

Compuestos de quitosano/nanopartículas de Ag: conductividad y mecanismos de relajación y su relación con sus propiedades macroscópicas

González-Campos J. Betzabe*, del Río Rosa E.

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Químico Biológicas
Morelia, Mich., 58160, México

Prokhorov E., Luna-Bárceñas J. G.

Cinvestav Unidad Querétaro
Querétaro, Qro., 76230, México

(Recibido: 8 de septiembre de 2011; Aceptado: 24 de enero de 2012)

Por medio de espectroscopia de impedancia eléctrica, se han analizado los mecanismos de conductividad y procesos de relajación de bionanocompuestos de quitosano (CTS)-nanopartículas de plata ($AgnP's$) y su relación con las propiedades macroscópicas. La relajación primaria tipo- α , estrechamente relacionada con el fenómeno de transición vítrea es detectada en compuestos húmedos, sin embargo, esta no se observa en muestras secas. Mientras que, la relajación secundaria tipo- σ asociada al movimiento por migración de iones hidrogeno se presenta en el intervalo de temperatura de 70°C-180°C en ambos casos. Por su parte, la conductividad DC exhibe un umbral de percolación de 2% en peso de nanopartículas en compuestos secos, y su dependencia con la temperatura revela la movilidad de iones en 2-D en el intervalo de temperatura de 2°C-70°C.

Palabras clave: Quitosano; Nanopartículas de plata; Bionanocompuestos; Procesos de relajación; Conductividad

The aim of this work is to investigate the conductivity mechanisms and relaxation properties of chitosan-silver nanoparticle ($AgnP's$) bionanocomposites. Wet composites show the α -relaxation process related to the glass transition phenomena, whereas, in dry composites (moisture content < 0.2 %), the glass transition disappeared. DC conductivity has shown that the dry composites exhibit a percolation threshold at 2 wt% of $AgnP's$. And a 2-D hopping conductivity is observed in the 2-70°C temperature range for dry composites with wt% of $AgnP's$ < 2wt%. Conductivity and relaxation time temperature dependencies disclose the σ -relaxation associated with a migration property of movable hydrogen ions. This relaxation process is observed in all nanocomposites in the 70°C-180°C temperature range.

Keywords: Chitosan; Silver nanoparticles; Bionanocomposite; Relaxation processes; Conductivity

1. Introducción

El quitosano (CTS) es un polímero natural biocompatible, biodegradable y no tóxico. Es el derivado principal de la quitina; el segundo polisacárido de mayor abundancia en la biosfera después de la celulosa, es soluble en soluciones acuosas de algunos ácidos y tiene un amplio espectro de aplicaciones. La combinación de un polímero natural como el quitosano y las nanopartículas de plata resulta ampliamente atractiva debido a la capacidad antibacterial que poseen ambos componentes de forma individual y de la posibilidad de generar un compuesto biodegradable y biocompatible, comúnmente denominado bionanocompuesto. La incorporación de nanopartículas de Ag al quitosano permite aumentar su conductividad, mejorar sus propiedades mecánicas y a la vez potenciar su efecto antibacterial, con lo que es posible ampliar su espectro de aplicación específicamente en aquellas aplicaciones donde la higiene es un factor clave, tal es el caso del campo de la biomedicina [1]. Otras aplicaciones muy atractivas actualmente incluyen biosensores, celdas combustible electrolíticas, partes electrónicas, etc. [1, 2].

En dichas aplicaciones, los mecanismos de conductividad y procesos de relajación son de gran importancia al estar relacionados con sus propiedades macroscópicas, sin embargo, éstos no han sido aún estudiados en estos compuestos, ya que las investigaciones se han centrado en su fabricación, caracterización microestructural y antibacterial [1-3], siendo entonces éste el tema central de la presente investigación.

