLA con AgNPs mediante DMA y DDA, respectivamente.
- ❖ Comparar y analizar los efectos de la síntesis *in situ* de AgNPs en las propiedades mecánicas y dieléctricas de la matriz polimérica de PLA.
- ❖ Establecer la relación entre la respuesta mecánica y la respuesta dieléctrica de las películas híbridas poliméricas.

Una vez establecidos los objetivos de esta tesis, en la siguiente sección correspondiente al capítulo 2, se describen los fundamentos teóricos que facilitan la comprensión e interpretación de este escrito.

CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presentan los conceptos necesarios para llevar a cabo el análisis y la discusión de los resultados de esta tesis. En primer lugar, se describen los conceptos generales concernientes a los materiales poliméricos, se explican tanto su estructura como su morfología. También se refieren los aspectos generales que caracterizan a los materiales híbridos poliméricos, referente a su composición, clasificación y propiedades. En consideración del objetivo planteado en este documento, se explica a detalle los comportamientos mecánico y dieléctrico de los polímeros y se describen los principios físicos de las técnicas de caracterización utilizadas para medir ambas propiedades (mecánicas y eléctricas). Asimismo se puntualizan las características, las propiedades y los métodos de síntesis para el PLA. Finalmente, se identifican las propiedades y los diversos métodos de síntesis de las AgNPs. Y, además, se presenta una sección para la EC, la cual fue utilizada como agente reductor en el proceso de reducción química para la síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz de PLA.

2.1. Aspectos generales de materiales poliméricos

Un polímero está constituido de moléculas de alto peso molecular de entre 10000 y varios millones de Daltons [38], y la principal característica de este tipo de macroestructura es la repetición de un grupo químico funcional en un gran número de veces, pudiendo contener entre 1000 a 100000 unidades repetitivas. Dichas unidades repetitivas usualmente están constituidas de átomos de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Estos átomos constituyen el monómero o compuesto de bajo peso molecular que dio origen al polímero mediante una reacción de polimerización [39].

Las interacciones entre las unidades repetitivas que conforman una macromolécula polimérica son de tipo electromagnético y cuántico, y se identifican como enlaces covalentes [39]. Por lo general, estas macroestructuras poliméricas tienen forma de cadenas con una longitud extensa y con cierto grado de ramificaciones, lo cual es función del tipo de reacción de polimerización mediante las cuales fueron obtenidas. Es importante mencionar casos, en los cuales las cadenas poliméricas presentan ramificaciones pronunciadas formando retículos tridimensionales, estos interactúan entre sí, y les confiere propiedades diferentes con respecto a los polímeros con ramificaciones menos pronunciadas [40]. Otro aspecto importante de la estructura y morfología de estas macromoléculas es que la interacción entre cadenas poliméricas vecinas también es de tipo electromagnético, pero con un nivel energético inferior al de los enlaces covalentes. Dichas interacciones son conocidas como fuerzas de van der Waals y fuerzas por puente de hidrógeno. Estas interacciones intermoleculares son muy importantes porque, aunque son de menor intensidad, se encuentran presentes en mayor número en comparación a las interacciones intramoleculares, y en conjunto interacciones intramoleculares e intermoleculares definen lo que se conoce como estructura supramolecular y por ende definen las diversas propiedades de los polímeros [39], [40].

Las propiedades distintivas de los polímeros son el origen de las numerosas y versátiles aplicaciones ofrecidas por estos materiales. El tipo de aplicación que un polímero puede desarrollar depende principalmente del tipo de reacción de polimerización mediante el cual es obtenido. Bajo este contexto, aquellos polímeros cuya reacción de polimerización es controlada en su mayor parte mediante sistemas biológicos, se identifican como polímeros naturales o biopolímeros. En contraste, si la reacción de polimerización se lleva a cabo de manera artificial, los polímeros se identifican como polímeros sintéticos, y los monómeros utilizados para su producción generalmente son productos derivados del petróleo [41], [42].

Los polímeros, en comparación con los metales y los cerámicos, son más ligeros (menor densidad) y de menor costo de proceso, razón por la cual en sus inicios los primeros polímeros sintéticos fueron destinados para desarrollar la función de contenedores mecánicos, buscando sustituir a los metales principalmente. Los logros alcanzados en la ciencia e ingeniería de polímeros han permitido extender sus aplicaciones en diversos campos. Un ejemplo de esto es el uso de polímeros en el área de los materiales aislantes térmicos y eléctricos. En tiempos más recientes, la aplicación de los polímeros engloba el dominio de las propiedades electromagnéticas, tal es el caso de los polímeros electroactivos y magnetoactivos, por mencionar algunos ejemplos [43]. Tomando en cuenta lo anterior y gracias al trabajo multidisciplinario de químicos, físicos, ingenieros, diseñadores, etc., hoy en día existen polímeros naturales y/o sintéticos en todos los aspectos de la vida cotidiana, en áreas como la medicina, la comunicación, la construcción, la vestimenta, la agricultura, la industria de alimentos, el embalaje, entre muchos otros ejemplos. Los biopolímeros y los polímeros sintéticos se presentan en diversas versiones o presentaciones (plásticos, elastómeros, fibras, acabados superficiales, recubrimientos, etc.) y cada uno por separado representa a un sector importante de la industria [41]. Además, es posible modificar y/o mejorar las propiedades de los materiales poliméricos si se incorporan a su estructura supramolecular otro tipo de materiales, permitiendo el desarrollo de materiales compósitos y materiales híbridos. Estos últimos se describen a continuación.

2.1.1. Materiales híbridos poliméricos

En los últimos años, la investigación y desarrollo relativa a la síntesis y caracterización de materiales híbridos poliméricos se ha incrementado de forma acelerada. Esto se debe a las diferentes propiedades estructurales que la combinación estratégica de los elementos constituyentes de los materiales híbridos proveen para las necesidades tecnológicas actuales, permitiendo el

desarrollo de aplicaciones novedosas que no son posibles mediante el uso de materiales convencionales [44], [45].

Desde un punto de vista ingenieril, un material híbrido se puede definir como la combinación de dos o más materiales donde al menos una de las partes debe ser orgánica (matriz polimérica) y la otra inorgánica (material nanoestructurado), y la interacción o combinación entre estos debe darse a un nivel molecular. Dando lugar a nuevas propiedades. Los materiales híbridos se consideran materiales avanzados e innovadores y tienen aplicaciones en diferentes áreas como la electrónica, óptica, mecánica, el almacenamiento y conversión de energía [44]–[46].

Es difícil categorizar en un grupo específico a los materiales híbridos ya que existen una gran variedad de posibles combinaciones; además, constantemente se siguen sintetizando nuevos materiales considerados materiales híbridos. En consecuencia, la clasificación de los materiales híbridos puede hacerse en base a diferentes criterios. Tomando en cuenta la identificación de los diferentes tipos de interacciones que entrelazan a las fases orgánicas con las inorgánicas, se tienen dos tipos de materiales híbridos. Los primeros son los de clase 1 y son aquellos sistemas en los cuales no se producen enlaces covalentes o iónicos, solo se presentan interacciones débiles entre las dos fases. Estas interacciones son: las fuerzas de van der Waals, las fuerzas por puentes de hidrógeno, las interacciones π - π ³ o las interacciones electrostáticas débiles. La otra clasificación es la de clase 2, en estos materiales al menos una porción de los componentes orgánicos e inorgánicos están ligados entre sí mediante enlaces químicos fuertes (enlaces covalentes, iónicos o enlaces ácido-base de Lewis) [45]–[47].

Para una mejor comprensión de las diferentes propiedades polifuncionales que un material híbrido puede ofrecer, se requiere en primera instancia del estudio por separado de los materiales que lo componen, además de una

³ Son un tipo de interacción no covalente que involucra sistemas π . Las interacciones π - π son causadas por el traslape intermolecular de los orbitales p en los sistemas conjugados π . Se hacen más fuertes conforme se incrementa el número de electrones π .

caracterización de las propiedades resultantes en el material híbrido sintetizado, por lo cual también se deben estudiar las diferentes interacciones entre el material utilizado como matriz y el material nanoestructurado. Dentro de las propiedades que son de mayor interés para caracterizar a un material híbrido polimérico se encuentran las propiedades mecánicas y dieléctricas, las cuales se definen a continuación.

2.1.2. Comportamiento mecánico y dieléctrico en materiales poliméricos

El comportamiento mecánico y dieléctrico que la estructura de los materiales poliméricos puede presentar es un aspecto clave para el desarrollo de este proyecto de investigación. La manifestación del comportamiento mecánico corresponde a la respuesta obtenida por la estructura polimérica al aplicarle una fuerza de superficie, la cual induce una respuesta de tipo viscoelástica cuya principal característica es su dependencia del tiempo y temperatura. Lo anterior significa que cuando se aplica un estímulo (mecánico) al material polimérico, la estructura de este no responde de manera inmediata, es decir, al polímero le toma cierto tiempo, τ , equilibrarse con dicho estímulo, y este tiempo se identifica como tiempo de relajación, el cual además de ser función de la estructura, también es fuertemente dependiente de la temperatura [48], [49].

La manifestación del comportamiento dieléctrico corresponde a la respuesta de la estructura polimérica a una fuerza de volumen de naturaleza eléctrica (campo eléctrico externo) que influye principalmente sobre los grupos químicos polares distribuidos a lo largo de la cadena del polímero [50]. El efecto de un campo eléctrico oscilatorio sobre una muestra polimérica es muy importante en términos de la caracterización eléctrica de estos materiales, pues constituye el principio físico del análisis dieléctrico dinámico, mediante el cual son estudiados los fenómenos de polarización eléctrica en materiales dieléctricos poliméricos.

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales poliméricos generalmente son utilizados en aplicaciones eléctricas desarrollando funciones de aislantes eléctricos. Aunado a lo anterior, los materiales poliméricos pueden llevar a cabo la función de dieléctricos ya que exhiben el fenómeno de polarización eléctrica y, además, no tienen electrones de conducción (portadores de carga eléctrica libres) capaces de “desplazarse libremente” por el volumen del material. Este comportamiento se presenta en los polímeros debido a su estructura electrónica y a la interacción entre los átomos constituyentes, creando enlaces covalentes [51]. Sin embargo, debido a los efectos estéricos de los grupos químicos que componen las cadenas poliméricas, sí se puede presentar una distribución asimétrica entre las cargas eléctricas positivas y las negativas, es decir, las cargas eléctricas existentes dentro de las moléculas del dieléctrico pueden desplazarse en un determinado sentido, generando el fenómeno de polarización eléctrica que produce dipolos eléctricos [46], [47], [51]–[54]. Los dipolos eléctricos juegan un papel importante en el fenómeno de polarización, porque tienden a ser muy numerosos y pueden cambiar su orientación en conjunto hacia un solo sentido por efecto de un campo eléctrico externo, incrementándose de esta manera la polarización eléctrica del polímero.

Un dipolo eléctrico se define como una entidad conformada por un par de cargas eléctricas puntuales de igual magnitud: una positiva ($+q$) y otra negativa ($-q$), las cuales se encuentran separadas a una distancia (\vec{r}) del orden de magnitud del tamaño del átomo, como se representa en la **Figura 2.1** [55], [56]. La principal característica cuantitativa de un dipolo eléctrico es su momento dipolar eléctrico, el cual es un vector, que se define de acuerdo con la ecuación (1):

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (1)$$

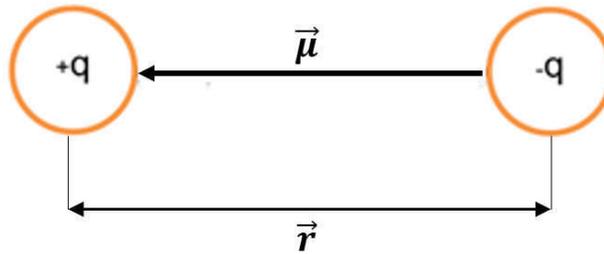


Figura 2.1 Diagrama esquemático de un dipolo eléctrico. Con la carga positiva (+q) y la carga negativa (-q). El momento dipolar eléctrico está representado con $\vec{\mu}$ y \vec{r} es la distancia entre las cargas.

Como se manifestó en el párrafo anterior, se considera al dipolo eléctrico como un ente discreto, pero en situaciones reales un gran número de dipolos elementales se asumen como un medio continuo. Son estos dipolos los responsables del fenómeno de polarización molecular en los dieléctricos y ocurre mediante dos mecanismos importantes. El primero se presenta cuando una molécula se encuentra sometida bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, lo que provoca una redistribución espacial de las cargas eléctricas en su interior, como resultado de la acción de fuerzas de volumen, induciendo la formación de un dipolo eléctrico. El segundo mecanismo está asociado a la estructura característica de los materiales poliméricos, la cual contiene dipolos permanentes creados por la localización asimétrica de los portadores de cargas eléctricas en las moléculas del material (en ausencia de un campo eléctrico aplicado) [56]. Por lo tanto, bajo la acción de un campo eléctrico, estos dipolos en conjunto tienden a orientarse en una sola dirección. El resultado macroscópico es una polarización eléctrica del material, y se denomina polarización por orientación dipolar. Esta polarización por orientación es función de los dipolos permanentes presentes en los materiales poliméricos, ya que estos materiales suelen contener diferentes tipos de grupos químicos polares, y la orientación global de los dipolos que se produce, es la suma de todas las contribuciones polares de dichos grupos químicos [51], [56].

En los materiales poliméricos, el fenómeno de polarización por orientación es el más importante. Debido a que los dipolos eléctricos están ligados a las cadenas poliméricas, entonces bajo la acción de un campo eléctrico externo, la orientación de los dipolos induce una deformación (cambio de estado conformacional) en las cadenas poliméricas. Al retirar el campo eléctrico, los dipolos eléctricos tienden a desorientarse buscando regresar a su posición de equilibrio. Pero el movimiento de desorientación no es instantáneo, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio se denomina tiempo de relajación eléctrica (τ_e) [51], [55]–[58].

Las propiedades mecánicas y dieléctricas en los materiales poliméricos son caracterizadas mediante mediciones experimentales basadas en el principio de aplicar un estímulo para medir una respuesta. La relación cuantitativa entre el conjunto de respuestas obtenido y el estímulo aplicado, permite cuantificar y analizar la propiedad bajo estudio. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que la estructura de los polímeros (amorfo + cristal) se encuentra alejada del equilibrio termodinámico, por lo que sus propiedades son dependientes del tiempo y de la temperatura. Siendo la temperatura la propiedad que más influye en ambos comportamientos [49], [59].

De lo anterior se establece que el tiempo y la temperatura son parámetros importantes y se deben tomar en cuenta para definir cualquier tipo de caracterización de las propiedades en los materiales poliméricos. Particularmente las propiedades mecánicas y dieléctricas. En términos de la temperatura, se deben tomar en cuenta por una parte la temperatura de fusión (T_m) de los cristales de polímero y, por otra, al fenómeno denominado transición vítrea (T_g). Dicho fenómeno se relaciona con un intervalo en la temperatura en la cual la fase amorfa del polímero pasa de un “estado vítreo” a un “estado gomoso”, cuando la temperatura aumenta. En este fenómeno, los movimientos de las cadenas poliméricas pasan de ser de corto alcance⁴ a movimientos de largo alcance⁵, por

⁴ Movimientos de corto alcance, distancias de movimientos inferiores al tamaño de una unidad repetitiva del polímero.

⁵ Movimientos de largo alcance, distancias de movimientos superiores al tamaño de una unidad repetitiva del polímero.

lo que el polímero cambia de un material frágil a un material más flexible y viscoso. Es importante tomar en consideración que el valor estimado de la T_g no corresponde a una transición termodinámica de fases, porque el polímero nunca se encuentra en equilibrio termodinámico. Además, el valor de la T_g está dictaminado por varios factores como el peso molecular promedio, el grado de polidispersidad, el historial térmico, y el método de caracterización utilizado [49], [59], [60].

Por lo tanto, basándose en lo expuesto anteriormente, en este trabajo se seleccionó como técnica de caracterización dinámica (aplicación de un estímulo oscilatorio) para el estudio de las propiedades mecánicas tanto para la matriz polimérica PLA, como para el material híbrido polimérico sintetizado, al DMA. De la misma manera, para el estudio de las propiedades dieléctricas de estos materiales poliméricos se utilizó el DDA.

2.1.2.1. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) es una técnica de caracterización para el estudio del comportamiento termomecánico de materiales poliméricos con apariencia de sólido. Se describe de manera sencilla como el análisis de la respuesta del material bajo estudio cuando es sometido a una fuerza de superficie oscilante que sigue una forma sinusoidal a una determinada frecuencia y temperatura [61]. El análisis del estímulo y la respuesta obtenida mediante DMA se desarrolla bajo el formalismo de los números complejos. Dependiendo del modo mecánico (tensión, corte, etc.) y cómo se aplica el estímulo a la muestra, se pueden obtener diferentes módulos complejos. Bajo el modo de tensión se obtiene el módulo elástico complejo, $E^* = E' + iE''$. Tomando en cuenta las expresiones matemáticas utilizadas para definir al módulo elástico complejo, con el DMA se logra obtener información valiosa a partir de la respuesta obtenida mediante su deconvolución en una parte elástica (parte real) relacionada con el

almacenamiento de energía, y en una parte viscosa (parte imaginaria) relacionada con la disipación de energía.

En el DMA, debido al carácter viscoelástico de los materiales poliméricos, al aplicar un estímulo oscilatorio de forma sinusoidal (deformación), éste responderá de igual manera de forma sinusoidal, pero con un ángulo de desfase δ_m debido al tiempo de relajación mecánica (τ_m) que presentan las cadenas poliméricas. Cuando en un material sometido a DMA, la respuesta obtenida se encuentra en fase con el estímulo aplicado, entonces $\delta_m = 0$ y el comportamiento mecánico o reológico corresponde al de un sólido elástico de Hooke. Cuando la respuesta del material se encuentra en desfase en un ángulo de $\delta_m = \frac{\pi}{2}$, el comportamiento del material corresponde al de un líquido viscoso puro (fluido Newtoniano). Por lo tanto, para un material viscoelástico siendo el caso de los materiales poliméricos, el estímulo y la respuesta deben presentar un ángulo de desfase $0 < \delta_m < \frac{\pi}{2}$ [62], como se observa en la **Figura 2.2**.

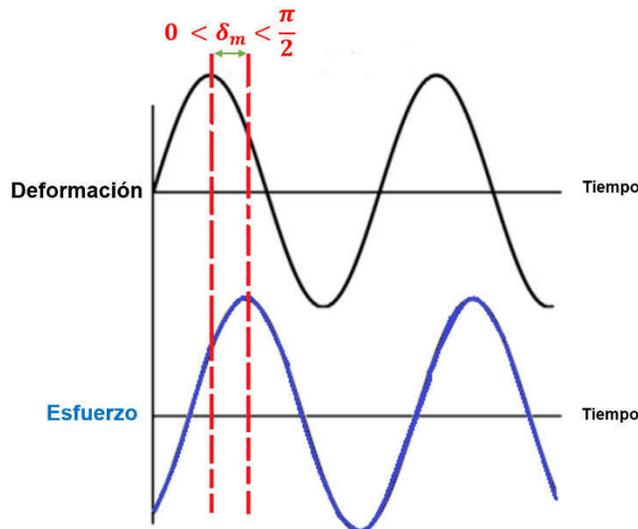


Figura 2.2 Respuesta de un material viscoelástico ante una deformación sinusoidal.

Para el caso de un material viscoelástico, el estímulo se expresa de acuerdo con la ecuación (2):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (2)$$

En la ecuación (2), γ es la deformación en función del tiempo (t), γ_0 es la amplitud de la deformación, ω es la frecuencia angular de la oscilación del estímulo aplicado.

La respuesta obtenida dependerá de la viscoelasticidad de la muestra analizada. Dentro de un comportamiento lineal, dicha respuesta se obtiene con la misma frecuencia del estímulo, pero con un ángulo de desfase δ_m ($0 < \delta_m < \pi/2$), y se expresa de acuerdo con la ecuación (3):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega \cdot t + \delta_m) \quad (3)$$

En la ecuación (3), σ es el esfuerzo en función del tiempo (t), σ_0 es el esfuerzo máximo (amplitud). La ecuación (3) se puede transformar en la ecuación (4) aplicando una identidad trigonométrica⁶.

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(\omega \cdot t) \cdot \cos(\delta_m) + \cos(\omega \cdot t) \text{sen}(\delta_m)] \quad (4)$$

A partir de la ecuación (4), es posible separar en dos partes el esfuerzo, σ (ver **Anexos**). En base a esto, se pueden calcular dos tipos de módulos elásticos cuyas expresiones matemáticas se definen de acuerdo con la ecuación (5):

$$\begin{aligned} E' &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta_m) \\ E'' &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta_m) \end{aligned} \quad (5)$$

⁶ $\text{sen}(\alpha + \beta) = \text{sen}(\alpha) \cdot \cos(\beta) + \cos(\alpha) \cdot \text{sen}(\beta)$.

De esta manera, E' y E'' definen a un número complejo, de acuerdo con la ecuación (6):

$$E^* = E' + iE'' \quad (6)$$

La relación entre el módulo elástico de disipación (E'') y el módulo elástico de almacenamiento (E'), en el caso de la manifestación mecánica de los fenómenos de relajación, es la tangente del ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación ($\tan \delta_m$), de acuerdo con la ecuación (7). El valor de $\tan \delta_m$ es un parámetro importante en el comportamiento reológico de materiales poliméricos, ya que es una medida de la eficiencia del material para disipar energía. Porque relaciona la energía disipada con respecto a la energía almacenada por ciclo de deformación [63]. Lo anterior es debido a los reajustes moleculares y fricciones internas de las cadenas poliméricas.

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin(\delta_m)}{\cos(\delta_m)} = \tan \delta_m \quad (7)$$

Por otro lado, generalmente la técnica de caracterización DMA se aplica para el estudio de polímeros a un intervalo de frecuencias restringido, debido a las limitaciones mecánicas del dispositivo a elevadas frecuencias. Dependiendo del equipo utilizado, este intervalo puede ser de 0.1 a 1000 Hz, manteniendo constante la temperatura. De esta manera se obtienen curvas experimentales isotérmicas para E' , E'' , y $\tan \delta_m$.

También es posible obtener curvas experimentales a una frecuencia constante haciendo variar la temperatura, obteniendo así curvas experimentales de los módulos elásticos complejos denominadas isócronas. Esto último permite que el análisis desarrollado pueda ser complementado mediante otro tipo de análisis térmico como TGA y DSC [61], [64], [65].

Al fijar la frecuencia para obtener curvas isócronas se puede tener acceso a un intervalo de temperaturas desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta temperaturas donde la muestra de polímero se empieza a degradar ($\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Entonces se puede ver el efecto que tiene la temperatura sobre la parte real y la parte imaginaria del módulo elástico complejo. Un ejemplo de esto se muestra en la **Figura 2.3**, donde se presenta un barrido idealizado de temperaturas del comportamiento del módulo de almacenamiento (E') y el módulo de disipación (E''). Se muestra el efecto de tres relajaciones moleculares en las curvas de (E') y (E'') en función de la temperatura [53].

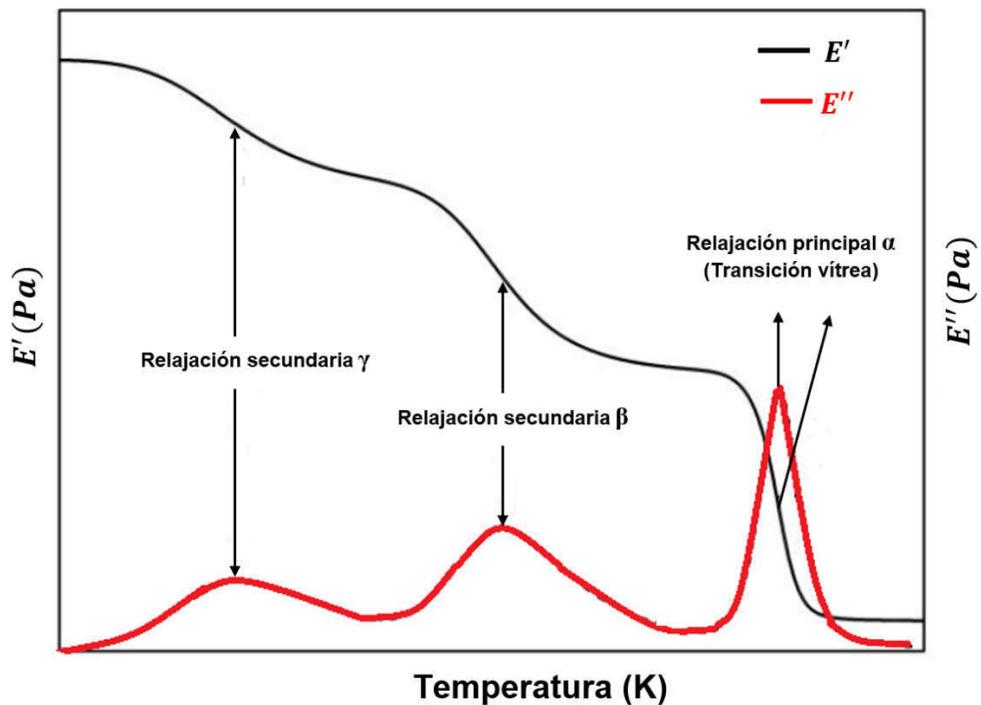


Figura 2.3 Representación gráfica de E' y E'' en función de la temperatura, para un material polimérico que presenta tres fenómenos de relajación.

En la bibliografía se encontró evidencia del uso del DMA para caracterizar mecánicamente a diferentes polímeros. El PLA y los materiales compósitos donde el PLA se ha utilizado como matriz polimérica no son la excepción.

A este respecto, en 2009 Gregorova *et al.*, llevaron a cabo el estudio de un material compuesto de PLA y fibras naturales de *Picea sitchensis* mediante DMA (242 C, Netzsch®) en modo tensión, en un intervalo de temperatura de -10 a 100 °C, a una frecuencia fija de 1 Hz, aplicando una rampa de calentamiento de 3 °C/min [66]. Las muestras analizadas fueron en forma de películas con dimensiones de 10 mm × 12 mm × 0.18 mm. Para el PLA puro se reportaron valores de E' de 2876 MPa, 2175 MPa, 270 MPa, 147 MPa y 48.84 MPa que corresponden a temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100 °C, respectivamente, y la magnitud de la amplitud del pico de $\tan \delta_m$ fue de 0.474. Los autores encontraron que la adición de fibras de *Picea sitchensis* a la matriz de PLA produjo un aumento del valor de E' en todo el intervalo de temperatura analizado. Además, reportaron una disminución en la amplitud del pico de $\tan \delta_m$ para los compósitos sintetizados, en comparación con el de la matriz polimérica pura. Explicaron que dichos cambios podrían deberse a una alteración en la movilidad molecular de las cadenas del polímero, lo cual fue producido por la incorporación de las fibras [66].

En otro estudio, se reportó el análisis de las propiedades mecánicas del PLA y compósitos de PLA en un DMA Q800, TA Instruments®. Las dimensiones de las muestras analizadas fueron de 35 mm × 13 mm × 3 mm. El análisis se realizó a una frecuencia fija de 0.1 Hz, en un intervalo de temperatura de -60 °C a 100 °C, y con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Los autores reportaron para el PLA puro valores de E' de 2698.1 MPa y 2571 MPa a temperaturas de -60 °C y -20 °C, respectivamente. Además, el valor de la amplitud del pico de $\tan \delta_m$ fue de 0.7. A partir del pico de la curva de $\tan \delta_m$ se estimó un valor de $T_g = 82.4$ °C. También fue estimado a partir del pico de la curva de E'' un valor de $T_g = 73.9$ °C [67].

Aunado a lo anterior, también se encontró en la revisión de literatura un estudio del PLA y de un compósito a base de PLA con fibras de sisal (SF). Las muestras utilizadas fueron en forma de película con dimensiones de 50 mm × 12 mm × 1 mm en un DMA Perkin-Elmer Diamond®. Las mediciones

experimentales se llevaron a cabo en el modo de flexión, a una frecuencia constante de 1 Hz, y una rampa de calentamiento de 5 °C/min en un intervalo de temperatura de -60 °C a 170 °C [68]. Mediante este análisis se obtuvieron las curvas experimentales para $E^* = E' + iE''$ y $\tan \delta_m$. Los autores reportaron el fenómeno de “cristalización en frío”⁷ en el PLA, el cual se presentó alrededor de 110 °C. También se identificó que, a temperaturas alrededor de la T_g , tanto $E'(T)$ como $E''(T)$ disminuyeron al incrementar la concentración de SF, con respecto al PLA puro. Sin embargo, en el intervalo de temperaturas localizado entre la “cristalización en frío” y la temperatura de fusión del PLA. Los valores $E'(T)$ y $E''(T)$ son mayores con respecto a las curvas experimentales correspondientes a la matriz polimérica pura [68].

Una vez expuestos los fundamentos del DMA y su aplicación en la matriz polimérica seleccionada en esta tesis. A continuación se presentan los fundamentos del análisis dieléctrico dinámico.

2.1.2.2. Análisis dieléctrico dinámico (DDA)

El análisis dieléctrico dinámico (DDA), también conocido como espectroscopía dieléctrica, es una técnica de caracterización dieléctrica basada en el estudio de la respuesta de un material cuando se le aplica un campo eléctrico oscilante que sigue una forma sinusoidal a una frecuencia fija o variable. Este análisis describe las propiedades dieléctricas del material en función de la frecuencia y/o de la temperatura. La interpretación del espectro dieléctrico obtenido proporciona información sobre la estructura, el comportamiento y las propiedades dieléctricas del material analizado [51], [58], [69], [70]. Asimismo, el DDA es una técnica dinámica análoga al DMA, pero para el caso del DDA, el

⁷ El término de “cristalización en frío” significa la formación de cristales durante el calentamiento de un material amorfo. Al llegar a temperaturas por encima de la T_g , las cadenas adquieren un incremento de movilidad. Esto favorece la difusión de las cadenas y la consecuente formación de las estructuras cristalinas, que son termodinámicamente más estables que el estado amorfo.

estímulo dinámico aplicado es de tipo eléctrico. Bajo estas condiciones, es posible calcular la permitividad eléctrica relativa compleja (ϵ_r^*) [51].

Considerando la aplicación de un campo eléctrico oscilatorio de magnitud $|\vec{F}|$ en forma sinusoidal a través de un material polimérico, dicho estímulo aplicado se expresa matemáticamente mediante la ecuación (8):

$$|\vec{F}| = F_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (8)$$

En la ecuación (8), F_0 es la amplitud del campo eléctrico y ω la frecuencia angular.

Para materiales poliméricos, al aplicar un campo eléctrico en forma sinusoidal se producirá cierto tipo de polarización que depende de la estructura de las cadenas poliméricas. Y según la frecuencia del campo eléctrico aplicado, será la respuesta obtenida. Para las frecuencias y temperaturas que se utilizan comúnmente en el DDA, es la polarización por orientación de dipolos eléctricos el fenómeno eléctrico de interés en los polímeros. Si la frecuencia utilizada es la apropiada, la orientación de los dipolos puede ser detectada en la respuesta obtenida, pero se presentará con un retraso inevitable con respecto al campo eléctrico aplicado [71] (ver **Figura 2.4**). Este comportamiento es análogo al desfase producido entre la deformación y el esfuerzo para el caso del DMA.

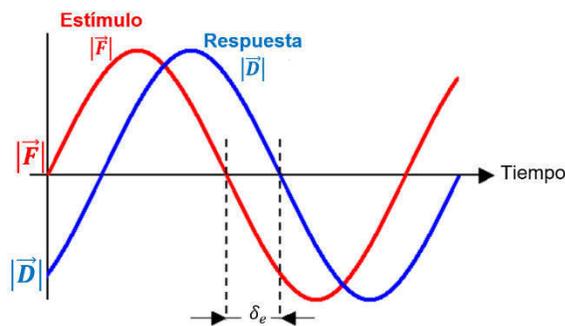


Figura 2.4 Respuesta de un material viscoelástico ante un campo eléctrico sinusoidal.

Dentro de un material dieléctrico, la intensidad del campo eléctrico $|\vec{F}|$ es proporcional a la magnitud del vector desplazamiento eléctrico $|\vec{D}|$ y se expresa de acuerdo con la ecuación (9). Es conveniente tomar en cuenta que, el desplazamiento eléctrico es la superposición de dos términos.

$$|\vec{D}| = \epsilon_0 |\vec{F}| + \vec{P} \quad (9)$$

En la ecuación (9), \vec{P} es un vector que representa el fenómeno de polarización eléctrica en la muestra de material, es decir, es el momento dipolar eléctrico inducido por unidad de volumen [51]. Hay que tomar en cuenta el término, ϵ , es la permitividad del material (absoluta) y puede tener unidades de faradio por metro. ϵ , se relaciona con la permitividad eléctrica del vacío ($\epsilon_0 = 8.8541878176 \times 10^{-12}$ faradio/metro), denominándose permitividad eléctrica relativa, ϵ_r . De esta manera, la permitividad absoluta se calcula como $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$.

El comportamiento explicado anteriormente puede ser expresado matemáticamente como un desplazamiento dieléctrico desfasado de un ángulo δ_e , este ángulo es definido por la diferencia del ángulo θ (desfase entre el voltaje-estímulo y la corriente-respuesta) con respecto al valor teórico de $\frac{\pi}{2}$ (anticipado). El desplazamiento se expresa de acuerdo con la ecuación (10).

$$|\vec{D}| = D_0 \text{sen}(\omega \cdot t - \delta_e) \quad (10)$$

La ecuación (10) se puede transformar en la ecuación (11) haciendo uso de una identidad trigonométrica⁸.

⁸ $\text{sen}(\alpha + \beta) = \text{sen}(\alpha) \cdot \cos(\beta) + \cos(\alpha) \cdot \text{sen}(\beta)$.

$$|\vec{D}| = D_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \cos(\delta_e) - D_0 \cos(\omega \cdot t) \text{sen}(\delta_e) \quad (11)$$

En las ecuaciones (10) y (11), D_0 es la amplitud de la respuesta. La ecuación (11) indica que el desplazamiento dieléctrico tiene una componente en fase y otra en desfase $\left(\frac{\pi}{2}\right)$.

Tomando en cuenta el estímulo eléctrico sinusoidal aplicado y la respuesta obtenida, es posible calcular una permitividad eléctrica en forma de número complejo (ver **Anexos**). La permitividad eléctrica relativa compleja (ε_r^*) describe tanto el almacenamiento de carga eléctrica como las pérdidas dieléctricas, y se denota como se establece en la ecuación (12) [70]:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (12)$$

Las componentes son:

$$\varepsilon' = \varepsilon_r' \varepsilon_0 = \frac{D_0}{F_0} \cos(\delta_e) = \varepsilon \cos(\delta_e) \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_r'' \varepsilon_0 = \frac{D_0}{F_0} \text{sen}(\delta_e) = \varepsilon \text{sen}(\delta_e) \quad (14)$$

Para el caso de los polímeros, el signo negativo en $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$ se debe a que ε_r' es una función decreciente cuando la frecuencia aumenta.

La parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica relativa compleja se calcula tomando como referencia a la permitividad eléctrica del vacío (ε_0), de acuerdo con la ecuación (15):

$$\begin{aligned}\varepsilon_r' &= \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \\ \varepsilon_r'' &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0}\end{aligned}\tag{15}$$

De lo anterior, ε_r' hace referencia a la parte real de la permitividad eléctrica relativa compleja y es llamada constante dieléctrica. Esta constante también está asociada a la capacidad de un material a polarizarse por efecto de la aplicación de un campo eléctrico debido al reacomodo o reorientación elástica de los dipolos eléctricos; es decir, desde un punto de vista eléctrico, es una respuesta capacitiva [51], [57]. Por otra parte, ε_r'' es la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa compleja y se identifica como factor de pérdida dieléctrica el cual representa la capacidad del material para disipar las cargas en forma de corriente eléctrica; es decir, desde un punto de vista eléctrico, es la respuesta conductiva que generalmente es el resultado del “movimiento viscoso” de portadores de carga eléctrica en los polímeros. Dichos portadores de carga eléctrica se encuentran en las cadenas poliméricas como grupos químicos polares laterales⁹, segmentos polares de las cadenas poliméricas y/o compuestos iónicos [51], [57], [58], [69], [70].

A partir de la parte real y la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa compleja, se puede calcular la tangente de pérdida eléctrica ($\tan \delta_e$), que es la relación entre la parte imaginaria y parte real de la permitividad eléctrica relativa compleja y se denota en la ecuación (16):

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\tag{16}$$

⁹ Moléculas cuyos centros de carga positiva y negativa no coinciden.

En esta ecuación, δ_e se conoce generalmente como ángulo de pérdida o ángulo de desfase.

Para la medición y análisis de las propiedades dieléctricas se requiere una configuración bien definida de la muestra bajo estudio, un control exacto en el equipo de medición y el uso de las matemáticas apropiadas para el análisis. La configuración más común para la medición de las propiedades dieléctricas es colocar la muestra en un condensador de placas paralelas bajo la acción de un voltaje sinusoidal de frecuencia angular ω [72]. Este voltaje produce el campo eléctrico que lleva a cabo la función de estímulo eléctrico. La magnitud del voltaje sinusoidal aplicado permite el cálculo de la parte real de la permitividad a partir de la medición experimental de la capacitancia eléctrica (C), que se define de acuerdo con la ecuación (17):

$$C(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \frac{S}{d} \quad (17)$$

En la ecuación (17), S y d son el área transversal y el espesor de la muestra bajo estudio mediante el DDA, respectivamente.

De la ecuación (17) se obtienen las siguientes expresiones matemáticas para ε'_r y ε''_r :

$$\varepsilon'_r(\omega) = \frac{C \cdot d}{S \varepsilon_0} \quad (18)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \varepsilon'_r \cdot \tan \delta_e \quad (19)$$

En la ecuación (19), $\tan \delta_e$ es el factor de disipación medido por el equipo eléctrico (electrómetro).

Un experimento de DDA aplicado a un polímero dieléctrico ideal que manifiesta un solo fenómeno de relajación eléctrica permite visualizar el comportamiento clásico de las curvas de ϵ'_r , ϵ''_r y $\tan \delta_e$ en función de la frecuencia, a una temperatura constante, como se ilustra en la **Figura 2.5**.

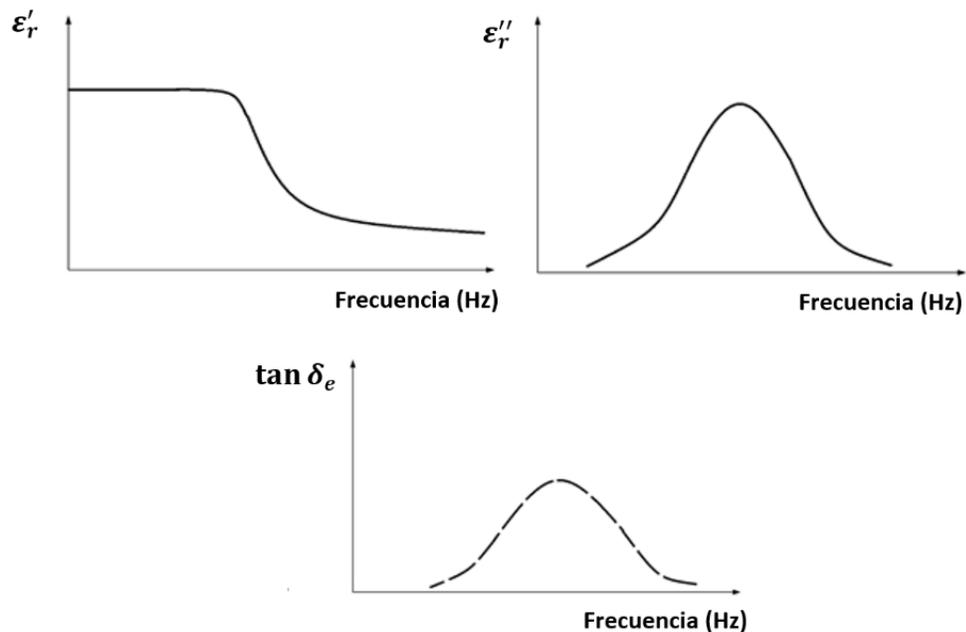


Figura 2.5 ϵ'_r , ϵ''_r , y $\tan \delta_e$ en función de la frecuencia.

Por otro lado, en la **Figura 2.6** se presenta de manera esquemática el comportamiento de ϵ'_r y ϵ''_r en función de la temperatura y a una frecuencia fija. En este caso, el material polimérico de estructura compleja muestra su relajación principal (α) y algunas relajaciones secundarias (β y γ).

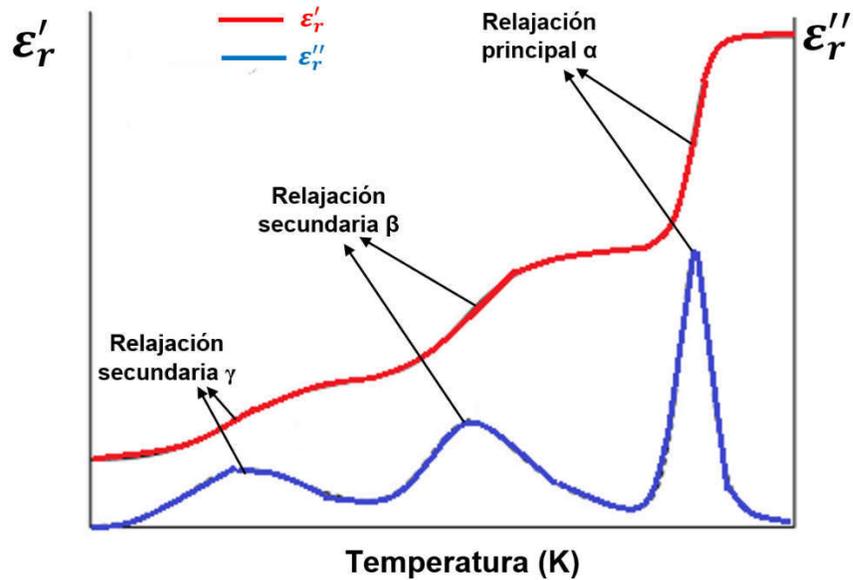


Figura 2.6 Comportamiento de ϵ'_r y ϵ''_r en función de la temperatura para un polímero que manifiesta tres fenómenos de relajación.

Concerniente al estudio de las propiedades dieléctricas del PLA, se encuentran escasos reportes en la literatura. A este respecto, se identificó el estudio de ϵ'_r , ϵ''_r y $\tan \delta_e$ en un intervalo de frecuencias que va de 10^{-2} a 10^7 Hz [73]. En este estudio, el análisis se llevó a cabo bajo condiciones isotérmicas para diferentes temperaturas en un intervalo de 0 a 140 °C, con escalones de 5 °C. Los autores identificaron un fenómeno de relajación secundaria β en el intervalo de temperatura de 0 a 50 °C. La relajación β fue atribuida a movimientos moleculares locales no cooperativos de las cadenas poliméricas de PLA. Además, a temperaturas superiores, en el intervalo de 40 a 120 °C se identificó la relajación principal α asociada a la transición vítrea. Dicho fenómeno se asoció a los movimientos moleculares cooperativos presentes en la estructura del polímero [73].

