

## 1.4.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

**Jefe del departamento:** Dr. D. Tiberio Ezquerro Sanz

### **Personal Científico:**

Nombre y Apellidos:

Escala o Categoría:

Dr. D. Francisco José Baltá Calleja	Profesor de Investigación
Dr. D. Javier Martínez de Salazar Bascañana	Profesor de Investigación
Dr. D. Daniel Reyes Rueda Bravo	Investigador Científico
Dr. D. Fernando Ania García	Científico Titular
Dra. Dña. M <sup>a</sup> Esperanza Cagiao Escohotado	Científico Titular
Dra. Dña. María José Capitán Aranda	Científico Titular
Dra. Dña. Araceli Flores Aguilar-Amat	Científico Titular
Dra. Dña. M <sup>a</sup> Cruz García Gutiérrez	Investigadora Contratada
Dra. Dña. Aurora Nogales Ruiz	Investigadora Contratada
Dr. D. Juan Francisco Vega Borrego	Investigador Contratado
Prof. Manfred Pilkuhn	Sabático (MEC)
Dr. Rudiger K. Bayer	Sabático (MEC)
Dr. D. Francisco Javier Ramos Diaz	Becario Postdoctoral
Dña. M <sup>a</sup> Teresa Expósito Espinosa	Becaria Predoctoral
Dña. Sandra Martín Rauseo	Becaria Predoctoral
Dña. Sonia Martínez Hedo	Becaria Predoctoral
Dña. Inés Puente Orench	Becaria Predoctoral
D. Alejandro Sanz Parras	Becario Predoctoral

### **Personal de apoyo:**

Dr. D. José Carlos Canalda Cámara	Titulado Superior Especializado
Dña. Ana M. Montero Cuéllar	Ayudante de Investigación

# LABOR INVESTIGADORA

## 2.2 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

Se ha continuado con el proyecto MAT2002-01242 que en su vertiente aplicada se conecta con el proyecto etileno-estireno (ES4) financiado por Repsol-YPF y que actúa como EPO del proyecto MAT. La actividad del grupo en el área de síntesis de polímeros a lo largo del año 2004 se ha centrado en la producción de copolímeros de etileno en presencia de catalizadores de centro activo único. Se ha utilizado un amplio rango de estructuras catalíticas diferenciadas, tales como catalizadores metalocénicos, "half-sandwich", de geometría restringida y postmetalocénicos. El objetivo de este trabajo es doble. Por un lado, se intenta establecer correlaciones entre la estructura del catalizador y la arquitectura molecular del copolímero resultante. Por otro lado, se pretende estudiar cual es el efecto de la incorporación del comonomero en las propiedades físicas (tales como temperatura de fusión, cristalinidad, módulos elásticos, etc.) de los polímeros resultantes. En este sentido, se han utilizado 10 catalizadores diferentes para la síntesis de copolímeros de etileno/estireno, etileno/1-hexeno y etileno/dodeceno.

En cuanto a las relaciones estructura catalizador e incorporación de estireno en el copolímero se ha encontrado que los catalizadores de geometría restringida basados en titanio  $[(\text{Me}_2\text{Si})\text{Cp}(\text{N}^t\text{Bu})-\text{TiCl}_2]$  incorporan una mayor cantidad de comonomero. Sin embargo, los catalizadores "half-sandwich"  $\text{CpTiCl}_3$  y los catalizadores post-metalocénicos no son capaces de formar copolímeros obteniéndose solamente polietileno. En los catalizadores de tipo metalocénico se ha observado una influencia del tipo de puente y de los ligandos aromáticos. Se ha visto que catalizadores basados en puente de silicio tienen altas actividades pero con una baja incorporación de estireno, mientras que los basados en puentes de carbono producen mayores incorporaciones de comonomero, aunque con menor actividad catalítica. Por otro lado, los ligandos aromáticos más voluminosos (p.e indenilo o fluorenilo) dan lugar a copolímeros con mayor peso molecular comparado con los ligandos menos voluminosos (p.e ciclopentadienilo).