El estudio de los mecanismos de relajación en materiales base polimérica es de suma importancia para su posterior aplicación, y es de especial interés en estos nuevos materiales compuestos ya que no han sido abordados anteriormente. El estudio de la naturaleza de estos mecanismos proporciona información sobre diferentes propiedades fisicoquímicas de los materiales y posibles respuestas bajo ciertos estímulos, tal es el caso de la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g es un valor de extrema importancia en ingeniería de polímeros, pues indica la temperatura de trabajo del plástico y por ende determina si puede ser utilizado para una aplicación dada. En quitina y quitosano, esta temperatura puede ser detectada y monitoreada a través del análisis del proceso de

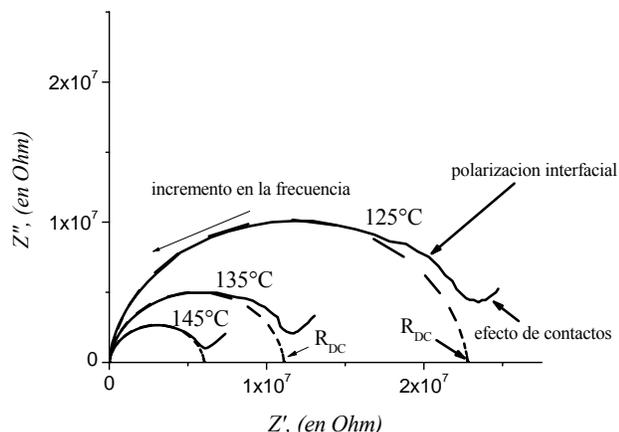


Figura 1. Espectro de impedancia compleja para un compuesto de CTS/AgnP's (10% peso). La temperatura correspondiente se indica en la gráfica.

relajación tipo α [4]. Por su parte el conocer el mecanismo de conductividad y su dependencia con la temperatura es trascendental para algunas aplicaciones específicas de estos compuestos metal-polímero como lo es en biosensores y componentes electrónicos ya que las aplicaciones futuras en electrónica se han enfocado recientemente en la creación de elementos a nanoescala.

La conductividad del quitosano puro es de tipo iónico debido a la presencia de grupos amino libres y se encuentra entre 10^{-9} y 10^{-11} S cm^{-1} [5, 6]. La absorción de humedad del ambiente puede aumentar su conductividad hasta 10^{-4} S cm^{-1} , debido a que los grupos amino pueden protonarse, dejando a los iones oxidrilo libres en el agua lo cual origina cambios en la conductividad iónica del quitosano [5]. Adicionalmente, debido a un fuerte efecto plastificante del agua, la absorción de humedad en quitosano hace posible la

detección de la relajación- α de baja frecuencia asociada a la transición vítrea, sin embargo cuando el material presenta un porcentaje de humedad cercano a cero, no es posible observar este proceso de relajación [6]. Es por esta razón que el control inadecuado de la humedad en el quitosano genera dificultades adicionales en la investigación de este material y por ende puede dar lugar a interpretaciones erróneas en el análisis de las propiedades fisicoquímicas de bionanocompuestos y biomateriales base quitosano.

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de compuestos CTS/AgnPs, así como la investigación de la influencia de las nanopartículas de plata sobre la absorción de humedad, su mecanismo de conductividad y los procesos de relajación del quitosano puro y los bionanocompuestos relacionados con sus propiedades macroscópicas. El conocer la naturaleza de los procesos de relajación de estos materiales, permitirá tener un mejor control y manejo de sus propiedades y de esta forma será