Elsawy *et al.*, en 2016, reportaron el estudio de las propiedades dieléctricas para muestras de PLA amorfo y para muestras de PLA semicristalino [74]. En base a curvas experimentales isócronas de ϵ'_r obtenidas mediante DDA para una frecuencia de 1 kHz, se identificó para la muestra amorfa que a

temperaturas superiores a 61 °C existe un incremento en el valor de ε_r' conforme la temperatura aumentó. Dicho comportamiento también fue identificado como un pico en la curva de ε_r'' . Ambos comportamientos dieléctricos corresponden a la relajación principal α del PLA (transición vítrea). Aunado a lo anterior, se identificó en la curva $\varepsilon_r'(T)$ un segundo incremento en el valor de ε_r' para temperaturas superiores a 83 °C, lo cual fue atribuido a un fenómeno de “cristalización en frío” del PLA. Eso último, es producto de que la muestra analizada tenía una estructura completamente amorfa antes del análisis. Para la muestra semicristalina, se identificó también el fenómeno correspondiente a la relajación α , con una diferencia en la posición del pico correspondiente en la curva de ε_r'' , que en este caso fue menos intenso al correspondiente a la muestra de PLA amorfo, y fue relacionado por los autores con una pérdida de dipolos eléctricos por los cambios en la estructura del material [74].

Una de las principales características que distingue a los polímeros de otros materiales de menor peso molecular, es la variación presente en su peso molecular. Como consecuencia de lo anterior, la variación de las propiedades de los polímeros es muy grande, ya que no solamente depende de la distribución de pesos moleculares, sino también de los diferentes estados conformacionales de las cadenas poliméricas. Tomando en cuenta dicha variación, se ha encontrado en la literatura para el PLA, a una frecuencia constante de 1 kHz y a 25 °C, reportes de valores para ε_r' de 2.46 a 2.59, y para $\tan \delta_e$ valores de 0.0026 a 0.003 [17].

Considerando lo expuesto anteriormente, respecto a la necesidad de nuevos materiales polifuncionales y al estudio de sus propiedades mecánicas y dieléctricas, se plantea en este proyecto de tesis abordar el estudio de un polímero que por su estructura sea menos agresivo al medio ambiente. Tal es el caso del PLA, el cual es un polímero biodegradable. Por lo tanto, en la siguiente sección se describen los principales aspectos estructurales considerados claves con respecto a las potenciales aplicaciones del PLA.

2.2. Aspectos importantes del ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico o PLA por sus siglas en inglés, es un poliéster alifático constituido de unidades repetitivas cuyo origen es un monómero identificado como ácido láctico. Como tal, el PLA no se puede encontrar en la naturaleza, por lo que debe sintetizarse industrialmente mediante la polimerización de ácido láctico [5]. En la **Figura 2.7** se presenta la estructura del PLA y la del monómero de ácido láctico a partir del cual se produce. Este monómero es una sustancia orgánica natural y biodegradable, que está presente en los cuerpos de animales, plantas y microorganismos como parte de sus procesos metabólicos.

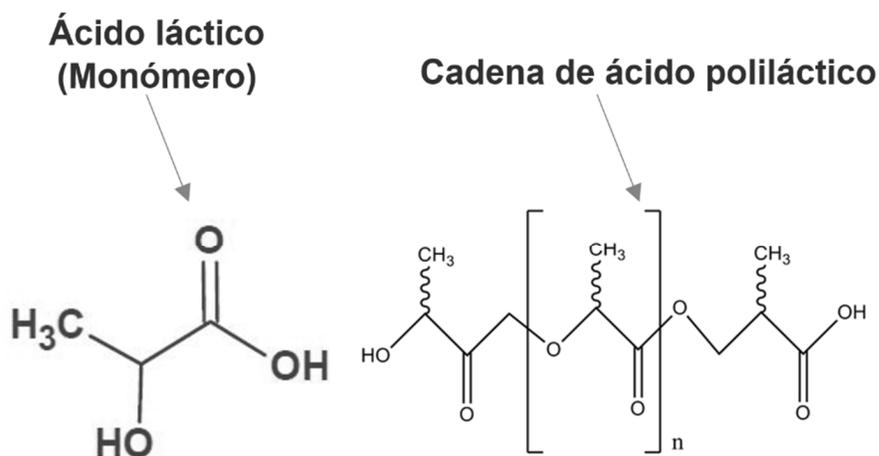


Figura 2.7 Estructura del monómero ácido láctico (izquierda) y una cadena del ácido poliláctico (derecha). Donde n está relacionado con el grado de polimerización.

El ácido láctico es una molécula ópticamente activa, con enantiómeros (isómeros ópticos) L y D, y se puede producir mediante la fermentación de azúcares simples, que normalmente son subproductos de la industria alimentaria y agrícola [75]–[77]. El proceso fermentativo se puede llevar a cabo utilizando cepas homofermentativas de microorganismos, como el *Lactobacillus delbruekii*, *L. casei*, *L. acidophilus*, y *L. bulgaricus*. El método más utilizado industrialmente

para la producción de ácido láctico es la fermentación anaeróbica utilizando *Lactobacillus sp.* [78]. Además se ha demostrado que el ácido láctico también se puede producir a partir de materiales derivados del petróleo (acetaldehído), por esta razón el PLA sintetizado a base de estos materiales no se considera un biopolímero [79].

El ácido láctico bajo ciertas condiciones o escenarios, las cuales serán descritas a detalle en la siguiente sección de este capítulo, puede llegar a desarrollar una reacción de polimerización, obteniéndose macroestructuras en forma de cadena, dicho producto es el PLA. Un aspecto importante a tomar en cuenta para la polimerización del ácido láctico es que dicho monómero debe ser térmicamente estable y de alta pureza [78]. El polímero obtenido únicamente a partir de la polimerización del isómero óptico L se denomina ácido poli-L-láctico (PLLA), y el polímero que se obtiene únicamente por la polimerización del isómero óptico D se denomina ácido poli-D-láctico (PDLA). Tomando en cuenta lo anterior, debido a su configuración, estos polímeros poseen estructuras helicoidales opuestas. Asimismo, el polímero obtenido de la polimerización de la mezcla de los isómeros L y D del ácido láctico se identifica como ácido poli-DL-láctico (PDLLA) debido a la distribución aleatoria en sus cadenas de estos isómeros ópticos. El PDLLA no presenta cristalinidad, es decir, es un polímero completamente amorfo, con una T_g de 50 °C. En consecuencia, no es recomendable para su uso en el área biomédica o de embalaje [79]. A este respecto, el PLLA y PDLA son semicristalinos con una cristalinidad máxima del ~40% [80], [81]. En base en lo anterior, el PLA puede ser de estructura completamente amorfa o presentar cristalinidad, dependiendo del contenido del isómero L o D en su estructura. El PLA con un contenido superior al 93% de L-ácido láctico puede cristalizar, por el contrario si el PLA contiene menos del 93% suele ser amorfo [82].

Desde un punto de vista de la nomenclatura química, el PLA forma parte de los α -hidroxiácidos, entre los que también se encuentran los ácidos poliglicólico y poli-mandélico, los cuales tienen la característica de ser

biodegradables [13], [83]. Además, debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y biológicas, el PLA es un termoplástico, con buena resistencia mecánica, lo que se refleja en un módulo de elasticidad entre 3500-3650 MPa [5]. Este módulo de elasticidad es superior al del PET (~2900 MPa [84]) y al del polietileno (~1200 MPa [85]). Dependiendo de su grado de cristalinidad, el PLA tiene una temperatura de transición vítrea, T_g , entre 55 y 70 °C, y un punto de fusión, T_m , entre 150 y 175 °C. Además de ser biodegradable, también es biocompatible y bioabsorbible, es decir, no genera una respuesta negativa en los seres humanos y puede ser transformado en compuestos que son absorbidos o eliminados en su totalidad. Consecuencia de lo anterior, el PLA es utilizado para la manufactura de productos para embalaje y empaque de alimentos, en la elaboración de fibras para la industria textil, aplicaciones eléctricas y electrónicas, e inclusive en el área médica como parte de un dispositivo biocompatible y bioabsorbible [5], [86]–[91].

2.2.1. Métodos de síntesis del ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico no se puede considerar como un nuevo tipo de polímero; existen registros que datan de 1845 donde se reporta que Théophile-Jules Pelouze fue el primero en sintetizar PLA a partir de la policondensación de ácido láctico [92]. En 1932, Wallace Carothers, científico de Dupont, desarrolló una metodología de polimerización para producir PLA a partir de lactida, proceso que fue patentado en 1954 [78], [93]. Previo a esta patente, en 1935, D.G. Lowrance patentó la síntesis de una resina obtenida a partir de ácido láctico o lactida [94].

El ácido poliláctico puede sintetizarse mediante cuatro mecanismos o reacciones de polimerización. El primero consiste en una polimerización por policondensación directa (DP), el segundo es una polimerización por condensación azeotrópica, el tercero se identifica como polimerización en estado sólido (SSP) y el cuarto es una polimerización por apertura de anillo (ROP) [5],

[12], [95]–[97]. Las reacciones de polimerización antes mencionadas para la síntesis de PLA se resumen en la **Figura 2.8**.

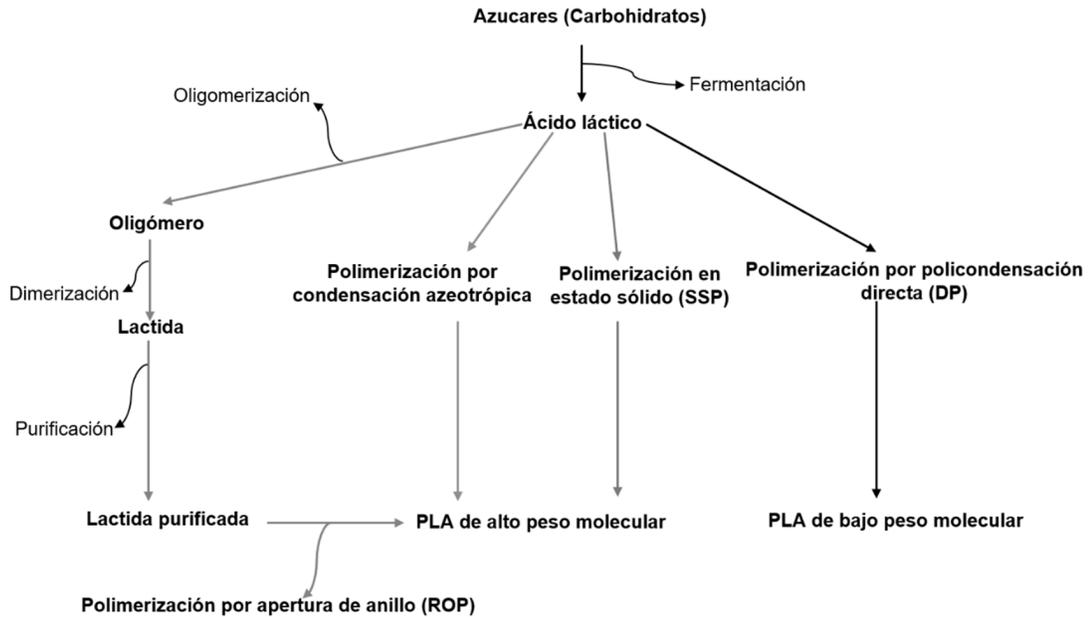


Figura 2.8 Rutas de síntesis del PLA. Figura adaptada de [97]-[101].

2.2.1.1. Polimerización del PLA por policondensación directa (DP)

La polimerización por policondensación directa (DP) implica, primero, la síntesis del monómero ácido láctico acuoso a partir de la fermentación de azúcares. Posteriormente, dicho monómero debe ser polimerizado a PLA mediante una reacción de policondensación.

La policondensación es una reacción en donde la unión de los monómeros va acompañada de la eliminación de subproductos de reacción (agua, alcoholes, etc.). Para el caso del PLA, la policondensación del ácido láctico se lleva a cabo mediante la unión de los grupos carboxilo e hidroxilo, produciéndose simultáneamente un subproducto de desecho (agua) [98]. Este proceso inicia con la oligomerización del ácido láctico y la eliminación de agua de condensación

mediante el uso de un catalizador (SnCl_2), para lo cual debe utilizarse un solvente orgánico en alto vacío (presiones bajas hasta 5 mmHg) y temperaturas elevadas (180-200 °C) [89], [99].

Aunque este método es simple y económico, no es muy práctico debido a la dificultad de eliminar el agua durante la reacción. Como producto final se obtiene un PLA de bajo peso molecular (<50000 g/mol) y de baja calidad [89], [98]. Sin embargo, mediante policondensación directa también se puede obtener PLA de un peso molecular más elevado; esto se consigue utilizando ciertos agentes de acoplamiento. El agente de acoplamiento¹⁰ une a la cadena del polímero de bajo peso molecular con otra cadena de PLA, incrementando así el peso molecular del producto [97]. Este mecanismo se resume en la **Figura 2.9**.

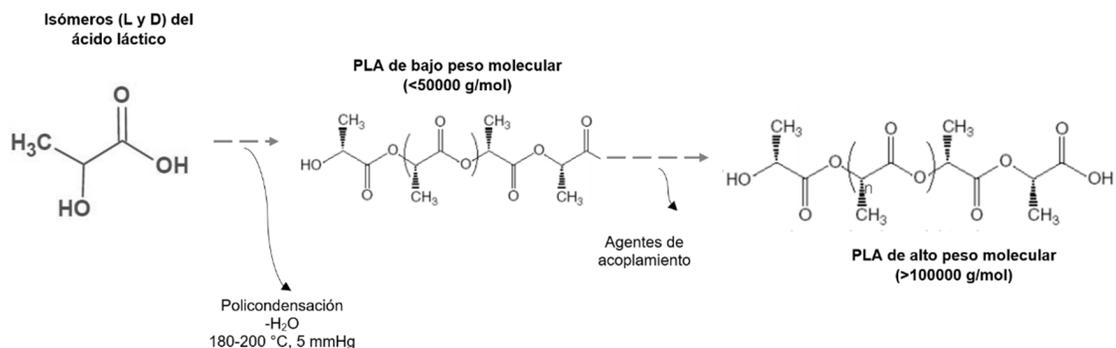


Figura 2.9 Polimerización por policondensación directa (DP).

2.2.1.2. Polimerización del PLA por condensación azeotrópica

La polimerización por condensación o deshidratación azeotrópica se utiliza para la síntesis de PLA de alto peso molecular sin la necesidad de utilizar algún agente de acoplamiento (ver **Figura 2.10**). En esta reacción, la eliminación del

¹⁰ Un agente de acoplamiento para el PLA disponible en el mercado está compuesto por un copolímero de estireno, metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo [100], [101]. Además, también son agentes de acoplamiento los isocianatos, diisocianatos, epóxidos o peróxidos [89], [101].

agua es lo que representa el mayor problema. Dicho subproducto se elimina manipulando el equilibrio entre el monómero y el PLA, utilizando para tal efecto un solvente azeotrópico apropiado (anisol, difenil éter [101], [102]) y, de esta manera, el ácido láctico se policondensa directamente a PLA de alto peso molecular (100000 a 300000 g/mol) [102]. Además, con este mecanismo de reacción es posible utilizar temperaturas inferiores al punto de fusión del PLA, con lo que se logra evitar la acumulación de impurezas causadas por la despolimerización y la racemización [97], [100]. Sin embargo, aún y con la utilización de temperaturas bajas, coexiste una cantidad considerable de residuos del catalizador. Esto se debe a que dicho catalizador se utiliza en grandes concentraciones para poder alcanzar una tasa de reacción adecuada. Lo anterior puede afectar a las propiedades del PLA obtenido, principalmente para el caso de aplicaciones del PLA en el área biomédica, donde la toxicidad del catalizador es un aspecto importante a considerar [83].

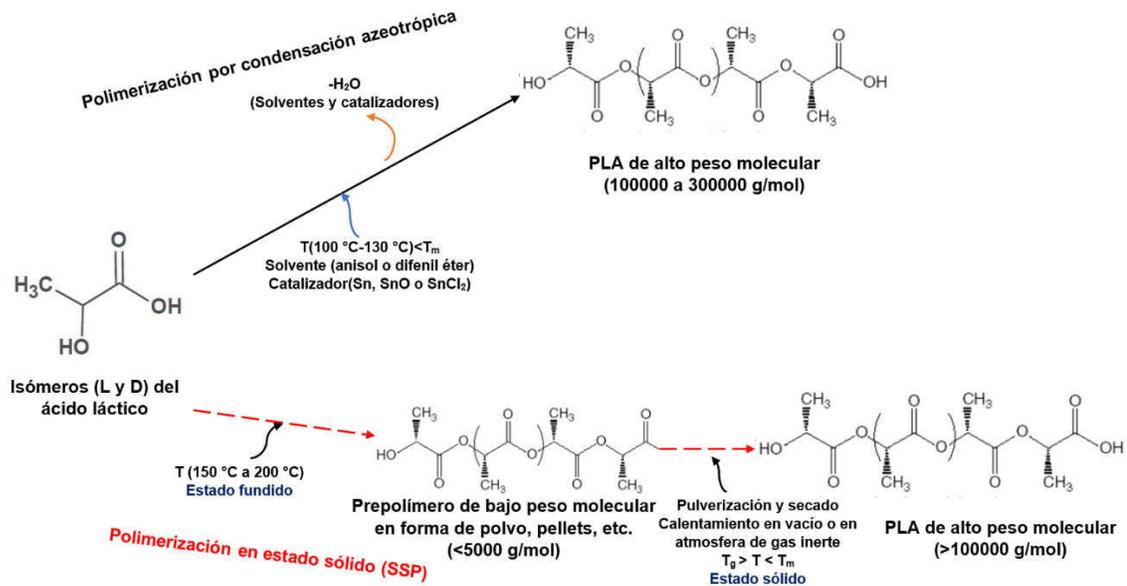


Figura 2.10 Polimerización por condensación azeotrópica y en estado sólido (SSP) del PLA.

2.2.1.3. Polimerización del PLA en estado sólido (SSP)

Generalmente, la polimerización en estado sólido (SSP) se realiza en dos etapas (ver **Figura 2.10**). En la primera etapa (estado fundido) se produce el oligómero a temperaturas elevadas (150 a 200 °C) y en la segunda etapa (estado sólido) se incrementa su peso molecular, lo cual se consigue a temperaturas superiores a la T_g , pero por debajo de la T_m . En la segunda etapa, el prepolímero, de peso molecular relativamente bajo, se encuentra en forma de viruta o pellet, el prepolímero se pulveriza y seca, para posteriormente someterse a un proceso de calentamiento y de esta manera polimerizarse. Durante el calentamiento (temperaturas inferiores a la T_m), la transferencia de calor es presumiblemente homogénea entre todas las partículas pulverizadas, lo que resulta en la obtención de PLA de pesos moleculares elevados (>100000 g/mol). Además, como todas las reacciones se llevan a cabo a temperaturas superiores a la T_g (para permitir la movilidad en los grupos terminales y que estos puedan reaccionar), pero por debajo del punto de fusión, los polímeros sintetizados mediante SSP suelen tener mejores propiedades y mayor pureza que los obtenidos mediante las reacciones de polimerización antes descritas [98], [100].

2.2.1.4. Polimerización del PLA por apertura de anillo (ROP)

En lo que respecta a la reacción de polimerización ROP, el ácido láctico se transforma en un compuesto cíclico intermedio llamado lactida, el cual posteriormente debe ser convertido en polilactida (PLA) de alto peso molecular, utilizando para tal efecto un control catalítico ($C_{16}H_{30}O_4Sn$ [97], [98]) para la polimerización de apertura del anillo de lactida (ver **Figura 2.11**). Este proceso de polimerización se desarrolla sin la necesidad de solventes, por esta razón es el método más utilizado para la producción de PLA de alto peso molecular y alta pureza [103], [104].

Para una producción óptima del PLA, el ROP es un mecanismo que se debe realizar por etapas. En una primera etapa se lleva a cabo la síntesis de oligómeros de ácido láctico. Estos oligómeros se mezclan entre sí, para producir el compuesto cíclico lactida. En la siguiente etapa se prosigue con un proceso de purificación de la lactida, en esta etapa deben ser eliminados los residuos de ácido láctico, oligómeros y agua mediante un proceso de destilación. Finalmente, la lactida se polimeriza por medio de la apertura de anillos, obteniéndose PLA de alto peso molecular. Esta reacción es un proceso efectivo y es el procedimiento más utilizado en la actualidad. Sin embargo, es un proceso complejo ya que requiere ciertas operaciones unitarias las cuales se caracterizan por un alto consumo de energía, aumentando los costos de producción [97], [98], [101], [105].

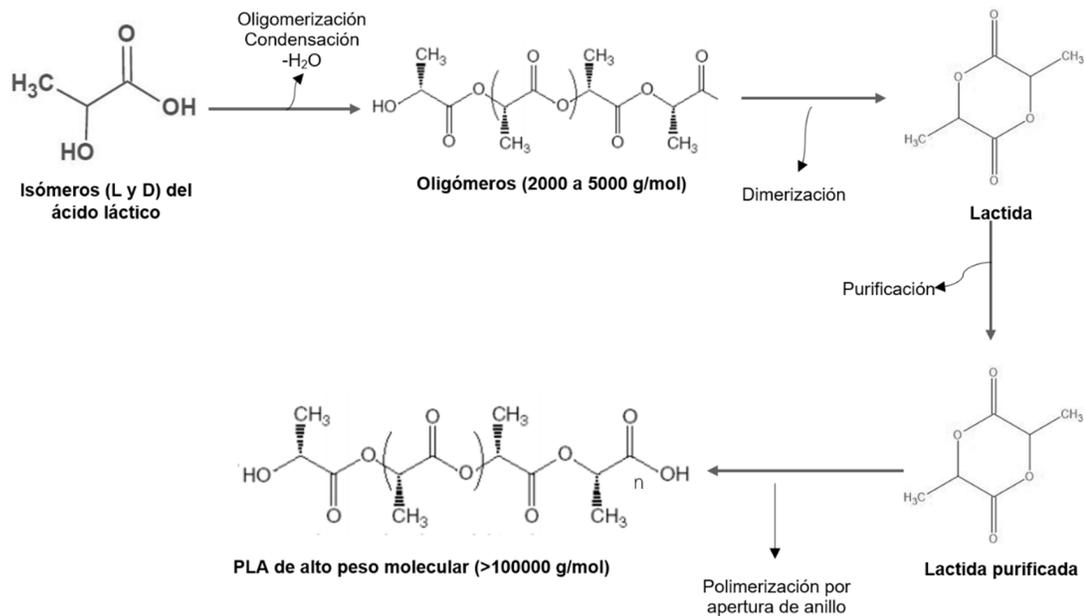


Figura 2.11 Polimerización por apertura de anillo (ROP).

Como el objetivo de este trabajo de investigación es la síntesis de un material híbrido polimérico compuesto a base de PLA y AgNPs, en la siguiente

sección se describen algunos aspectos importantes de los materiales híbridos poliméricos en los cuales la matriz es el ácido poliláctico (PLA).

2.2.2. Materiales híbridos poliméricos a base PLA

Los materiales híbridos poliméricos nacen de la necesidad de mejorar las propiedades inherentes de los polímeros convencionales, o en su caso desarrollar propiedades específicas en el material, es decir, se busca una mejora en la estabilidad química, en las propiedades mecánicas, dieléctricas, térmicas y/o en las propiedades de barrera de los materiales poliméricos convencionales [106]. En lo referente al PLA, se ha reportado en la bibliografía que se puede combinar con otros polímeros y/o diferentes tipos de “nanorellenos” con la finalidad de conseguir una mejora en las propiedades del polímero biodegradable. Algunos ejemplos de estos “nanorellenos” son el carbonato de calcio [107], [108], la montmorillonita [109], los nanotubos de carbono [110], etc.

A este respecto, se encontró un estudio relacionado con un método de síntesis para la elaboración de un biomaterial híbrido en forma de esponja a base de PLA y colágeno para su uso en ingeniería de tejidos. Esto con el objetivo de combinar las propiedades mecánicas y de biodegradabilidad del PLA con las propiedades de biocompatibilidad y buena interacción celular del colágeno [111]. En este trabajo los autores concluyeron que el “método de hibridación”, el cual consiste en anidar microesponjas de colágeno en los poros de la matriz polimérica, proporciona un método eficaz para preparar biomateriales híbridos para su aplicación en ingeniería de tejidos [111].

También se identificaron estudios de un material híbrido polimérico compuesto de un copolímero tribloque (estireno, butadieno y estireno) y PLA. Dicho material híbrido presentó el comportamiento de un material con memoria de forma [112].

Por otra parte, se revisó también un estudio relacionado con la síntesis de materiales híbridos compuestos a base de una matriz de PLA, “nanorellenos” inorgánicos (montmorillonita, nanopartículas de carbonato de calcio modificadas por ácido esteárico) y fibras de celulosa [106]. Este trabajo fue desarrollado con el objetivo de estudiar el efecto en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz polimérica al adicionar estos “nanorellenos”. Los autores encontraron que la adición de estos rellenos al PLA no tiene un efecto significativo en la T_g . Sin embargo, se demostró en este trabajo que los “nanorellenos” intensificaron el proceso de “cristalización en frío” del PLA, en este proceso los “nanorellenos” actuaron como agentes de nucleación. Aunado a lo anterior, se identificó también que la adición de estos materiales induce un incremento en el valor de E' [106].

Asimismo, se encontró otro estudio en lo referente a la síntesis de un material híbrido compuesto a base de PLA como matriz polimérica y como materiales de relleno se utilizaron fibras naturales de coco (CF) y fibras de hojas de piña (PALF) tratadas con soluciones alcalinas [113]. Lo anterior con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas, morfológicas, térmicas y físicas de la matriz PLA con diferentes niveles de concentración de las fibras antes mencionadas [113].

En lo referente a los materiales híbridos poliméricos desarrollados tomando como base al PLA y a las AgNPs, estos ya fueron previamente descritos en detalle en la sección 1.2.3 de este documento de tesis.

Hasta el momento se han revisado y analizado las principales características estructurales del PLA y las reacciones de polimerización que comúnmente se utilizan para su síntesis. Además, se han descrito algunos materiales híbridos que se han desarrollado utilizando PLA como matriz polimérica. A continuación, se describen las AgNPs, las cuales constituyen el otro elemento del material híbrido polimérico estudiado en esta tesis.

2.3. Aspectos importantes sobre la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs)

En cuanto a las AgNPs, es importante tomar en cuenta que en la actualidad estas nanopartículas tienen un auge en diferentes campos relacionados con la investigación y desarrollo de nuevos productos [114]. Las AgNPs se utilizan en el diseño y manufactura de biosensores. También como componente de diversas fibras híbridas en el área textil, en la fabricación de cosméticos, en el área médica por sus propiedades antimicrobianas. Además, se utilizan como material de base para el desarrollo de dispositivos electrónicos, dispositivos ópticos y sensores de nueva generación, entre otros [14].

En general, las propiedades de las AgNPs son función de su tamaño y geometría. Algunos ejemplos de estas propiedades son su comportamiento óptico no lineal, su alta estabilidad química, y su alta conductividad térmica y eléctrica. Todo lo anterior le confiere a este material nanoestructurado una gran importancia industrial debido al gran número de aplicaciones en las que se puede utilizar [15], [24], [115].

2.3.1. Características de los métodos de síntesis de las AgNPs

Se han reportado diversos métodos para la síntesis de AgNPs, los cuales se pueden agrupar en 3 métodos: físicos, químicos y biológicos; estos últimos también conocidos como de “síntesis verde” (ver **Tabla 2.1**) [116]. Lo anterior es relevante debido a que, dependiendo del método utilizado para la síntesis, se pueden obtener nanopartículas con diferentes tamaños, morfología e incluso estabilidad [117].

Los métodos de síntesis descritos en la **Tabla 2.1**, a su vez, pueden clasificarse en dos grandes grupos: “*top-down*” y “*bottom-up*”. Aquellas

nanopartículas que son producto de una reducción del tamaño de partícula a partir de un material precursor de escala macroscópica se clasifican como “*top-down*”. Y aquellas nanopartículas que se sintetizan a partir de la combinación de materiales precursores de escala atómica hasta alcanzar la escala de nanopartículas se clasifican como “*bottom-up*” [118].

Tabla 2.1 Algunos métodos de síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs). Información adaptada de [118].

Métodos físicos				
Método	Precursor	Tamaño	Forma	
Molienda en molino de bolas	Polvo de plata	4-8 nm	Esférica	
Método del arco de descarga	Cables de plata	20-30 nm	Cúbica, esférica	
Método de ablación láser	Placas de plata	4-50 nm	Esférica	
Deposición física de vapor	Cables de plata	19.2 ± 3.8 Å	Esférica	
Métodos químicos				
Método	Precursor	Agente reductor	Tamaño	Forma
Reducción química	AgNO ₃	Citrato de sodio, ácido ascórbico, NaBH ₄ , hidrato de hidrazina, etc.	30-60 nm	Esférica
Método fotoquímico	AgNO ₃	NaBH ₄ , NaCl, citrato de sodio	0.74-220 nm	Esférica, triangular, decaedro, prisma, poliedro, barra.
Métodos electroquímicos	Placas de plata, electrodos de plata		2-50 nm	Esférica
Síntesis asistida por microondas	AgNO ₃	Extracto de manzana	22.05 ± 1.05 nm	Cuasi-esférica
Método sonoquímico	AgNO ₃	Glucosa, ácido poliacrílico, NaBH ₄	2-18 nm	Esférica, nanoclusters
Métodos biológicos				
Método	Bacteria/hongo/alga/planta	Precursor	Tamaño	Forma
Por bacterias	<i>Streptomyces violaceus</i> , <i>Pseudomonas</i>	AgNO ₃	10-60 nm	Esférica, cúbica, irregular
Por hongos	<i>Penicillium polonicum</i>	AgNO ₃	10-15 nm	Esférica
Por plantas	<i>Falcaria vulgaris</i> , <i>Coptis chinensis</i> , <i>Phyllanthus</i>	AgNO ₃	10-30 nm	Esférica, cúbica
Por algas	<i>Laurencia aldingensis</i> , <i>Caulerpa serrulata</i>	AgNO ₃	5-10 nm	Esférica

Todos los métodos de síntesis físicos, químicos y biológicos presentan ventajas y desventajas dependiendo del punto de vista en que se analicen [24]. Por una parte, para la síntesis de AgNPs con geometrías esféricas y cúbicas de diferentes tamaños, es posible usar los 3 tipos de métodos. Sin embargo, la síntesis de geometrías más complicadas, solo se pueden obtener mediante métodos químicos o físicos, y no por métodos biológicos [30]. Además, como se describió en la sección 1.2.2 del capítulo 1, es posible controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas sintetizadas mediante procesos físicos y/o químicos. Pero se tiene la desventaja de utilizar equipos muy costosos y reactivos químicos tóxicos. Estos últimos aspectos, no son requeridos para los métodos biológicos. Sin embargo, sí se requiere de un proceso de purificación del producto final para la eliminación de elementos no deseados durante el proceso de síntesis. De lo anterior, se deriva la necesidad de realizar más investigación relacionada a la "síntesis verde" de AgNPs.

Debido a las diferentes ventajas que presenta, uno de los métodos más utilizados para las síntesis de AgNPs es el método de reducción química de una sal precursora de plata. Para la síntesis de AgNPs por el método de reducción química se requiere una sustancia precursora de plata, un agente químico reductor y un agente estabilizador. Estos agentes químicos son utilizados para formar soluciones coloidales y así promover la formación de iones de plata que posteriormente deberán ser reducidos químicamente a plata elemental por el agente reductor, el cual también forma parte de la solución coloidal. La síntesis de AgNPs se promueve a través de un proceso de nucleación de átomos de plata en su estado elemental y un posterior crecimiento de los núcleos para dar origen a nanopartículas de determinado tamaño. Las etapas de formación y crecimiento de los núcleos son punto clave de la síntesis de las AgNPs, ya que es ahí donde se define el tamaño y morfología de las AgNPs [24], [119], [120].

Los agentes precursores de iones de plata utilizados tradicionalmente para la síntesis de AgNPs son las sales de plata: AgNO_3 , AgCl , y Ag_2SO_4 . En tanto, como agente estabilizador de dichas nanopartículas se puede utilizar una matriz

polimérica. Respecto al agente reductor, generalmente se utilizan compuestos químicos como los borohidruros, los ascorbatos, los citratos o algún otro componente que por su naturaleza química o por su proceso de síntesis posean cierto poder reductor. A este respecto, existen estudios que demuestran la posibilidad de utilizar extractos de hojas de vegetales como agentes reductores para la síntesis de AgNPs, y constituyen una alternativa interesante. Sin embargo, se presenta el inconveniente de remover dichos extractos una vez que se hayan sintetizado las AgNPs.

Como parte de un trabajo exploratorio previo a este trabajo de tesis, se corroboró que la estructura del PLA no presenta actividad como agente químico reductor. Y mediante la búsqueda en diversas publicaciones se identificó que algunos polímeros de origen natural presentan actividad como agentes reductores. Tal es el caso de la etilcelulosa, la cual en un trabajo reciente se reportó que puede llevar a cabo la función de agente reductor [50], por esta razón se tomó la decisión de utilizar la EC para reducir químicamente los iones de plata a plata elemental. En la siguiente sección, se describe la etilcelulosa y sus propiedades con fines de su utilización como agente reductor de iones de plata.

2.3.2. Etilcelulosa (EC) como agente reductor de iones de plata

La etilcelulosa es un polímero lineal que resulta de la modificación de la macroestructura del polímero natural de mayor abundancia sobre la superficie terrestre, la celulosa (ver **Figura 2.12**) [121]. Las cadenas biopoliméricas de celulosa están compuestas de unidades repetitivas a base de β -glucosa unidas por enlaces covalentes. La celulosa y sus derivados¹¹ han sido utilizados desde hace mucho tiempo por la humanidad, y en tiempos actuales tienen importantes aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica, electrónica, plástica, textil,

¹¹ Mediante procesos de esterificación se obtienen como derivados de celulosa al acetato de celulosa, nitrato de celulosa y butirato de celulosa. Mediante el proceso de eterificación se obtiene carboximetil celulosa (CMC), bencil celulosa (BC), metilcelulosa (MC) y etilcelulosa (EC) [50].

cosmética, entre otras [122]. De entre los diferentes tipos de derivados de celulosa que se encuentran disponibles en el sector industrial, se seleccionó por sus propiedades a la etilcelulosa como agente reductor para el desarrollo de este trabajo de tesis de maestría.

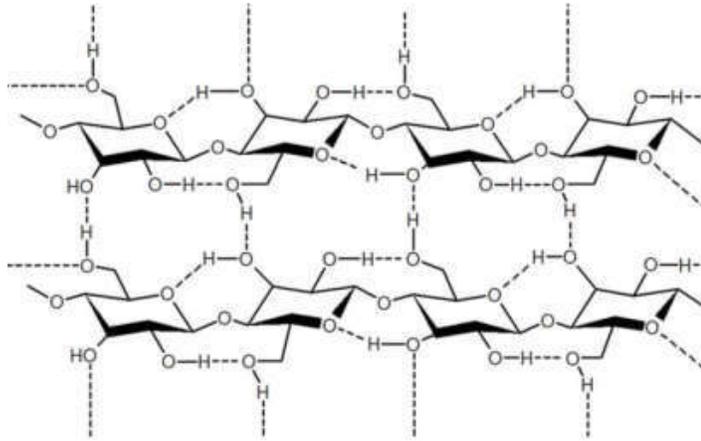


Figura 2.12 Cadenas poliméricas de celulosa interactuando entre sí mediante puentes de hidrógeno. Imagen adaptada de [121].

La etilcelulosa (EC) se compone de monómeros de β -D-Glucosa con enlaces 1-4, en cuya estructura los grupos hidroxilos han sido sustituidos por grupos etilos en cierto grado de sustitución (DS), como se observa en la **Figura 2.13**.

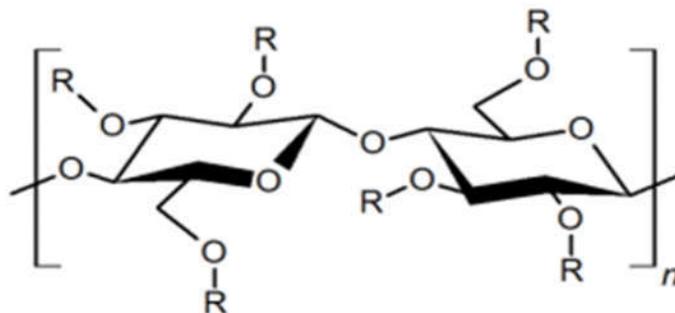


Figura 2.13 Estructura de la etilcelulosa, donde R es C₂H₅ o H. Imagen adaptada de [122].

Un aspecto importante de la estructura de la EC es su grado de sustitución, ya que dicho parámetro define sus propiedades. Para poder llevar a cabo la sustitución de grupos hidroxilo por grupos etilo de una manera controlada, en el método de producción de EC se utiliza un proceso de eterificación. En la primera etapa del proceso, se disuelve la celulosa en una solución alcalina (NaOH) obteniéndose celulosa alcalina. Posterior a esto, la celulosa alcalina es sometida a un proceso de alquilación¹² mediante la adición de cloruro de etilo o sulfato de etilo, el cual deberá reaccionar con la celulosa alcalina, obteniéndose como producto final la EC con un determinado DS. En la **Figura 2.14** se esquematiza la reacción general del proceso de síntesis de la EC [122]–[125].

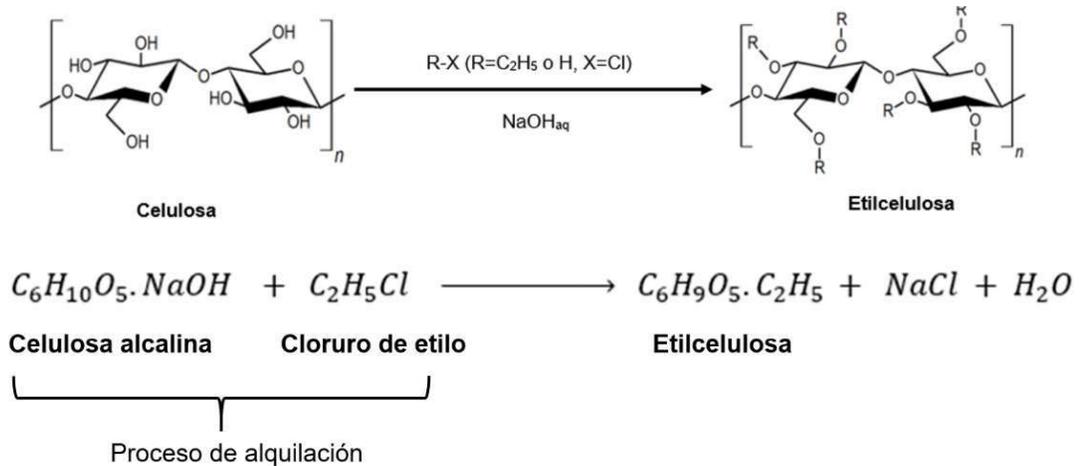


Figura 2.14 Reacción de eterificación para producir etilcelulosa. Imagen adaptada de [121].

El grado de sustitución alcanzado como producto de esta reacción química determina el grado de solubilidad que tendrá la EC en diferentes tipos de solventes (ver **Tabla 2.2**).

¹² Transferencia de un grupo alquilo de una molécula a otra.

Tabla 2.2 Influencia del grado de sustitución (DS) en la solubilidad de EC.

DS	Solubilidad en
0.5 a 1.0	Álcalis acuosos
1.0 a 1.5	Agua
2.4 a 2.5	Solventes polares y no polares
Más de 2.5	Solventes no polares

Por el tratamiento químico alcalino, característico del proceso de síntesis de la EC, en el trabajo de Miranda en 2019 se estableció que la EC manifiesta cierta capacidad de reducir químicamente iones de plata [50].

Después de describir los fundamentos necesarios para el análisis de este manuscrito. En el siguiente capítulo, se describe los materiales y la metodología empleada para la síntesis del material híbrido polimérico.

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo de este capítulo es presentar y describir a los materiales y las técnicas experimentales utilizadas para alcanzar los objetivos planteados en esta tesis. Este capítulo se divide en dos partes. En la primera se muestran los materiales utilizados como materia prima para el proceso de síntesis del material híbrido polimérico a base de AgNPs y PLA. También se expone la metodología experimental desarrollada y empleada para la síntesis del material híbrido polimérico bajo estudio. En la segunda parte, se explican los principios físicos y los protocolos experimentales aplicados para realizar la caracterización de las películas sintetizadas.

3.1. Materiales

Para el desarrollo del presente trabajo se seleccionaron los materiales presentados en la **Tabla 3.1**, utilizados como materia prima. En ella también se muestra de manera resumida la función que cada uno de estos materiales o reactivos llevó a cabo durante el proceso de síntesis de las muestras obtenidas en forma de película.

Tabla 3.1 Materiales utilizados para la manufactura de las películas de PLA puro y la síntesis del material híbrido polimérico.

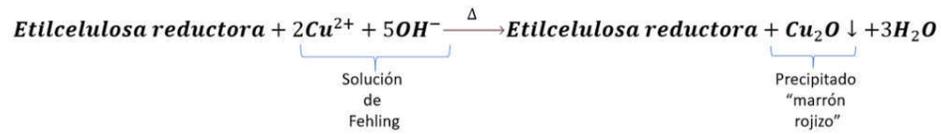
Reactivo	Proveedor	Función
Ácido poliláctico (PLA) - biopolímero	Sigma-Aldrich@	Matriz polimérica
Nitrato de plata (AgNO_3) - cristal	J. T. Baker@	Agente precursor de iones de plata
1,3-dioxolano	Sigma-Aldrich@	Solvente
Alcohol etílico	J. T. Baker@	Solvente
Etilcelulosa (EC)	Sigma-Aldrich@	Agente reductor

Se seleccionó al PLA como matriz polimérica, por ser un polímero biodegradable de tipo termoplástico, con propiedades fisicoquímicas y reológicas que le confieren la facilidad para ser manufacturado en forma de película, con espesor de un orden de magnitud inferior a los 50 μm . Respecto a la biodegradabilidad del PLA, se ha demostrado en trabajos anteriores que dicho polímero requiere de intervalos de tiempo significativamente menores para su degradación, en comparación a los tiempos de degradación estimados para los polímeros sintéticos. Por lo tanto, la utilización del PLA como material de base en el sector industrial deberá reducir la problemática global de la acumulación de desechos poliméricos, principalmente de las poliolefinas [5], [91].

La sal de nitrato de plata (AgNO_3) se utilizó como precursor de los iones de plata para las síntesis de AgNPs. Para la obtención de los iones de plata, la sal precursora fue disuelta en alcohol etílico a una concentración del 99.5%. Como agente químico reductor de los iones de plata se utilizó un polímero modificado de celulosa, la etilcelulosa (EC). La capacidad de la EC como agente químico reductor se debe a una etapa de su proceso de síntesis, donde el material precursor de la EC (celulosa) se somete a un tratamiento alcalino (descrito en la sección 2.3.2), lo que le otorga cierto grado de oxidación, y esto a su vez le confiere cierta capacidad reductora a las cadenas poliméricas de la EC [50].

Lo anterior se corroboró experimentalmente de una manera cualitativa a través de la prueba de Fehling. Para esta prueba, se mezclaron dos reactivos para formar la solución de Fehling, la cual consiste en una sal de cobre (II) en medio alcalino. Al mezclar la solución de Fehling con la EC, ésta se oxida y la sal de cobre (II) se reduce a óxido de cobre (I) (ver **Figura 3.1a**), el cual precipita con un color “marrón rojizo” (ver **Figura 3.1b**).

a)



b)



Figura 3.1 Prueba de Fehling para determinar el poder reductor de la EC. a) Reacción química para la etilcelulosa. b) El precipitado "marrón rojizo" implica el poder reductor de la EC.

Por otra parte, como solvente para dispersar las cadenas poliméricas de PLA en un medio líquido, se seleccionó al 1,3-dioxolano en consideración de su escasa agresividad al medio ambiente [126], no ser carcinógeno, ni tóxico, ni explosivo. Adicionalmente, el 1,3-dioxolano tiene la ventaja de ser miscible en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos [127].

En consideración a que la sal de AgNO_3 es insoluble en 1,3-dioxolano, se justifica el uso de alcohol etílico para disolver dicha sal precursora, y posteriormente producir una solución de iones de plata, la cual fue miscible en 1,3-dioxolano, permitiéndose con esto mezclar a las cadenas poliméricas de PLA con los iones de plata precursores de las nanopartículas.

3.2. Metodología experimental para la manufactura de las películas

En las siguientes subsecciones de este capítulo se describen los procesos de manufactura de las películas del PLA puro y del material híbrido polimérico. Es importante remarcar aquí que, previo a la obtención de las películas antes mencionadas, el PLA fue analizado reológicamente (resultados presentados en la siguiente sección). Esto con la finalidad de definir las condiciones de manufactura necesarias para la obtención de películas con un espesor controlado tanto para el PLA puro, como para el material híbrido polimérico.

3.2.1. Manufactura de películas de PLA puro

El PLA adquirido para este estudio tiene una morfología con apariencia de “pellets esféricos” con tamaños característicos promedio de 3 mm y una densidad de 1.24 g/mL. Para la manufactura de las películas, se disolvieron los pellets en el solvente 1,3-dioxolano. Posterior a esto, se determinó la concentración adecuada de dicho solvente para dispersar o disolver las cadenas poliméricas de PLA. Lo anterior se realizó mediante la evaluación del comportamiento reológico de soluciones de PLA. Las soluciones fueron preparadas a diferentes concentraciones. Las concentraciones analizadas fueron 5%, 7.5%, 10%, 12.5% y 14% masa/volumen (m/v).

El equipo utilizado para medir el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas fue un reómetro Anton Paar MCR 301 con geometría de platos paralelos y una distancia entre dichos platos de 1 mm. Las mediciones experimentales realizadas se registraron a temperatura constante ($T = 298.15 \text{ K}$ (25°C)) construyendo reogramas de viscosidad (η) en función de la tasa de corte ($\dot{\gamma}$) para cada una de las concentraciones anteriormente descritas. Los resultados experimentales obtenidos se observan en la **Figura 3.2**.

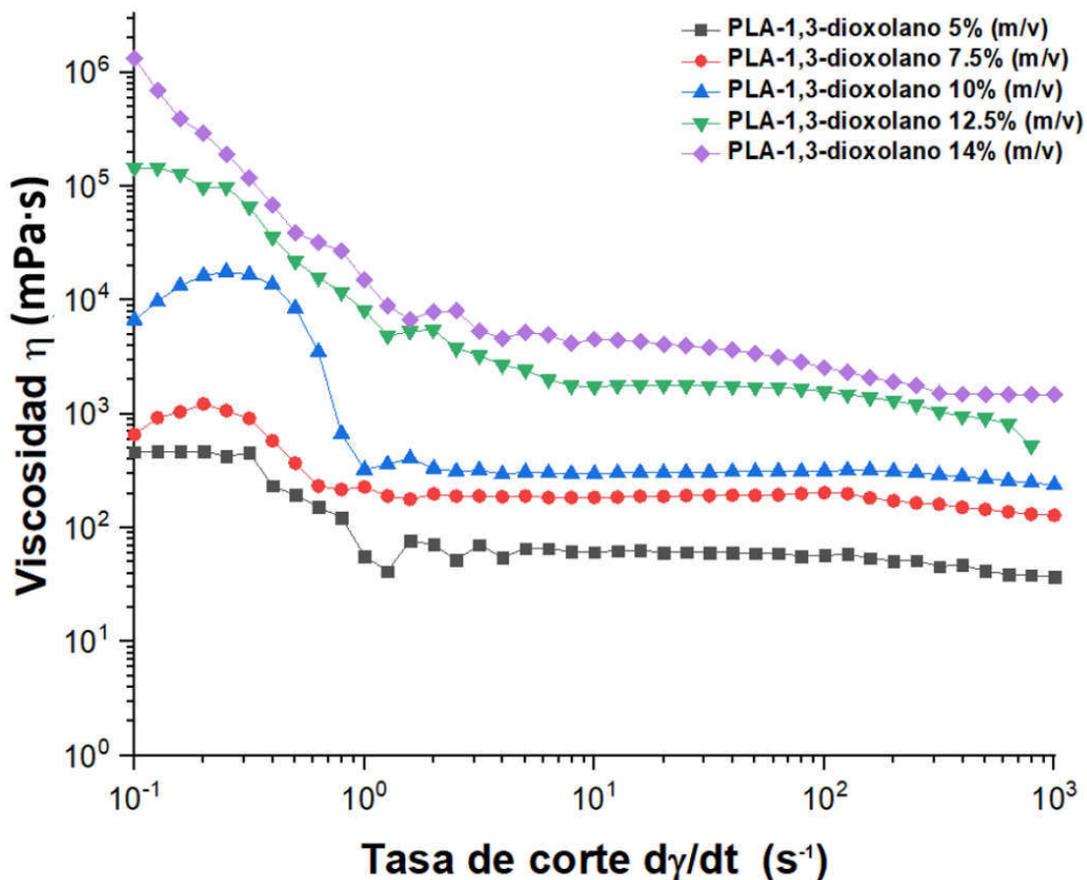


Figura 3.2 Curva de viscosidad en función de la tasa de corte para las disoluciones de PLA-1,3-dioxolano.

En cada una de las curvas experimentales de la **Figura 3.2** se identificaron dos efectos importantes. El primero fue que cuando la concentración de 1,3-dioxolano aumentó, la viscosidad disminuyó globalmente. El segundo efecto se encontró de manera más clara en la muestra cuya concentración de solvente fue la más baja, y corresponde a un descenso de la viscosidad cuando la tasa de corte aumentó (comportamiento reológico definido como pseudoplástico). El comportamiento pseudoplástico determinado fue menos pronunciado a medida que la concentración de 1,3-dioxolano aumentó.

Aunado a lo anterior se estableció que al incrementar la concentración de solvente, se hace más evidente la manifestación de dos regiones de comportamiento Newtoniano, uno a la izquierda del comportamiento

pseudoplástico (zona de bajas tasas de corte) y otro a la derecha del comportamiento pseudoplástico (zona de altas tasas de corte). Este tipo de comportamiento reológico es común en soluciones de polímeros termoplásticos, como el PLA. Las magnitudes de las viscosidades registradas en dichas regiones Newtonianas se presentan en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2 Valores estimados de la viscosidad en las dos regiones Newtonianas para cada una de las soluciones.

Muestra	Viscosidad dinámica a tasa de corte cero (η_0) (mPa·s)	Viscosidad dinámica a tasa de corte infinito (η_∞) (mPa·s)
PLA-1,3-dioxolano 5% (m/v)	466	57
PLA-1,3-dioxolano 7.5% (m/v)	1225	199
PLA-1,3-dioxolano 10% (m/v)	16472	312
PLA-1,3-dioxolano 12.5% (m/v)	144840	1570
PLA-1,3-dioxolano 14% (m/v)	1325026	2543

En base a estos resultados se establece que conforme aumenta la concentración de solvente, se incrementa la facilidad para manufacturar en forma de película a las muestras de las soluciones de PLA. Lo anterior sugiere que se debe utilizar la mayor cantidad de 1,3-dioxolano para la manufactura de las películas de PLA, en el entendido que la deformación se desarrolla con menor dificultad. Sin embargo, puesto que dicho solvente debe ser removido en su mayor parte en la parte final del proceso de manufactura, esto implicaría un mayor costo del proceso, debido a la cantidad de solvente utilizado que no forma parte del producto final. Por lo tanto, para definir la concentración de solvente a utilizar, se tomó en cuenta como criterio de base, un compromiso entre la facilidad para dar forma de película a las soluciones poliméricas y la cantidad de solvente que se pierde en el proceso de manufactura.

De acuerdo con lo anterior y los resultados de la **Figura 3.2**, se seleccionó la concentración 10% m/v para la manufactura de películas tanto para el PLA puro, como para el material híbrido polimérico.

Una vez que se definió la concentración de solvente a utilizar para el proceso de manufactura de las películas, se procedió a definir dicha metodología, la cual se presenta a continuación. Para la manufactura de las películas del PLA puro, se disolvió el PLA en el solvente 1,3-dioxolano a una concentración 10% m/v con condiciones de agitación de 700 rpm, a 298.15 K (25 °C) durante 2 horas; para tal efecto, dicho proceso se llevó a cabo sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética. Posterior a esto, y con la finalidad de fabricar las películas de PLA puro con un espesor inferior a 50 μm , la solución polimérica fue sometida a un proceso “*blade coating*” [50], [128], [129]. Para este proceso se vertió el volumen de la solución dentro un molde de 0.12 mm de espesor, 50 mm ancho y 120 mm de largo, el cual fue construido con cinta adhesiva protectora (Janel®) sobre una superficie de teflón. Una vez vertida la solución polimérica en el molde, con la ayuda de una cuchilla de vidrio, la solución fue nivelada a los 0.12 mm de profundidad del molde, retirando los excesos. Posteriormente, las muestras se sometieron a un proceso de eliminación de solventes en una estufa de vacío a una presión de 84.66 kPa y 298.15 K (25 °C), por 24 horas. Transcurrido el tiempo del proceso antes mencionado, las películas obtenidas fueron desprendidas cuidadosamente del molde y posteriormente almacenadas en bolsas de plástico en un ambiente seco. Las películas fueron caracterizadas en cuanto a su espesor con un micrómetro “Mitutoyo”, y se obtuvo un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$.

El proceso general de la manufactura de películas de PLA se describe de manera esquemática en la **Figura 3.3**.

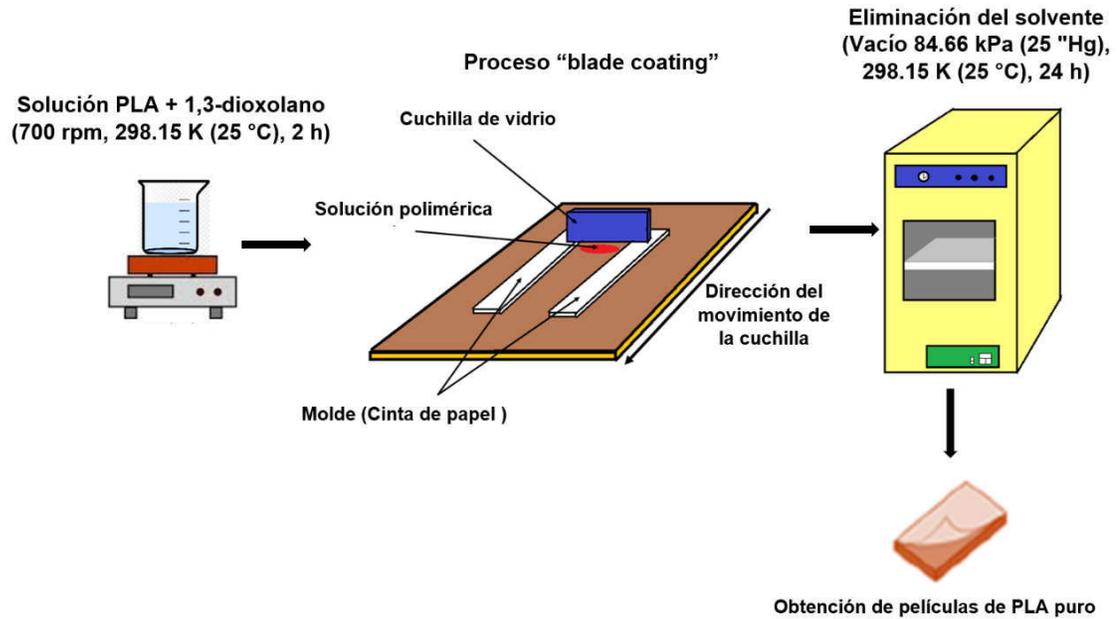


Figura 3.3 Esquema del proceso de fabricación de películas de PLA puro.

3.2.2. Proceso de síntesis para la obtención de películas del material híbrido polimérico

En esta sección se describe el proceso de síntesis de las películas híbridas compuestas de AgNPs y PLA, con diferentes concentraciones nominales de AgNO₃. Las concentraciones estudiadas se identifican en la **Tabla 3.3**. El proceso de manufactura para la síntesis de estas películas híbridas con diferentes concentraciones es el mismo para todas, con la única variante de la cantidad de sal precursora utilizada.

Tabla 3.3 Concentraciones nominales de AgNO₃ para la síntesis de películas híbridas.

Disolución	Cantidad de PLA (g)	Cantidad de AgNO ₃ (g)	Cantidad de EC (g)	Cantidad de alcohol etílico (mL)	Cantidad de 1,3-dioxolano (mL)
PLA-1% AgNO ₃	1	0.01	0.02	5	10
PLA-2% AgNO ₃	1	0.02	0.04	5	10
PLA-5% AgNO ₃	1	0.05	0.1	5	10

La síntesis de las películas de material híbrido polimérico se llevó a cabo disolviendo la sal de AgNO_3 en alcohol etílico con condiciones de agitación de 700 rpm, a 298.15 K (25 °C) durante 30 minutos; todo esto sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética, obteniéndose una solución en la cual es de sumo interés la presencia de iones de plata. Posteriormente, a esta solución se le adicionaron los pellets de PLA, la EC, y el 1,3-dioxolano y se continuó con las condiciones de agitación de 700 rpm, a 298.15 K (25 °C), durante 24 horas sobre la misma plancha de calentamiento con agitación magnética. Es de considerable interés remarcar que fue en esta etapa del proceso donde inició la síntesis *in situ* de las AgNPs, las cuales se buscaron que al final del proceso resulten embebidas en la matriz polimérica de PLA. En este proceso de síntesis *in situ*, los iones de plata fueron sometidos a un proceso de reducción química por efecto de la EC, y el PLA actuó como un agente estabilizante [14], [114]. En dicho proceso, cada catión Ag^+ debe ganar un electrón para convertirse en Ag^0 , y el agente encargado de donar el electrón es el agente reductor (EC) [15]. A partir de los átomos Ag^0 , se inducen dos procesos importantes para la formación de AgNPs, que son la nucleación y el crecimiento de los núcleos para la producción de las AgNPs [115]. Transcurrido el tiempo definido anteriormente se obtuvo una solución líquida polimérica con AgNPs.

Posterior a esto, y con la finalidad de fabricar películas de material híbrido polimérico con un espesor inferior a 50 μm , la solución polimérica viscosa fue sometida al proceso "*blade coating*", descrito anteriormente. Ulteriormente, tras un proceso de eliminación de solventes en una estufa de vacío a 84.66 kPa (25 "Hg) y 298.15 K (25 °C) por 24 horas, se obtuvieron películas del material híbrido polimérico. Las películas fueron desprendidas cuidadosamente del molde y posteriormente almacenadas en bolsas de plástico en ambiente seco para su posterior caracterización. Estas películas híbridas fueron caracterizadas primeramente en cuanto a su espesor con un micrómetro "Mitutoyo", obteniéndose un espesor similar al de las películas de PLA puro, $\sim 20 \mu\text{m}$.

En la **Figura 3.4** se presenta un esquema general del proceso para la síntesis de las películas de material híbrido polimérico.

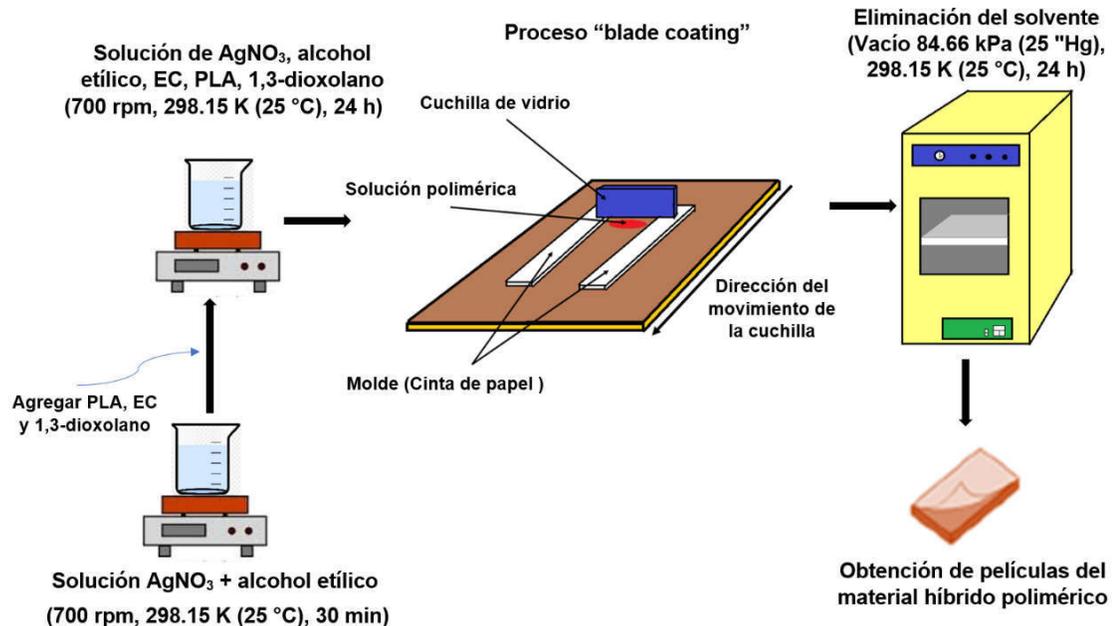


Figura 3.4 Esquema general del proceso de síntesis de las películas de material híbrido polimérico.

Una vez obtenidas tanto las películas de PLA puro como las películas híbridas, se procedieron a caracterizarlas como se describe en la siguiente sección.

3.3. Caracterización de las películas de PLA puro y del material híbrido polimérico

Para la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo, se utilizaron diversas técnicas, las cuales se describen a continuación en cuanto a su principio físico y correspondiente protocolo utilizado para cada muestra bajo estudio.

3.3.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización mediante FTIR se empleó para identificar las vibraciones características de los principales grupos químicos funcionales característicos del PLA y el material híbrido polimérico. Los componentes básicos de un espectrómetro FTIR son: una fuente de radiación infrarroja, un elemento que permita aislar la luz IR en regiones espectrales definidas (interferómetro), un portamuestras, un detector de la radiación infrarroja, un amplificador y un digitalizador de señales (computadora). El rayo policromático de radiación IR que sale de la fuente entra en el interferómetro donde se produce un patrón especial de la señal (interferograma). El rayo resultante atraviesa el compartimento de la muestra, donde se transmite o se absorbe en la superficie de la muestra. Como producto de la interacción entre el rayo IR y la muestra, se absorben las energías correspondientes a las diferentes frecuencias, que son específicas de los diferentes modos de vibración de los grupos químicos de la muestra analizada. La radiación pasa al detector, el cual con la ayuda de una computadora convierte el interferograma en un espectro de absorción mediante una técnica matemática llamada transformada de Fourier [130].

La técnica de FTIR se fundamenta en los principios de la espectroscopía molecular, la cual tiene como principio básico identificar los modos de vibración de los átomos en una molécula, cuando la muestra es sometida a un estímulo electromagnético en un intervalo del espectro electromagnético que corresponde al infrarrojo (infrarrojo medio, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). En esta técnica experimental se dirige la radiación infrarroja hacia la muestra; en consecuencia y en función de su estructura, parte de la radiación es absorbida y la otra parte la atraviesa (se transmite). En consideración de que existe una vibración característica para cada tipo de enlace químico cuando la muestra es sometida al haz de luz infrarroja, al someter a un análisis de Fourier las mediciones experimentales de absorbancia o transmitancia se identifican ciertas bandas en los espectros FTIR obtenidos. Dichas bandas son asociadas a modos de

vibración específicos de los diferentes grupos químicos que forman parte de la estructura de la muestra. Razón por la cual la señal obtenida en la prueba FTIR es un “espectro FTIR” que representa una huella dactilar de la muestra analizada [130].

El análisis de FTIR se realizó a las películas de polímero puro y del material híbrido polimérico, ambos tipos de películas analizadas con un espesor de ~20 μm . Los espectros FTIR fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de infrarrojo IRAffinity-1S de Shimadzu®. Las mediciones experimentales se llevaron a cabo en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , tomando un total de 45 barridos.

3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando se mantiene a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a una tasa de cambio constante, en un intervalo de temperatura definido [131]. En la técnica de DSC se dispone de dos cápsulas o portamuestras. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra no debe tener muestra, ya que se utiliza como referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula para inducir cambios de temperatura y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta alguna diferencia de temperatura, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas [132]. La representación gráfica de la potencia de calentamiento frente a la temperatura es lo que se denomina diagrama DSC o termograma. El área bajo las curvas que se observan en el gráfico de DSC se utiliza para calcular las entalpías; este valor es esencial

para medir el porcentaje de cristalinidad de la muestra [133]. Mediante el análisis de los gráficos de DSC se determinan características de la muestra como el calor de fusión y el grado de cristalización de materiales semicristalinos, estimándose también la temperatura de transición vítrea tanto en materiales amorfos como semicristalinos [134].

En este trabajo de tesis, el estudio mediante DSC se realizó solo en la matriz de PLA pura, con la finalidad de determinar las diferentes transiciones térmicas (transición vítrea (T_g), punto de fusión (T_m)) que ocurren en el PLA y corroborar la posibilidad de formación de cristales (cristalinidad) durante el proceso de manufactura de las películas. El grado de cristalinidad de un polímero es un parámetro importante que se correlaciona con las propiedades mecánicas y eléctricas. El equipo utilizado fue un DSC Perkin Elmer Diamond®. Se utilizaron las siguientes condiciones experimentales: un peso máximo de la muestra de 10 mg y una tasa de calentamiento de 10 K/min. La muestra de PLA fue calentada hasta una temperatura de 473.15 K (200 °C), para alcanzar un “estado aparente de fundido” y mantener dicha muestra a esta temperatura durante un 1 minuto. Después se procedió a implementar un proceso de enfriamiento a -10 K/min. Una vez enfriada la muestra, se inició el segundo proceso de calentamiento, de igual forma a 10 K/min. Con este proceso de calentamiento y de enfriamiento se buscó borrar el historial termomecánico de las muestras analizadas. Dicho historial está asociado al proceso de manufactura de la muestra en forma de película.

Después de obtener los termogramas del PLA, se calculó a partir de dichos gráficos la entalpía de fusión de la muestra (ΔH_m), lo que permitió a su vez estimar el porcentaje de cristalinidad correspondiente. El porcentaje de cristalinidad se calculó de acuerdo con la ecuación (20):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m^*}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (20)$$

En la ecuación (20), X_c es el porcentaje de cristalinidad, ΔH_m^0 corresponde al valor teórico de la entalpía de fusión de un PLA 100% cristalino, en este caso estimado en 93.6 J/g [13], [135]. ΔH_m^* corresponde a la diferencia entre la entalpía de fusión (ΔH_m) y la entalpía de cristalización (ΔH_c), las cuales fueron obtenidas a partir del termograma experimental.

3.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite la caracterización topográfica de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes eléctricas, y se puede obtener información cualitativa y cuantitativa sobre diversas propiedades físicas como la rugosidad. El AFM es una herramienta poderosa ya que permite alcanzar una resolución atómica o molecular en sus mediciones experimentales. En un análisis de AFM se utiliza una punta que registra continuamente la topografía de la superficie de una muestra. Con esta técnica se pueden analizar diferentes materiales entre los que se encuentran los polímeros, metales, cerámicos, compósitos, etc. El AFM se puede manipular en modo de contacto intermitente ("*tapping*"), el cantiléver del AFM vibra sobre la superficie de la muestra a una determinada frecuencia, de tal manera que la punta sólo está en contacto intermitente o discreto con la superficie analizada. El modo intermitente tiene la ventaja de que se reducen considerablemente las fuerzas de cizallamiento o fricción asociadas con el movimiento de la punta sobre la muestra, es decir, se reduce la interacción entre la punta y la muestra. Este modo de análisis es recomendable para el estudio de muestras cuyo análisis se dificulta debido a su pobre dureza [136].

Para el análisis de la superficie del material híbrido polimérico sintetizado, se utilizó un microscopio de fuerza atómica serie Tosca 400 de Anton Paar® equipado con un cantiléver de silicio Arrow™ de 160 μm de largo, 45 μm de ancho y un espesor de 4.6 μm . El cantiléver utilizado tiene una constante de fuerza de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 285 kHz. El microscopio fue operado

en modo intermitente. Para el análisis de las muestras se llevaron a cabo diferentes tamaños de barrido de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ hasta $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en diferentes zonas de la muestra. A partir del registro de datos mediante el AFM, se obtuvieron distintas imágenes que se analizaron con el software Gwyddion 2.5[®], con lo cual se obtuvieron mediciones experimentales de rugosidad.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza un haz de electrones acelerados, es decir, es un haz de electrones que viaja a gran velocidad a través de un vacío casi perfecto para interactuar con la muestra bajo estudio, la cual debe de ser de un espesor muy delgado, del orden de algunos micrómetros [137]. La interacción entre los electrones y la muestra es la principal fuente de información para construir imágenes TEM, es decir, la estructura interna de la muestra provoca que una parte de la fuente sea transmitida y la otra absorbida y/o reflejada. A partir de estas interacciones entre los electrones y la muestra se generan una serie de señales que son función de la distribución de la densidad electrónica de la muestra, permitiendo la construcción de diferentes tipos de imágenes y de grupos de datos analíticos, que interpretados adecuadamente revelan las características estructurales y morfológicas de la muestra analizada [138]. Para el caso del material híbrido polimérico, además de analizar su estructura y morfología, se llevó a cabo también un análisis para visualizar y analizar las nanopartículas presentes en dicho material, identificando su distribución espacial, su tamaño, y su estructura cristalina [51].

Las películas del material híbrido fueron caracterizadas morfológicamente mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución utilizando un microscopio Titan FEI. Para esta caracterización, cada una de las películas previamente sintetizadas se recortaron en pequeñas muestras de secciones cuadradas menores a 1 mm^2 . Estas muestras se montaron de manera separada

en rejillas de cobre, las cuales fueron analizadas en el TEM. A partir de este análisis se obtuvieron imágenes, las cuales fueron examinadas en un analizador de imágenes (Digital micrograph Gatan) con la finalidad de caracterizar la forma, el tamaño y la distribución espacial de las AgNPs que fueron sintetizadas *in situ* en la matriz polimérica de PLA. Como producto también de este análisis, se llevó a cabo un análisis de alta resolución que fue focalizado sobre la estructura cristalina de las nanopartículas, esto con la finalidad de corroborar la estructura cristalina de las AgNPs embebidas en la matriz PLA.

3.3.5. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) es una técnica de caracterización reológica para el estudio del comportamiento viscoelástico de materiales poliméricos principalmente. Mediante esta técnica de caracterización se pueden desarrollar estudios reológicos más especializados, como es el caso de los fenómenos de relajación mecánica que puede manifestar la estructura amorfa de los materiales poliméricos. En la sección 2.1.2.1 de este escrito se presenta información detallada correspondiente al DMA.

Las películas de PLA puro y del material híbrido polimérico fueron sometidas a un análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando un reómetro Anton Paar MCR 301 con el accesorio UXF12/UNI, y un horno de convección CTD 450 para DMA extensional (ver **Figura 3.5**). La geometría de las muestras o probetas utilizadas fue en forma de película rectangular con dimensiones de 7 mm de ancho, 30 mm de largo y un espesor promedio de 20 μm . Las mediciones experimentales se llevaron a cabo en el modo de tensión, bajo las siguientes condiciones: frecuencia de 1 Hz, amplitud de deformación de 0.05% con respecto al tamaño de la muestra (largo). El intervalo de temperatura utilizado en el análisis fue de 303.15 K (30 °C) a 403.15 K (130 °C) con una rampa de calentamiento de 1 K/min. Para cada una de las muestras se registró el módulo elástico complejo (E^*), que se compone de una parte real (E') y una parte imaginaria (E''). Y La

proporción entre E'' y E' define a $\tan \delta_m$ que también se conoce como factor de disipación o de amortiguamiento.



Figura 3.5 Reómetro Anton Paar MCR 301. A la derecha se observa el horno de convección CTD 450 para DMA extensional y a la izquierda los tambores donde se coloca la muestra en forma de película.

3.3.6. Análisis dieléctrico dinámico (DDA)

El principio físico del análisis dieléctrico dinámico, o DDA por sus siglas en inglés, se basa en aplicar un estímulo eléctrico (campo eléctrico) de manera oscilatoria, siguiendo una forma sinusoidal, a una muestra en forma de película. La respuesta obtenida es una corriente eléctrica que se encuentra en desfase con respecto al estímulo aplicado [139]. En la sección 2.1.2.2 de este trabajo de tesis se describieron más detalles correspondientes al DDA.

El estudio de las propiedades dieléctricas de los materiales analizados se realizó utilizando un electrómetro Agilent E4980A acoplado a los platos paralelos (electrodos) del reómetro Anton Paar. A partir de las mediciones del electrómetro se obtuvo, la capacitancia (C) y el factor de disipación ($\tan \delta_e$) en función de la frecuencia, en un intervalo logarítmico de 20 Hz a 2 MHz. Las mediciones se desarrollaron para diferentes escalones de temperatura constantes de 10 en 10 K (de 303.15 a 373.15 K). Las muestras se evaluaron en forma de película ($\sim 20 \mu\text{m}$ de espesor), aplicando un voltaje sinusoidal cuya amplitud fue de 2 V,

con un “*bias*”¹³ de 2 V. Las películas del polímero puro y las del material híbrido polimérico fueron colocadas entre dos electrodos de titanio que forman parte del accesorio del Reómetro Anton Paar MCR 301, como se ilustra en la **Figura 3.6**.

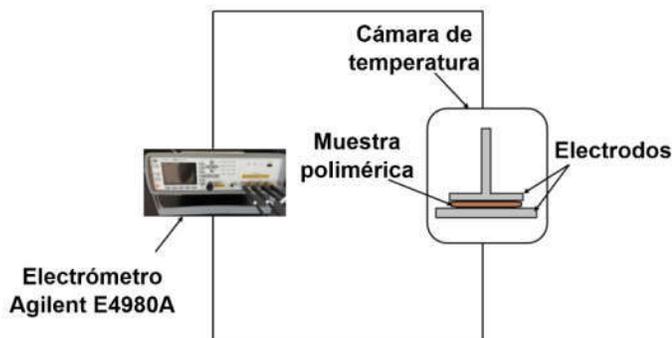


Figura 3.6 Esquema de la configuración experimental utilizada para el DDA.

A manera de comentario final para este capítulo, en la **Tabla 3.4** se resumen las técnicas de caracterización utilizadas para cada material, y que corresponden a la evaluación necesaria de las muestras correspondientes para el logro de los objetivos de este trabajo.

Tabla 3.4 Técnicas de caracterización empleadas en cada material.

Muestras	Viscosidad	FTIR	DSC	AFM	TEM	DMA	DDA
Solución de PLA	✓	X	X	X	X	X	X
Películas de PLA puro	X	✓	✓	X	X	✓	✓
Películas de PLA-1% AgNO ₃	X	✓	X	✓	✓	✓	✓
Películas de PLA-2% AgNO ₃	X	✓	X	✓	✓	✓	✓
Películas de PLA-5% AgNO ₃	X	✓	X	✓	✓	✓	✓

¹³ Un bias es un voltaje aplicado a un dispositivo electrónico para alcanzar un valor estable en el voltaje de salida, y así medir una señal sinusoidal dentro del rango óptimo de detección del equipo sin interferencia alguna.

La descripción de la metodología experimental y los principios físicos de las técnicas de caracterización, permitirán discutir de manera acertada los resultados experimentales. En el siguiente capítulo, se presentarán y discutirán los resultados obtenidos para cada técnica de caracterización.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de la caracterización morfológica, mecánica y dieléctrica de los materiales estudiados. Para una mejor comprensión y lectura, estos resultados se presentan en tres partes. En la primera parte se describen los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica, mecánica y dieléctrica de la matriz polimérica pura (películas de PLA puro) que fue utilizada como materia prima para la síntesis del material híbrido polimérico. En la segunda parte se presentan y discuten los resultados correspondientes a las respectivas caracterizaciones de las muestras de material híbrido. Por último, en la tercera parte se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de la comparación de las propiedades mecánicas y las dieléctricas para el PLA y el PLA-AgNPs.

4.1. Resultados de la caracterización de la matriz polimérica pura (PLA)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica, mecánica y dieléctrica de las películas de PLA puro. En la **Figura 4.1** se muestra una fotografía que corresponde a dos muestras de películas poliméricas manufacturadas a partir del PLA utilizando 1,3-dioxolano como solvente, a una concentración nominal del 10% (m/v) de PLA. Con este resultado, se corroboró la posibilidad de manufacturar películas que son mecánicamente flexibles y con un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$, lo cual también es evidencia de la propiedad termoplástica del PLA. La transparencia en las películas de PLA puro manufacturadas, es una evidencia macroscópica cualitativa que indica un nivel bajo o nulo de cristalización en las películas.

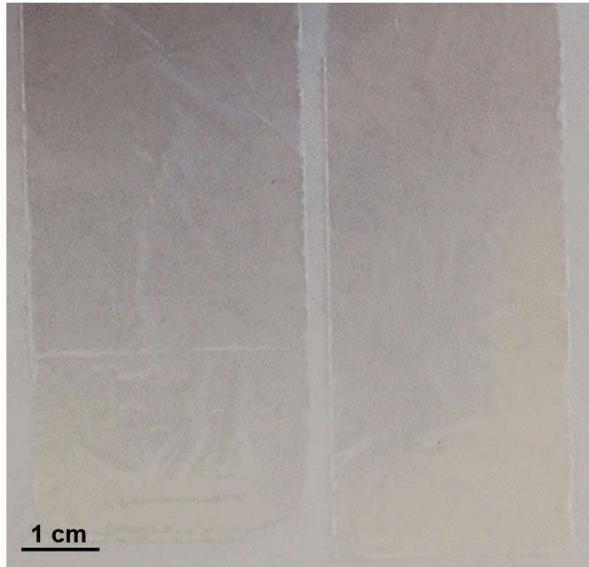


Figura 4.1 Fotografía de las películas manufacturadas de PLA puro (espesor: $\sim 20 \mu\text{m}$).

4.1.1. Resultados de la estructura y morfología de las películas de PLA puro

Con respecto al estudio de la estructura y morfología de las películas de PLA puro, dicho estudio comprende resultados obtenidos a partir de FTIR y DSC.

4.1.1.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las películas de PLA

En esta sección se describen y discuten los resultados obtenidos mediante FTIR para la matriz polimérica pura. Para tal efecto, en la **Figura 4.2** se muestra el espectro FTIR obtenido, en el cual se identifican de manera gráfica las bandas correspondientes a los diferentes modos de vibración de los principales grupos químicos del PLA. Aunado a esto, en la **Tabla 4.1** se resume la información identificada mediante este análisis.

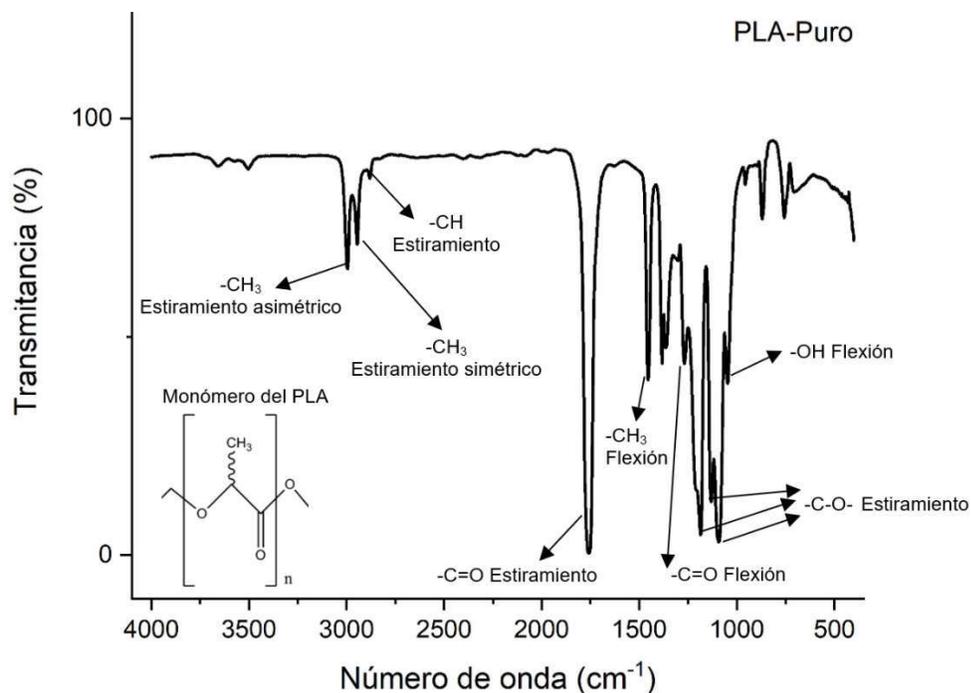


Figura 4.2 Espectro de FTIR del PLA puro.

Tabla 4.1 Asignación de bandas de absorción del FTIR para el PLA puro.

Grupo químico	Modo de vibración	Número de onda de las bandas de absorción experimentales (cm ⁻¹)	Número de onda de las bandas de absorción de la bibliografía (cm ⁻¹) [13], [104], [140]–[142]
-OH	Estiramiento	3503	3505
-CH ₃ -	Estiramiento	2995 (asimétrico)	2997
-CH ₃ -	Estiramiento	2945 (simétrico)	2947
-CH	Estiramiento	2880	2882
-C=O	Estiramiento del carbonilo	1758	1760
-CH ₃	Flexión	1454	1452
-CH-	Deformación con flexión simétrica	1383	1385
-CH-	Deformación con flexión asimétrica	1362	1360
-C=O	Flexión	1269	1270
-C-O-	Estiramiento	1186, 1131, 1092	1185, 1130, 1090
-OH	Flexión	1047	1045
-C-C-	Estiramiento	956, 869	960, 873

Entre los diferentes modos de vibración de los principales grupos químicos del PLA puro que se lograron identificar en el espectro FTIR se tienen, en primera instancia, el de estiramiento asimétrico del $-CH_3$, y los modos de vibración simétricos de los grupos $-CH_3$ y $-CH$, los cuales se localizan a 2995 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} y 2880 cm^{-1} , respectivamente. Asimismo, se distinguió una banda asociada al estiramiento del grupo carbonilo ($C=O$), que es el grupo funcional principal de la estructura del PLA, y fue ubicado a 1758 cm^{-1} . Además, la vibración de tipo flexión del grupo CH_3 se manifestó en la banda localizada a 1454 cm^{-1} . También se determinaron dos bandas asociadas al grupo $-CH$ a 1383 cm^{-1} y 1362 cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos de flexión asimétrica y simétrica. Igualmente, resaltan también otros modos de vibración que corresponden a tres tipos de estiramiento del grupo $C-O-$ que se identificaron a 1186 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} y 1092 cm^{-1} . Por último, a 954 cm^{-1} y 869 cm^{-1} se identificaron las bandas características de los modos de estiramiento del grupo $-C-C-$. Todas estas bandas de FTIR fueron identificadas a partir de la comparación del espectro de la **Figura 4.2** con otros espectros experimentales del PLA reportados en otros trabajos de investigación, ver **Tabla 4.1** [13], [104], [140]–[142].

Se corrobora de manera cuantitativa en la **Tabla 4.1** que, para el PLA puro, los diferentes modos de vibración identificados prácticamente no presentan variación alguna con respecto a la posición de las bandas reportadas en la literatura. Las pequeñas discrepancias que se puedan detectar en la **Tabla 4.1** para cada una de las bandas son inferiores a 4 cm^{-1} , y este dato se utiliza como criterio para considerarse como variación no significativa [143].

En resumen, los resultados obtenidos mediante el análisis FTIR para el PLA confirmaron que la muestra analizada corresponde al material propuesto para este trabajo de investigación.

Con el objetivo de ampliar la información sobre esta muestra en lo referente a su capacidad de cristalización, se llevó a cabo un análisis térmico mediante DSC, lo que también permitió determinar las propiedades térmicas del PLA. Los resultados obtenidos se presentan y discuten en la siguiente sección.

4.1.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las películas de PLA

Los resultados obtenidos mediante DSC para la muestra de PLA se presentan de manera gráfica en la **Figura 4.3**. En esta figura se identifican de manera clara los procesos endotérmicos y exotérmicos que caracterizan a esta muestra.

Aunado a esto, en la **Tabla 4.2** se presentan los valores estimados para la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), el punto de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad X_c , los cuales fueron calculados a partir de los gráficos de la **Figura 4.3**. Los valores obtenidos de T_g , T_c , T_m y el grado de cristalinidad (X_c) son consistentes con lo reportado en la literatura para el PLA [5], [76], [104], [144]–[146].

Tabla 4.2 Parámetros obtenidos del análisis DSC del PLA^a.

Calentamiento	T_g (K)	ΔH_c (J/g)	T_c (K)	ΔH_m (J/g)	T_m (K)	X_c (%)
Primer Calentamiento a 10 K/min	338.93	-----	-----	2.3	420.58	2.45
Segundo Calentamiento a 10 K/min	335.85	-5.83	389.6	22.99	420.75	18.33

^a T_g , temperatura de transición vítrea; ΔH_c , entalpía de cristalización; T_c , temperatura de cristalización; ΔH_m , entalpía de fusión; T_m , temperatura de fusión; X_c , porcentaje de cristalización.

A continuación, se describen los diferentes fenómenos térmicos que se logran identificar a partir de las gráficas de DSC para el PLA.