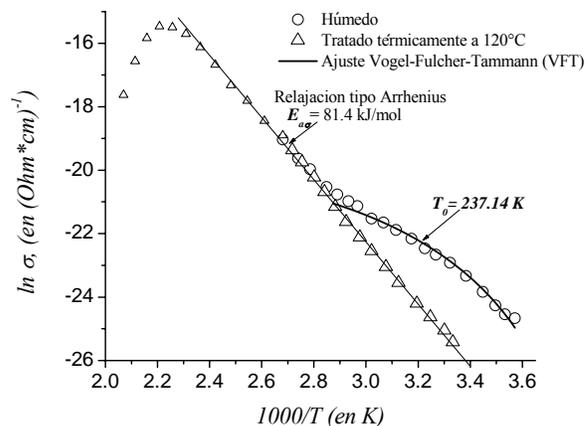


Figura 2. ln Conductividad DC (σ) versus $1000/T$ para un compuesto CTS/AgnP's (10 wt%). Compuesto húmedo y seco (tratado térmicamente en vacío a 120°C durante 1 h).

posible potenciar sus aplicaciones y obtener las condiciones de manejo óptimas. El estudio de las propiedades fisicoquímicas y mecanismos físicos de las propiedades de nuevos materiales compuestos metal-polímero representa un campo de estudio amplio y atractivo ya que el estudiar a fondo estos parámetros permitirá conocer ampliamente estos materiales y potenciar sus aplicaciones así como optimizar los parámetros de procesamiento.

2. Materiales y métodos

Los compuestos de CTS/AgnP's fueron obtenidos en forma de películas por el método de evaporación del solvente. A una solución de 1% peso de quitosano (Sigma-Aldrich; con un grado de desacetilación de 82% y peso molecular promedio $M_w = 150,000$ g/mol) en solución acuosa de ácido acético (J.T. Baker) 1% peso, se agrega la cantidad correspondiente de AgnP's (Nanotechnologies; tamaño promedio de partícula de 25 nm) para obtener películas con 0, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15 y 20% en peso respecto del peso de quitosano. Las nanopartículas se dispersan inicialmente con agitación mecánica y posteriormente con ultrasonido. Las diluciones anteriores se vierten en cajas Petri de plástico y el solvente es evaporado a 60°C durante 24 horas. La metodología antes descrita, origina películas de aproximadamente $30\mu\text{m}$, las cuales presentan conductividad iónica por la presencia de los grupos amino protonados (NH_3^+) del quitosano.

2.1. Espectroscopia de Impedancia Eléctrica

Las mediciones dieléctricas se llevaron a cabo desde 2°C hasta 250°C con un analizador de impedancia Agilent Precision 4294A en una celda bajo condiciones de vacío y

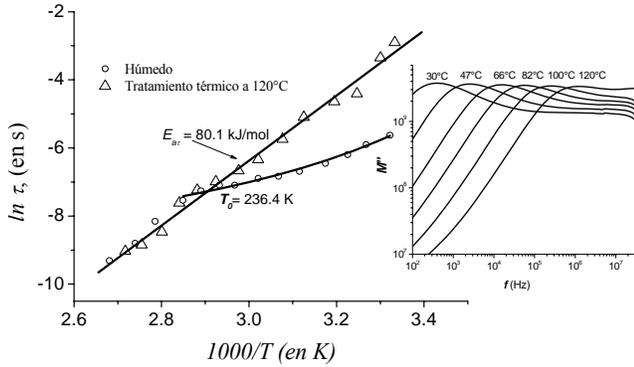


Figura 3. Tiempo de relajación (τ) versus $1000/T$ para un compuesto CTS/AgnP's (10 wt%), película húmeda y seca. La ventana insertada muestra la dependencia de la parte imaginaria del modulo dieléctrico respecto de la frecuencia a la temperatura indicada en la gráfica.