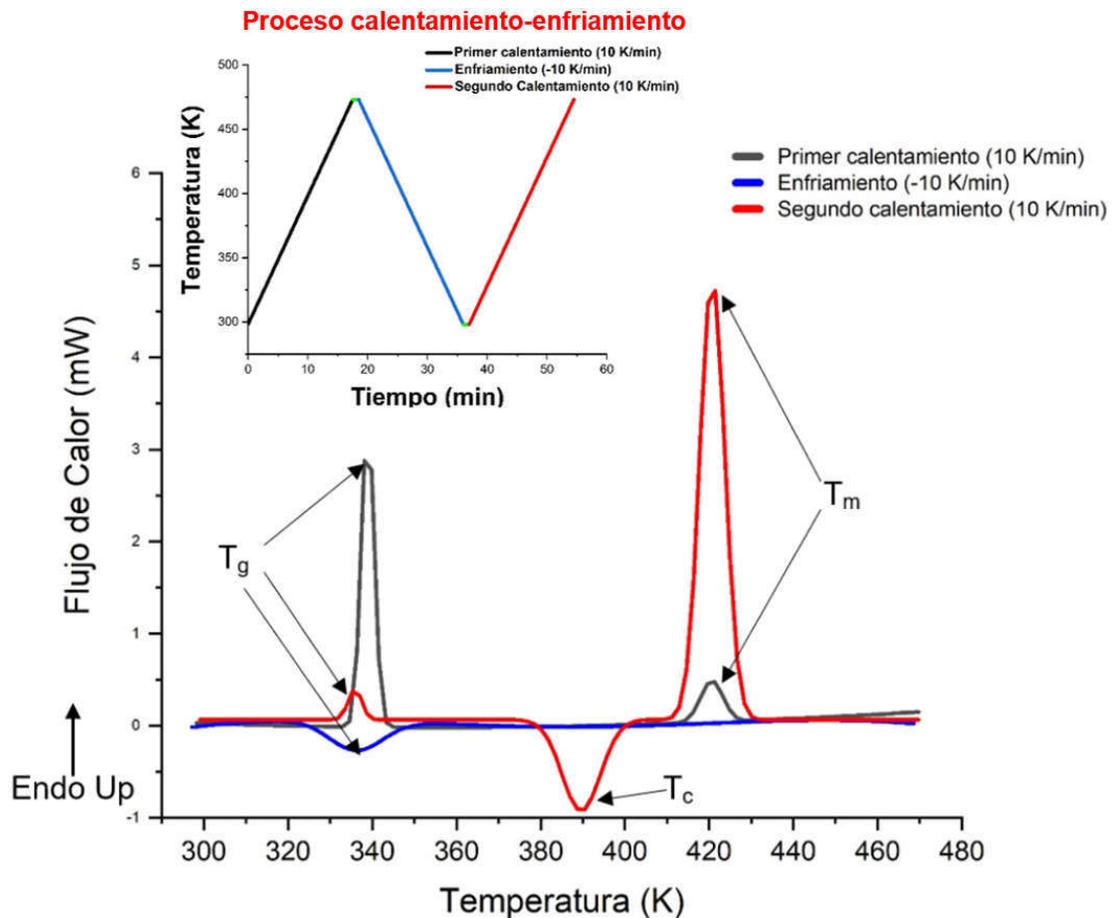


Figura 4.3 Termograma de DSC obtenido para el PLA puro. T_g : temperatura de transición vítrea. T_c : temperatura de cristalización. T_m : temperatura de fusión.

La muestra de PLA analizada fue extraída de una película con un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$. La muestra se sometió a un proceso de calentamiento y enfriamiento, este proceso se identifica de manera gráfica en el recuadro de la **Figura 4.3**. Es conveniente remarcar que esta muestra en particular mantenía en su estructura el historial termomecánico correspondiente al proceso de manufactura utilizado para la fabricación de la película. En el DSC, se realizó un primer calentamiento y se registraron las mediciones experimentales obtenidas. Éste primer calentamiento se realizó con la finalidad de borrar dicho historial. Después, la muestra se sometió a un enfriamiento seguido de un segundo calentamiento; esto

con el objetivo de analizar el comportamiento térmico propio del polímero (sin el historial asociado al proceso de manufactura para la obtención de la película).

En la **Figura 4.3** se muestra la curva de DSC para el primer calentamiento. Es posible determinar un pico endotérmico a 338.93 K (65.78 °C), el cual corresponde a la T_g del PLA. Además, se distingue que el pico endotérmico de la T_g en el primer calentamiento es más pronunciado en comparación con la amplitud del pico identificado en la curva del segundo calentamiento. Esto sucede porque durante el primer calentamiento de la muestra está presente el historial termomecánico que posee dicha muestra debido al proceso de manufactura de la película. Este efecto ya no se manifestó en el segundo calentamiento.

De la misma forma, en la **Figura 4.3** se puede ubicar un pico endotérmico en la curva DSC a 420.58 K (147.43 °C) correspondiente al punto de fusión. El pico de fusión es menos pronunciado en la curva del primer calentamiento con respecto al pico de la curva del segundo calentamiento. Esto ocurre debido a que la entalpía de fusión obtenida durante el primer calentamiento es función solamente de la fusión de los cristales que ya estaban formados previamente en la muestra en forma de película, y corresponde a una cristalinidad del 2.45%. El pico correspondiente al punto de fusión durante el segundo calentamiento es más pronunciado debido a que durante el segundo calentamiento se debió haber incrementado la cantidad de cristales, reflejándose en un aumento en el consumo de energía requerida para fundir dichos cristales, y por ende, un incremento en el área del pico endotérmico asociada al proceso de fusión [81]. Los valores de entalpía correspondientes a los picos asociados a la fusión y la cristalización permitieron calcular un grado de cristalinidad de 18.33%, el cual es aproximadamente 7 veces mayor en comparación al grado de cristalización obtenido durante el primer calentamiento.

Por otro lado, durante el primer calentamiento no hubo formación de nuevos cristales mediante el fenómeno de “cristalización en frío”. El hecho de que no se presentara “cristalización en frío” durante el primer calentamiento se debe, en primer lugar, a que la rampa de calentamiento no les permitió a las cadenas

poliméricas del PLA reordenarse para formar núcleos estables y dar paso al crecimiento de cristales. En segundo lugar, el historial termomecánico del proceso de manufactura de las películas de PLA pudo haber afectado el proceso de cristalización debido al estado conformacional de las cadenas del polímero, y también a la presencia de remanentes del solvente utilizado para la manufactura de dichas películas. Contrario al primer calentamiento, durante el segundo calentamiento se identificó un pico exotérmico (389.6 K) que corresponde al fenómeno de “cristalización en frío”, esto se debe a que cuando se realizó el segundo calentamiento, el historial termomecánico de la muestra fue borrado, lo que permitió a las cadenas del PLA poder ordenarse y favorecer con esto la formación de núcleos estables para iniciar el crecimiento de cristales [80], [147], [148].

En la curva de enfriamiento de la **Figura 4.3** se identificó la transición vítrea a una temperatura de 335.15 K (62 °C), la cual es muy próxima al valor obtenido de T_g durante la curva del primer calentamiento. Además, durante el proceso de enfriamiento no se identificó evidencia de cristalización. Esto es común en el PLA y puede deberse a dos razones principalmente. La primera es que la distribución de los isómeros D y L en la estructura del polímero pueden interferir con el proceso de cristalización [147]. La segunda razón es que el PLA se caracteriza por tiempos de cristalización largos, y la velocidad de enfriamiento en este caso (-10 K/min) no fue lo suficientemente lenta para que las cadenas poliméricas pudiesen reagruparse y reorganizarse para así dar lugar al proceso de nucleación y posterior crecimiento de los cristales [80], [81], [147].

En virtud de los resultados obtenidos mediante los análisis FTIR y DSC, se corroboró que el material en cuestión corresponde al PLA que originalmente fue propuesto para este trabajo de investigación. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones mecánica y dieléctrica de las películas de PLA.

4.1.2. Resultados del análisis mecánico dinámico (DMA) de las películas de PLA

Los resultados experimentales obtenidos a partir de la prueba de DMA se presentan en la **Figura 4.4**. Las formas de las tres curvas isócronas, E' , E'' , y $\tan \delta_m$ corresponden al comportamiento reológico típico de un polímero semicristalino. En ellas se visualiza de manera clara tres comportamientos reológicos descritos en tres intervalos de temperatura. A bajas temperaturas, en el intervalo I (303.15 a 333.15 K), se manifiesta de manera más intensa la elasticidad entrópica y energética de la muestra, ya que $E'' \approx 10$ MPa toma valores menores a los de $E' \approx 420$ MPa, y ambas partes, tanto la real como la imaginaria varían muy poco cuando la temperatura cambia.

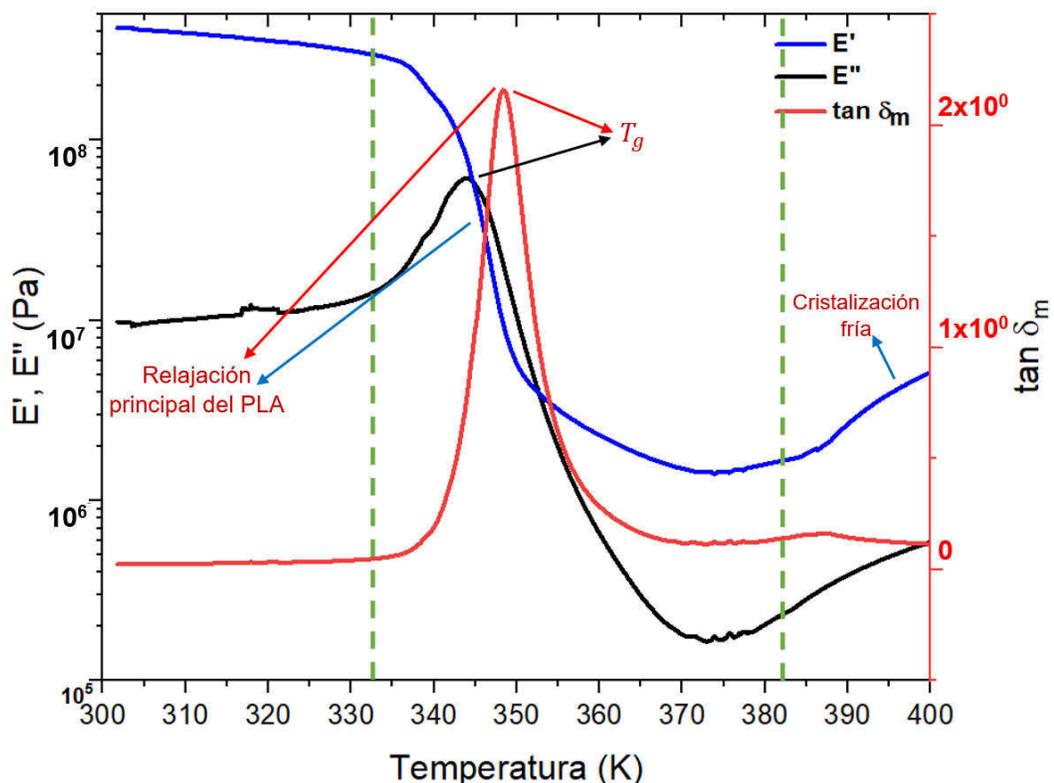


Figura 4.4 E' , E'' y $\tan \delta_m$ del PLA puro en función de la temperatura, con una rampa de calentamiento 1 K/min, a una frecuencia fija de 1 Hz.

Posteriormente, en el intervalo II de temperatura (333.15 a 383.15 K), $E'(T)$ decrece de manera pronunciada cuando la temperatura aumenta y $E''(T)$ se incrementa, alcanzando en esa región un máximo de temperatura donde $dE''/dT \rightarrow \text{máximo}$. Aunado a lo anterior, la relación E''/E' también manifiesta un máximo en la curva $\tan \delta_m$ a una temperatura muy próxima a la temperatura donde $dE''/dT \rightarrow \text{máximo}$. Las temperaturas asociadas a los picos de E'' y de $\tan \delta_m$ pueden ser considerados como una buena estimación de la T_g (348.46 K) de la película analizada [149], lo cual fue corroborado cuando ambas temperaturas fueron comparadas con los valores de la T_g estimados a partir de las curvas de DSC. Las discrepancias en las estimaciones obtenidas mediante DMA y DSC, se deben a que son manifestaciones diferentes del mismo fenómeno, la transición vítrea. A escala macroscópica, la transición vítrea está relacionada con un comportamiento reológico que va de vítreo a blando cuando la temperatura aumenta. A escala molecular, se relaciona con una transición en la movilidad molecular, de movimientos de corto alcance (distancias de movimientos inferiores al tamaño de una unidad repetitiva del PLA) a movimientos de largo alcance (distancias de movimientos superiores al tamaño de una unidad repetitiva del PLA), cuando la temperatura aumenta. Tradicionalmente, se estima la T_g de los polímeros considerando al máximo de la curva de $\tan \delta_m$, siendo para este caso (PLA) un valor de $T_g = 344.15 \text{ K}$ (71 °C).

Por último, a temperaturas correspondientes al intervalo III (383.15 a 403.15 K), cuando la temperatura aumenta, la película analizada debe incrementar la movilidad molecular de largo alcance hasta alcanzar un comportamiento macroscópico que corresponde al flujo (deformación muy grande de la muestra y en donde $E'(T)$ tiende a disminuir). Sin embargo, se identificó en la curva de $E'(T)$ un incremento en su valor cuando la temperatura aumentó. Este comportamiento reológico corresponde a un proceso de “cristalización en frío” en la película de PLA analizada [68], [150], [151].

4.1.2.1. Comparación de las curvas de DSC y DMA para el PLA

En la **Figura 4.5** se presenta un gráfico comparativo entre el comportamiento térmico (DSC) y mecánico (DMA) de la muestra de PLA puro, a través de la curva experimental E' (DMA) y el segundo calentamiento del análisis realizado mediante DSC. En esta figura se identifica una región o intervalo de temperatura en donde se percibe el fenómeno de transición vítrea en las dos curvas experimentales. Además, se distingue a temperaturas superiores a la T_g , en la curva de $E'(T)$ y en la curva del segundo calentamiento registrado en el DSC, el fenómeno de “cristalización en frío”. El proceso de “cristalización en frío” corresponde a un ordenamiento 3D en las cadenas del polímero cuando la temperatura aumenta, y es un proceso que puede presentarse en polímeros semicristalinos que presentan un grado de cristalización muy por debajo de su valor máximo de cristalización (40%), tal es el caso de la película de PLA analizada [68], [150], [151].

El hecho de que se presente la “cristalización en frío” y se identifique de manera clara en la curva de DMA se debe a la rampa de calentamiento utilizada en dicha medición experimental (1 K/min). Con esta rampa de calentamiento se les dio el tiempo suficiente a las cadenas poliméricas de la muestra de poder ordenarse y formar núcleos estables para el posterior crecimiento de dichos núcleos en forma de cristales.

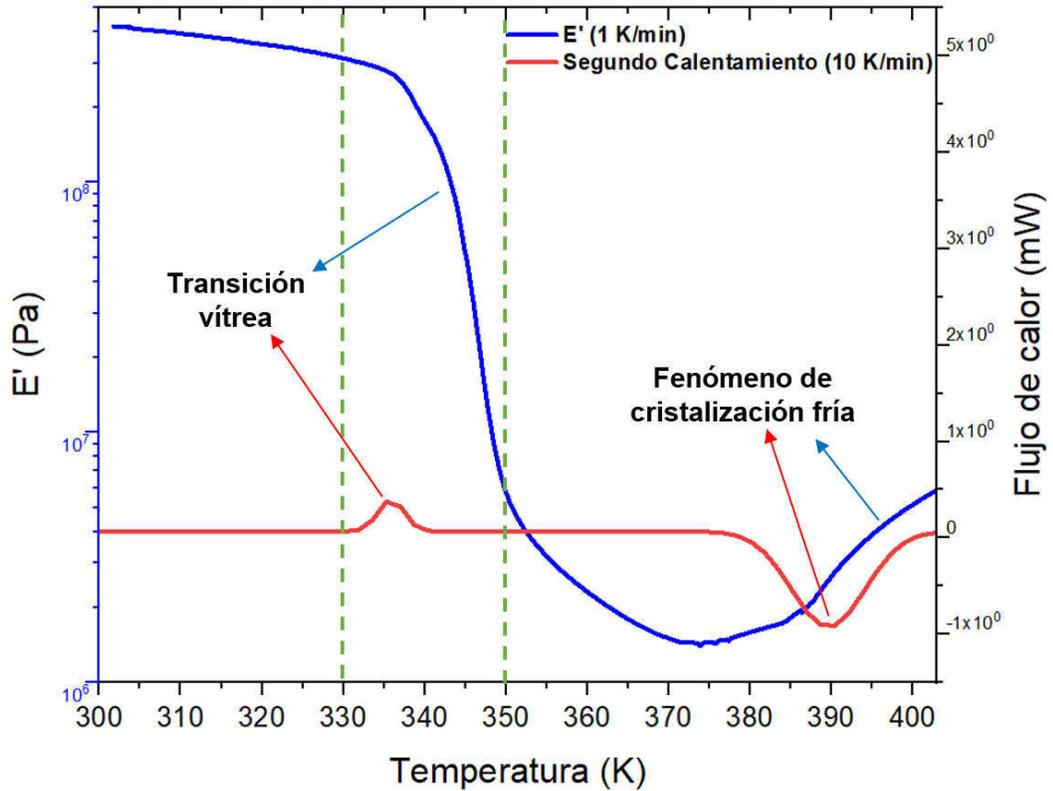


Figura 4.5 Analogía entre E' y los fenómenos registrados en el análisis DSC.

Mediante los resultados obtenidos con el DMA, se identificó la manifestación mecánica de la relajación principal (transición vítrea) y el fenómeno de “cristalización en frío” del PLA, lo que también es consistente con los fenómenos observados en el análisis de DSC (T_g y “cristalización en frío”). Con la finalidad de complementar estos estudios de DMA y DSC, en la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la manifestación eléctrica de la relajación principal del PLA puro mediante DDA.

4.1.3. Resultados del análisis dieléctrico dinámico (DDA) para las películas de PLA

En la **Figura 4.6** se identifican las curvas isotérmicas de ϵ'_r en función de la frecuencia para diferentes temperaturas constantes.

Se observa, a temperaturas inferiores a 343.15 K el comportamiento de las curvas isotérmicas de ϵ'_r es monótono en función de la frecuencia. Sin embargo, para temperaturas superiores a 343.15 K se presenta un decremento en ϵ'_r cuando la frecuencia aumenta. Ésta es la manifestación eléctrica de la relajación principal del PLA, y corresponde al fenómeno de transición vítrea. Esto se debe a que, a frecuencias bajas, la mayoría de los dipolos eléctricos de las cadenas poliméricas del PLA tienen el tiempo suficiente para orientarse elásticamente y almacenar carga eléctrica, lo que contribuye a incrementar el valor de ϵ'_r . Sin embargo, cuando dichos dipolos están sometidos a frecuencias altas, estos no tienen el tiempo suficiente para orientarse, y por ende, el valor de ϵ'_r disminuye [72].

En todas las curvas isotérmicas se puede apreciar que, en la región de frecuencias altas (1 MHz) existe una tendencia a incrementarse la magnitud de ϵ'_r cuando la frecuencia aumenta. Este comportamiento es un resultado común en mediciones experimentales a altas frecuencias y no se considera una respuesta representativa del material, sino de la interfase electrodo-polímero [152].

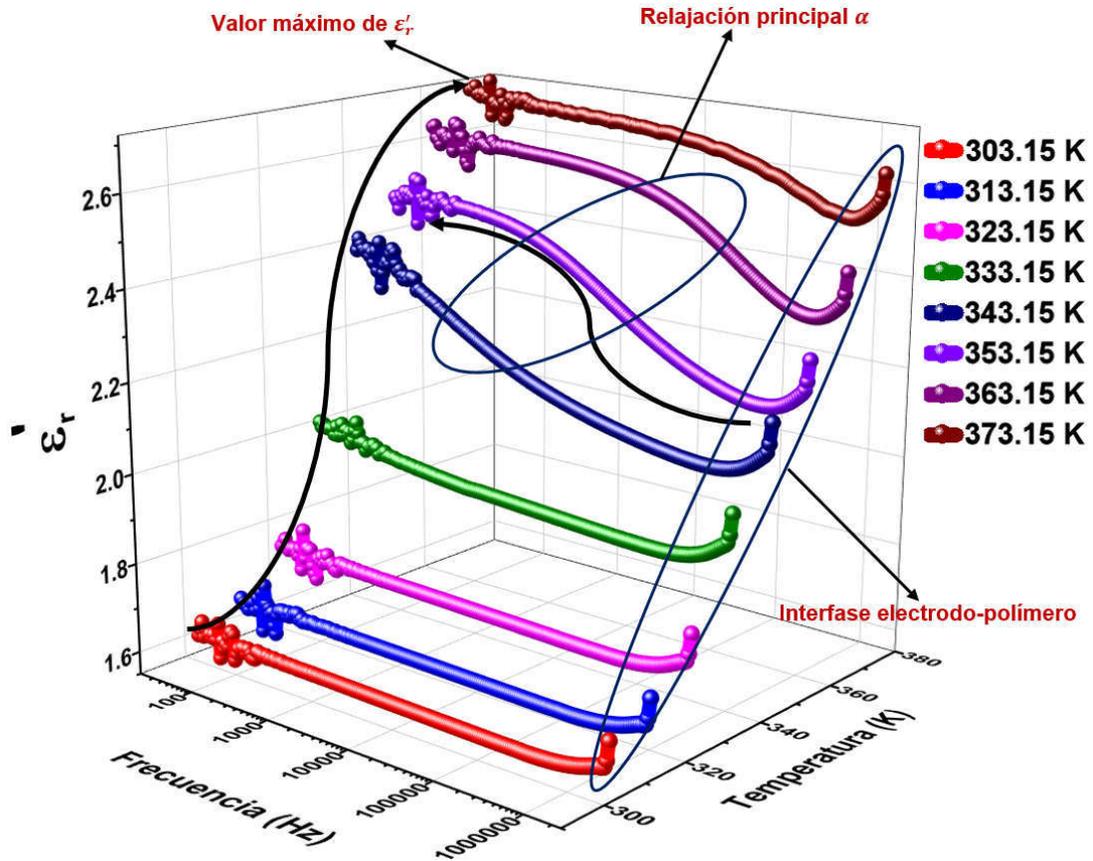


Figura 4.6 ϵ'_r del PLA en función de la frecuencia y la temperatura.

El comportamiento de las curvas isotérmicas de ϵ'_r en la región de la relajación principal α corresponde con un máximo o pico de relajación en las curvas isotérmicas para ϵ''_r y para $\tan \delta_e$, como se puede observar en la **Figura 4.7**. Se identifica en esta figura que los picos de relajación ϵ''_r y $\tan \delta_e$ se deslizan hacia las altas frecuencias cuando la temperatura aumenta. Este comportamiento es una evidencia de que la manifestación eléctrica de la relajación principal del PLA es un proceso térmicamente activado [139]. Debido a esto, se establece que el valor de ϵ'_r asciende con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, el valor de ϵ'_r fue de ~ 1.6 a 303.15 K (30 °C); mientras que a 373.15 K (100 °C), se obtuvo un valor de ~ 2.7 .

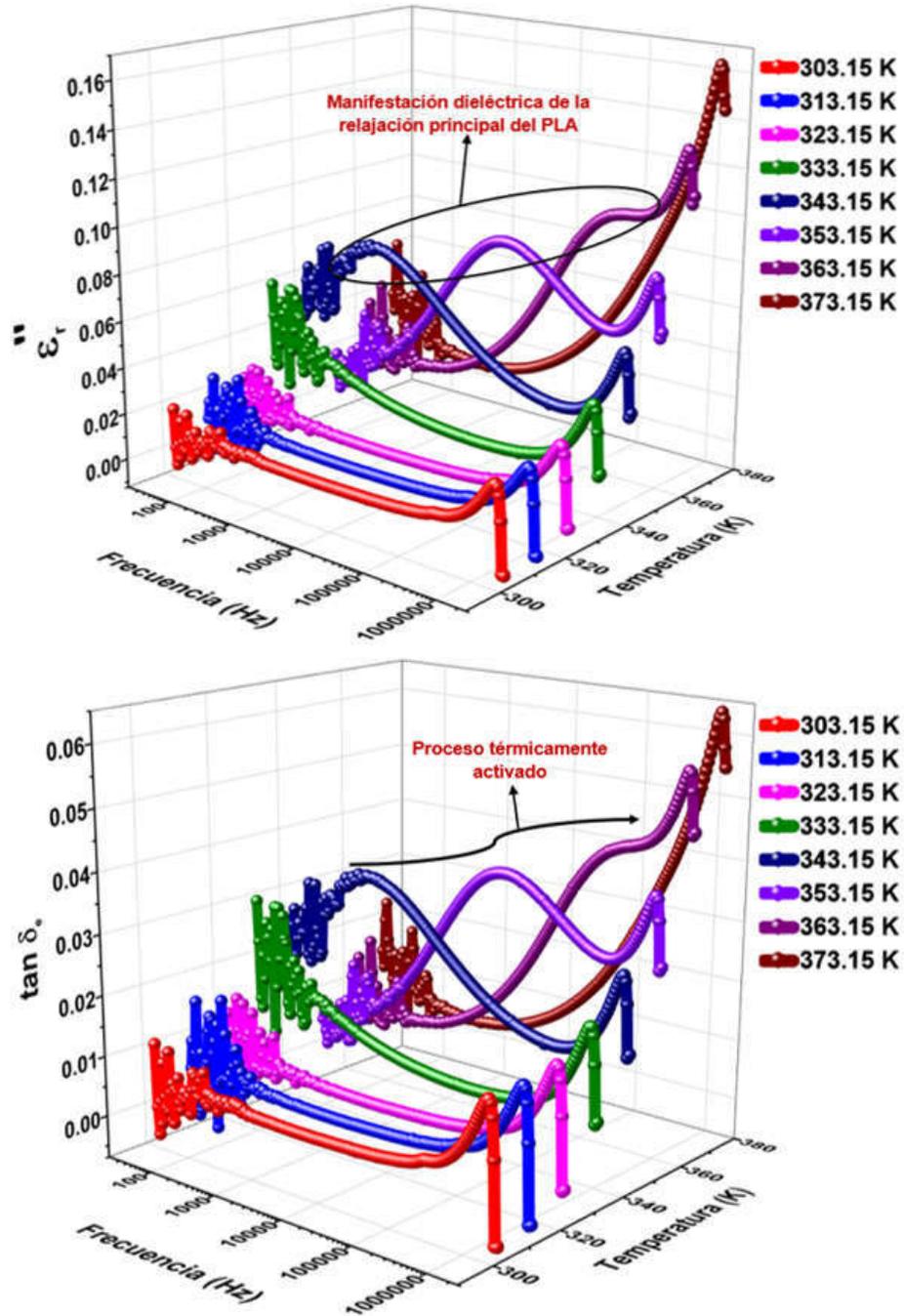


Figura 4.7 ϵ'' y $\tan \delta_e$ del PLA en función de la frecuencia y la temperatura.

La relajación principal del PLA está asociada principalmente al movimiento de reorientación de dipolos eléctricos de las moléculas del polímero. Para poder identificar de manera más clara la manifestación eléctrica de la transición vítrea

(relajación principal), a partir de las curvas isotérmicas de ϵ_r' y de ϵ_r'' , se construyeron curvas isócronas a una determinada frecuencia constante para $\epsilon_r'(T)$, $\epsilon_r''(T)$, y $\tan \delta_e$.

El objetivo de construir estas curvas fue, por una parte, poder estimar la temperatura de transición vítrea del PLA y, por otra parte, relacionar las propiedades mecánicas con las dieléctricas para dicho polímero.

En la **Figura 4.8** se observan las curvas experimentales de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\tan \delta_e$ en función de la temperatura, para una frecuencia constante de 20 Hz. En los gráficos de la **Figura 4.8** se identifican tres intervalos de temperatura. En el intervalo II_e se aprecia a la manifestación eléctrica de la relajación principal del PLA. El comportamiento de las curvas se describe a continuación.

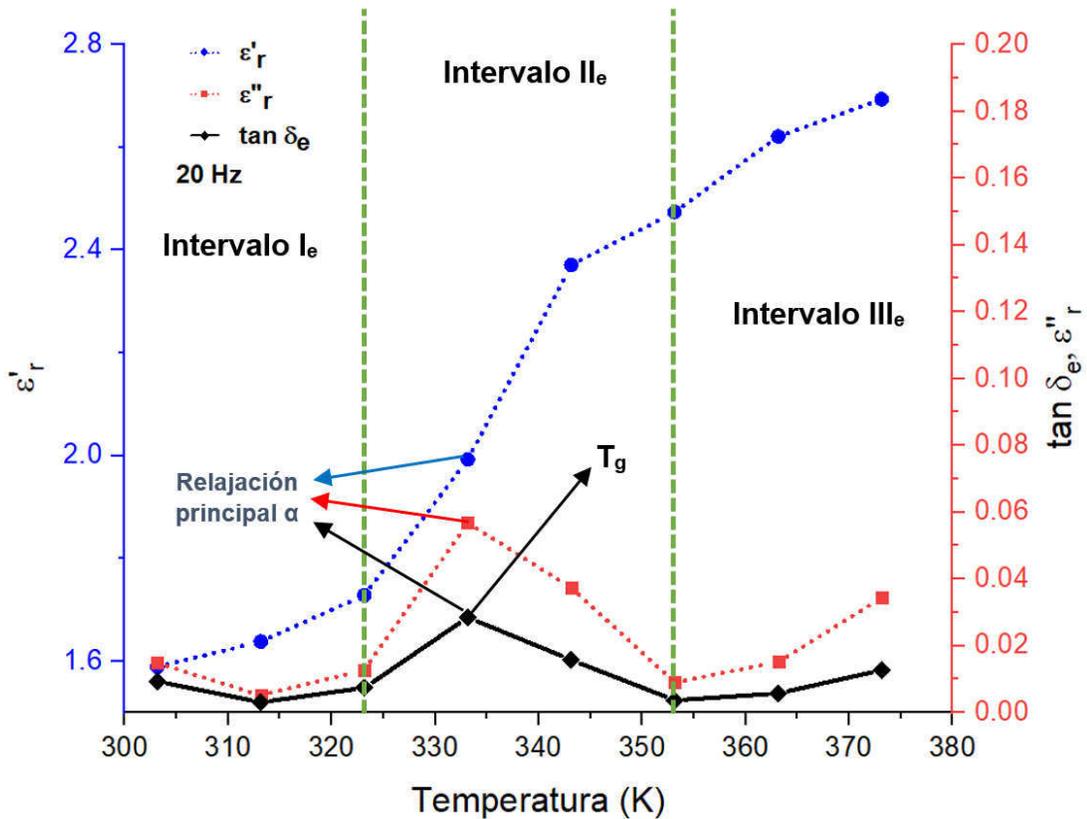


Figura 4.8 ϵ_r' , ϵ_r'' y $\tan \delta_e$ para el PLA en función de la temperatura a 20 Hz.

En el intervalo I_e (303.15 a 323.15 K), correspondiente a bajas temperaturas, el valor de ε'_r (~1.6) presenta muy poca variación cuando la temperatura aumenta. En este mismo intervalo, los valores de ε''_r y de $\tan \delta_e$ tienden a cero debido a que la disipación de energía es mínima.

En el intervalo II_e (323.15 a 353.15 K), el valor de ε'_r aumenta de manera significativa (de 1.72 a 2.47) a medida que aumenta la temperatura. De igual forma la curva $\varepsilon''_r(T)$ presenta un máximo a 333.15 K (60 °C) cuando $d\varepsilon''_r/dT \rightarrow \text{máximo}$. Este comportamiento de $\varepsilon''_r(T)$ se asocia con un incremento en la disipación de energía. Un comportamiento similar ocurre con $\tan \delta_e$, presentando un pico (con un valor de 0.028) en la región donde existe un máximo de movilidad molecular asociada a la disipación de energía. Además, cabe señalar que la temperatura a la que se presenta el pico de $\tan \delta_e$ (333.15 K) corresponde a una estimación de la manifestación eléctrica de la temperatura de transición vítrea del PLA.

Por último, en el intervalo III_e (353.15 a 373.15 K), el valor de ε'_r alcanza un valor de ~2.7, presentando una dependencia menor a la temperatura, en relación con el intervalo II_e. A su vez, ε''_r y $\tan \delta_e$ presentan una caída en su magnitud en comparación con el intervalo II_e, debido a que la disipación de energía es menor en las temperaturas del intervalo III_e.

En síntesis, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DDA, se concluye que la manifestación eléctrica de la transición vítrea en el PLA corresponde a un cambio en la movilidad de los dipolos eléctricos presentes en la macroestructura del polímero. Es decir, en respuesta a la aportación de energía, causada por un aumento en la temperatura: la movilidad en los dipolos pasa de ser de una movilidad molecular de corto alcance a una movilidad molecular de largo alcance.

4.1.3.1. Comparación de las curvas de DSC y de DDA para el PLA puro

En la **Figura 4.9** se presenta un gráfico que corresponde a la comparación entre la curva de la parte real de la permitividad eléctrica relativa compleja (ϵ_r') y la curva del segundo calentamiento realizado en el análisis de DSC. En las curvas, tanto para el DDA como para la de DSC, se observa la manifestación del fenómeno de transición vítrea.

La T_g estimada en el DDA y DSC tienen un valor diferente, al igual que el determinado por DMA (ver **Tabla 4.3**). Pues son manifestaciones diferentes (mecánica, eléctrica y térmica) de un mismo fenómeno (la relajación principal o transición vítrea). Además, la transición vítrea no es una transición termodinámica verdadera (la muestra nunca está en equilibrio termodinámico).

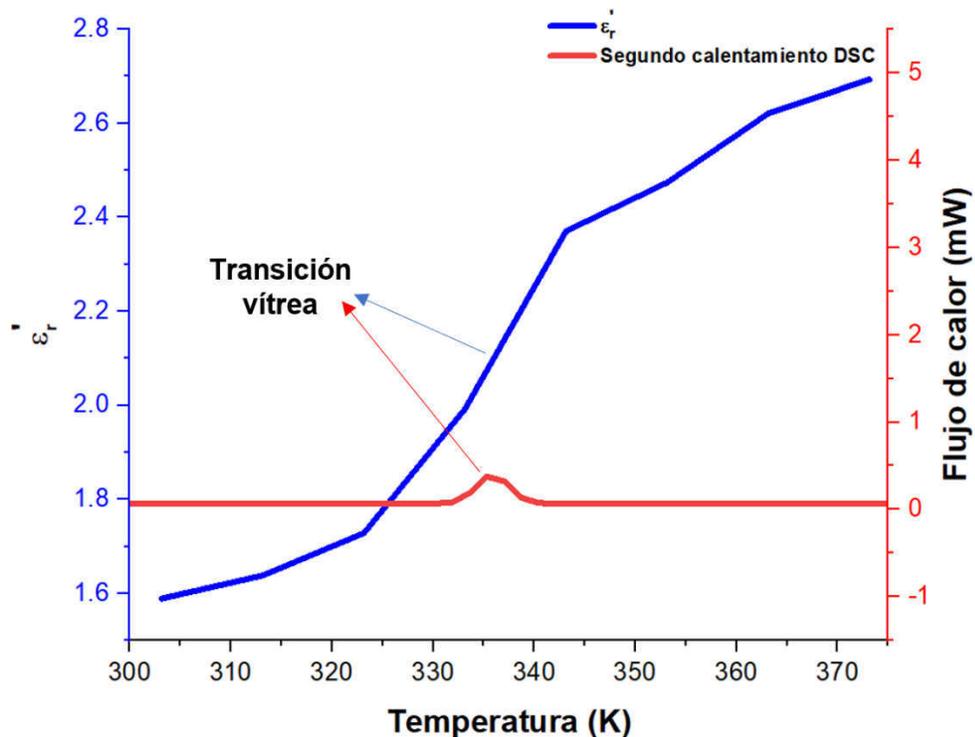


Figura 4.9 Gráfico comparativo entre ϵ_r' y el segundo calentamiento del análisis de DSC.

Tabla 4.3 Comparación entre los valores obtenidos de T_g mediante DMA, DDA y DSC.

	DMA	DDA	DSC
T_g	344.15 K	333.15 K	338.93 K

En resumen, a partir de la caracterización realizada mediante FTIR, DSC, DMA y DDA, se identificaron diversos fenómenos relacionados a la composición química, la estructura y las diferentes manifestaciones térmica, mecánica y dieléctrica de la matriz polimérica de PLA. Por lo tanto, la caracterización de las propiedades del PLA permitió tener una base o referencia con la cual se puede comparar el efecto que tiene la síntesis *in situ* de AgNPs en esta matriz polimérica.

En la siguiente sección se presentan los análisis tanto de la estructura como de la morfología de las películas híbridas, así como el estudio de las manifestaciones mecánica y dieléctrica para dichas muestras de material híbrido polimérico (PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃).

4.2. Resultados de las caracterizaciones de las películas híbridas de PLA-AgNPs

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos para las películas híbridas mediante las técnicas de caracterización AFM, FTIR, TEM, DMA y DDA. Estos resultados fueron analizados y discutidos tomando como referencia los resultados obtenidos para la película de PLA puro, los cuales se describieron en la sección anterior de este mismo capítulo. Tomando en cuenta lo anterior, esta parte de los resultados se describe con el siguiente orden: en primer lugar, se describen los resultados correspondientes a la estructura y morfología de las películas híbridas de PLA-AgNPs; posteriormente, se describen

los resultados obtenidos mediante DMA; y finalmente se describen los resultados obtenidos mediante DDA.

A manera de introducción de la presentación y discusión de estos resultados, en la **Figura 4.10** se presenta una fotografía que corresponde a las tres películas híbridas sintetizadas en este trabajo. Esto con la finalidad de identificar de manera cualitativa y macroscópica aspectos morfológicos de la superficie de estas muestras.

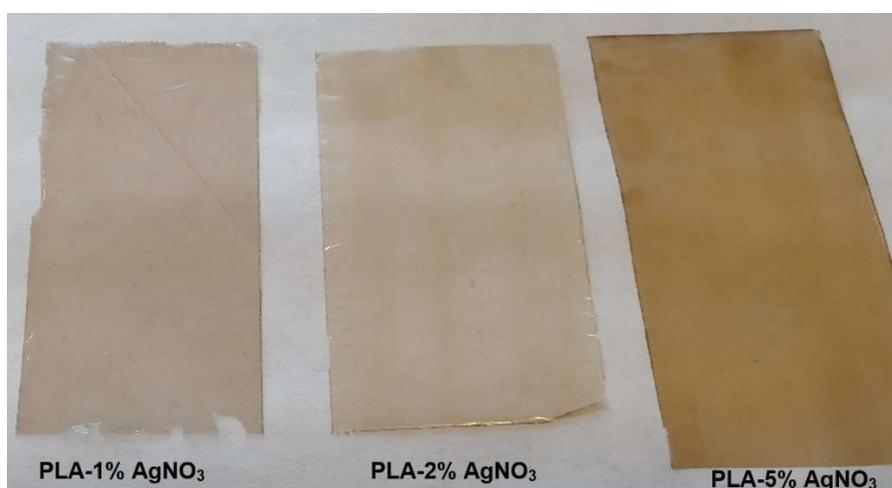


Figura 4.10 Fotografía de las películas híbridas sintetizadas con diferentes concentraciones de AgNO_3 (espesor: $\sim 20 \mu\text{m}$).

Como se puede observar en la **Figura 4.10**, existe una relación entre el color de las películas y la cantidad de sal precursora utilizada en el proceso de síntesis. Este aspecto cualitativo es consistente con otros resultados en donde se ha concluido que, para soluciones de AgNPs acuosas, la concentración de estas nanopartículas define el color de la solución resultante [153]–[156]. Por otra parte, en la misma figura se identifican superficies con una apariencia de “rugosidad mínima”; es decir, un acabado superficial con topografía “lisa”. Este aspecto es muy importante para el desarrollo de posibles aplicaciones donde estas películas lleven a cabo la función de sensor y/o actuador.

Con la finalidad de examinar las superficies obtenidas a una escala de mayor resolución al de las fotografías de la **Figura 4.10**, se llevó a cabo el análisis de las muestras de películas híbridas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), obteniéndose los resultados que se presentan a continuación.

4.2.1. Microscopía de Fuerza atómica (AFM)

La caracterización topográfica de la superficie del material híbrido polimérico fue realizada mediante un microscopio de fuerza atómica Tosca 400 de Anton Paar® en modo “*tapping*”. En las **Figuras 4.11**, **4.12** y **4.13** se observa la topografía en 3D para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, respectivamente. En las imágenes se identifican las crestas y valles que conforman la topografía de la superficie analizada, la cual fue de un área entre 100 μm² y 1 μm².

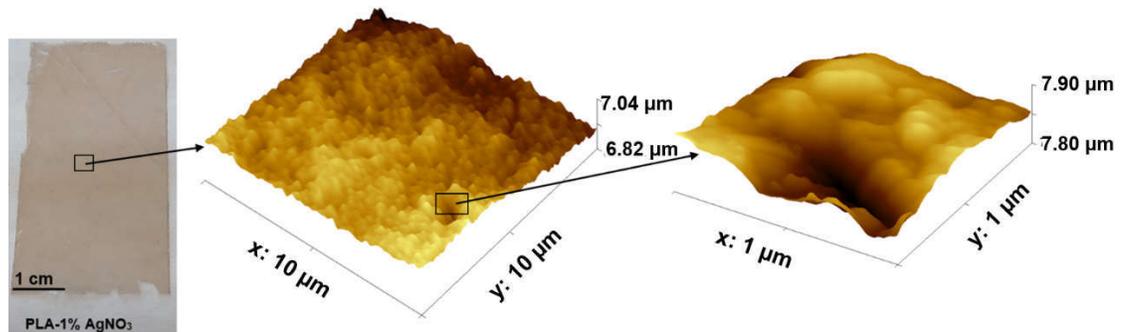


Figura 4.11 Imágenes 3D de altura, obtenidas por AFM en modo “*tapping*” para la muestra PLA-1% AgNO₃ en un barrido de 100 μm² y 1 μm².

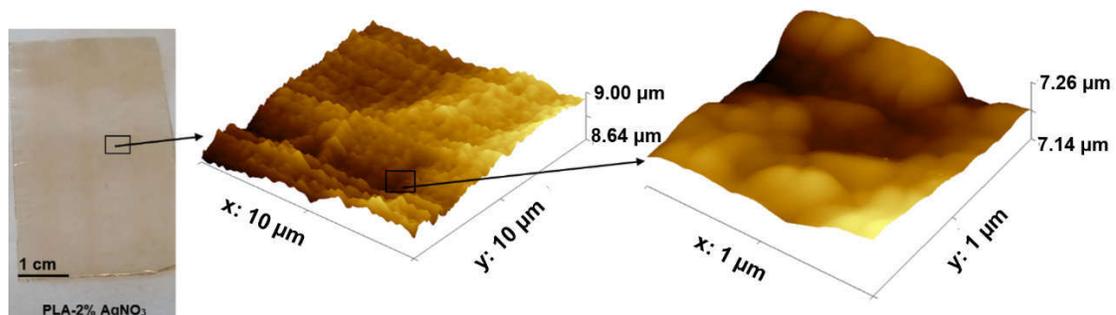


Figura 4.12 Imágenes 3D de altura, obtenidas por AFM en modo “*tapping*” para la muestra PLA-2% AgNO₃ en un barrido de 100 μm² y 1 μm².