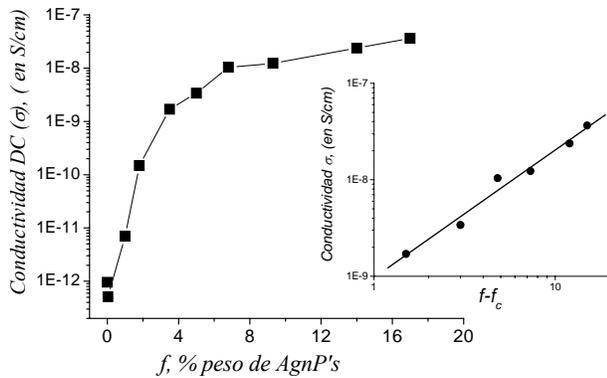


Figura 4. Conductividad eléctrica DC en función del porcentaje en peso de AgnP's. Ventana insertada: gráfica del doble logaritmo (log-log) de la conductividad eléctrica DC de los compuestos CTS/ AgnP's versus $f-f_c$. La línea sólida indica el mejor ajuste de acuerdo del modelo presentado en la ecuación (1).

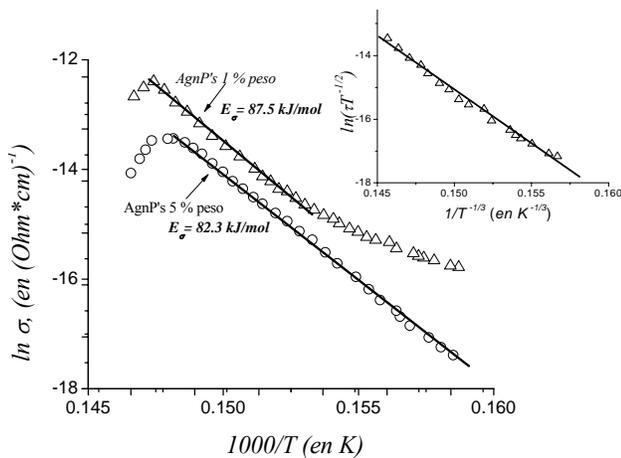


Figura 5. \ln Conductividad DC (σ) versus $1000/T$ en compuestos secos con 1 y 5 % peso de AgnP's. Ventana insertada: $\ln(\sigma T)^{1/2}$ versus $T^{-1/3}$.

en el intervalo de frecuencia de 100 Hz-110 MHz. Para las mediciones dieléctricas, las películas se recubren por ambas caras con una película delgada de oro que fungirá como contactos. Las películas secas, son muestras tratadas térmicamente en la celda de vacío a 120°C durante 1 hora y un subsiguiente enfriamiento a 2°C, para asegurar la eliminación de humedad previo a las mediciones dieléctricas.

3. Resultados

El método de obtención de estos bionanocompuestos origina películas flexibles con tonalidades que van de transparente, gris, gris oscuro y negro dependiendo del contenido en peso de AgnP's. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (no se presentan) muestran una distribución homogénea de las AgnP's rodeadas por la matriz de quitosano con tamaños de partícula entre 25 y 200 nm.

La Figura 1, muestra el comportamiento típico del espectro de la impedancia compleja de todas las muestras. En todos los casos, el espectro presenta dos comportamientos claramente diferenciables por la región de frecuencia en que se encuentran; en la zona de alta frecuencia el semicírculo deprimido que describe las propiedades de bulto del material [5, 6] y un comportamiento quasi-lineal en la zona de baja frecuencia asociado con la polarización interfacial y/o el efecto de contactos. La conductividad DC, se obtuvo a partir de los valores de resistencia DC (R_{dc}) y las dimensiones de la muestra por medio de la expresión $\sigma_{dc} = d/(R_{dc} \times S)$, donde d es el espesor y S el área de contacto de la película. La resistencia (R_{dc}) se obtuvo en la intersección del semicírculo con la parte real del plano de impedancia como lo muestra la Figura 1.

La dependencia de la conductividad respecto de la temperatura ($\ln \sigma_{dc}$ versus $1000/T$) para el compuesto CTS / AgnP's (10% peso) húmedo (6.2% de humedad de acuerdo a mediciones por TGA, no se muestran) y seco (tratado térmicamente a 120°C durante 1 h lo que genera compuestos con 0.2 % de humedad) se presenta en la Figura 2. Enfoquémonos en el intervalo de temperatura de 2°C-80°C: en la muestra húmeda, puede observarse claramente un comportamiento no-lineal, el cual puede describirse perfectamente con el modelo de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [7], $\sigma = \sigma_0 \exp(-DT_0 / T - T_0)$, donde τ_0 es el factor pre-exponencial, D es una constante del material y T_0 es la temperatura de Vogel. Este comportamiento tipo VFT es característico del fenómeno de la transición vítrea y a través del cálculo de la temperatura de Vogel, es posible establecer una relación con la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, en el caso de la muestra seca tratada térmicamente a 120°C, este comportamiento no-lineal desaparece, lo que sugiere un efecto plastificante del agua sobre la transición vítrea, y debido a la evaporación de

humedad originada por el tratamiento térmico no es posible observar más este fenómeno.

En este punto, se registra un cambio hacia un comportamiento totalmente lineal que se despliega desde 2°C hasta el inicio de la degradación del material (ca. 180°C). Y a partir de la relación de Arrhenius: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{a\sigma} / RT)$, es posible obtener la energía de activación $E_{a\sigma}$. El comportamiento antes descrito es observado para todas las películas analizadas con diferente concentración de *AgnP's*.

Las mediciones dieléctricas pueden proporcionar información adicional sobre los mecanismos de conductividad de nanocompuestos. Generalmente, en compuestos con inclusiones conductoras y corriente iónica, la conductividad iónica comúnmente puede enmascarar los procesos de relajación dieléctricos reales. Es por esta razón que para el análisis detallado de los procesos dieléctricos, la permitividad compleja ϵ^* es transformada en el módulo dieléctrico M^* a través de la siguiente ecuación:

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

donde M' y M'' son la parte real e imaginaria del módulo dieléctrico, y ϵ' y ϵ'' son la parte real e imaginaria de la permitividad. La interpretación de los datos experimentales en esta forma, es un método muy común para el caso de materiales con conductividad iónica y compuestos polímero-metal [8, 9]. El pico de la parte imaginaria del módulo (M'') es dependiente de la temperatura y se relaciona con movimientos traslacionales iónicos. El tiempo de relajación correspondiente $\tau = 1/(2\pi f_p)$, es calculado con la frecuencia f_p del máximo del pico.

El cambio con la frecuencia respecto de la temperatura de la parte imaginaria del módulo M^* se muestra en la Figura 3 para una película húmeda de CS/*AgnP's* (5% peso). Se observa un desplazamiento del pico hacia frecuencias mayores al aumentar la temperatura lo que es indicativo de un proceso activado térmicamente, y por lo tanto dependiente de la temperatura. El mismo comportamiento es observado en películas con concentraciones de 0.5, 1, 3, 10, 15 y 20% peso de *AgnP's*. El correspondiente tiempo de relajación obtenido como se ha descrito previamente, se muestra también en la Figura 3. Al igual que para la dependencia de la conductividad mostrada anteriormente, en todos los casos, las muestras húmedas despliegan un comportamiento no lineal en el intervalo de temperatura de 2°C-80°C, descrito por la ecuación VFT, que en este caso se expresa: $\tau = \tau_0 \exp(DT_0 / T - T_0)$. La temperatura de Vogel (T_0) calculada es 236.6 K y está en concordancia con la obtenida a través de la conductividad mostrada en la Figura 2. Nuevamente, este comportamiento cambia en las muestras secas con contenido de humedad de ca. 0.2% peso, hacia un proceso lineal desplegado en todo el

intervalo de temperatura analizado hasta llegar a la degradación térmica. La energía de activación para este proceso lineal tipo Arrhenius se encuentra entre 80-88 kJ/mol para todos los compuestos estudiados.