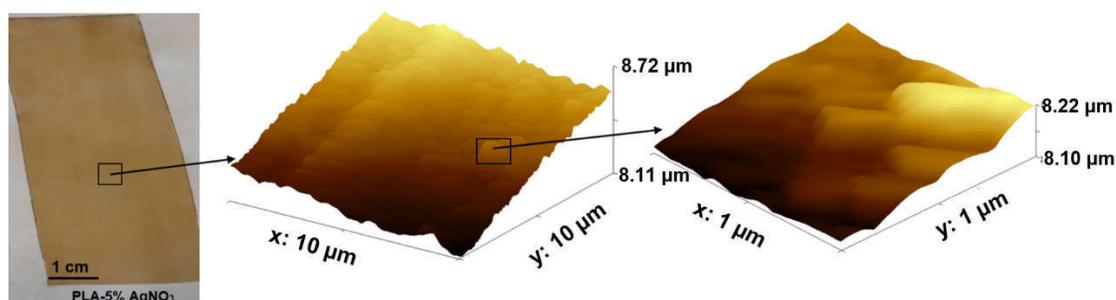


Figura 4.13 Imágenes 3D de altura, obtenidas por AFM en modo “*tapping*” para la muestra PLA-5% AgNO₃ en un barrido de 100 μm² y 1 μm².

En las imágenes presentadas en las **Figuras 4.11**, **4.12** y **4.13** se observa un cambio cualitativo en la rugosidad de la superficie de las películas híbridas al aumentar la concentración de sal precursora AgNO₃ utilizada. Dicho cambio posiblemente se debe a la distribución espacial de las AgNPs y a la interacción entre la matriz polimérica de PLA y las AgNPs, lo que modifica las propiedades en la superficie de las películas híbridas (rugosidad). A este respecto, la variación cuantitativa de la rugosidad caracterizada para diferentes tamaños de barrido (1 μm², 25 μm² y 100 μm²) se presenta en los gráficos de las **Figuras 4.14**, **4.15** y **4.16** para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, respectivamente.

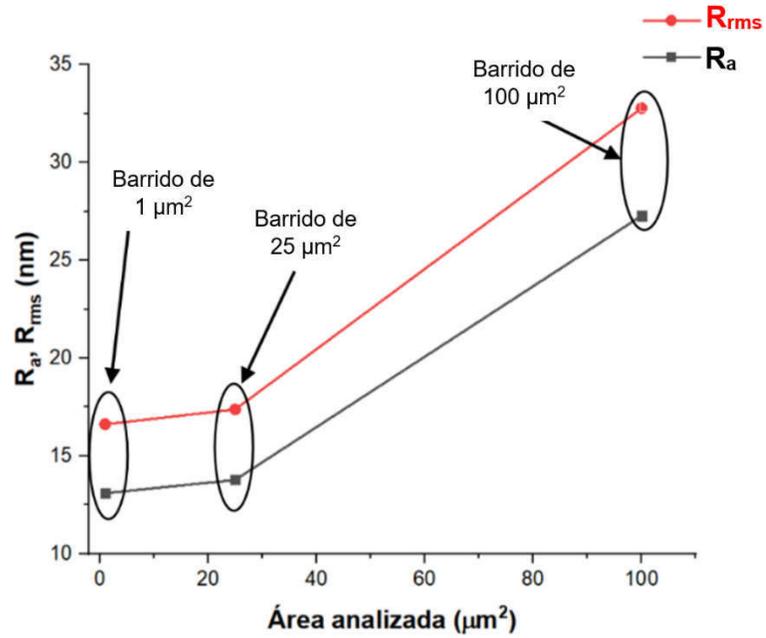


Figura 4.14 Parámetros de rugosidad en función del área analizada para la muestra de PLA-1% AgNO₃.

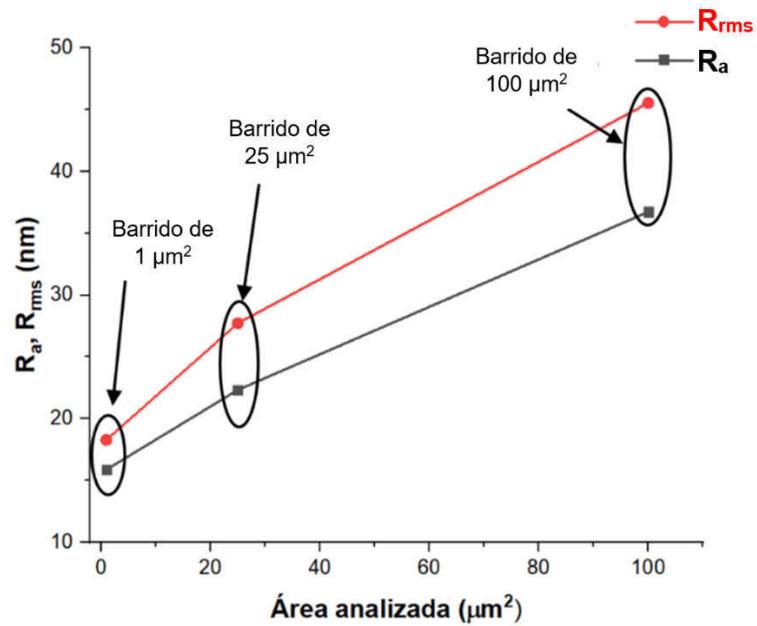


Figura 4.15 Parámetros de rugosidad en función del área analizada para la muestra de PLA-2% AgNO₃.

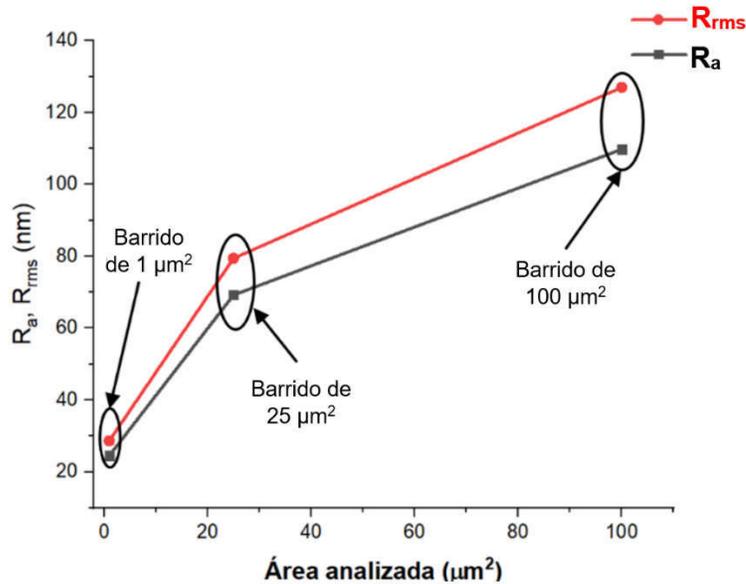


Figura 4.16 Parámetros de rugosidad en función del área analizada para la muestra de PLA-5% AgNO₃.

Se observa que la rugosidad de las películas híbridas presentadas en las **Figuras 4.14, 4.15 y 4.16** es mayor en comparación a la rugosidad del PLA puro reportada en otros estudios realizados en condiciones de análisis similares. En dichos trabajos se reportaron valores de R_a ¹⁴ de 0.2 nm a 1.845 nm, y valores de R_{rms} ¹⁵ de 0.93 nm a 2.35 nm [158]–[162]. Además, en base a los resultados de las mediciones de rugosidad obtenidos, se identificó que, conforme se incrementó la concentración de AgNO₃ utilizada en la síntesis de estas películas híbridas, también se incrementó su rugosidad. Esto podría indicar que existe una relación directa entre la rugosidad del material y la concentración de AgNPs, lo cual también ha sido reportado previamente en [158], [163], [164]. En base a esta caracterización se puede asumir que las nanopartículas sintetizadas en las muestras de material híbrido se distribuyeron en la superficie de ésta. A partir de

¹⁴ R_a es el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas $Z(x)$ medidas a partir de la línea central. Matemáticamente se define como: $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$, donde L es la longitud del muestreo.

¹⁵ R_{rms} representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media; es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas que, a su vez, es la raíz cuadrada de la varianza o segundo momento respecto a la media. Matemáticamente se define como: $R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)|^2 dx}$ [157].

los datos presentados en esta sección se identificó que los parámetros de rugosidad obtenidos dependen fuertemente del tamaño de barrido de superficie de la muestra; es decir, a mayor área de muestreo se detectó una mayor rugosidad [157].

Por otro lado, el aumento de la rugosidad en las películas de PLA puede ser positivo para su aplicación en ingeniería biomédica, ya que el aumento en la rugosidad podría ser favorable para la adhesión de las células biológicas en la superficie del PLA [161].

4.2.2. Resultados obtenidos de la caracterización de la estructura y morfología de las películas híbridas de PLA-AgNPs

Con respecto al estudio de la estructura y morfología de las películas de PLA-AgNPs, dicho estudio comprende los resultados de FTIR y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.2.2.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las películas híbridas

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante FTIR para las tres muestras de PLA-AgNPs, comparándolas con el espectro FTIR obtenido para el PLA puro. Es importante remarcar que este análisis FTIR se llevó a cabo a una temperatura constante (298.15 K); expuesto en otras palabras, sólo se analizó la interacción entre las AgNPs y la matriz polimérica de PLA a dicha temperatura.

En la **Figura 4.17** se presentan los espectros FTIR obtenidos para las muestras de PLA puro y para las 3 muestras PLA-AgNPs que corresponden a los

3 los niveles de concentración de sal precursora de iones plata utilizadas (1%, 2% y 5%).

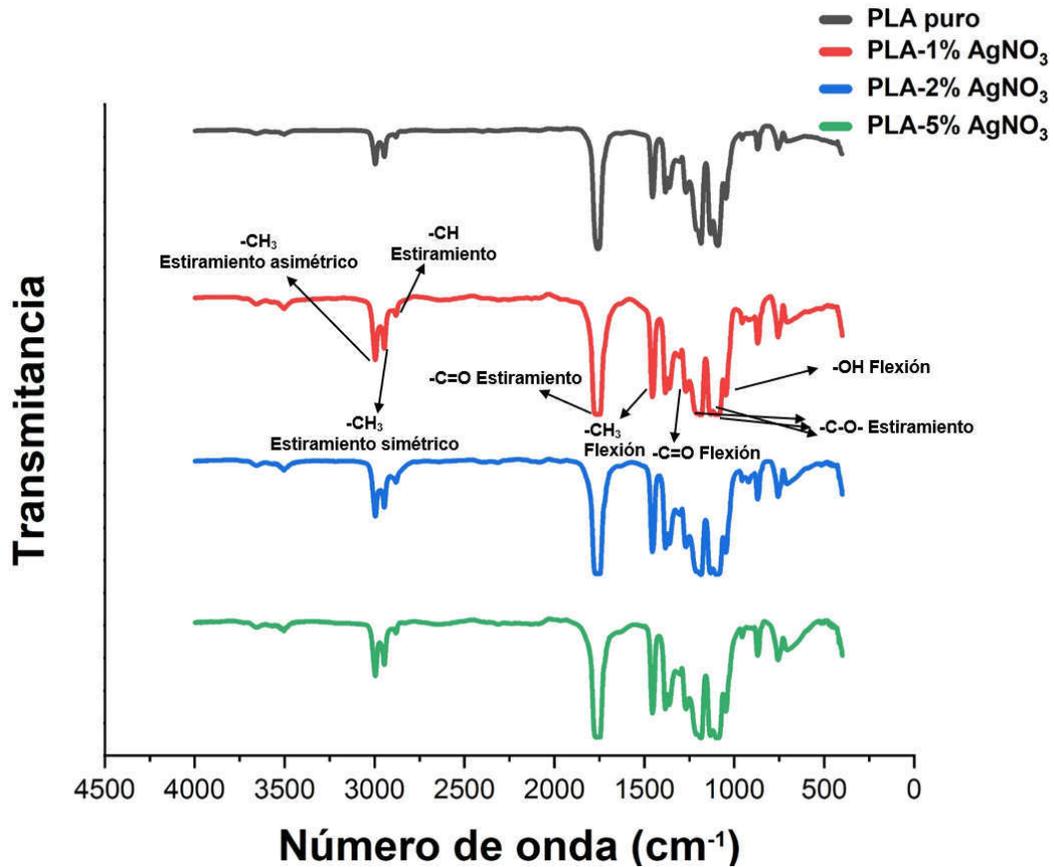


Figura 4.17 Espectro FTIR comparativo de las películas de PLA puro, PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. Las unidades del eje vertical se omiten porque solo interesa conocer si hubo desplazamiento de las bandas.

De manera similar a como se identificaron las diferentes bandas en el espectro FTIR del PLA puro para cada modo de vibración, también fueron identificadas las bandas asociadas con los grupos químicos del PLA en los espectros FTIR para cada una de las muestras del material híbrido polimérico. Al comparar los espectros FTIR entre las tres muestras de material híbrido polimérico, no se identificaron corrimientos o deslizamientos significativos de las bandas respectivas entre dichas muestras. A su vez, la comparación entre los espectros de material híbrido polimérico y el espectro del PLA puro también

reveló la ausencia de corrimientos de banda significativos entre estas muestras. En la **Tabla 4.4** se presentan, de manera resumida, la posición en los espectros FTIR de las bandas de absorción tanto para el PLA puro, como para las tres muestras del material híbrido polimérico.

Tabla 4.4 Asignación de bandas de absorción del FTIR para el PLA puro y los materiales híbridos poliméricos sintetizados (PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃).

Grupo químico	Modo de vibración	Número de onda de las bandas de absorción (cm ⁻¹)			
		PLA puro	PLA-1% AgNO ₃	PLA-2% AgNO ₃	PLA-5% AgNO ₃
-OH	Estiramiento	3503	3502	3502	3502
		2995	2995	2995	2994
-CH ₃ -	Estiramiento	2945	2946	2946	2945
		2880	2882	2880	2879
-CH	Estiramiento	2880	2882	2880	2879
-C=O	Estiramiento del carbonilo	1758	1762	1761	1762
-CH ₃	Flexión	1454	1456	1457	1455
-CH-	Deformación incluyendo la flexión simétrica y asimétrica	1383, 1362	1383,1363	1384,1361	1383,1360
		1269	1268	1269	1270
-C=O	Flexión	1269	1268	1269	1270
-C-O-	Estiramiento	1186, 1131,1092	1183, 1132, 1095	1185, 1133, 1094	1184, 1129, 1097
-OH	Flexión	1047	1044	1045	1048
-C-C-	Estiramiento	956, 869	956, 868	955, 867	954, 869

Se corroboró de manera cuantitativa en la **Tabla 4.4** que, para todas las muestras bajo estudio (PLA puro y las tres muestras de material híbrido polimérico), los modos de vibración que corresponden a los grupos químicos -OH, -CH, -CH₃, -C=O, -C-C y -C-O prácticamente no muestran corrimientos de bandas. Las pequeñas discrepancias que se puedan detectar en la **Tabla 4.4** para cada una de las bandas entre las diferentes muestras son inferiores a 4 cm⁻¹, y este dato se utiliza como criterio para considerarse como variación no

significativa [143]. Con estos resultados se puede establecer que mediante el proceso de síntesis *in situ* de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA no se identificaron nuevos modos de vibración asociados con nuevos enlaces químicos en la interfase entre la matriz PLA y las AgNPs. Es decir, la interacción entre las nanopartículas y los grupos funcionales del PLA es muy pobre [32], [165]. Sin embargo, esto no significa que no existan diferencias en las propiedades mecánicas y eléctricas entre el PLA puro y las muestras de materiales híbridos poliméricos. Por esta razón, todas las muestras bajo estudio también fueron analizadas mediante DMA y DDA. Los resultados obtenidos se presentan y discuten más adelante en este mismo capítulo.

4.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las películas híbridas

En esta sección se describen los resultados obtenidos mediante TEM para cada una de las muestras de material híbrido polimérico. De este modo se analizó la morfología, el tamaño y la distribución de los tamaños característicos de las AgNPs para las tres muestras bajo estudio (PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃). Para ello, las mediciones realizadas se llevaron a cabo sobre 60 imágenes que fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión Titan FEI, en el modo de alta resolución (HRTEM). Para cada una de las muestras analizadas se obtuvieron imágenes en diferentes regiones y a diferentes escalas.

En la **Figura 4.18** se presenta una imagen de HRTEM que es representativa de la muestra PLA-1% AgNO₃. En esta imagen se identifica una morfología cuasi-esférica en las nanopartículas analizadas. Además, para cada una de las imágenes analizadas se midieron los tamaños característicos para un total de 100 AgNPs y se construyó un histograma de frecuencias, el cual refleja la posible distribución estadística de los tamaños característicos de las AgNPs. Dicho histograma se puede observar también en la **Figura 4.18**. Asumiendo una

distribución de Weibull en el histograma de frecuencias obtenido, se calculó un tamaño característico promedio de 3.35 nm para la muestra de PLA-1% AgNO₃.

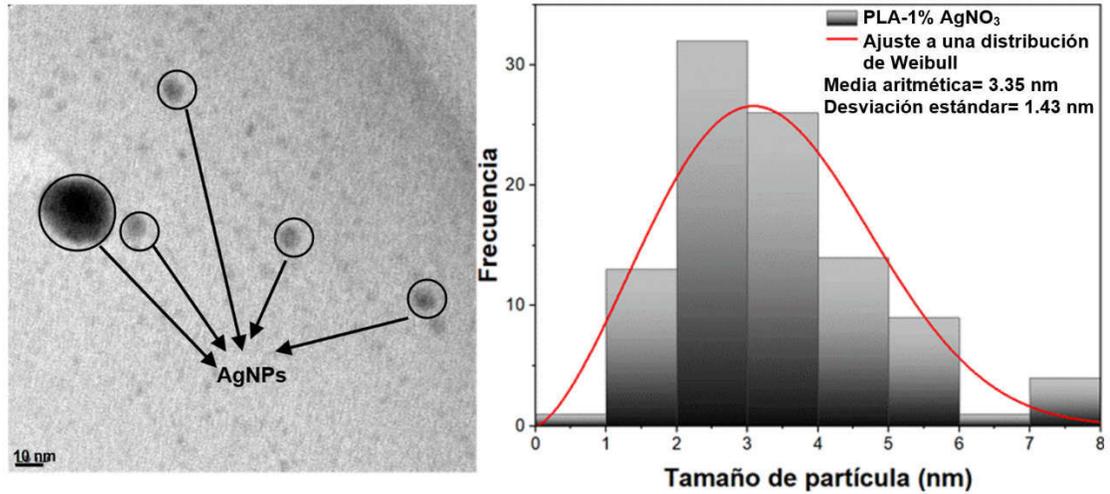


Figura 4.18 Imagen de HRTEM e histograma de distribución de tamaños de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA para la muestra PLA-1% AgNO₃.

En la **Figura 4.19** se presenta una imagen de HRTEM que es representativa de la muestra PLA-2% AgNO₃. En este caso, también se identificó una morfología cuasi-esférica en las nanopartículas analizadas. Además, para cada una de las imágenes obtenidas se estimaron los tamaños característicos de 90 AgNPs y se construyó el histograma de frecuencias respectivo, el cual refleja la posible distribución estadística de los tamaños característicos de las AgNPs. Como se hizo para la muestra anterior, asumiendo una distribución de Weibull en el histograma de frecuencias obtenido, se identificó un tamaño característico promedio de 4.74 nm para la muestra de PLA-2% AgNO₃.

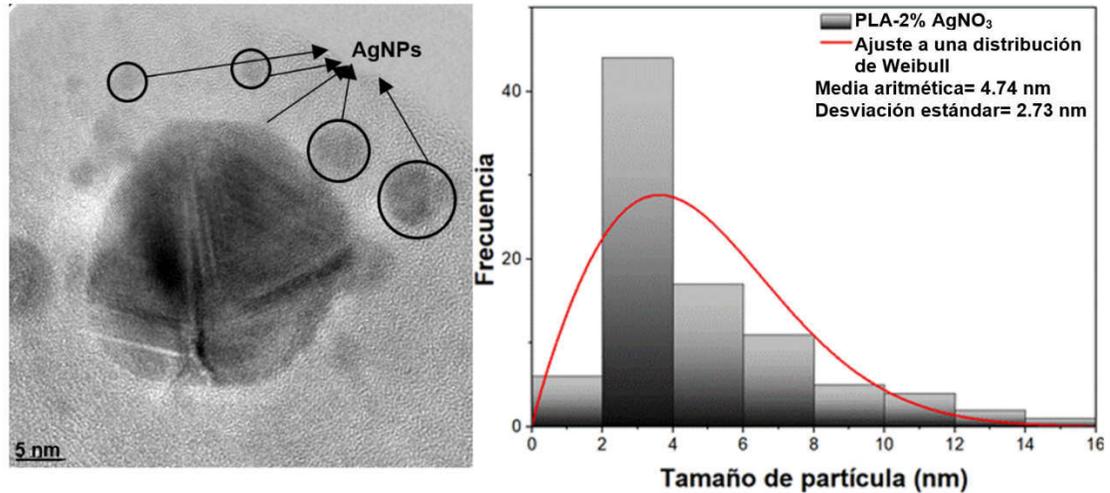


Figura 4.19 Imagen de HRTEM e histograma de distribución de tamaños de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA para la muestra PLA-2% AgNO₃.

En la **Figura 4.20** se presenta una imagen de HRTEM la cual es representativa de la muestra PLA-5% AgNO₃. También se identificaron para este caso morfologías cuasi-esféricas en las nanopartículas observadas. Además, para cada una de las imágenes obtenidas para esta muestra, se estimaron los tamaños característicos de 160 AgNPs y se construyó el histograma de frecuencias respectivo, a partir del cual fue posible asociar una distribución estadística de los tamaños característicos de las AgNPs. Asumiendo una distribución de Weibull para este histograma de frecuencias, se calculó un tamaño característico promedio de 8.7 nm para esta muestra de PLA-5% AgNO₃.

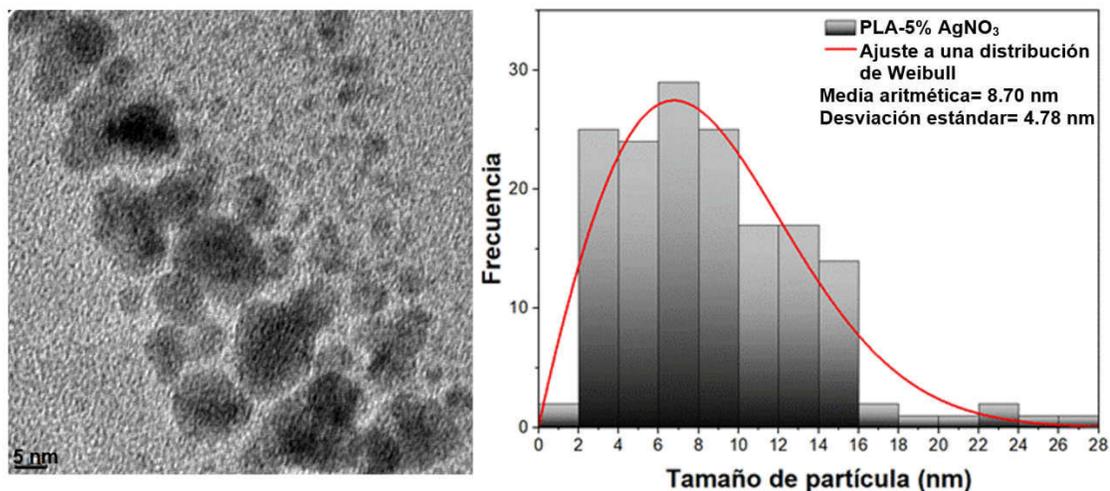


Figura 4.20 Imagen de HRTEM e histograma de distribución de tamaños de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA para la muestra PLA-5% AgNO₃.

Es importante mencionar que a medida que la cantidad de sal precursora (AgNO₃) utilizada en la síntesis de las muestras estudiadas se incrementó, el tamaño de las AgNPs también se incrementó, como se observa en el gráfico de la **Figura 4.21**.

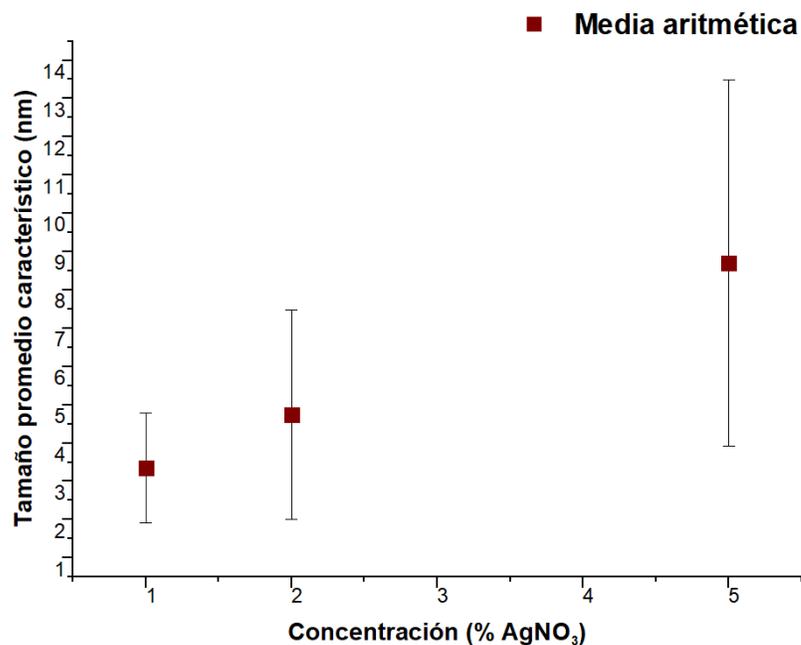


Figura 4.21 Tamaño promedio característico de las AgNPs en función de la concentración de AgNO₃. Las barras de error representan la desviación estándar de la media.

Además, se identificó que, las nanopartículas sintetizadas y embebidas en la matriz polimérica tienden a formar aglomerados cuando el nivel de concentración de AgNO_3 utilizado fue de 5%. Dichos aglomerados se identifican de manera clara en la **Figura 4.22**.

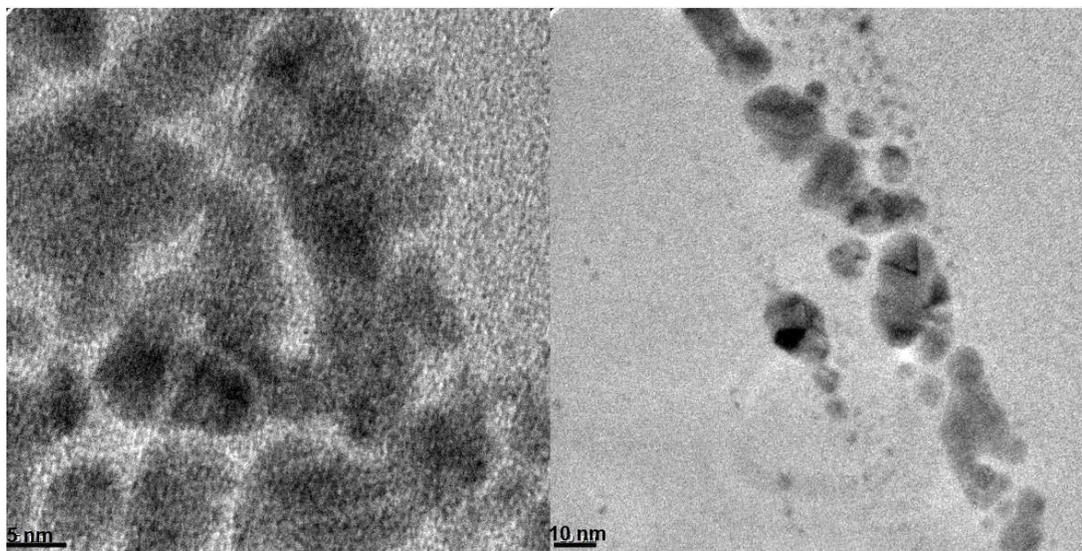


Figura 4.22 Imágenes HRTEM de la muestra PLA-5% AgNO_3 donde se observa la formación de aglomerados.

Por otra parte, de entre todas las imágenes obtenidas mediante HRTEM, se seleccionaron aquellas cuya resolución o escala permitió identificar de manera clara la estructura al interior de las AgNPs. En la **Figura 4.23** se observa la imagen representativa de una nanopartícula de plata donde se observa de manera nítida el arreglo cristalino de la nanopartícula. A partir de esta imagen se corroboró la estructura cristalina de las AgNPs donde fueron identificadas distancias interplanares (d) de 0.241 nm, 0.204 nm, 0.143 nm y 0.118 nm, las cuales corresponden a los planos (111), (200), (220) y (222), respectivamente. Estos datos obtenidos experimentalmente fueron corroborados con datos reportados en la literatura [166]–[168].

Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante TEM permitieron establecer que los planos obtenidos en las mediciones experimentales están asociados a la estructura cristalina de nanopartículas metálicas de plata elemental. Atendiendo a estas consideraciones, se puede establecer que mediante esta metodología propuesta se logró sintetizar un material híbrido compuesto de AgNPs embebidas en una matriz polimérica de PLA.

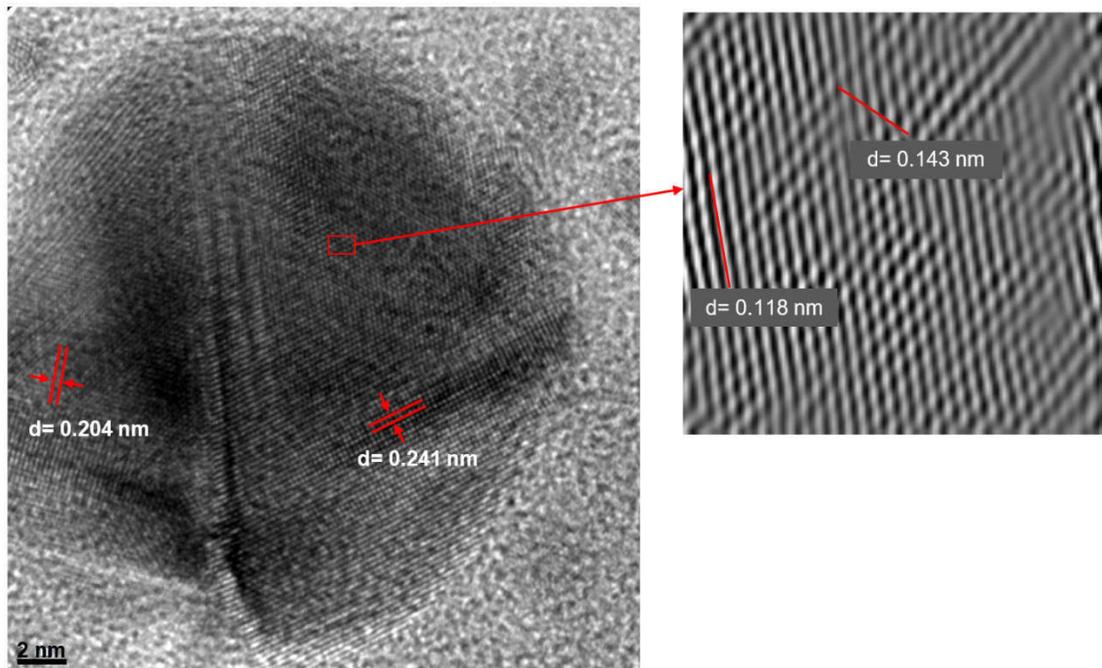
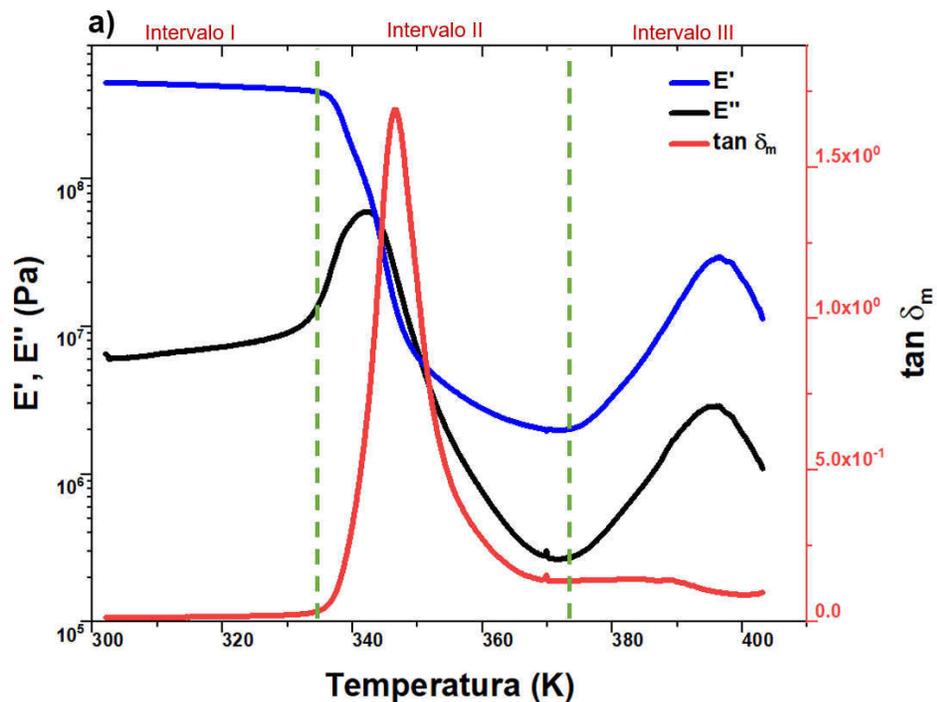


Figura 4.23 Distancias interplanares de la estructura cristalina de las AgNPs en la matriz de PLA.

Con la finalidad de evaluar el efecto de las AgNPs sobre las propiedades mecánicas y eléctricas del PLA, se realizó la caracterización de las respectivas muestras mediante DMA y DDA. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente sección.

4.2.3. Resultados del análisis mecánico dinámico (DMA) para las películas de PLA-AgNPs

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante DMA para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. Este análisis se llevó a cabo con la finalidad de evaluar el efecto de la síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz polimérica de PLA sobre las propiedades viscoelásticas o reológicas para cada una de las tres muestras del material híbrido polimérico, apoyándose como sistema de referencia en los resultados de DMA obtenidos para el PLA puro. Los resultados obtenidos se registraron en forma de curvas isócronas (frecuencia constante de 1 Hz) para $E'(T)$, $E''(T)$ y $\tan \delta_m$ en cada una de las muestras, utilizando una rampa de calentamiento de 1 K/min. Los tres gráficos obtenidos para las tres muestras se presentan en la **Figura 4.24**. La **Figura 4.24a** corresponde a la muestra PLA-1% AgNO₃, la **Figura 4.24b** a la muestra PLA-2% AgNO₃, y la **Figura 4.24c** corresponde a la muestra PLA-5% AgNO₃.



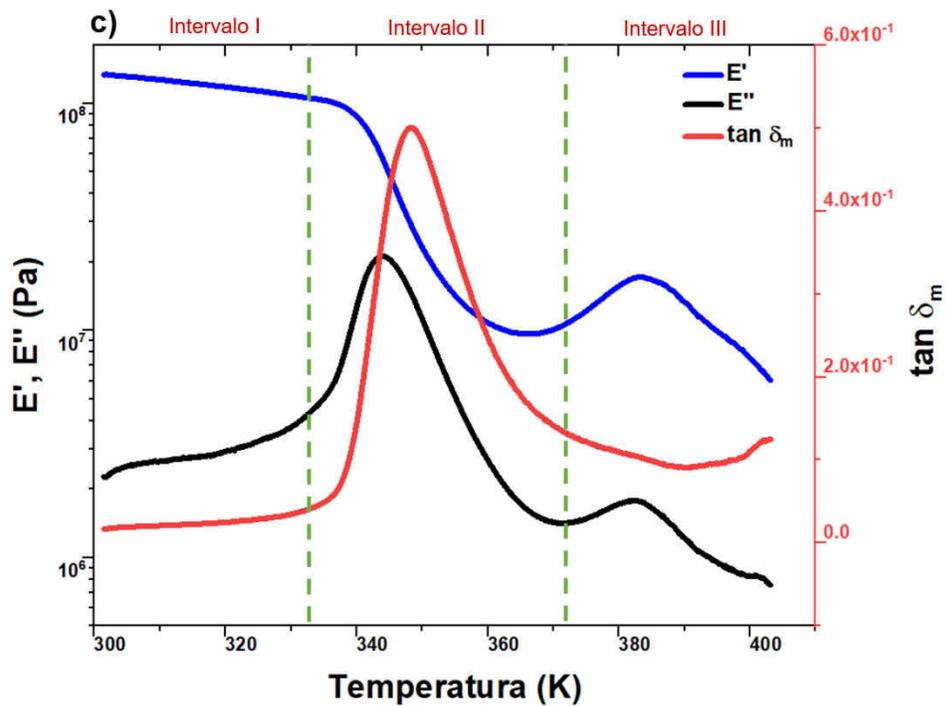
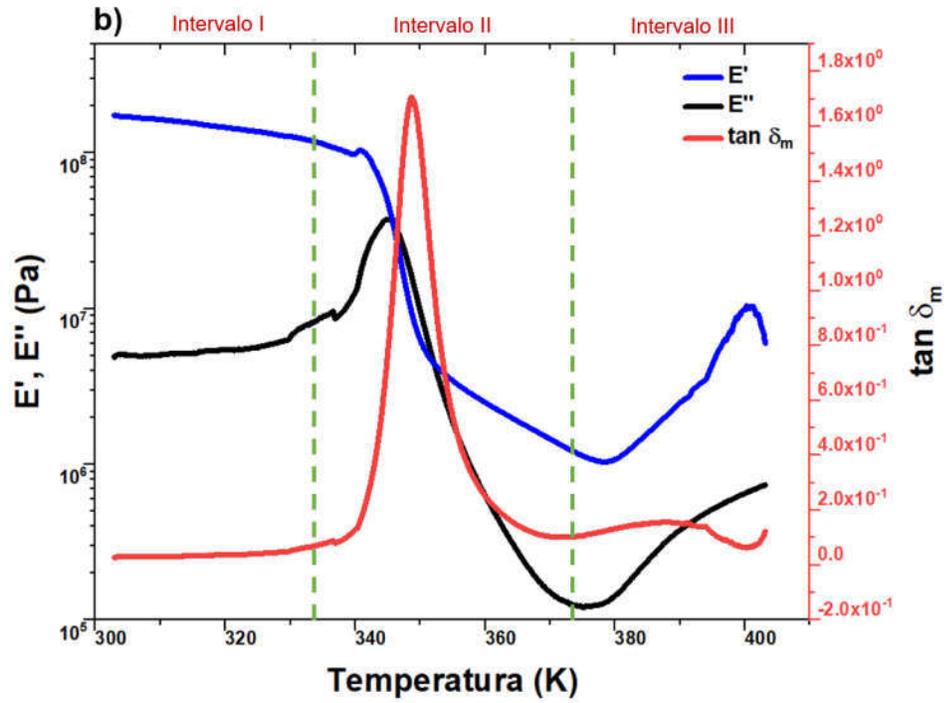


Figura 4.24 E' , E'' y $\tan \delta_m$ en función de la temperatura para las películas híbridas: a) PLA-1% AgNO_3 , b) PLA-2% AgNO_3 y c) PLA-5% AgNO_3 . Mediciones a frecuencia constante (1 Hz).

Para las tres muestras analizadas se identificaron tres intervalos de temperatura los cuales se observan en las **Figuras 4.24a, 4.24b, y 4.24c**.

A bajas temperaturas, correspondiente al intervalo I (303.15 a 333.15 K), $E'(T)$ tiene los valores más altos y casi no depende de la temperatura. En ese mismo intervalo, tanto $E''(T)$ como $\tan \delta_m$ parecen ser independientes de la temperatura, y es claro que para este intervalo de temperatura la parte elástica es más importante que la parte viscosa.

En el intervalo II (333.15 a 373.15 K), $E'(T)$ tiende a disminuir cuando la temperatura aumenta, mientras que $E''(T)$ y $\tan \delta_m$ tienden a aumentar hasta alcanzar un máximo para posteriormente disminuir. Este intervalo II corresponde a la manifestación mecánica de la transición vítrea.

Finalmente, en el intervalo III (373.15 a 403.15 K), $E'(T)$, $E''(T)$ y $\tan \delta_m$ alcanzan valores mínimos y vuelven a incrementarse conforme la temperatura aumenta. Este comportamiento corresponde al fenómeno de “cristalización en frío” de las muestras; como se demostró en el análisis mediante DSC, dicho fenómeno se identificó en una muestra de PLA puro (ver **Figura 4.3 del capítulo 4 sección 4.1**).

La comparación de las curvas experimentales de las **Figuras 4.24** con las curvas experimentales de DMA para el PLA puro, permitieron establecer de una manera cualitativa que las formas de las curvas se ven afectadas por el nivel de concentración de AgNO_3 utilizada para la síntesis de las muestras de material híbrido polimérico. Dicha comparación se presenta en la siguiente sección.

4.2.3.1. Efecto del nivel de concentración de las AgNPs sobre las propiedades mecánicas

Con la finalidad de determinar de manera cuantitativa el efecto del nivel de concentración de las AgNPs en la matriz de PLA, se identificaron en las curvas experimentales de DMA los principales parámetros reológicos que definen a estas curvas. En la **Tabla 4.5** se enlistan los parámetros reológicos calculados a partir de las curvas de DMA para las muestras de PLA puro y para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. Con la finalidad de identificar de una manera más clara la variación entre los distintos parámetros reológicos, presentados en la **Tabla 4.5**, se agruparon los gráficos de $E'(T)$ para las muestras bajo estudio, y un procedimiento similar se llevó a cabo para $E''(T)$ y $\tan \delta_m$. Con la ayuda de estos gráficos se identificó de manera más clara el efecto de las AgNPs sobre el comportamiento reológico de la matriz polimérica.

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos mediante DMA a 1 Hz para cada muestra analizada.

Muestra	$E'_{303.15\text{ K}}$ (MPa)	$E'_{363.15\text{ K}}$ (MPa)	$E''_{303.15\text{ K}}$ (MPa)	$T_{E''}^a$ (K)	$T_{\delta_m}^b$ (K)	$\tan \delta_m^c$
PLA puro	420	1.93	9.6	343.15	348.46	2.15
PLA-1% AgNO ₃	450	2.39	6.1	341.65	346.59	1.69
PLA-2% AgNO ₃	173	2.1	5	345.15	348.65	1.70
PLA-5% AgNO ₃	132	9.8	2.44	343.85	348.35	0.50

^a Temperatura a la que se encontró el máximo valor de E'' .

^b Temperatura a la que se encontró el pico de $\tan \delta_m$.

^c Valor del pico de $\tan \delta_m$.

En las **Figuras 4.25** y **4.26** se observan los comportamientos isócronos (1 Hz) de E' y E'' , respectivamente, para las muestras de PLA puro, PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃.

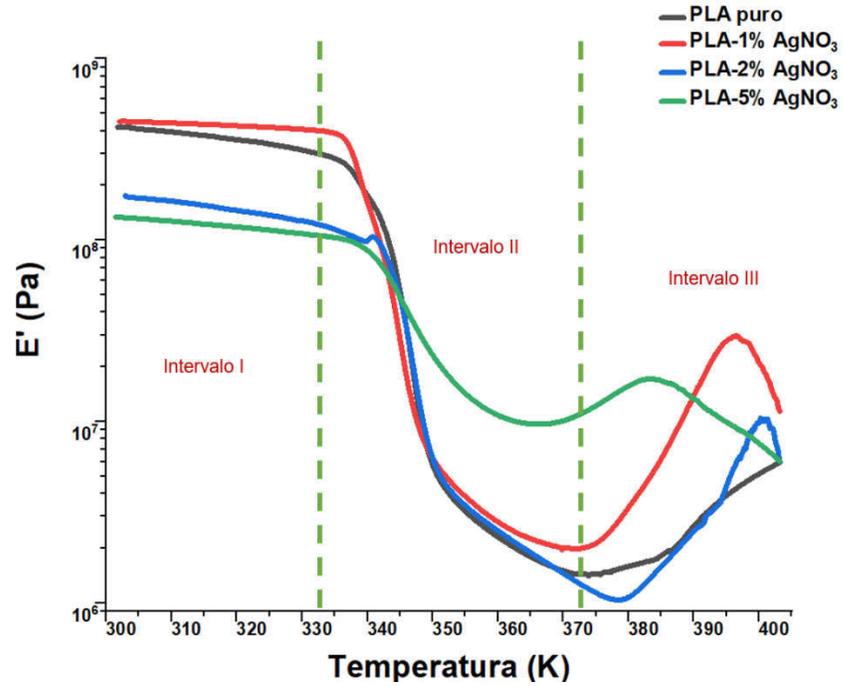


Figura 4.25 E' en función de la temperatura para las películas de PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .

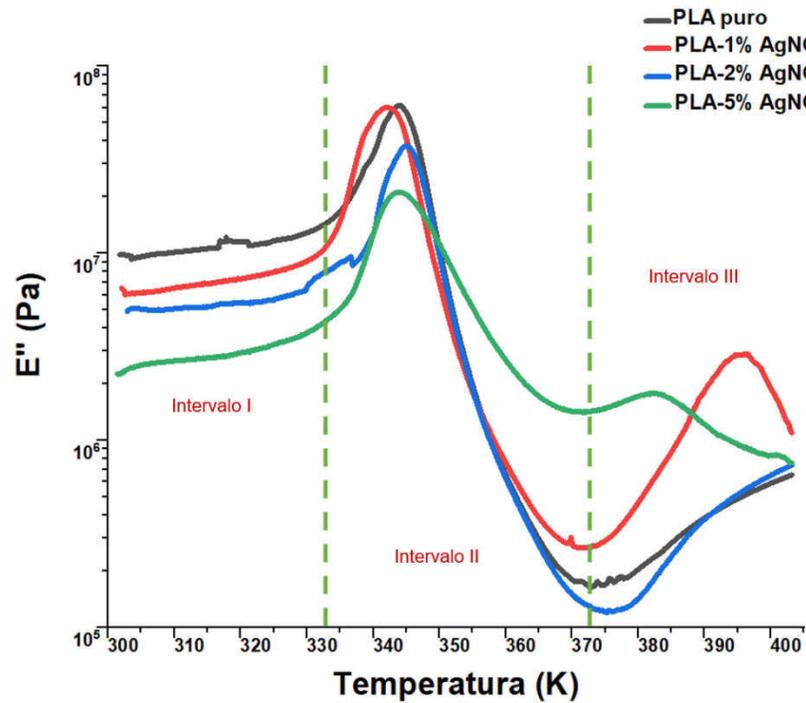


Figura 4.26 E'' en función de la temperatura para las películas de PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .

Se observa en el intervalo I (303.15 a 333.15 K), correspondiente al comportamiento vítreo, un ligero aumento global en el valor de E' para la muestra de PLA-1% AgNO₃ con respecto a la de PLA puro. Esto se debe a una reducción en la movilidad molecular de segmentos de las cadenas de la matriz polimérica (PLA). Dicha reducción de movilidad puede estar asociada, por una parte, a la temperatura y, por otra, a la posible interacción entre la matriz polimérica y las AgNPs¹⁶ [169]. Sin embargo, también en el intervalo I (303.15 a 333.15 K), pero para las muestras de PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, se presentó una disminución global en el valor de $E'(T)$ con respecto al PLA puro. Además, para estas dos muestras se identificó que al aumentar la concentración de AgNO₃ la disminución de $E'(T)$ fue mayor.

Para este mismo intervalo, se identificó un comportamiento similar en las curvas de $E''(T)$; pero, en este caso, es más evidente que existe una disminución global en el valor de $E''(T)$. Dicha disminución es mayor a medida que aumenta la concentración de plata utilizada. Este decaimiento en los valores de E' y E'' está relacionado con la aglomeración de las AgNPs, porque al aumentar la cantidad de AgNO₃ en la matriz polimérica, también aumentan las interacciones de tipo nanopartícula-nanopartícula. Estas interacciones favorecen la formación de aglomerados en lugar de crear mayores interacciones entre las nanopartículas y la matriz polimérica. En consecuencia, la presencia de las AgNPs, de una cierta manera, impiden la formación de interacciones de van der Waals entre las cadenas del polímero, reduciendo la fricción entre las cadenas, lo que probablemente da lugar a una disminución en los valores de E' y E'' [68], [169]–[171]. Por lo tanto, la síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz polimérica de PLA con una concentración nominal de AgNO₃ superior al 1% tiene un “efecto de tipo lubricante”, es decir, disminuye la fricción entre las cadenas del material híbrido sintetizado. Este efecto disminuye el módulo de almacenamiento (E') de la matriz polimérica. Este resultado es congruente con el hecho de que en las imágenes

¹⁶ Aunque en el análisis FTIR no se detectó esta interacción, se debe tomar en consideración que el análisis FTIR se realizó a una temperatura fija (298 K) y que el DMA se realizó a una frecuencia constante (1 Hz) y haciendo un barrido de temperaturas de 303.15 a 403.15 K.

obtenidas mediante TEM se identificaron algunos aglomerados de AgNPs en las muestras con concentraciones nominales superiores al 1% de AgNO₃. En dichas imágenes se identificó que al incrementar la cantidad de sal precursora (AgNO₃), el tamaño de las AgNPs aumentó y las nanopartículas formadas tendieron a formar aglomerados.

Referente a la región de temperatura asociada a la transición vítrea, el intervalo II (333.15 a 373.15 K), en comparación con la muestra de PLA puro, se identificó un descenso pronunciado en el valor de $E'(T)$ para las muestras de PLA-1% AgNO₃ y de PLA-2% AgNO₃, dicho descenso se presentó hasta una magnitud de $E' \sim 2.1$ MPa. Por el contrario, en la muestra de PLA-5% AgNO₃ se identificó una caída menos pronunciada, permitiendo un mayor almacenamiento de energía en la muestra, lo cual es consecuencia del valor alcanzado de E' (~ 10 MPa). Por otro lado, en el mismo intervalo, se registraron valores máximos de E'' para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. Los valores obtenidos fueron de 59.8 MPa, 37.4 MPa y 21.2 MPa, respectivamente. Al analizar estos tres últimos resultados, se distinguió una reducción en el módulo de pérdida o módulo viscoso (E'') cuando la concentración de AgNO₃ utilizada aumentó. De lo anterior se puede establecer que los cambios observados en los valores de E' y E'' se atribuyen a la síntesis *in situ* de las AgNPs, las cuales actuaron como “nanorellenos” en el volumen libre de la matriz de PLA. Esta reducción del volumen libre limitó la movilidad molecular y obstaculizó el proceso de relajación de las cadenas poliméricas [170], [172]. En este intervalo, se determinó que para las tres muestras (PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃), los valores máximos de E'' se presentaron a 338.95 K (68.5 °C), 345.15 K (72 °C) y 343.85 K (70.7 °C), respectivamente. Estas temperaturas pueden considerarse como una buena estimación de la temperatura de transición vítrea de las muestras. Con este último resultado, se puede establecer que, no se encontró una variación significativa en el valor de la T_g para las muestras de material híbrido con respecto al de la matriz polimérica pura que fue de 343.65 K (70.5 °C).

En el intervalo III (373.15 a 403.15 K), se identificó un aumento en los valores de $E'(T)$ y de $E''(T)$ que se atribuye al fenómeno de “cristalización en frío” del PLA. Es decir, este proceso de cristalización se vio favorecido por la presencia de AgNPs en la matriz polimérica, para lo cual es importante tomar en cuenta que la tasa de calentamiento utilizada en el DMA fue lenta, de 1 K/min, en comparación a la tasa de calentamiento utilizada en el DSC, que fue de 10 K/min. Aunado a lo anterior, se observó un desplazamiento hacia temperaturas menores donde las curvas de $E'(T)$ y $E''(T)$ presentan un máximo, lo cual se puede relacionar con la cristalización de las cadenas de PLA y a la presencia de AgNPs, presentándose dicho máximo a 383.15 K (110 °C), 401.15 K (128 °C) y 396.15 K (123 °C) para las muestras de PLA-5% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-1% AgNO₃, respectivamente. Esto probablemente se debe a que las AgNPs afectan a la formación de dominios cristalinos en la estructura del PLA, fortaleciendo de esta manera las propiedades mecánicas a altas temperaturas. De lo anterior se puede establecer que la síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz de PLA le concede mayor estabilidad mecánica y mayor tolerancia a altas temperaturas (343.15 a 373.15 K) a las películas híbridas, en comparación con la matriz del polímero puro [50], [170].

Concerniente a las curvas experimentales de $\tan \delta_m$, en la **Figura 4.27** se observa el comportamiento de estos gráficos en función de la temperatura para las muestras de PLA puro y las 3 muestras del material híbrido. A partir de estos gráficos se determinaron los valores máximos de $\tan \delta_m$ y la temperatura a la cual ocurren dichos máximos.

Para las muestras de PLA puro, PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, la temperatura a la cual se registraron los máximos fue a: 348.46 K (75.31 °C), 346.55 K (73.4 °C), 348.65 K (75.5 °C) y 348.35 K (75.2 °C), respectivamente. Estos valores de temperatura también pueden ser considerados como estimaciones de la T_g para cada muestra.

Los valores máximos de las curvas de $\tan \delta_m$ para cada muestra se presentan en la **Tabla 4.5**, en la cual se observa una disminución en el valor de la altura del pico a medida que aumentó la cantidad de AgNO_3 utilizada en el proceso de síntesis de las muestras.

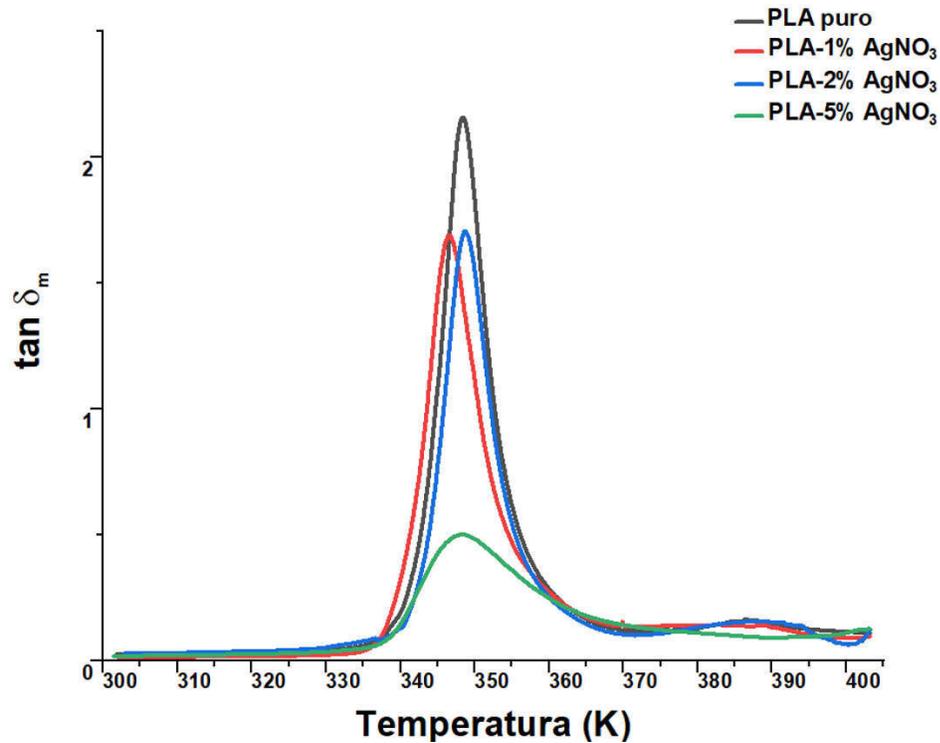


Figura 4.27 $\tan \delta_m$ en función de la temperatura para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .

Teniendo en cuenta lo anterior, se tiene que la incorporación de AgNPs en la matriz de PLA induce una disminución en la altura del pico de la curva de $\tan \delta_m$, lo cual es causado por la restricción en el movimiento de las cadenas del polímero. Es decir, las AgNPs restringen el movimiento molecular de las cadenas de los polímeros, lo que está asociado con una mejora en la estabilidad termomecánica del material híbrido sintetizado [61]. Lo anterior se refleja en el comportamiento de las curvas de $E'(T)$ y $E''(T)$ de las muestras. A temperaturas menores a la T_g , se reduce su capacidad de almacenamiento y disipación de

energía con respecto a la de la del PLA puro. Y a temperaturas mayores a la T_g lo hace más estable, evitando un descenso brusco de E' y E'' .

El estudio de la relajación principal de estas muestras poliméricas también fue abordado mediante espectroscopía dieléctrica (DDA), los resultados obtenidos mediante esta técnica se presentan en la siguiente sección.

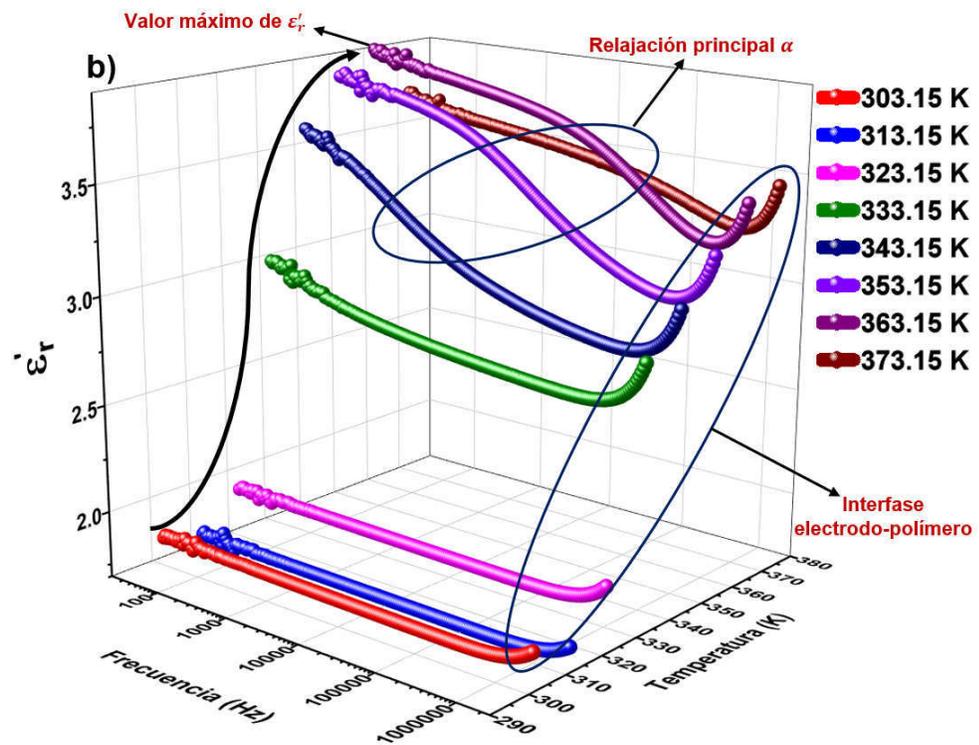
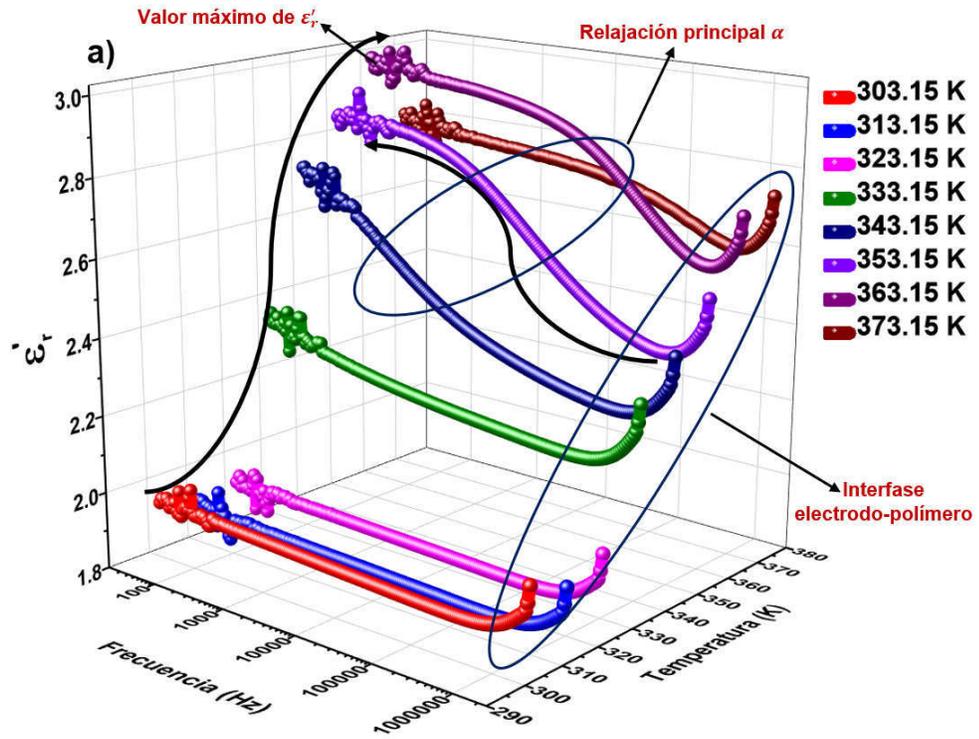
4.2.4. Resultados del análisis dieléctrico dinámico (DDA) para las películas de PLA-AgNPs

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos mediante DDA para las tres muestras de material híbrido: PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃.

Este análisis fue realizado con la finalidad de identificar el efecto de las AgNPs sintetizadas *in situ* en la matriz polimérica de PLA sobre las propiedades dieléctricas en cada una de las tres muestras antes mencionadas. Debido al protocolo experimental utilizado para el registro de las mediciones de ϵ_r^* , los resultados se presentan en dos partes. En la primera se describen y discuten las curvas isotérmicas para $\epsilon_r'(f)$, $\epsilon_r''(f)$, y $\tan \delta_e = \epsilon_r''(f)/\epsilon_r'(f)$; y en la segunda se describen las curvas isócronas calculadas a partir de las curvas isotérmicas.

4.2.4.1. Curvas isotérmicas para ϵ_r^*

En las **Figuras 4.28a**, **4.28b** y **4.28c** se presentan los gráficos isotérmicos de ϵ_r' para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, respectivamente. En estos gráficos se identifican tendencias similares a las identificadas en las curvas experimentales correspondientes a la matriz PLA pura (ver **Figura 4.6**) y se observan los mismos fenómenos eléctricos descritos anteriormente para el PLA puro, pero con ciertas discrepancias, las cuales se detallan a continuación.



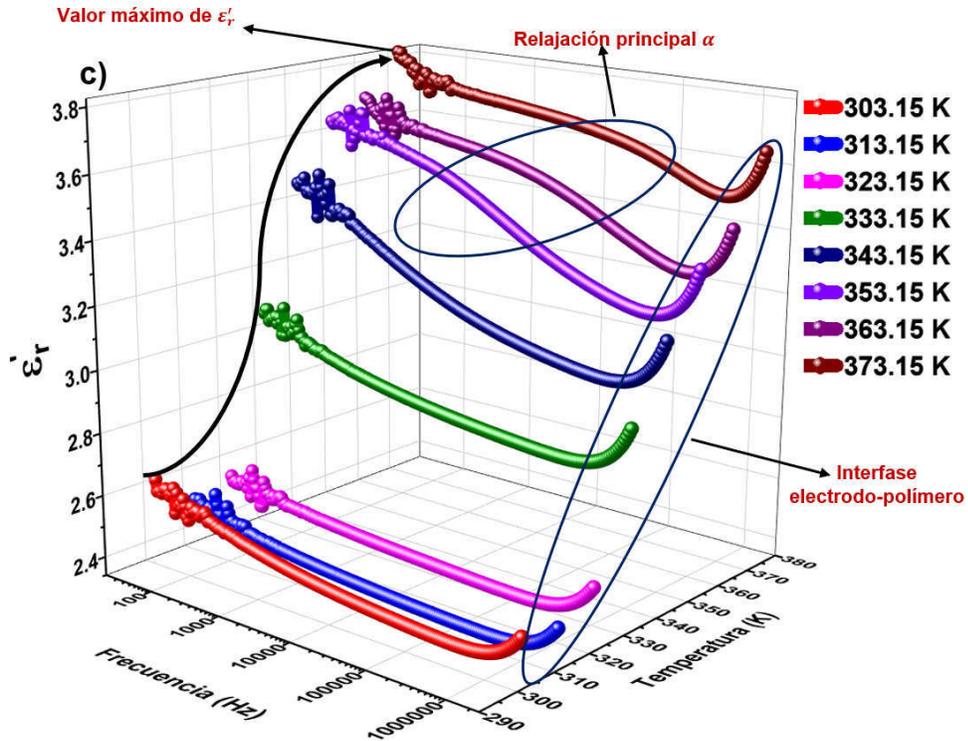


Figura 4.28 ϵ'_r en función de la frecuencia y la temperatura de las películas: a) PLA-1% AgNO₃, b) PLA-2% AgNO₃ y c) PLA-5% AgNO₃.

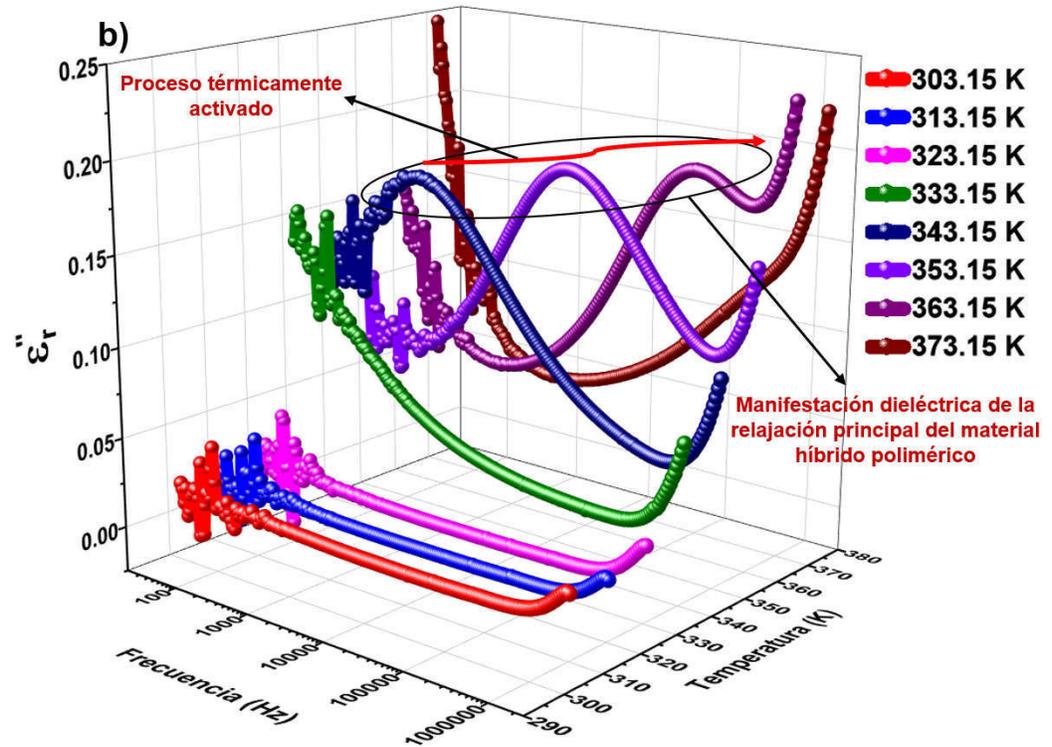
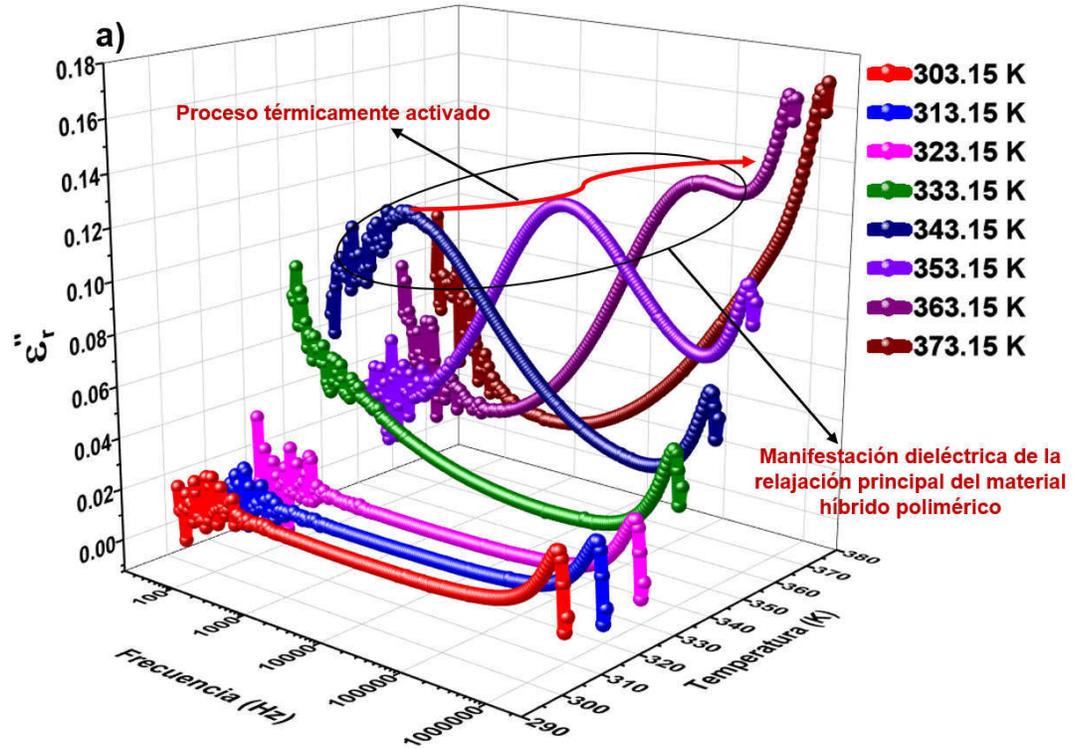
A bajas frecuencias (20 Hz a 1 kHz) y para las temperaturas más elevadas, se identificaron valores máximos de $\epsilon'_r(f)$ de ~ 3.0 , ~ 3.9 y ~ 3.7 , para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, respectivamente. Es decir, para bajas frecuencias, estas muestras manifestaron un incremento de ϵ'_r en comparación con lo obtenido en la muestra de PLA puro, cuyo valor fue de ~ 2.7 (ver **Figura 4.6**). Esto significa que la capacidad para almacenar carga eléctrica se incrementó en el material híbrido sintetizado ya que dicho comportamiento está relacionado con la magnitud de ϵ'_r . Este incremento debe estar relacionado con el proceso de síntesis *in situ* de las AgNPs en la matriz polimérica y con la dispersión espacial que éstas presentan. Como producto de esta dispersión de AgNPs en el PLA, se indujo la formación de una interfase entre ambas fases (matriz polimérica-nanopartícula) que redujo el volumen libre en la estructura del material. Resultados similares para otro tipo de matriz polimérica

ya han sido reportados en la literatura, donde se ha observado que la adición de nanopartículas metálicas produce un incremento en la magnitud de ε_r' [173].

Por otra parte, en la **Figura 4.28**, se reconoce de manera muy clara en las curvas isotérmicas $\varepsilon_r'(f)$ para una temperatura de 343.15 K, que conforme la frecuencia aumenta, la magnitud de $\varepsilon_r'(f)$ disminuye hasta un valor de 2.25. Después de alcanzar este valor, $\varepsilon_r'(f)$ tiende a aumentar, lo cual está asociado a la interfase entre el polímero y la superficie metálica del electrodo. Este fenómeno también fue identificado en las muestras PLA puro. Con respecto al decremento identificado en $\varepsilon_r'(f)$, dicho comportamiento corresponde a un fenómeno de relajación eléctrica (manifestación eléctrica de la relajación estructural) debido a la orientación de dipolos eléctricos del PLA. Al analizar los gráficos isotérmicos para las tres muestras, es claro que las formas de las curvas isotérmicas se ven afectadas por la presencia de las AgNPs. La forma de dichas curvas se modifica no solamente en función de la temperatura, sino que también lo hace en función de la concentración de AgNPs.

El decaimiento de $\varepsilon_r'(f)$ cuando la frecuencia aumenta corresponde a valores máximos de las curvas isotérmicas de ε_r'' y de $\tan \delta_e$, los cuales se muestran en las **Figuras 4.29** y **4.30**. Sin embargo, no fue posible identificar de manera clara la temperatura en donde el fenómeno de relajación eléctrica se debió haber manifestado de forma más intensa en las tres muestras analizadas (**4.28a**, **4.28b**, y **4.28c**).

En las curvas isotérmicas de las **Figuras 4.29a**, **4.29b**, **4.29c**, **4.30a**, **4.30b** y **4.30c** se observa un comportamiento similar al descrito para el PLA puro. Sin embargo, en estas muestras se presentó un aumento en los valores de ε_r'' y $\tan \delta_e$ con respecto a los gráficos del PLA puro. Por tanto, el efecto de disipar la carga eléctrica aumentó en las muestras de material híbrido. No obstante, con estos gráficos no es posible identificar de manera cuantitativa el efecto de las AgNPs sobre las curvas isotérmicas de ε_r'' y de $\tan \delta_e$.



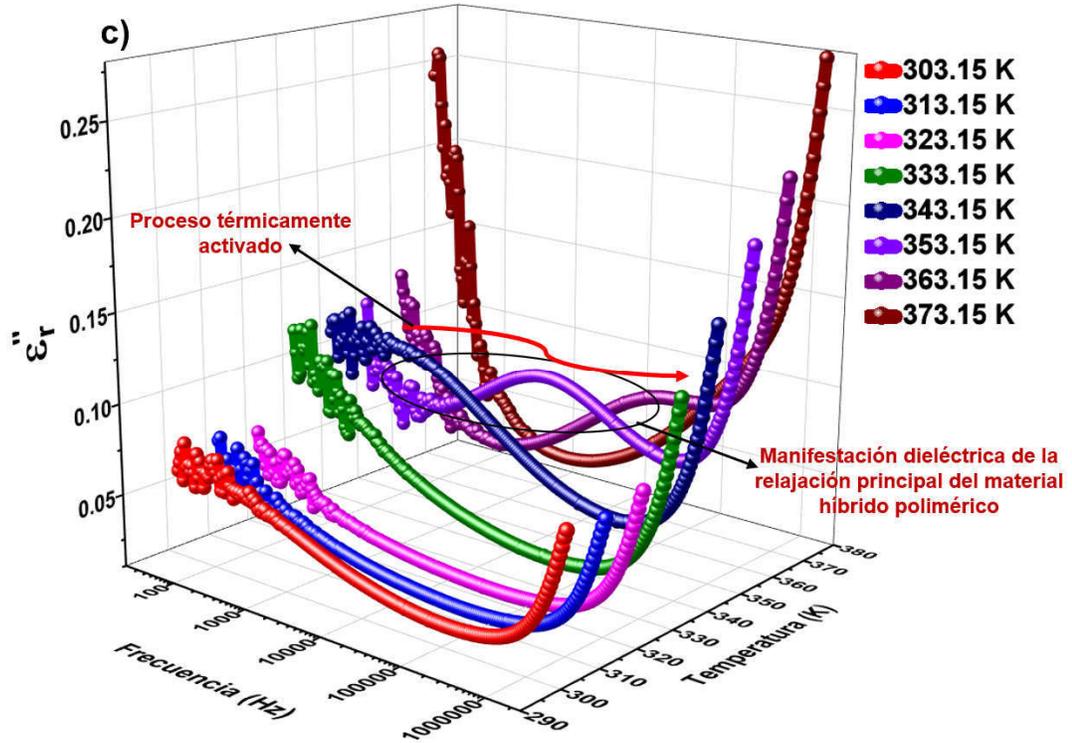
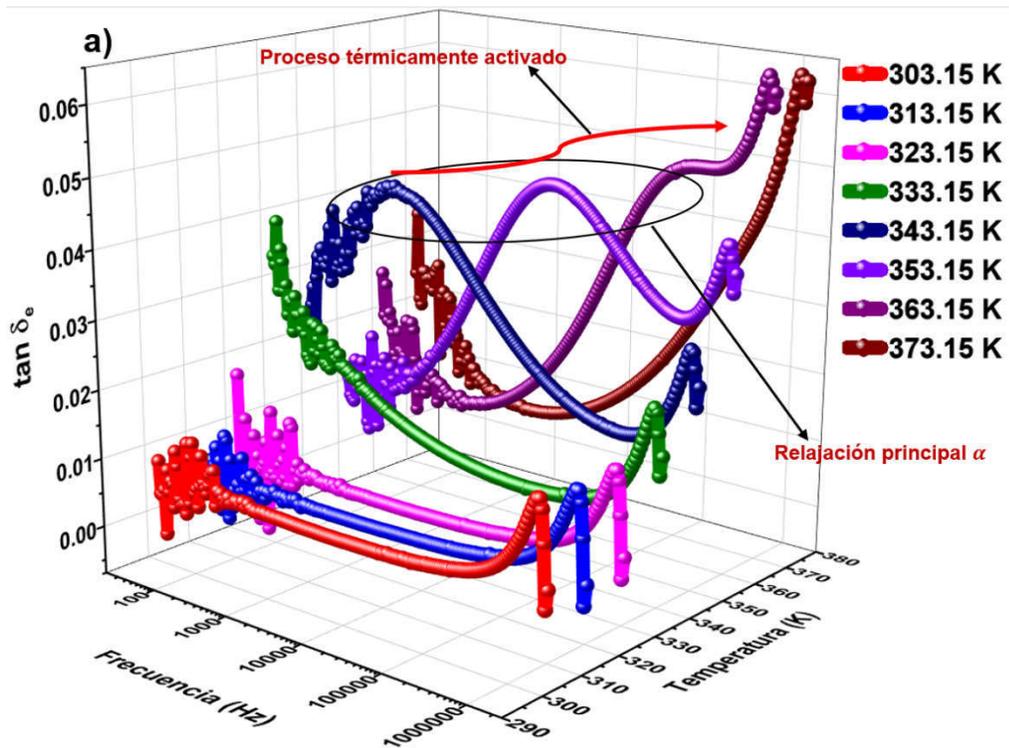


Figura 4.29 ϵ''_T en función de la frecuencia y la temperatura de las películas: a) PLA-1% AgNO₃, b) PLA-2% AgNO₃ y c) PLA-5% AgNO₃. La flecha roja indica que es un proceso térmicamente activado.



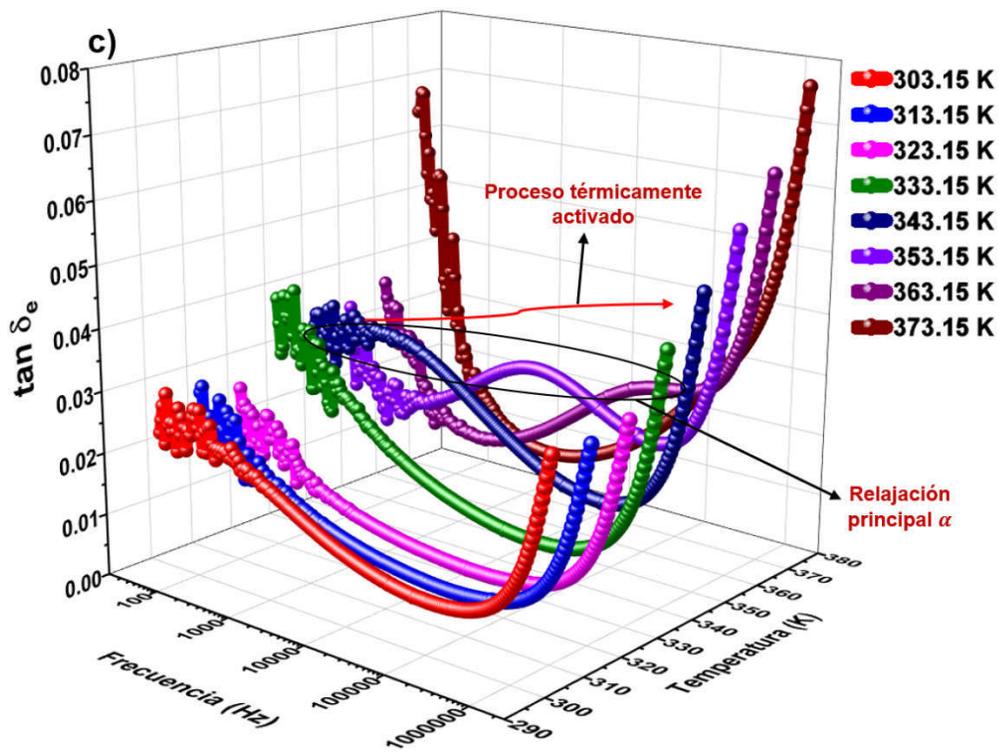
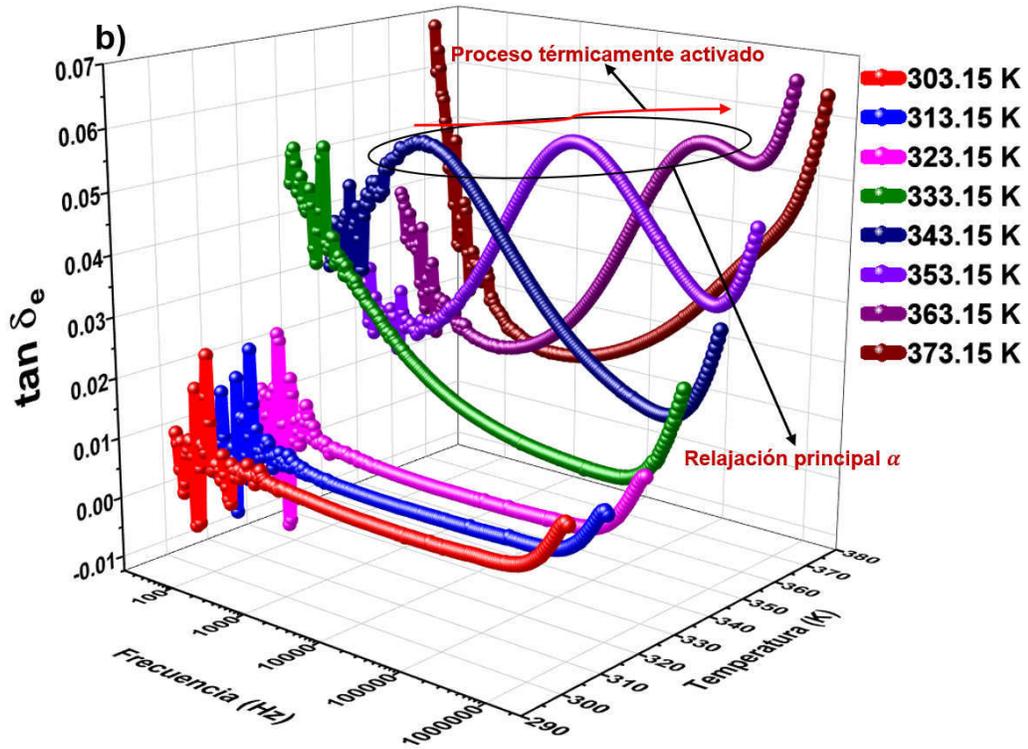


Figura 4.30 $\tan \delta_e$ en función de la frecuencia y la temperatura de las películas: a) PLA-1% AgNO_3 , b) PLA-2% AgNO_3 y c) PLA-5% AgNO_3 .

Con la finalidad de identificar de una manera más clara el efecto de las AgNPs sobre ε'_r , ε''_r , y $\tan \delta_e$, se construyeron curvas isócronas a partir de las curvas isotérmicas, lo anterior se llevó a cabo para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. La discusión de las curvas isócronas construidas se presenta en la siguiente sección.

4.2.4.2. Efecto del nivel de concentración de las AgNPs sobre las propiedades eléctricas

En la **Figura 4.31** se presentan, para las tres muestras de material híbrido polimérico y para el PLA puro, las curvas del comportamiento isócrono de $\varepsilon'_r(T)$, para una frecuencia constante de 20 Hz.

A partir de estos gráficos, se observa claramente un aumento global de $\varepsilon'_r(T)$ en las muestras del material híbrido con respecto a la matriz de PLA puro. Se aprecia claramente a 303.15 K un aumento en el valor de $\varepsilon'_r(T)$ del 21%, 12% y 63% para las muestras PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, respectivamente. Además, para una temperatura de 373.15 K se identificó un incremento de $\varepsilon'_r(T)$ del 4%, 34% y 41% para las muestras PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃, respectivamente. A su vez, con base en los resultados observados, se confirma en definitiva que la síntesis *in situ* de AgNPs en una matriz polimérica de PLA aumentó la capacidad para almacenar carga eléctrica en comparación a la matriz del polímero puro.