Las gráficas de conductividad DC en los compuestos secos en función del por ciento en peso (f) de *AgnP's* se muestra en la Figura 4. Se observa un incremento abrupto de la conductividad al incrementar f y la subsecuente saturación, típica del fenómeno de percolación. Este comportamiento de la conductividad DC donde se observa un umbral de percolación, ha sido reportado en varios sistemas de compuestos desordenados polímero-conductor [10, 11]. De acuerdo a la teoría de percolación, la conductividad DC en la vecindad del umbral de percolación puede caracterizarse por la siguiente ley de potencia [12]:

$$\sigma \propto (f - f_c)^t \quad (2)$$

donde f es el por ciento de la fase conductora, f_c es el por ciento en peso crítico en el umbral de percolación, y t es el exponente crítico que dependen solamente de la dimensionalidad del sistema de percolación que toma valores típicamente entre 1.3 y 2.0 para dos y tres dimensiones respectivamente [13]. La ventana de la Figura 4 muestra el mejor ajuste de los datos experimentales como una función de $f-f_c$ de acuerdo a la Ecuación 2. Dicho ajuste muestra el umbral de percolación en ca. 2% peso de *AgnP's* y un valor del exponente crítico t de 1.32 ± 0.09 . Esto implica que los sistemas propuestos de CTS/ *AgnP's* son bi-dimensionales de acuerdo a los valores establecidos [13].

La Figura 5, muestra la dependencia del \ln de la conductividad DC versus el recíproco de la temperatura para películas húmedas de compuestos CTS/ *AgnP's* con porcentajes en peso de *AgnP's* de 1 y 5 %, es decir, antes y después del umbral de percolación. La conductividad DC del compuestos con 5% en peso de *AgnP's* indica una dependencia de tipo lineal (Arrhenius) con energía de activación entre 80-88 kJ/mol al igual que para todos los porcentajes en peso restantes. El cambio de la pendiente de positivo a negativo en temperaturas arriba de $1000/T \approx 2.3$, indica el proceso de degradación térmica del material [6]. En contraste, en las películas con f (% peso de *AgnP's*) menores que la concentración crítica de percolación, la conductividad DC desarrolla dos comportamientos; un comportamiento no-lineal en el intervalo de temperatura de 2°C-70°C y un comportamiento lineal entre 70°C-180°C con una energía de activación de 87.7 kJ/mol.

Debajo del umbral de percolación, no existe contacto entre las inclusiones metálicas, y la dependencia de la conductividad DC respecto de la temperatura T es comúnmente representada por el modelo movilidad de rango variable (por sus siglas en inglés VRH) introducido por Mott [14, 15]:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (3)$$

donde σ_0 puede considerarse como el valor limitante de conductividad a temperatura infinita, y $\sigma \sim 1/T$ [16], T_0 depende de la localización y densidad de los estados, y el exponente γ está relacionado con la dimensionalidad d del proceso de transporte a través de la ecuación: $\gamma = 1/(1 + d)$, donde $d = 1, 2, 3$. La aplicabilidad del modelo VRH con el análisis de la gráfica de los datos experimentales en la siguiente forma: $\ln(\sigma T)^{1/2}$ vs $T^{-\gamma}$ [15].

Los datos experimentales en el intervalo de temperatura de 2°C-70°C, graficados de acuerdo al modelo VRH se presentan en la ventana de la Figura 5. Es importante resaltar que la dependencia $\ln(\sigma T)^{1/2}$ vs $T^{-\gamma}$ puede tener un ajuste lineal con valores de γ de 1/4 y 1/3, sin embargo, el mejor ajuste se obtiene en el caso de $\gamma = 1/3$ (con $R^2=0.99$), que corresponde a un proceso de transporte bi-dimensional, es decir es un proceso de transporte a través de la interface metal-polímero [17]. Y la energía de activación calculada en la zona lineal entre 70°C-180°C es de 87 kJ/mol en concordancia con los resultados reportados para quitosano puro [6].

4. Discusión

Sin duda el análisis de la naturaleza de los procesos de relajaciones de los compuestos de CTS/ *AgnP*'s es muy importante para el entendimiento del comportamiento macroscópico de estos materiales, lo que permite tener un mejor manejo y control de sus propiedades, tal es el caso de la temperatura de transición vítrea ó T_g . El comportamiento no lineal tipo VFT de compuestos con contenido de humedad superior a 0.2% peso, el cual es observado en las gráficas de *conductividad* y *tiempo de relajación* respecto del inverso de la temperatura, es una clara evidencia y característica común de un proceso de relajación primario o tipo α relacionado a la transición vítrea. En muchos polímeros, la temperatura de Vogel T_0 (algunas veces llamada temperatura ideal de transición vítrea [18]), es usualmente 50 K menor que la temperatura de transición vítrea [7].

El proceso de relajación α es fuertemente dependiente del contenido de humedad. Nuestros resultados sugieren un efecto plastificante del agua en los compuestos base quitosano, y la temperatura de transición vítrea de estos compuestos incrementa con la disminución del contenido de humedad al igual que en quitosano puro [6]. De esta forma se demuestra que la naturaleza de los mecanismo de relajación de estos compuestos claramente se pueden relacionar con el comportamiento macroscópico de sus propiedades mecánicas; i.e. la relajación α indica que al variar el contenido de humedad en las películas la temperatura de transición vítrea es afectada drásticamente y el comportamiento de sus propiedades mecánicas no será el

mismo y por ende sus condiciones de aplicación se verán fuertemente afectadas.

Tanto en compuestos húmedos como en secos, se observa un proceso de relajación dieléctrica tipo Arrhenius situado en el intervalo de temperatura entre 70°C y la temperatura de degradación (alrededor de 180°C). Las energías de activación tanto para la conductividad *DC* como para este proceso lineal de relajación, se encuentran entre 80-88 kJ/mol. En muchos polisacáridos se han reportado de energías de activación entre 80-100 kJ/mol para este proceso identificado como la relajación tipo σ [19]. La discusión de la naturaleza de este proceso de relajación se ha centrado en dos modelos; el primero de ellos sugiere un proceso local de difusión de iones hidrógeno entre grandes barreras potenciales de estos sistemas desordenados, y el segundo sugiere una trayectoria conductora rodeada de un ambiente poco conductor del material [18]. Los resultados obtenidos muestran que este proceso de relajación tipo σ debida a la movilidad de iones es activado térmicamente y completamente independiente del contenido de humedad.

5. Conclusiones

El análisis por espectroscopia de impedancia eléctrica sobre bionanocompuestos de quitosano/nanopartículas de plata ha permitido establecer la naturaleza de los procesos de relajación y el mecanismo de conductividad de estos materiales. El fenómeno de transición vítrea relacionado con el movimiento cooperativo de segmentos de las cadenas, ha sido observado en el intervalo de temperatura de 2°C-70°C, a través de la relajación primaria tipo α , la cual fue detectada a partir de del tiempo de relajación y conductividad respecto de la temperatura y su comportamiento característico no lineal tipo VFT. Esta relajación es fuertemente dependiente del contenido de humedad ya que solo se observa en muestras húmedas gracias a un efecto plastificante del agua lo que facilita el movimiento cooperativo. Esta relajación tipo α está relacionada con la temperatura de transición vítrea. En muestras secas (contenido de humedad menor a 0.2%), este comportamiento desaparece, tomando su lugar una relajación secundaria con características lineales, el cual se encuentra también presente en compuestos húmedos, pero a temperaturas mayores de 70°C.