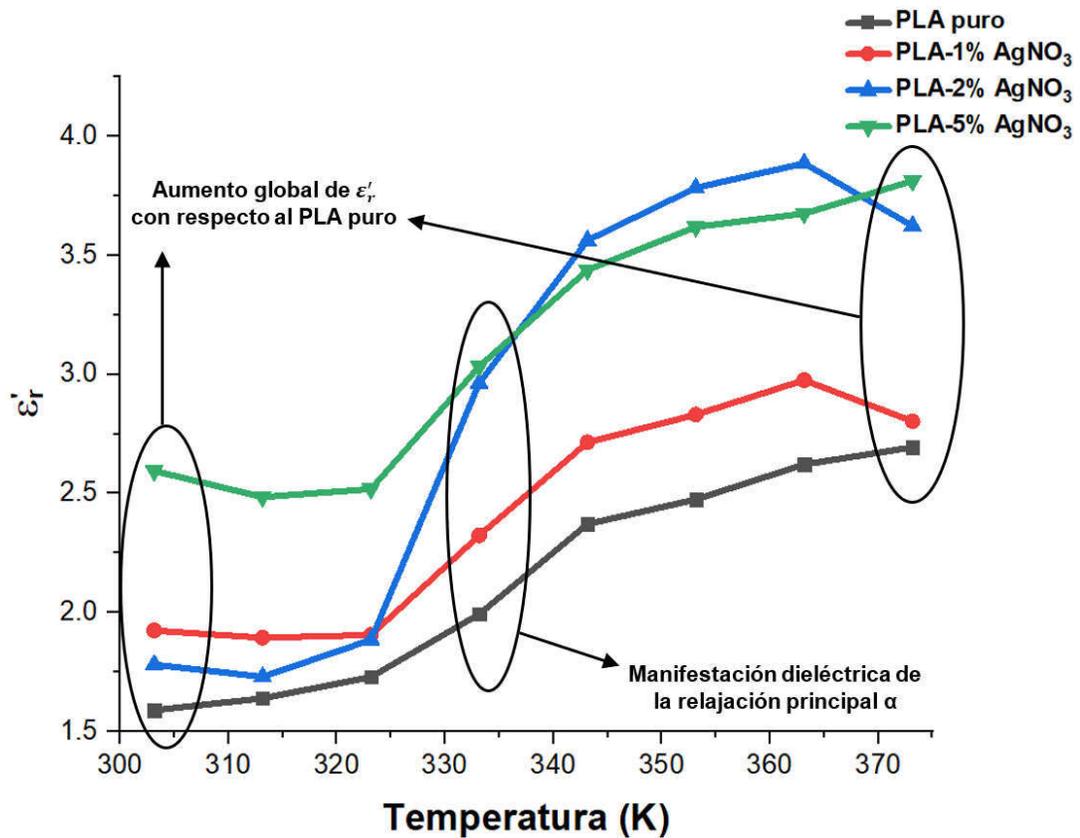


Figura 4.31 Valor de ϵ'_r para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃ en función de la temperatura a una frecuencia de 20 Hz.

En las **Figuras 4.32a** y **4.32b** se muestran las curvas isócronas obtenidas para ϵ''_r y $\tan \delta_e$ a una frecuencia constante de 20 Hz. A partir de estos gráficos, se percibe un aumento en los valores máximos de los picos de ϵ''_r y $\tan \delta_e$. Con esto se confirma que la síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz polimérica de PLA, además de aumentar la capacidad para almacenar carga eléctrica, también aumenta la capacidad de disipar energía en el material híbrido en comparación a la matriz polimérica pura. Tomando en cuenta lo expuesto anteriormente, los cambios en las propiedades dieléctricas se asocian a la interfase que se forma entre las AgNPs y las cadenas del PLA, lo cual propició la modificación o formación de dipolos eléctricos en la estructura del material híbrido.

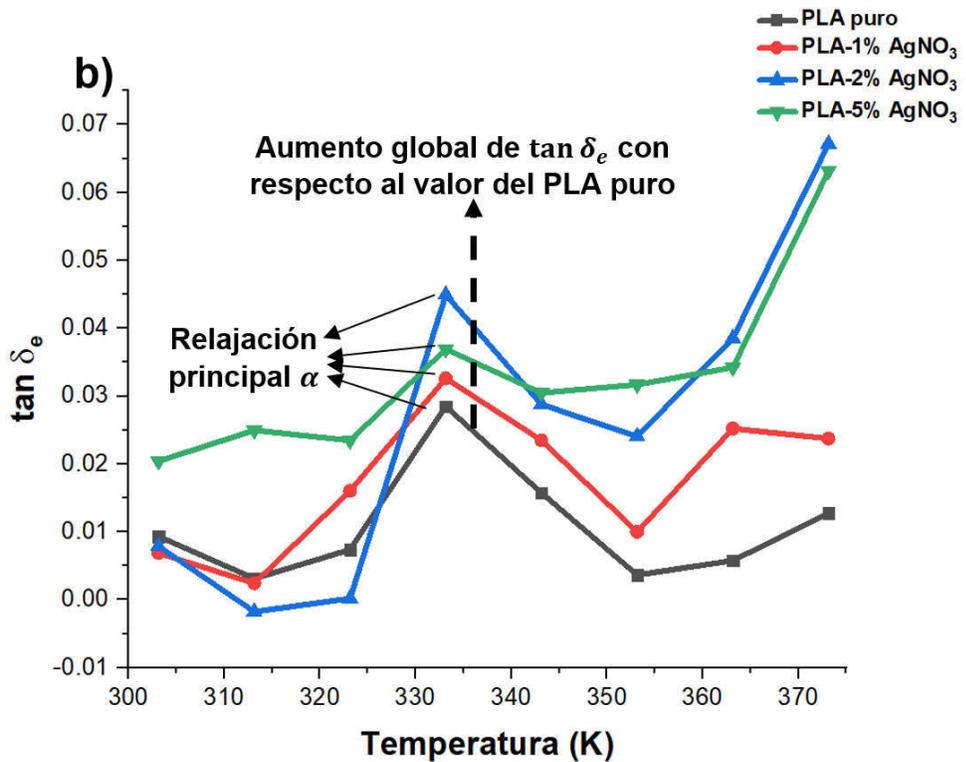
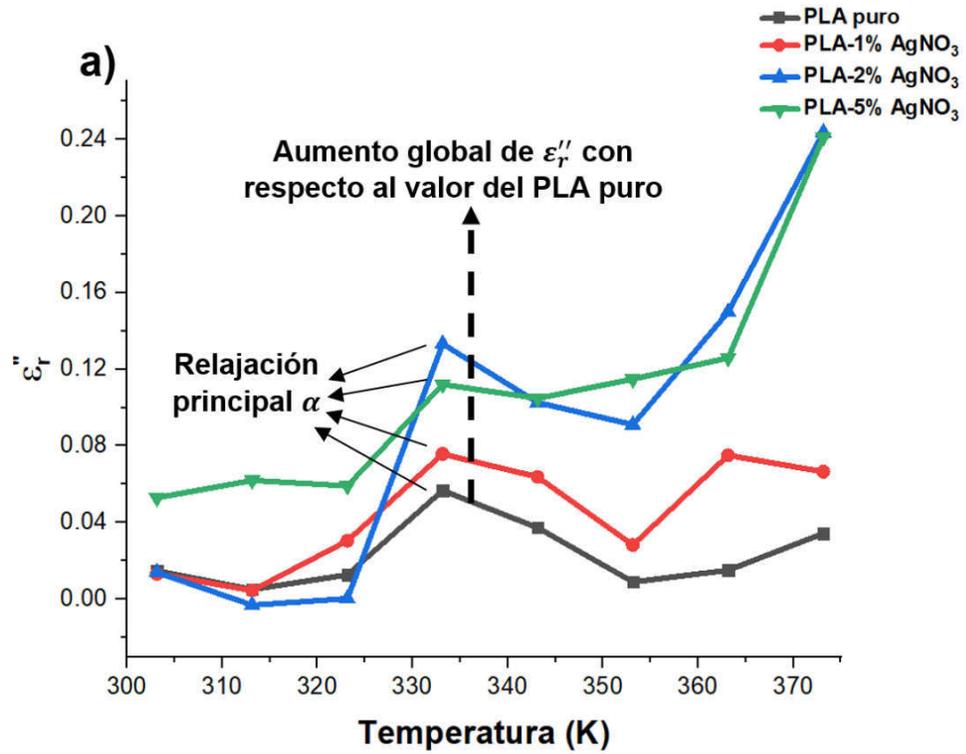


Figura 4.32 Valor de a) ϵ''_r y b) $\tan \delta_e$ para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃ en función de la temperatura a una frecuencia de 20 Hz.

4.3. Relación entre las manifestaciones mecánica y dieléctrica de la relajación principal de la matriz PLA

En esta sección se describen y discuten los resultados obtenidos de la comparación entre el comportamiento mecánico y dieléctrico tanto para la muestra de la matriz polimérica pura como las muestras del material híbrido sintetizado. Para una mejor comprensión de esta sección, la discusión se describe en dos partes, primero para el PLA puro, y después para el material híbrido.

4.3.1. Comparación entre las propiedades mecánicas y dieléctricas del PLA puro

En la **Figura 4.33** se presenta un gráfico comparativo de la parte real del módulo elástico complejo (E') y la parte real de la permitividad eléctrica relativa compleja (ϵ'_r) en función de la temperatura.

En el gráfico se logra identificar cierta relación entre las manifestaciones mecánicas y dieléctricas de la viscoelasticidad del PLA puro. A bajas temperaturas, los valores de $E'(T)$ y $\epsilon'_r(T)$ casi no presentan variación. Por otro lado, en el intervalo de temperaturas de 333.15 K (60 °C) a 363.15 K (90 °C), el valor de $E'(T)$ presenta una caída drástica cuando la temperatura aumenta. Por el contrario, la magnitud de $\epsilon'_r(T)$ empieza a incrementarse en dicho intervalo de temperaturas. Este cambio en las propiedades mecánicas y dieléctricas está asociado a la relajación principal del PLA.

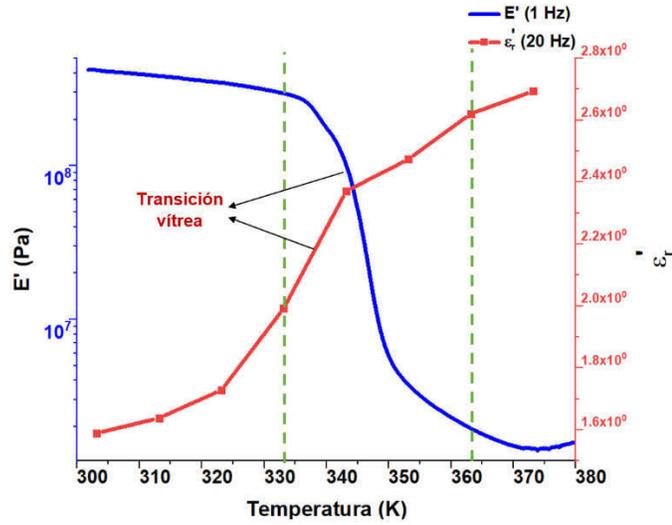


Figura 4.33 Comparación entre E' y ε_r' en función de la temperatura para el PLA puro.

En la **Figura 4.34** se muestra la comparación entre el módulo de disipación (E'') obtenido mediante el DMA y la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa compleja (ε_r'') en función de la temperatura para el PLA puro. En las curvas presentadas se puede identificar claramente la relajación principal (transición vítrea) del PLA cuando es inducida a partir de un estímulo mecánico (DMA) y cuando es inducida por un estímulo eléctrico (DDA).

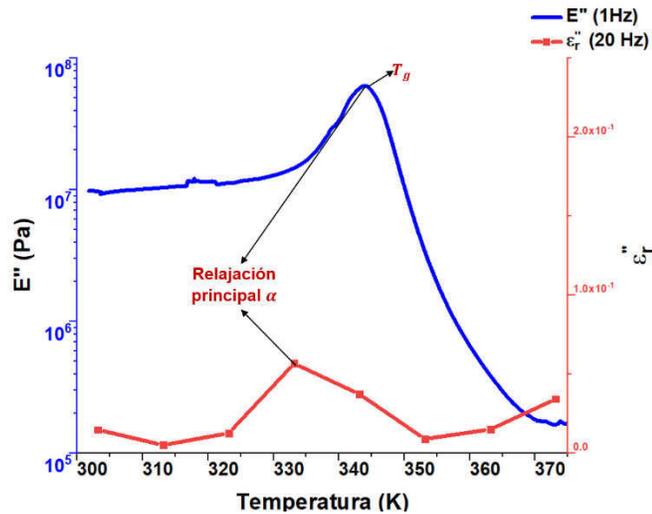


Figura 4.34 E'' y ε_r'' en función de la temperatura para el PLA puro.

En la **Figura 4.35** se presenta la comparación de la curva de $\tan \delta_m$ obtenida por DMA y la de $\tan \delta_e$ obtenida mediante DDA, en función de la temperatura, para la matriz polimérica de PLA puro. En la figura se identifica de manera clara que la T_g estimada a partir del DMA fue de 348.46 K (75.31 °C), y la T_g calculada a partir del DDA fue de 333.15 K (60 °C). La diferencia entre estos valores se debe, entre otros aspectos, a que en el DMA el estímulo mecánico es una fuerza de superficie, y el DDA el estímulo es una fuerza de volumen.

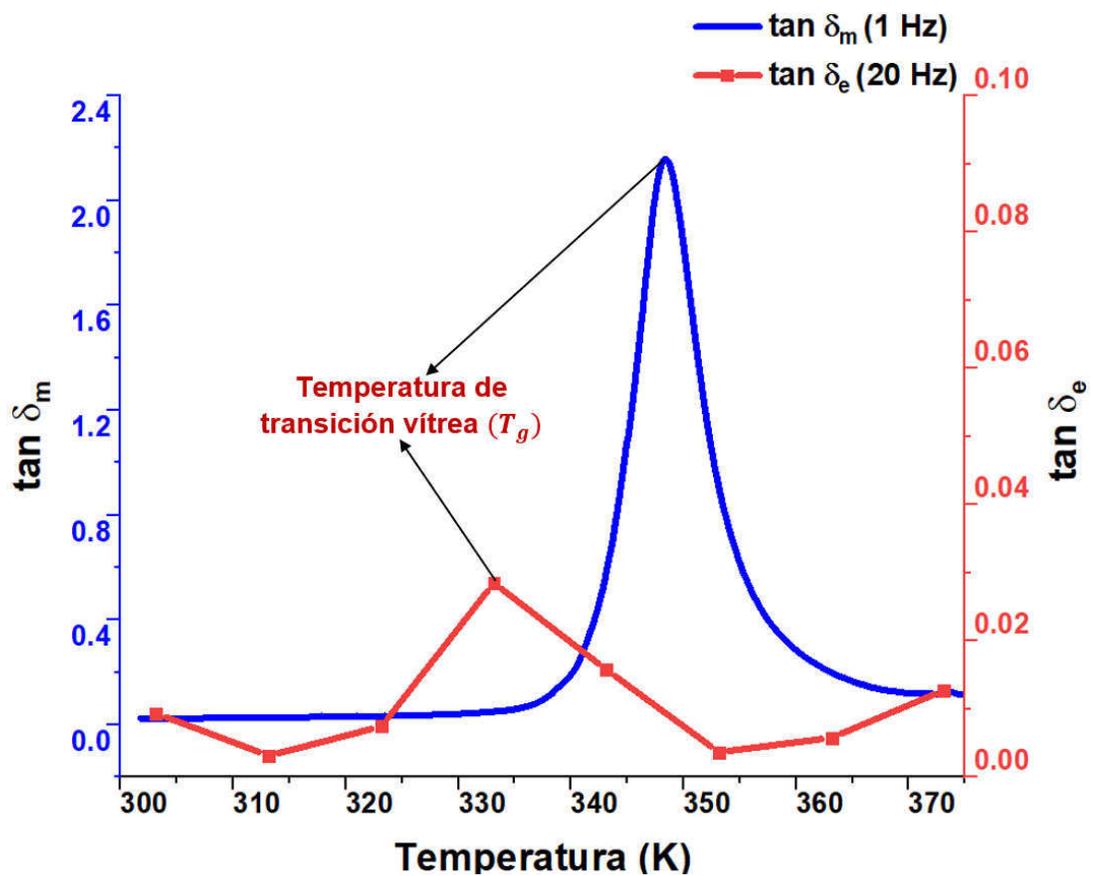


Figura 4.35 Comparación de $\tan \delta_m$ (DMA) y $\tan \delta_e$ (DDA) en función de la temperatura para el PLA puro.

4.3.2. Comparación entre las propiedades mecánicas y dieléctricas del material híbrido polimérico

En la **Figura 4.36** se presenta el gráfico comparativo de la parte real del módulo elástico complejo (E') y la parte real de la permitividad eléctrica relativa compleja (ϵ_r') en función de la temperatura. Es importante mencionar que, para la muestra del PLA puro, la frecuencia utilizada en el DMA fue a 1 Hz y los datos seleccionados para construir las curvas isócronas del DDA fueron a 20 Hz.

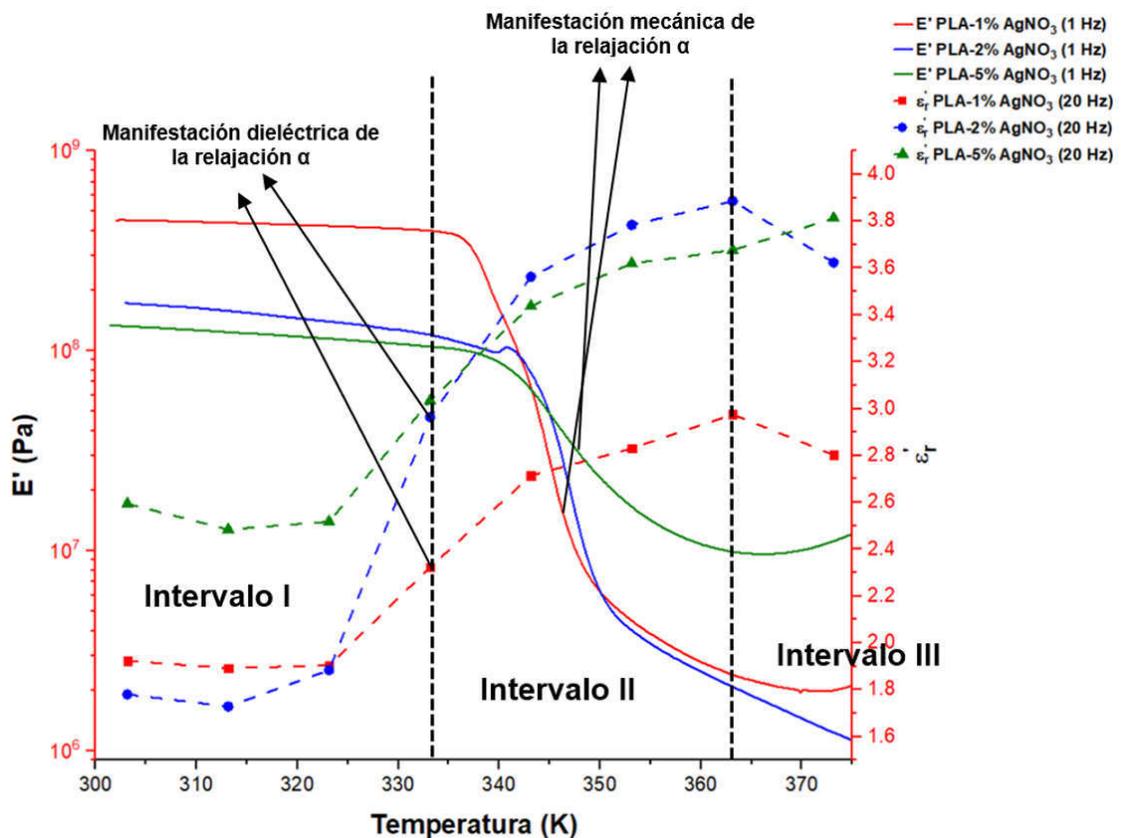


Figura 4.36 Comparación entre E' y ϵ_r' en función de la temperatura para las muestras del material híbrido polimérico.

En este gráfico se logra identificar cierta relación entre las manifestaciones mecánica y dieléctrica de la viscoelasticidad de las muestras del material híbrido polimérico. Para efectos de la discusión de estas curvas experimentales, es

necesario considerar la naturaleza del estímulo aplicado en cada uno de los experimentos. Para el caso de las mediciones experimentales obtenidas mediante DMA, la fuerza externa es una fuerza de superficie, y ésta actúa sobre todos los grupos químicos anclados en las cadenas poliméricas. En las curvas experimentales obtenidas mediante DDA, el estímulo es el campo eléctrico aplicado (fuerza de volumen), el cual influye selectivamente sobre grupos moleculares que poseen momentos dipolares eléctricos (dipolos permanentes o inducidos). Aclarado lo anterior, en el intervalo I (303.15 a 333.15 K), el cual corresponde a temperaturas bajas, los valores de $E'(T)$ y $\varepsilon_r'(T)$ se mantienen casi sin variación. Además, en este mismo intervalo de temperatura, se determinó que la síntesis *in situ* de AgNPs tiene un efecto contrario entre las propiedades mecánicas y dieléctricas. Para el caso de las propiedades mecánicas, las AgNPs actuaron como una “especie de lubricante” en las cadenas del material polimérico reduciendo la magnitud de $E'(T)$. Para el caso de las propiedades dieléctricas, la interfase inducida o formada entre las AgNPs y el PLA promueven un incremento en la magnitud de $\varepsilon_r'(T)$, lo cual se logró identificar de una manera más clara en la muestra de PLA-5% AgNO₃.

Por otro lado, en el intervalo II (333.15 a 363.15 K), la curva de $E'(T)$ presenta decaimiento cuando la temperatura aumenta. Por el contrario, la magnitud de $\varepsilon_r'(T)$ empieza a incrementarse cuando la temperatura aumenta en dicho intervalo II. Estos cambios en ambas curvas son las manifestaciones mecánica y dieléctrica que están asociadas a la relajación principal del PLA (transición vítrea).

Finalmente, para el intervalo III (363.15 a 373.15 K), se observa en los respectivos gráficos que para la muestra de PLA-5% AgNO₃, la interfase AgNPs-PLA parece inducir una mayor estabilidad mecánica y una mejora en la capacidad de almacenar carga eléctrica, esto en comparación con las otras muestras analizadas.

Continuando con el análisis comparativo, en la **Figura 4.37** se presentan las curvas de $E''(T)$ y $\varepsilon_r''(T)$ en función de la temperatura para las muestras de

PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. Se contempla en dicha figura que, para el caso de las propiedades mecánicas, existe una disminución global en la curva $E''(T)$ y es mayor a medida que aumenta la concentración de plata en las muestras. Caso contrario se presenta en el caso de la manifestación dieléctrica del fenómeno de relajación estudiado, ya que en este caso se identificó un aumento en la disipación de energía. Estos cambios son el resultado de las interacciones entre las AgNPs y la estructura del PLA. En ambos tipos de gráficos (mecánico y dieléctrico) se identifican picos en dichas curvas, a temperaturas alrededor de ~ 333.15 K y alrededor de ~ 344 K para el caso de $\epsilon_r''(T)$ y $E''(T)$, respectivamente. Estos picos en ambas curvas experimentales ya han sido asociados previamente en este manuscrito con la manifestación eléctrica y mecánica de la relajación principal de las muestras estudiadas.

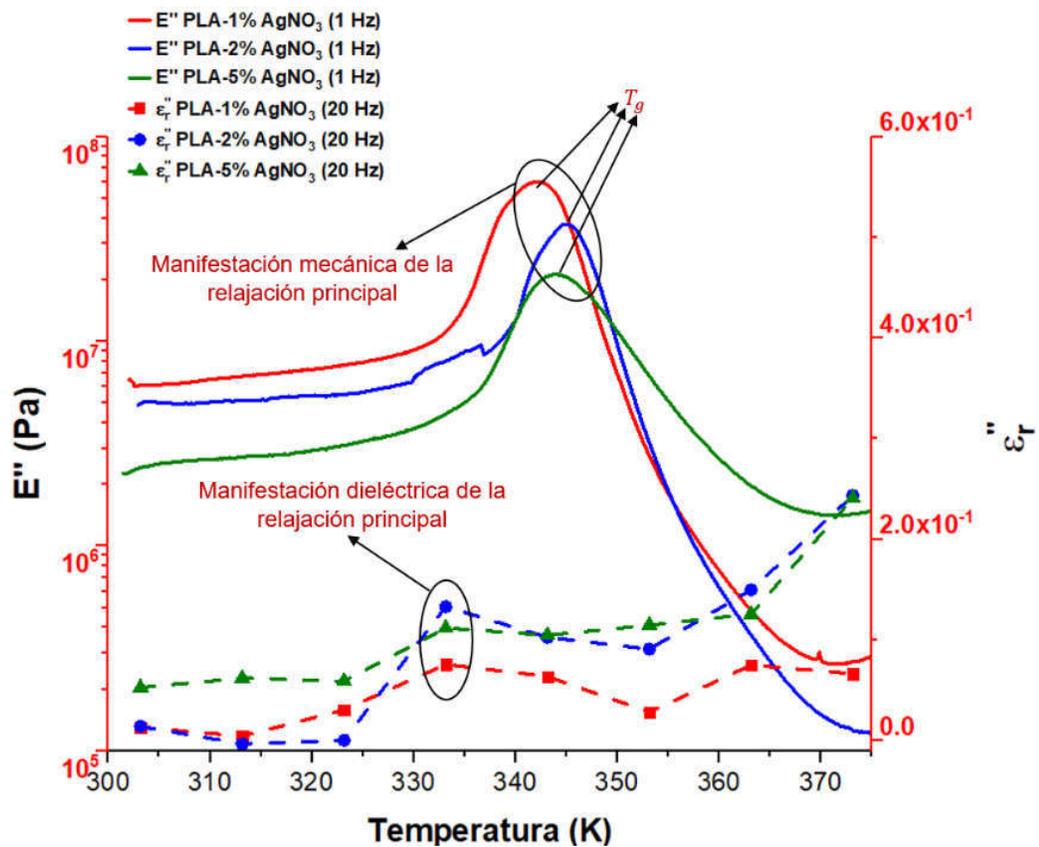


Figura 4.37 Comparación entre E'' y ϵ_r'' en función de la temperatura para las muestras del material híbrido polimérico.

Finalmente, en la **Figura 4.38** se presenta la comparación entre las curvas de $\tan \delta_m$ obtenidas por DMA y las curvas $\tan \delta_e$ obtenidas por DDA en función de la temperatura para las muestras de PLA-1% AgNO₃, PLA-2% AgNO₃ y PLA-5% AgNO₃. A través de la posición en la escala de temperatura de los picos de las curvas de $\tan \delta_m$ y de $\tan \delta_e$ se estimó la T_g para todas las muestras, presentando valores alrededor de ~333 K y ~348 K mediante DDA y DMA, respectivamente. A partir de estos resultados se puede establecer que la síntesis *in situ* de AgNPs no tiene un efecto importante sobre la temperatura de transición vítrea de las muestras.

Por otra parte, la diferencia en los valores de la T_g obtenidas mediante DMA y DDA se debe principalmente a que en el DMA el estímulo mecánico es una fuerza de superficie la cual induce movimientos en todos los grupos químicos que constituyen la estructura del material estudiado, a diferencia del DDA, donde el estímulo eléctrico aplicado es una fuerza de volumen, la cual actúa de manera específica sobre los dipolos eléctricos presentes en la estructura del polímero. Además, se pudo identificar que al igual que en el comportamiento de las curvas de $\epsilon_r''(T)$ y de $E''(T)$, la presencia de AgNPs en la matriz polimérica disminuyó la magnitud de $\tan \delta_m$, confiriendo mayor estabilidad termomecánica al material híbrido. Sin embargo, para el caso del comportamiento eléctrico, el valor de $\tan \delta_e$ aumentó, lo cual se traduce en un incremento de la capacidad de disipación de cargas eléctricas en las muestras estudiadas.

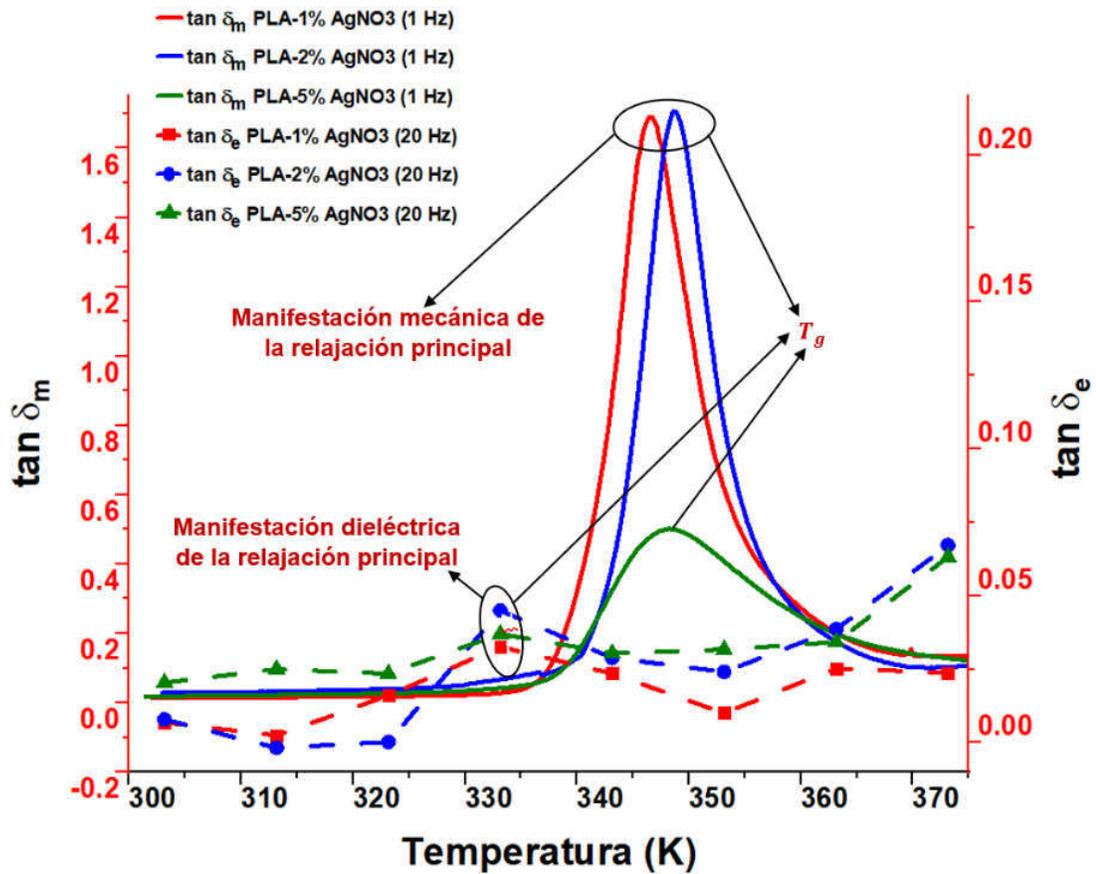


Figura 4.38 Comparación de $\tan \delta_m$ (DMA) y $\tan \delta_e$ (DDA) en función de la temperatura para las muestras del material híbrido polimérico.

Los resultados obtenidos mediante DMA y DDA para las películas de PLA puro y para las tres películas de material híbrido permitieron identificar y estudiar el comportamiento mecánico y dieléctrico de dichas películas, lo cual permite aceptar la hipótesis establecida en este trabajo de tesis. Una vez terminada la discusión de todos los resultados obtenidos, a continuación se presentan las conclusiones correspondientes a este trabajo de investigación.

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo de investigación fue la síntesis y caracterización de un material híbrido polimérico en forma de película, a base de AgNPs sintetizadas *in situ* en una matriz de PLA. De los resultados obtenidos, presentados y discutidos en el capítulo anterior, se establecen las siguientes conclusiones:

- ❖ Disolviendo PLA puro en 1,3-dioxolano a una concentración de polímero del 10% (m/v), y utilizando el proceso de manufactura “*blade coating*”, se obtuvieron películas transparentes con un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$. Se concluye que la capacidad de cristalización del PLA es un proceso complejo, ya que utilizando DSC con una tasa de calentamiento de 10 K/min no se identificaron picos de cristalización en la muestra en forma de película durante el primer calentamiento, pero sí se logró observar un pico de cristalización en el segundo calentamiento, después de haber borrado el historial termomecánico inducido por el proceso de manufactura de las películas de PLA estudiadas.
- ❖ Se estableció la metodología de síntesis para producir películas híbridas de PLA mediante la adición de AgNO_3 en concentraciones de 1%, 2% y 5% respecto al peso de la matriz polimérica, y utilizando EC como agente reductor, se lograron obtener películas de un material híbrido polimérico con un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$.
- ❖ Los resultados del TEM permiten concluir que se llevó a cabo la reducción de los iones de plata por parte de la EC y la posterior formación de AgNPs en las películas híbridas, las cuales presentaron una morfología cuasi-esférica y un tamaño característico promedio de 3.35 nm, 4.74 nm y 8.7 nm en las muestras de PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y

PLA-5% AgNO₃, respectivamente. Mediante el análisis de las imágenes obtenidas por medio del TEM, se identificó que para las muestras híbridas con una concentración menor al 5% de sal precursora, la aglomeración de AgNPs no fue tan evidente, lo que sugiere una distribución homogénea de dichas nanopartículas.

- ❖ A partir de los resultados obtenidos mediante FTIR para las diferentes muestras estudiadas, se concluye que el proceso de síntesis *in situ* de las AgNPs en la matriz de PLA no degradó la estructura de la matriz ya que la interacción entre las AgNPs y los grupos funcionales del PLA fue muy pobre y no se identificaron nuevos modos de vibración asociados con nuevos enlaces químicos en la interfase entre la matriz PLA y las AgNPs.
- ❖ Mediante los resultados obtenidos a partir del DMA para las diferentes muestras estudiadas, se identificó la manifestación mecánica de la relajación principal de la matriz polimérica, la cual está asociada a la transición vítrea, y para el caso de la muestra de PLA puro se estimó una T_g de 348.46 K. A partir de la comparación de este resultado con los obtenidos para las muestras de material híbrido polimérico se concluye que el efecto de las AgNPs sobre las propiedades mecánicas del PLA fue de dos tipos. A temperaturas inferiores a la T_g , conforme se incrementó la concentración de AgNPs (relacionado con la concentración nominal de AgNO₃), las propiedades mecánicas disminuyeron. Sin embargo, a temperaturas superiores a las T_g se identificó un comportamiento mecánico contrario, es decir, las propiedades mecánicas se incrementaron cuando aumentó la concentración de AgNPs. Por lo tanto, las AgNPs confirieron mayor estabilidad mecánica a la matriz polimérica. Esto último está asociado a una disminución de la movilidad de segmentos de las cadenas poliméricas, lo cual se corroboró con la disminución del valor máximo identificado en las curvas de $\tan \delta_m$ de las películas híbridas.

- ❖ En lo que respecta a la manifestación eléctrica del fenómeno de transición vítrea (relajación principal de la matriz polimérica), se estimó una temperatura de transición vítrea para el PLA puro a 333.15 K. Pero para el caso de las películas híbridas, a medida que se incrementó la concentración de AgNPs en la matriz de PLA, se incrementaron globalmente las magnitudes tanto de la parte real como de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa compleja. Es decir, las AgNPs en el material híbrido incrementaron la capacidad de almacenamiento de cargas eléctricas, pero al mismo tiempo se incrementó también la capacidad de disipación de energía.

- ❖ En resumen, a partir de los resultados obtenidos mediante DMA y DDA se concluye que, la síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz de PLA promovió el desarrollo de una interfase PLA-AgNPs, la cual modificó las propiedades mecánicas y dieléctricas del material híbrido polimérico en comparación con la matriz polimérica pura. Además, a partir de las curvas isócronas se identificó una relación entre las propiedades mecánicas y dieléctricas de todas las muestras. A partir de este último resultado se concluye que, al incrementar la temperatura en el intervalo correspondiente a la manifestación de la relajación principal del PLA, el módulo elástico (E') disminuye mientras que la permitividad eléctrica relativa (ϵ_r') aumenta.

- ❖ A manera de conclusión general, se establece que fue posible desarrollar una metodología amigable con el medio ambiente para sintetizar películas híbridas de PLA con AgNPs. Dichas películas mostraron una mejora en la capacidad dieléctrica del material y, al mismo tiempo, su comportamiento reológico no se vio afectado de manera importante, manteniéndose su comportamiento mecánico flexible. Además, debido a la naturaleza del PLA y a las AgNPs, este material híbrido sintetizado es biodegradable, biocompatible, bioabsorbible, biocompostable y debería mantener la capacidad antimicrobiana de las AgNPs. Estas características del material

híbrido, PLA-AgNPs, a estudiarse en trabajos futuros, lo hacen un potencial candidato para su posible uso en el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos o biomédicos.

LISTA DE SÍMBOLOS

La siguiente tabla de símbolos, nomenclaturas y/o abreviaciones pretende ser una guía para el lector.

Símbolo, nomenclatura y/o abreviación	Significado
PLA	Ácido poliláctico
PLLA	Ácido poli-L-láctico
PDLA	Ácido poli-L-láctico
PDLLA	Ácido poli-DL-láctico
AgNPs	Nanopartículas de plata
AgNW	Nanocables de plata
EC	Etilcelulosa
DS	Grado de sustitución
PET	Tereftalato de polietileno
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
LDPE	Polietileno de baja densidad
D	Enantiómeros dextrógiro
L	Enantiómeros levógiro
PD	Policondensación directa
SSP	Polimerización en estado sólido
ROP	Policondensación por apertura de anillo
M_w	Peso molecular promedio en peso
FTIR	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
DMA	Análisis mecánico dinámico
DDA	Análisis dieléctrico dinámico

Símbolo, nomenclatura y/o abreviación	Significado
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_c	Temperatura de cristalización
T_m	Temperatura de fusión
$\% X_c$	Porcentaje de cristalización
ΔH_m^0	Entalpía de fusión del polímero 100% cristalino
ΔH_m	Entalpía de fusión
ΔH_c	Entalpía de cristalización
E^*	Módulo elástico complejo
E'	Módulo elástico real
E''	Módulo elástico imaginario
τ	Tiempo de relajación independientemente del tipo de estímulo aplicado
τ_m	Tiempo de relajación mecánico
τ_e	Tiempo de relajación eléctrico
γ	Deformación
ω	Frecuencia angular
σ	Esfuerzo
$\tan \delta_m$	Tangente delta de DMA
α	Relajación estructural principal α
β	Relajación estructural secundaria β
d	Distancia interplanar

Símbolo, nomenclatura y/o abreviación	Significado
$\dot{\gamma}$	Tasa de corte
η	Viscosidad dinámica
η_0	Viscosidad dinámica a tasa de corte cero
η_∞	Viscosidad dinámica a tasa de corte infinito
f	Frecuencia (Hz)
R_a	Rugosidad media aritmética
R_{rms}	Rugosidad media cuadrática
C	Capacitancia eléctrica
$ \vec{F} $	Magnitud del vector de campo eléctrico
$ \vec{D} $	Magnitud del vector de desplazamiento eléctrico
\vec{P}	Vector que representa el fenómeno de polarización eléctrica
ρ	Resistividad eléctrica
$\vec{\mu}$	Vector del momento dipolar
q	Carga eléctrica
\vec{r}	Vector de posición entre dos cargas eléctricas
ε	Permitividad eléctrica absoluta
ε_r^*	Permitividad eléctrica relativa compleja
ε_r'	Permitividad eléctrica relativa real
ε_r''	Permitividad eléctrica relativa imaginaria
$\tan \delta_e$	Tangente delta de DDA
ε_0	Permitividad del vacío; $\varepsilon_0 = 8.8541878176 \times 10^{-12}$ faradio/metro

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Li *et al.*, «Supramolecular–covalent hybrid polymers for light-activated mechanical actuation», *Nature materials*, vol. 19, n.º 1, pp. 900-909, 2020.
- [2] N. Forintos y T. Czigany, «Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: electrical properties of the reinforcing carbon fibers—a short review», *Composites Part B: Engineering*, vol. 162, n.º 1, pp. 331-343, 2019.
- [3] M. Behl, M. Y. Razzaq, y A. Lendlein, «Multifunctional shape-memory polymers», *Advanced materials*, vol. 22, n.º 31, pp. 3388-3410, 2010.
- [4] J. L. Valentín *et al.*, «Diseño y desarrollo sostenible de materiales poliméricos», *Revista de plásticos modernos*, vol. 115, n.º 730, pp. 19-26, 2018.
- [5] L. T. Sin y B. S. Tuen, *Polylactic acid: a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA*. United States: William Andrew, 2019.
- [6] G. Kale, R. Auras, S. P. Singh, y R. Narayan, «Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions», *Polymer Testing*, vol. 26, n.º 8, pp. 1049-1061, 2007.
- [7] A. Ammala *et al.*, «An overview of degradable and biodegradable polyolefins», *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n.º 8, pp. 1015-1049, 2011.
- [8] T. Ojeda *et al.*, «Degradability of linear polyolefins under natural weathering», *Polymer degradation and stability*, vol. 96, n.º 4, pp. 703-707, 2011.
- [9] S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, y A. Khosla, «Organic-inorganic hybrid functional materials: an integrated platform for applied technologies», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 8, p. B3137, 2018.
- [10] G. Kickelbick, «Hybrid materials-past, present and future», *Hybrid Materials*, vol. 1, n.º 1, pp. 39-51, 2014.
- [11] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis, y T. Mekonnen, «A comprehensive review on global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications», *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, n.º 1, p. e00188, 2020.
- [12] M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, y D. V. Gokhale, «Polylactic acid: synthesis and biomedical applications», *Journal of applied microbiology*, vol. 127, n.º 6, pp. 1612-1626, 2019.
- [13] D. Garlotta, «A literature review of poly (lactic acid)», *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, n.º 2, pp. 63-84, 2001.
- [14] R. Güzel y G. Erdal, «Synthesis of silver nanoparticles», en *Silver Nanoparticles-Fabrication, Characterization and Applications*, London, United Kingdom: IntechOpen, 2018.
- [15] R. D. Kent y P. J. Vikesland, «Controlled evaluation of silver nanoparticle dissolution using atomic force microscopy», *Environmental science & technology*, vol. 46, n.º 13, pp. 6977-6984, 2012.
- [16] A. A. Yaqoob, K. Umar, y M. N. M. Ibrahim, «Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review», *Applied Nanoscience*, vol. 10, n.º 1, pp. 1369-1378, 2020.
- [17] K. Shinyama y S. Fujita, «Study on the electrical properties of a biodegradable plastic», en *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (Cat. No. 03CH37417)*, Nagoya, Japan, 2003, vol. 2, pp. 707-710.
- [18] K. Shinyama y S. Fujita, «Electrical conduction and dielectric properties of biodegradable plastics», *IJTFM Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 125, n.º 3, pp. 204-208, 2005.