El umbral de percolación de la conductividad *DC* de los compuestos CTS/*AgnP*'s secos se presenta en un 2% en peso de *AgnP*'s. En porcentajes de *AgnP*'s superiores a esta concentración crítica, la dependencia de la conductividad *DC* respecto de la temperatura despliega un comportamiento no lineal con un exponente crítico $t = 1.32$ que describe los sistemas de percolación bi-dimensionales. De acuerdo al modelo VRH, entre 2°C y 70°C, la conductividad es originada por el movimiento bi-dimensional de iones en los compuestos con porcentajes de *AgnP*'s menores a 2% peso. Por su parte, en el intervalo de

temperatura entre 70°C y 180°C, tanto la dependencia con la temperatura de la conductividad DC como del tiempo de relajación obtenido a través del módulo dieléctrico, presentan una relajación secundaria tipo Arrhenius con energías de activación entre 80 y 88 kJ/mol. Este proceso de relajación denominado tipo- σ , está asociado a la migración de iones móviles de hidrógeno, y su tiempo de relajación característico corresponde a la formación de estructuras dipolares, en concordancia con otros polisacáridos.

Tal y como se observa, el análisis de los procesos de relajación en estos compuestos permite obtener una idea clara sobre el efecto plastificante del agua sobre la temperatura de transición vítrea, con lo cual es posible tener un apropiado control de este parámetro al monitorear la humedad así como el porcentaje de nanopartículas adicionadas que de igual forma afecta este parámetro. Sin duda, el análisis de los procesos de relajación en estos nuevos compuestos es de utilidad para ampliar el campo de aplicación de los mismos.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación ha sido parcialmente financiado por el CONACyT México. Los autores desean agradecer a J.A. Muñoz Salas por la asistencia técnica en las mediciones dieléctricas.

Referencias

[1]. D. Wei, W. Sun, W. Qian, Y. Ye, X. Mac. Carbohydrate Research, **344**, 2375, (2009).

- [2]. N. Sanvicens, C. Pastells, N. Pascual, M.-Pilar Marco. Trends in Analytical Chemistry, **25**, 1243, (2009).
- [3]. J. W. Rhim, S. I. Hong, H. M. Park. J. Agric. Food Chem., **54**, 5814, (2006).
- [4]. J. B. González-Campos, E. Prokhorov, G. Luna-Bárceñas, A. Mendoza-Galván, I. C. Sanchez, S. M. Nuño-Donlucas, B. García-Gaytan, Y. Kovalenko. J. Polym. Sci. B, **47**, 932, (2009).
- [5]. Y. Wan, K. A. M. Creber, B. Peppley, V. T. Bui. Polymer, **44**, 1057, (2003).
- [6]. J. B. González-Campos, E. Prokhorov, G. Luna-Bárceñas, A. Fonseca-García, I. C. Sanchez. J. Polym. Sci. B, **47**, 2259, (2009).
- [7]. G. G. Raju. Dielectrics in Electrical Fields. Marcel Dekker Inc.: (New York, 2003).
- [8]. G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, N. Kouloumbi. J. Mat. Sci., **33**, 2027, (1998).
- [9]. M. Köhler, P. Lunkenheimer, A. Loidl. Eur Phys J E. **27**, 115, (2008).
- [10]. A. Heilmann. Polymer films with embedded metal nanoparticles: Springer (2003).
- [11]. J. Frayssé J. Planes., Phys. Stat. Sol. (B) **218**, 273 (2000).
- [12]. Kirkpatrick S. Rev. Mod. Phys. **45**, 574, (1973).
- [13]. D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to percolation theory. Taylor & Francis: (London 1994).
- [14]. F. Mott. Metal-insulator transitions. Taylor & Francis: London (1990).
- [15]. G.C. Psarras. Composites: Part A, **37**, 1545, (2006).
- [16]. S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, G. Ruggeri. J. Phys.: Condens. Matter., **10** 5595, (1998).
- [17]. V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, A.V. Vannikov. Semiconductors, **44**, 211, (2010).
- [18]. F. Kremer, A. Schonhals (Eds). Broad Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag, (Berlin 2003).
- [19]. Einfeldt J, Meibner D, Kwasniewski A. J Non-cryst solids, **320**, 40, (2003).