- [19] K. Shinyama y S. Fujita, «Mechanical and electrical properties of biodegradable plastics», en *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials, 2005. (ISEIM 2005)*, Kitakyushu, 2005, vol. 3, pp. 775-779.
- [20] K. Shinyama y S. Fujita, «Mechanical and dielectric breakdown properties of biodegradable plastics», *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 126, n.º 1, pp. 31-36, 2006.
- [21] K. Shinyama y S. Fujita, «The effects of plasticizer on the mechanical and electrical characteristics of PLA», en *2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2008)*, Mie, 2008, vol. 1, pp. 267-270.
- [22] N. Hirai *et al.*, «Dielectric properties of biodegradable polylactic acid and starch ester», en *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004.*, Toulouse, France, 2004, vol. 1, pp. 87-89.
- [23] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, y P. Dubois, «Polylactide (PLA)-based nanocomposites», *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n.º 10-11, pp. 1504-1542, 2013.
- [24] Q. H. Tran y A.-T. Le, «Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives», *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, n.º 3, p. 033001, 2013.
- [25] E. Abbasi *et al.*, «Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties», *Critical reviews in microbiology*, vol. 42, n.º 2, pp. 173-180, 2016.
- [26] L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.-S. Chen, y G. Chen, «Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications», *Drug discovery today*, vol. 20, n.º 5, pp. 595-601, 2015.
- [27] J. Natsuki, T. Natsuki, y Y. Hashimoto, «A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications», *International Journal of Materials Science and Applications*, vol. 4, n.º 5, pp. 325-332, 2015.
- [28] X.-F. Zhang, Z.-G. Liu, W. Shen, y S. Gurunathan, «Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches», *International journal of molecular sciences*, vol. 17, n.º 9, p. 1534, 2016.
- [29] M. Mousavi-Khattat, M. Keyhanfar, y A. Razmjou, «A comparative study of stability, antioxidant, DNA cleavage and antibacterial activities of green and chemically synthesized silver nanoparticles», *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, vol. 46, n.º sup3, pp. S1022-S1031, 2018.
- [30] B. Khodashenas y H. R. Ghorbani, «Synthesis of silver nanoparticles with different shapes», *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, n.º 8, pp. 1823-1838, 2019.
- [31] S. H. Lee y B.-H. Jun, «Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine», *International journal of molecular sciences*, vol. 20, n.º 4, p. 865, 2019.
- [32] K. Shameli *et al.*, «Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity», *International journal of nanomedicine*, vol. 5, n.º 1, pp. 573-579, 2010.
- [33] D. Doganay, S. Coskun, C. Kaynak, y H. E. Unalan, «Electrical, mechanical and thermal properties of aligned silver nanowire/polylactide nanocomposite films», *Composites Part B: Engineering*, vol. 99, n.º 1, pp. 288-296, 2016.
- [34] H. Fallahi, H. Azizi, I. Ghasemi, y M. Karrabi, «Preparation and properties of electrically conductive, flexible and transparent silver nanowire/poly (lactic acid) nanocomposites», *Organic Electronics*, vol. 44, n.º 1, pp. 74-84, 2017.
- [35] P. Stoica *et al.*, «Antifungal bionanocomposites based on poly (lactic acid) and silver nanoparticles for potential medical devices», *Romanian Biotechnological Letters*, vol. 20, n.º 4, pp. 10696-10707, 2015.
- [36] D. J. Paredes-Guerrero, J. J. Artunduaga-Bonilla, C. C. Ortiz-López, y R. G. Torres-Sáez, «Encapsulation of silver nanoparticles in polylactic acid or poly (lactic-co-glycolic acid) and

- their antimicrobial and cytotoxic activities», *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 19, n.º 11, pp. 6933-6941, 2019.
- [37] G. Demyashkin *et al.*, «Immunohistochemical and morphological characteristic of tissues response to polylactic acid membranes with colloid silver», *Medical news of North Caucasus*, vol. 14, n.º 4, pp. 664-667, 2019.
- [38] T. Gegenhuber, «Photo-and thermally driven ligation techniques and their application in step-growth polymerization of bioinspired and synthetic materials», PhD Thesis, KIT-Bibliothek, Speyer, Germany, 2017.
- [39] T. P. Lodge, *Polymer chemistry*, Third Edition. Boca Raton: CRC press, 2020.
- [40] M. M. Coleman, *Fundamentals of Polymer science: An introductory text*, Second Edition. Boca Raton: Routledge, 1997.
- [41] H. Namazi, «Polymers in our daily life», *BioImpacts: BI*, vol. 7, n.º 2, pp. 73-74, 2017.
- [42] D. M. Teegarden, *Polymer chemistry: introduction to an indispensable science*, First Edition. Arlington, Virginia: NSTA Press, 2004.
- [43] F. J. Davis, *Polymer chemistry: a practical approach*, First Edition. United States: Oxford University Press on Demand, 2004.
- [44] W. Mao *et al.*, «Synthesis, crystal structure, photoluminescence properties of organic-inorganic hybrid materials based on ethylenediamine bromide», *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 24, n.º 1, pp. 52-60, 2020.
- [45] P. Gómez-Romero y C. Sanchez, *Functional hybrid materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [46] M. F. Ashby y Y. J. Bréchet, «Designing hybrid materials», *Acta materialia*, vol. 51, n.º 19, pp. 5801-5821, 2003.
- [47] G. Kickelbick, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [48] I. M. Ward y J. Sweeney, *Mechanical properties of solid polymers*, Third Edition. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2012.
- [49] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, vol. 1076. New York: Springer, 2007.
- [50] I. Y. Miranda-Valdez, «Estudio electro-reológico de polímeros híbridos a base de etil celulosa», Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, 2020.
- [51] F. Y. Rentería-Baltierrez, «Comportamiento mecánico y eléctrico de materiales híbridos con matriz polimérica, una aplicación del cálculo fraccional», Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, 2017.
- [52] H. D. Young, *Sears y Zemansky física universitaria*, Decimosegunda Edición., vol. 2. México: Pearson Educación, 2013.
- [53] E. Riande y R. Díaz-Calleja, *Electrical properties of polymers*. United States: CRC Press, 2004.
- [54] P. A. Tipler y R. Llewellyn, *Modern physics*, Fifth Edition. United States: W. H. Freeman and Company, 2003.
- [55] J. J. Feher, *Quantitative human physiology: an introduction*, Second Edition. United Kingdom: Academic press, 2017.
- [56] Z.-M. Dang, *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*. United Kingdom: William Andrew, 2018.
- [57] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. United States: Elsevier, 2004.
- [58] K. Deshmukh *et al.*, «Dielectric spectroscopy», en *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, vol. 2, United Kingdom: Elsevier, 2017, pp. 237-299.
- [59] B. Cappella, *Mechanical properties of polymers measured through AFM force-distance curves*, First Edition. Switzerland: Springer, 2016.

- [60] D. L. Safranski, «Introduction to Shape-Memory Polymers», en *Shape-Memory Polymer Device Design*, United Kingdom: William Andrew, 2017, pp. 1-20.
- [61] V. Panwar y K. Pal, «Dynamic mechanical analysis of clay-polymer nanocomposites», en *Clay-Polymer Nanocomposites*, United Kingdom: Elsevier, 2017, pp. 413-441.
- [62] J. D. Menczel y R. B. Prime, *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [63] R. P. Chartoff, J. D. Menczel, y S. H. Dillman, «Dynamic mechanical analysis (DMA)», en *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009, pp. 387-495.
- [64] J. McHugh, «Ultrasound Technique for the Dynamic Mechanical Analysis (DMA)», PhD Thesis, Technical University of Berlin, Berlin, 2008.
- [65] K. P. Menard y N. Menard, «Dynamic mechanical analysis», en *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, United States: John Wiley & Sons, 2006, pp. 1-25.
- [66] A. Gregorova, M. Hrabalova, R. Wimmer, B. Saake, y C. Altaner, «Poly (lactide acid) composites reinforced with fibers obtained from different tissue types of *Picea sitchensis*», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, n.º 5, pp. 2616-2623, 2009.
- [67] R. Nehra, S. N. Maiti, y J. Jacob, «Analytical interpretations of static and dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomer toughened PLA blends», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, n.º 1, p. 45644, 2018.
- [68] J. P. Mofokeng, A. S. Luyt, T. Tábi, y J. Kovács, «Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices», *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 25, n.º 8, pp. 927-948, 2012.
- [69] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, y R. Kumar, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, vol. 2. United Kingdom: Elsevier, 2017.
- [70] R. Vijay, R. Jain, y K. S. Sharma, «Dielectric spectroscopy of grape juice at microwave frequencies», *International Agrophysics*, vol. 29, n.º 2, pp. 239-246, 2015.
- [71] A. R. Blythe, T. Blythe, y D. Bloor, *Electrical properties of polymers*, Second Edition. New York: Cambridge university press, 2005.
- [72] A. Vassilikou-Dova y I. M. Kalogeras, «Dielectric analysis (DEA)», en *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, New Jersey: Wiley Online Library, 2009, pp. 497-613.
- [73] J. D. Badia, L. Monreal, V. S. de Juano-Arbona, y A. Ribes-Greus, «Dielectric spectroscopy of recycled polylactide», *Polymer degradation and stability*, vol. 107, n.º 1, pp. 21-27, 2014.
- [74] M. A. Elsayy, G. R. Saad, y A. M. Sayed, «Mechanical, thermal, and dielectric properties of poly (lactic acid)/chitosan nanocomposites», *Polymer Engineering & Science*, vol. 56, n.º 9, pp. 987-994, 2016.
- [75] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, y J. Randall, «Polylactic acid technology», *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, vol. 16, n.º 1, pp. 527-577, 2005.
- [76] M. Nofar, R. Salehiyan, y S. Sinha Ray, «Rheology of poly (lactic acid)-based systems», *Polymer Reviews*, vol. 59, n.º 3, pp. 465-509, 2019.
- [77] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, y S. N. Upadhyay, «Synthesis of poly (lactic acid): a review», *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 45, n.º 4, pp. 325-349, 2005.
- [78] S. V. Ramakrishna *et al.*, «Process for the production of polylactic acid (PLA) from renewable feedstocks», U. S. Patent 7 507 561 B2, mar. 24, 2009
- [79] H. Kishida, T. Hasegawa, K. Miyaguchi, T. Moriya, N. Nomura, y R. Ogawa, «Method for producing polylactic acid», U. S. Patent 9 056 946 B2, jun. 16, 2015

- [80] D. Battagazzore, S. Bocchini, y A. Frache, «Crystallization kinetics of poly (lactic acid)-talc composites», *Express Polym Lett*, vol. 5, n.º 10, pp. 849-858, 2011.
- [81] K. L. Owen, «Control of microstructure in poly-lactic acid and the effect on biodegradation», Master Thesis, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, 2013.
- [82] A. J. Müller, M. Avila, G. Saenz, y J. Salazar, «Crystallization of PLA-based Materials», en *Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 66-98.
- [83] L. Avérous, «Polylactic acid: synthesis, properties and applications», en *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, First Edition., Great Britain: Elsevier, 2008, pp. 433-450.
- [84] J. M. L. Reis y E. P. Carneiro, «Evaluation of PET waste aggregates in polymer mortars», *Construction and Building Materials*, vol. 27, n.º 1, pp. 107-111, 2012.
- [85] O. Mysiuikiewicz, P. Kosmela, M. Barczewski, y A. Hejna, «Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polyethylene-Based Composites Filled with Micrometric Aluminum Powder», *Materials*, vol. 13, n.º 5, p. 1242, 2020.
- [86] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, y R. Ruan, «Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review», *Frontiers of chemistry in China*, vol. 4, n.º 3, pp. 259-264, 2009.
- [87] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, y S. Desobry, «Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies», *Comprehensive reviews in food science and food safety*, vol. 9, n.º 5, pp. 552-571, 2010.
- [88] C. Bastioli, *Handbook of biodegradable polymers*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020.
- [89] K. Hamad, M. Kaseem, H. W. Yang, F. Deri, y Y. G. Ko, «Properties and medical applications of polylactic acid: a review», *Express Polymer Letters*, vol. 9, n.º 5, pp. 435-455, 2015.
- [90] Y. Chen, L. M. Geever, J. A. Killion, J. G. Lyons, C. L. Higginbotham, y D. M. Devine, «Review of multifarious applications of poly (lactic acid)», *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, n.º 10, pp. 1057-1075, 2016.
- [91] M. Karamanlioglu, R. Preziosi, y G. D. Robson, «Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly (lactic acid): a review», *Polymer Degradation and stability*, vol. 137, n.º 1, pp. 122-130, 2017.
- [92] H. Benninga, *A history of lactic acid making: a chapter in the history of biotechnology*, vol. 11. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [93] W. H. Carothers, G. L. Dorough, y F. van Natta, «Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, n.º 2, pp. 761-772, 1932.
- [94] D. G. Lowrance, «Polymeric lactide resin», U. S. Patent 1 995 970, mar. 26, 1935
- [95] V. Piemonte, *Polylactic Acid: Synthesis, Properties, and Applications*. New York: Nova Science Publishers, 2012.
- [96] M. H. Hartmann, «High molecular weight polylactic acid polymers», en *Biopolymers from renewable resources*, Berlin: Springer, 1998, pp. 367-411.
- [97] A. P. Gupta y V. Kumar, «New emerging trends in synthetic biodegradable polymers– Polylactide: A critique», *European polymer journal*, vol. 43, n.º 10, pp. 4053-4074, 2007.
- [98] Y. Hu, W. A. Daoud, K. K. L. Cheuk, y C. S. K. Lin, «Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly (lactic acid)», *Materials*, vol. 9, n.º 3, p. 133, 2016.
- [99] K. Masutani y Y. Kimura, «PLA synthesis. From the monomer to the polymer», en *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, United Kingdom: RSC Publishing, 2014, pp. 1-36.

- [100] S. Singh, R. K. Gupta, A. K. Ghosh, S. N. Maiti, y S. N. Bhattacharya, «Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite blown film for packaging application: thermal, mechanical and barrier properties», *Journal of polymer engineering*, vol. 30, n.º 5-7, pp. 361-376, 2010.
- [101] L. Lim y H. Tsuji, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. United States: Wiley Online Library, 2010.
- [102] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, y A. Yamaguchi, «Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid», *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 68, n.º 8, pp. 2125-2131, 1995.
- [103] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal, y M.-C. Heuzey, «Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications», *International journal of biological macromolecules*, vol. 125, n.º 1, pp. 307-360, 2019.
- [104] R. Auras, B. Harte, y S. Selke, «An overview of polylactides as packaging materials», *Macromolecular bioscience*, vol. 4, n.º 9, pp. 835-864, 2004.
- [105] C. M. Dos Santos Gaudencio Baptista, D. A. SSimoos Marques, y M. H. Mendes Gil, «Process for preparing high molecular weight poly(lactic acid) by melt polycondensation», WO 2013/184014 A1, dic. 12, 2013
- [106] K. Piekarska, P. Sowinski, E. Piorkowska, M. M.-U. Haque, y M. Pracella, «Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers Part A Applied science and manufacturing», vol. 82, n.º 1, pp. 34-41, 2016.
- [107] L. Jiang, J. Zhang, y M. P. Wolcott, «Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms», *Polymer*, vol. 48, n.º 26, pp. 7632-7644, 2007.
- [108] E. Lezak, Z. Kulinski, R. Masirek, E. Piorkowska, M. Pracella, y K. Gadzinowska, «Mechanical and thermal properties of green polylactide composites with natural fillers», *Macromolecular bioscience*, vol. 8, n.º 12, pp. 1190-1200, 2008.
- [109] E. Picard, E. Espuche, y R. Fulchiron, «Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties», *Applied Clay Science*, vol. 53, n.º 1, pp. 58-65, 2011.
- [110] D. Wu, L. Wu, M. Zhang, y Y. Zhao, «Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n.º 8, pp. 1577-1584, 2008.
- [111] G. Chen, T. Ushida, y T. Tateishi, «Hybrid biomaterials for tissue engineering: a preparative method for PLA or PLGA–collagen hybrid sponges», *Advanced Materials*, vol. 12, n.º 6, pp. 455-457, 2000.
- [112] H. Zhang, Z. Chen, Z. Zheng, X. Zhu, y H. Wang, «Shape memory polymer hybrids of SBS/dl-PLA and their shape memory effects», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 137, n.º 3, pp. 750-755, 2013.
- [113] R. Siakeng *et al.*, «Alkali treated coir/pineapple leaf fibres reinforced PLA hybrid composites: evaluation of mechanical, morphological, thermal and physical properties.», *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 14, n.º 8, pp. 717-730, 2020.
- [114] J. P. Gallo-Ramirez y C. P. Ossa-Orozco, «Fabricación y caracterización de nanopartículas de plata con potencial uso en el tratamiento del cáncer de piel», *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, vol. 37, n.º 1, pp. 88-104, 2019.
- [115] Y. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Y. Olenin, y G. V. Lisichkin, «Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects», *Russian Chemical Reviews*, vol. 77, n.º 3, pp. 233-257, 2008.

- [116] L. Xu, Y.-Y. Wang, J. Huang, C.-Y. Chen, Z.-X. Wang, y H. Xie, «Silver nanoparticles: synthesis, medical applications and biosafety», *Theranostics*, vol. 10, n.º 20, pp. 8996-9031, 2020.
- [117] P. C. Cardoso, «Nanopartículas de plata: obtención, utilización como antimicrobiano e impacto en el área de la salud», *Rev. Hosp. Niños (B. Aires)*, vol. 58, n.º 260, pp. 19-28, 2016.
- [118] R. Zanella, «Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño», *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 5, n.º 1, pp. 69-81, 2012.
- [119] S.-F. Chen y H. Zhang, «Aggregation kinetics of nanosilver in different water conditions», *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*, vol. 3, n.º 3, p. 035006, 2012.
- [120] R. S. Patil, M. R. Kokate, C. L. Jambhale, S. M. Pawar, S. H. Han, y S. S. Kolekar, «One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles their characterization and biomedical application», *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*, vol. 3, n.º 1, p. 015013, 2012.
- [121] I. Y. Miranda-Valdez, C. A. Camarillo-Hernández, M. E. Reyes-Melo, J. G. Puente-Córdova, y B. C. López-Walle, «Aspectos estructurales, reológicos y dieléctricos de la etil celulosa», *Ingenierías*, vol. 22, n.º 83, pp. 41-53, 2019.
- [122] M. Davidovich-Pinhas, S. Barbut, y A. G. Marangoni, «Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose», *Cellulose*, vol. 21, n.º 5, pp. 3243-3255, 2014.
- [123] M. M. Crowley *et al.*, «Physicochemical properties and mechanism of drug release from ethyl cellulose matrix tablets prepared by direct compression and hot-melt extrusion», *International journal of pharmaceuticals*, vol. 269, n.º 2, pp. 509-522, 2004.
- [124] G. Murtaza, «Ethylcellulose microparticles: a review», *Acta Poloniae Pharmaceutica*, vol. 69, n.º 1, pp. 11-22, 2012.
- [125] T. Wüstenberg, *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [126] R. Moscoso, J. Carbajo, y J. A. Squella, «1, 3-Dioxolane: a green solvent for the preparation of carbon nanotube-modified electrodes», *Electrochemistry communications*, vol. 48, n.º 1, pp. 69-72, 2014.
- [127] N. Yabueng y S. C. Napathorn, «Toward non-toxic and simple recovery process of poly (3-hydroxybutyrate) using the green solvent 1, 3-dioxolane», *Process Biochemistry*, vol. 69, n.º 1, pp. 197-207, 2018.
- [128] A. Berni, M. Mennig, y H. Schmidt, «Doctor blade», en *Sol-gel technologies for glass producers and users*, Boston: Springer, 2004, pp. 89-92.
- [129] C. M. Stafford, K. E. Roskov, T. H. Epps III, y M. J. Fasolka, «Generating thickness gradients of thin polymer films via flow coating», *Review of scientific instruments*, vol. 77, n.º 2, p. 023908, 2006.
- [130] S. Petit y J. Madejova, «Fourier transform infrared spectroscopy», *Developments in Clay Science*, vol. 5, n.º 1, pp. 213-231, 2013.
- [131] J. K. Fink, *Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*, Third Edition. United States: William Andrew, 2018.
- [132] S. Suriñach, S. Baró, S. Bordas, N. Clavaguera, y M. T. Clavaguera-Mora, «La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales», *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 31, n.º 1, pp. 11-17, 1992.
- [133] O. González-Hernández y M. Trujillo-Barragán, «Efecto del acabado superficial en la adhesión del poli (ácido láctico) sobre papel», en *XXVI Congreso Internacional Anual de la SOMIM*, Michoacán, 2020, pp. 1-7.

- [134] D. A. Skoog, F. J. Holler, y T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, Séptima Edición. México: Cengage, 2008.
- [135] C.-Y. Hung, C.-C. Wang, y C.-Y. Chen, «Enhanced the thermal stability and crystallinity of polylactic acid (PLA) by incorporated reactive PS-b-PMMA-b-PGMA and PS-b-PGMA block copolymers as chain extenders», *Polymer*, vol. 54, n.º 7, pp. 1860-1866, 2013.
- [136] S. S. Ray, *Environmentally friendly polymer nanocomposites: types, processing and properties*. United Kingdom: WoodHead Publishing, 2013.
- [137] C. B. Carter y D. B. Williams, *Transmission electron microscopy: diffraction, imaging, and spectrometry*. Switzerland: Springer, 2016.
- [138] S. M. Guerra, «Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímeros», *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*, vol. 11, n.º 1, pp. 161-173, 1991.
- [139] J. G. Puente-Córdova, M. É. Reyes-Melo, B. C. López-Walle, y V. A. González-González, «Materiales poliméricos dieléctricos», *Ingenierías*, vol. 15, n.º 57, pp. 29-37, 2012.
- [140] G. Kister, G. Cassanas, y M. Vert, «Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly (lactic acid) s», *Polymer*, vol. 39, n.º 2, pp. 267-273, 1998.
- [141] S. Bocchini, K. Fukushima, A. D. Blasio, A. Fina, A. Frache, y F. Geobaldo, «Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation», *Biomacromolecules*, vol. 11, n.º 11, pp. 2919-2926, 2010.
- [142] B. W. Chieng, I. N. Azowa, W. Y. Wan Md Zin, y M. Z. Hussein, «Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets», *Polymers*, vol. 6, n.º 1, pp. 93-104, 2013.
- [143] O. Mowla, E. Kennedy, y M. Stockenhuber, «In-situ FTIR study on the mechanism of both steps of zeolite-catalysed hydroesterification reaction in the context of biodiesel manufacturing», *Fuel*, vol. 232, n.º 1, pp. 12-26, 2018.
- [144] X. Cao, A. Mohamed, S. H. Gordon, J. L. Willett, y D. J. Sessa, «DSC study of biodegradable poly (lactic acid) and poly (hydroxy ester ether) blends», *Thermochimica acta*, vol. 406, n.º 1-2, pp. 115-127, 2003.
- [145] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, y C. B. Park, «Poly (lactic acid) crystallization», *Progress in Polymer Science*, vol. 37, n.º 12, pp. 1657-1677, 2012.
- [146] N. Peelman, P. Ragaert, K. Ragaert, B. De Meulenaer, F. Devlieghere, y L. Cardon, «Heat resistance of new biobased polymeric materials, focusing on starch, cellulose, PLA, and PHA», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, n.º 48, p. 42305, 2015.
- [147] T. Farid, V. N. Herrera, y O. Kristiina, «Investigation of crystalline structure of plasticized poly (lactic acid)/Banana nanofibers composites», en *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Kitakyushu City, Japan, 2018, vol. 369, n.º 1, p. 012031.
- [148] Y. Furushima, C. Schick, y A. Toda, «Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry», *Polymer Crystallization*, vol. 1, n.º 2, p. e10005, 2018.
- [149] J. S. Bergstrom, *Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling*. United States: William Andrew, 2015.
- [150] D. K. Das-Gupta, «Dielectric and related molecular processes in polymers», *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8, n.º 1, pp. 6-14, 2001.
- [151] S. Pilla, A. Kramschuster, L. Yang, J. Lee, S. Gong, y L.-S. Turng, «Microcellular injection-molding of polylactide with chain-extender», *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, n.º 4, pp. 1258-1265, 2009.

- [152] M. E. Reyes-Melo, J. G. Puente-Córdova, y B. C. López-Walle, «La carga de espacio en materiales híbridos», *Ingenierías*, vol. 18, n.º 67, pp. 38-47, 2015.
- [153] A. Ghasemi *et al.*, «Optical assays based on colloidal inorganic nanoparticles», *Analyst*, vol. 143, n.º 14, pp. 3249-3283, 2018.
- [154] N. E. Motl, A. F. Smith, C. J. DeSantis, y S. E. Skrabalak, «Engineering plasmonic metal colloids through composition and structural design», *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n.º 11, pp. 3823-3834, 2014.
- [155] I. Tanabe y T. Tatsuma, «Plasmonic manipulation of color and morphology of single silver nanospheres», *Nano letters*, vol. 12, n.º 10, pp. 5418-5421, 2012.
- [156] J.-Y. Yao, A. H. Fostier, y E. B. Santos, «In situ formation of gold and silver nanoparticles on uniform PDMS films and colorimetric analysis of their plasmonic color», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 607, n.º 1, p. 125463, 2020.
- [157] M. Hinojosa Rivera y M. E. Reyes Melo, «La rugosidad de las superficies: Topometría», *Ingenierías*, vol. 4, n.º 11, pp. 27-33, 2001.
- [158] H. M. Cele *et al.*, «Effect of nanoclay on optical properties of PLA/clay composite films», *Polymer testing*, vol. 36, n.º 1, pp. 24-31, 2014.
- [159] H. Kaczmarek, M. Nowicki, I. Vuković-Kwiatkowska, y S. Nowakowska, «Crosslinked blends of poly (lactic acid) and polyacrylates: AFM, DSC and XRD studies», *Journal of Polymer Research*, vol. 20, n.º 3, p. 91, 2013.
- [160] S. K. Pankaj *et al.*, «Characterization of polylactic acid films for food packaging as affected by dielectric barrier discharge atmospheric plasma», *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 21, n.º 1, pp. 107-113, 2014.
- [161] A. E. Swilem *et al.*, «Developing a biomaterial interface based on poly (lactic acid) via plasma-assisted covalent anchorage of d-glucosamine and its potential for tissue regeneration», *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 148, n.º 1, pp. 59-65, 2016.
- [162] Y. Ren, L. Xu, C. Wang, X. Wang, Z. Ding, y Y. Chen, «Effect of dielectric barrier discharge treatment on surface nanostructure and wettability of polylactic acid (PLA) nonwoven fabrics», *Applied Surface Science*, vol. 426, n.º 1, pp. 612-621, 2017.
- [163] R. C. Nonato, L. H. I. Mei, B. C. Bonse, E. F. Chinaglia, y A. R. Morales, «Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization», *European Polymer Journal*, vol. 114, n.º 1, pp. 271-278, 2019.
- [164] J. N. Cabrera *et al.*, «Increased surface roughness in polydimethylsiloxane films by physical and chemical methods», *Polymers*, vol. 9, n.º 8, p. 331, 2017.
- [165] W. Li *et al.*, «Development of antimicrobial packaging film made from poly (lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles», *Molecules*, vol. 22, n.º 7, p. 1170, 2017.
- [166] C. He *et al.*, «Structure and antibacterial activity of PLA-based biodegradable nanocomposite coatings by electron beam deposition from active gas phase», *Progress in Organic Coatings*, vol. 123, n.º 1, pp. 282-291, 2018.
- [167] O. Gherasim, A. M. Grumezescu, V. Grumezescu, F. Iordache, B. S. Vasile, y A. M. Holban, «Bioactive Surfaces of Poly lactide and Silver Nanoparticles for the Prevention of Microbial Contamination», *Materials*, vol. 13, n.º 3, p. 768, 2020.
- [168] G. Shruthi, K. S. Prasad, T. P. Vinod, V. Balamurugan, y C. Shivamallu, «Green synthesis of biologically active silver nanoparticles through a phyto-mediated approach using *Areca catechu* leaf extract», *ChemistrySelect*, vol. 2, n.º 32, pp. 10354-10359, 2017.
- [169] J. Alam, A. Khan, M. Alam, y R. Mohan, «Electroactive shape memory property of a Cu-decorated CNT dispersed PLA/ESO nanocomposite», *Materials*, vol. 8, n.º 9, pp. 6391-6400, 2015.

- [170] I. Cacciotti, E. Fortunati, D. Puglia, J. M. Kenny, y F. Nanni, «Effect of silver nanoparticles and cellulose nanocrystals on electrospun poly (lactic) acid mats: Morphology, thermal properties and mechanical behavior», *Carbohydrate polymers*, vol. 103, n.º 1, pp. 22-31, 2014.
- [171] Y. Yang, Z. Xiong, L. Zhang, Z. Tang, R. Zhang, y J. Zhu, «Isosorbide dioctoate as a “green” plasticizer for poly (lactic acid)», *Materials & Design*, vol. 91, n.º 1, pp. 262-268, 2016.
- [172] M. Zorah *et al.*, «Improvement thermomechanical properties of polylactic acid via titania nanofillers reinforcement», vol. 70, n.º 1, pp. 97-111, 2020.
- [173] M. Zhang, Y. Gao, Y. Zhan, X. Ding, M. Wang, y X. Wang, «Preparing the degradable, flame-retardant and low dielectric constant nanocomposites for flexible and miniaturized electronics with poly (lactic acid), nano ZIF-8@ GO and resorcinol di(phenyl phosphate)», *Materials*, vol. 11, n.º 9, p. 1756, 2018.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama esquemático de un dipolo eléctrico. Con la carga positiva (+q) y la carga negativa (-q). El momento dipolar eléctrico está representado con $\vec{\mu}$ y \vec{r} es la distancia entre las cargas.....	32
Figura 2.2 Respuesta de un material viscoelástico ante una deformación sinusoidal.....	35
Figura 2.3 Representación gráfica de E' y E'' en función de la temperatura, para un material polimérico que presenta tres fenómenos de relajación.....	38
Figura 2.4 Respuesta de un material viscoelástico ante un campo eléctrico sinusoidal.....	41
Figura 2.5 ε_r' , ε_r'' , y $\tan \delta_e$ en función de la frecuencia.....	46
Figura 2.6 Comportamiento de ε_r' y ε_r'' en función de la temperatura para un polímero que manifiesta tres fenómenos de relajación.....	47
Figura 2.7 Estructura del monómero ácido láctico (izquierda) y una cadena del ácido poliláctico (derecha). Donde n está relacionado con el grado de polimerización.....	49
Figura 2.8 Rutas de síntesis del PLA. Figura adaptada de [97]-[101].....	52
Figura 2.9 Polimerización por policondensación directa (DP).....	53
Figura 2.10 Polimerización por condensación azeotrópica y en estado sólido (SSP) del PLA...	54
Figura 2.11 Polimerización por apertura de anillo (ROP).....	56
Figura 2.12 Cadenas poliméricas de celulosa interaccionando entre sí mediante puentes de hidrógeno. Imagen adaptada [121].....	63
Figura 2.13 Estructura de la etilcelulosa, donde R es C ₂ H ₅ o H. Imagen adaptada de [122].	63
Figura 2.14 Reacción de eterificación para producir etilcelulosa. Imagen adaptada de [121]. ...	64
Figura 3.1 Prueba de Fehling para determinar el poder reductor de la EC. a) Reacción química para la etilcelulosa. b) el precipitado “marrón rojizo” implica el poder reductor de la EC.	68
Figura 3.2 Curva de viscosidad en función de la tasa de corte para las disoluciones de PLA-1,3-dioxolano.	70
Figura 3.3 Esquema del proceso de fabricación de películas de PLA puro.	73
Figura 3.4 Esquema general del proceso de síntesis de las películas de material híbrido polimérico.	75
Figura 3.5 Reómetro Anton Paar MCR 301.A la derecha se observa el horno de convección CTD 450 para DMA extensional y a la izquierda los tambores donde se coloca la muestra en forma de película.	82
Figura 3.6 Esquema de la configuración experimental utilizada para el DDA.	83
Figura 4.1 Fotografía de las películas manufacturadas de PLA puro (espesor: ~20 μm).	86
Figura 4.2 Espectro de FTIR del PLA puro.....	87
Figura 4.3 Termograma de DSC obtenido para el PLA puro. T_g : temperatura de transición vítrea. T_c : temperatura de cristalización. T_m : temperatura de fusión.	90
Figura 4.4 E' , E'' y $\tan \delta_m$ del PLA puro en función de la temperatura, con una rampa de calentamiento 1 K/min, a una frecuencia fija de 1 Hz.....	93
Figura 4.5 Analogía entre E' y los fenómenos registrados en el análisis DSC.....	96
Figura 4.6 ε_r' del PLA en función de la frecuencia y la temperatura.....	98
Figura 4.7 ε_r'' y $\tan \delta_e$ del PLA en función de la frecuencia y la temperatura.	99
Figura 4.8 ε_r' , ε_r'' y $\tan \delta_e$ para el PLA en función de la temperatura a 20 Hz.....	100
Figura 4.9 Gráfico comparativo entre ε_r' y el segundo calentamiento del análisis de DSC.	102

Figura 4.10 Fotografía de las películas híbridas sintetizadas con diferentes concentraciones de AgNO_3 (espesor: $\sim 20 \mu\text{m}$).	104
Figura 4.11 Imágenes 3D de altura, obtenidas por AFM en modo “ <i>tapping</i> ” para la muestra PLA-1% AgNO_3 en un barrido de $100 \mu\text{m}^2$ y $1 \mu\text{m}^2$.	105
Figura 4.12 Imágenes 3D de altura, obtenidas por AFM en modo “ <i>tapping</i> ” para la muestra PLA-2% AgNO_3 en un barrido de $100 \mu\text{m}^2$ y $1 \mu\text{m}^2$.	106
Figura 4.13 Imágenes 3D de altura, obtenidas por AFM en modo “ <i>tapping</i> ” para la muestra PLA-5% AgNO_3 en un barrido de $100 \mu\text{m}^2$ y $1 \mu\text{m}^2$.	106
Figura 4.14 Parámetros de rugosidad en función del área analizada para la muestra de PLA-1% AgNO_3 .	107
Figura 4.15 Parámetros de rugosidad en función del área analizada para la muestra de PLA-2% AgNO_3 .	107
Figura 4.16 Parámetros de rugosidad en función del área analizada para la muestra de PLA-5% AgNO_3 .	108
Figura 4.17 Espectro FTIR comparativo de las películas de PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .	110
Figura 4.18 Imagen de HRTEM e histograma de distribución de tamaños de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA para la muestra PLA-1% AgNO_3 .	113
Figura 4.19 Imagen de HRTEM e histograma de distribución de tamaños de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA para la muestra PLA-2% AgNO_3 .	114
Figura 4.20 Imagen de HRTEM e histograma de distribución de tamaños de las AgNPs en la matriz polimérica de PLA para la muestra PLA-5% AgNO_3 .	115
Figura 4.21 Tamaño promedio característico de las AgNPs en función de la concentración de AgNO_3 . Las barras de error representan la desviación estándar de la media.	115
Figura 4.22 Imágenes HRTEM de la muestra PLA-5% AgNO_3 donde se observa la formación de aglomerados.	116
Figura 4.23 Distancias interplanares de la estructura cristalina de las AgNPs en la matriz de PLA.	117
Figura 4.24 E' , E'' y $\tan \delta_m$ en función de la temperatura para las películas híbridas: (a) PLA-1% AgNO_3 , (b) PLA-2% AgNO_3 y (c) PLA-5% AgNO_3 . Mediciones a frecuencia constante (1 Hz).	119
Figura 4.25 E' en función de la temperatura para las películas de PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .	122
Figura 4.26 E'' en función de la temperatura para las películas de PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .	122
Figura 4.27 $\tan \delta_m$ en función de la temperatura para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 .	126
Figura 4.28 ϵ_r' en función de la frecuencia y la temperatura de las películas: a) PLA-1% AgNO_3 , b) PLA-2% AgNO_3 y c) PLA-5% AgNO_3 .	129
Figura 4.29 ϵ_r'' en función de la frecuencia y la temperatura de las películas: a) PLA-1% AgNO_3 , b) PLA-2% AgNO_3 y c) PLA-5% AgNO_3 . La flecha roja indica que es un proceso térmicamente activado.	132
Figura 4.30 $\tan \delta_e$ en función de la frecuencia y la temperatura de las películas: a) PLA-1% AgNO_3 , b) PLA-2% AgNO_3 y c) PLA-5% AgNO_3 .	133
Figura 4.31 Valor de ϵ_r' para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 en función de la temperatura a una frecuencia de 20 Hz.	135
Figura 4.32 Valor de a) ϵ_r'' y b) $\tan \delta_e$ para las películas PLA puro, PLA-1% AgNO_3 , PLA-2% AgNO_3 y PLA-5% AgNO_3 en función de la temperatura a una frecuencia de 20 Hz.	136
Figura 4.33 Comparación entre E' y ϵ_r' en función de la temperatura para el PLA puro.	138
Figura 4.34 E'' y ϵ_r'' en función de la temperatura para el PLA puro.	138

Figura 4.35 Comparación de $\tan \delta_m(DMA)$ y $\tan \delta_e(DDA)$ en función de la temperatura para el PLA puro	139
Figura 4.36 Comparación entre E' y ε_r' en función de la temperatura para las muestras del material híbrido polimérico.....	140
Figura 4.37 Comparación entre E'' y ε_r'' en función de la temperatura para las muestras del material híbrido polimérico.....	142
Figura 4.38 Comparación de $\tan \delta_m(DMA)$ y $\tan \delta_e(DDA)$ en función de la temperatura para las muestras del material híbrido polimérico	144

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades eléctricas del PLA y otros polímeros sintéticos.	17
Tabla 2.1 Algunos métodos de síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs). Información adaptada de [117].	60
Tabla 2.2 Influencia del grado de sustitución (DS) en la solubilidad de EC.	65
Tabla 3.1 Materiales utilizados para la manufactura de las películas de PLA puro y la síntesis del material híbrido polimérico.	66
Tabla 3.2 Valores estimados de la viscosidad en las dos regiones Newtonianas para cada una de las soluciones.	71
Tabla 3.3 Concentraciones nominales de AgNO ₃ para la síntesis de películas híbridas.	73
Tabla 3.4 Técnicas de caracterización empleadas en cada material.	83
Tabla 4.1 Asignación de bandas de absorción del FTIR para el PLA puro.	87
Tabla 4.2 Parámetros obtenidos del análisis DSC del PLA ^a	89
Tabla 4.3 Comparación entre los valores obtenidos de T_g mediante DMA, DDA y DSC.	103
Tabla 4.4 Asignación de bandas de absorción del FTIR para el PLA puro y los materiales híbridos poliméricos sintetizados (PLA-1% AgNO ₃ , PLA-2% AgNO ₃ y PLA-5% AgNO ₃).	111
Tabla 4.5 Parámetros obtenidos mediante DMA a 1 Hz para cada muestra analizada.	121

ANEXOS

Deducción de la ecuación del módulo elástico complejo

En la sección 2.1.2.1 se mostró que en un estudio de DMA se puede aplicar una deformación (γ) cuya expresión está definida por la ecuación (A1):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (\text{A1})$$

Además, se demostró que el estímulo anterior generaba una respuesta en forma de esfuerzo definida por la ecuación (A2):

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(\omega \cdot t) \cdot \cos(\delta_m) + \cos(\omega \cdot t) \text{sen}(\delta_m)] \quad (\text{A2})$$

El valor absoluto del módulo E se calcula con la ecuación (A3):

$$E = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (\text{A3})$$

Despejando σ_0 de la ecuación anterior se obtiene la ecuación (A4):

$$\sigma_0 = \gamma_0 E \quad (\text{A4})$$

Sustituyendo (A4) en (A2) se obtiene la ecuación (A5):

$$\sigma(t) = \gamma_0 E \text{sen}(\omega \cdot t) \cdot \cos(\delta_m) + \gamma_0 E \cos(\omega \cdot t) \text{sen}(\delta_m) \quad (\text{A5})$$

Definiendo la ecuación (A6) y (A7):

$$E' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta_m) \quad (\text{A6})$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta_m) \quad (\text{A7})$$

Tomando en cuenta las dos ecuaciones anteriores y la ecuación (A1), la ecuación (A5) se puede transformar en la ecuación (A8):

$$\sigma(t) = E'\gamma(t) + \frac{E''}{\omega} \frac{d[\gamma(t)]}{dt} \quad (\text{A9})$$

De esta manera, el primer término de la ecuación anterior representa la respuesta elástica del material en fase con el estímulo aplicado. De igual manera, el segundo término está completamente asociado a la respuestas viscosa del material en desfase con el estímulo. Por lo tanto, el módulo puede ser escrito en forma del número complejo E^* representado por la ecuación (A10) relacionando la parte real con la respuesta en fase y la parte imaginaria con la respuesta en desfase.

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{A9})$$

Deducción de la ecuación de la permitividad eléctrica relativa compleja

En la sección 2.1.2.2 se mostró que en un estudio de DDA se aplica un campo eléctrico oscilatorio de magnitud $|\vec{F}|$ en forma sinusoidal a través de un material polimérico, y está definido por la ecuación (A10):

$$|\vec{F}| = F_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (\text{A10})$$

Además, se explicó que el estímulo anterior generaba una respuesta en forma de desplazamiento eléctrico definida por la ecuación (A11):

$$|\vec{D}| = D_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \cos(\delta_e) - D_0 \cos(\omega \cdot t) \text{sen}(\delta_e) \quad (\text{A11})$$

El valor de F_0 se calcula con la ecuación (A12):

$$F_0 = \frac{D_0}{\varepsilon} \quad (\text{A12})$$

Despejando D_0 de la ecuación anterior se obtiene la ecuación (A13):

$$D_0 = \varepsilon \cdot F_0 \quad (\text{A13})$$

Sustituyendo (A13) en (A11) se obtiene la ecuación (A14):

$$|\vec{D}| = \varepsilon \cdot F_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \cos(\delta_e) - \varepsilon \cdot F_0 \cos(\omega \cdot t) \text{sen}(\delta_e) \quad (\text{A14})$$

Definiendo la ecuación A15 y A16:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_r \varepsilon_0 = \frac{D_0}{F_0} \cos(\delta_e) = \varepsilon \cos(\delta_e) \quad (\text{A15})$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_r \varepsilon_0 = \frac{D_0}{F_0} \text{sen}(\delta_e) = \varepsilon \text{sen}(\delta_e) \quad (\text{A16})$$

Tomando en cuenta las dos ecuaciones anteriores y la ecuación (A10), la ecuación (A14) se puede transformar en la ecuación (A17):

$$|\vec{D}| = \varepsilon' |\vec{F}| - \frac{\varepsilon''}{\omega} \frac{d[|\vec{F}|]}{dt} \quad (\text{A17})$$

De esta manera, el primer término de la ecuación anterior representa la respuesta capacitiva del material en fase con el estímulo aplicado. De igual manera, el segundo término se relaciona con la respuesta conductiva del material en desfase con el estímulo. Por lo tanto, la permitividad eléctrica relativa compleja ε_r^* puede ser escrito con la ecuación (A18) relacionando la parte real con la respuesta en fase y la parte imaginaria con la respuesta en desfase.

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (\text{A18})$$