Paralelamente, a este trabajo experimental, se han realizado trabajos de modelización y simulación asistida por ordenador de las reacciones de copolimerización de etileno-estireno. En estos estudios se ha usado el modelo teórico B3LYP/LANL2DZ para obtener los perfiles energéticos para la reacción de copolimerización. Para ello se seleccionaron dos de los catalizadores de diferente estructura, el catalizador de geometría restringida y el metaloceno rac-bis(tetrahidroindenyl) de zirconio(IV). El catalizador de geometría restringida tiene una menor actividad y una mayor incorporación de estireno que el catalizador metalocénico. Los resultados teóricos están en buen acuerdo con algunos hechos encontrados experimentalmente tales como la pérdida de actividad del catalizador cuando se incorpora estireno en la alimentación del reactor y la ausencia de secuencias de bloque de comonomero.

Por otra parte, se ha realizado un estudio 3D-QSAR ("3-Dimensional Quantitative Structure Activity Relationship") de un conjunto de catalizadores metalocénicos basándonos en la metodología generalmente usada en la industria farmacéutica para la síntesis de nuevos principios activos. Esta metodología pretende establecer correlaciones

entre una propiedad del catalizador, que en nuestro caso es la actividad catalítica y el peso molecular del polímero formado, con parámetros o campos tridimensionales que dependen de la estructura del catalizador. Para ello se han utilizado dos tipos series de catalizadores realizadas cada una de ellas bajo las mismas condiciones experimentales. De este modo, se han obtenido un modelo estadístico con capacidad predictiva en base al cual se pueden invocar numerosas modificaciones estructurales que pueden ser usadas en el diseño de catalizadores. Además, esta ha sido la primera vez que se ha usado la metodología 3D-QSAR en el estudio del comportamiento catalítico de compuestos metalocénicos.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un profundo estudio de la relación estructura-propiedades en copolímeros semicristalinos de etileno/1-hexeno y de etileno/estireno obtenidos mediante este tipo de catalizadores. Entre los aspectos más novedosos hay que destacar la validez de estos materiales como polímeros modelo a la hora de establecer la dependencia de las propiedades y las características moleculares, micro- y nanoestructurales. También se han obtenido resultados muy interesantes desde un punto de vista más tecnológico, que conciernen a problemas típicos que se presentan en las poliolefinas durante los procesos de transformación. En el caso de los copolímeros de etileno/1-hexeno se ha encontrado una clara correlación entre las propiedades más básicas relacionadas con la micro y nano-estructura (temperatura de transición vítrea, grado de cristalinidad y temperatura de fusión) con el contenido en ramificaciones laterales. La combinación de las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, dispersión de rayos X a ángulos altos y espectroscopía dinamo-mecánica, ha permitido identificar claramente no solo la respuesta característica de las fases amorfa y cristalina, sino la de un tercer componente en el material, cuya respuesta parece corresponder a la de una fase desordenada aunque con un grado de rigidez semejante a la de la zona cristalina. Realmente, lo que se ha observado experimentalmente es la existencia de distintos grados de rigidez en los materiales, dependiendo, en gran medida, de la cantidad de ramificaciones laterales en la cadena de polímero. Esta característica deja su impronta en las propiedades macroscópicas. Así, las propiedades mecánicas como el módulo de Young varían dependiendo de la fracción presente en cada una de las fases que forman el material y de la interacción existente entre las mismas. También se ha estudiado el comportamiento exhibido por las mezclas de polímero lineales y ramificados. Los resultados más interesantes ponen de manifiesto que, si bien se logra una interacción segmental en el estado fundido entre las distintas especies moleculares tras el proceso de mezcla, se produce un fenómeno de segregación durante el proceso de cristalización. Por otro lado, la presencia de ramificaciones en los copolímeros afecta enormemente al proceso de cristalización isoterma, aunque se llega a establecer un comportamiento universal de la velocidad de crecimiento esferulítico con la temperatura de cristalización. Esto ha permitido desarrollar un nuevo método analítico para la estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio, del que se extrae una dependencia lineal de la misma con la cantidad en ramificaciones. El estudio reológico básico de los copolímeros de etileno/1-hexeno ha permitido definir el estado de enmarañamiento de los distintos sistemas poliméricos en el fundido, dependiente principalmente de la estructura química. Se ha visto como afecta la cantidad de la rama lateral introducida por el comonomero en la flexibilidad de la cadena polimérica, y por tanto en su dinámica y en la dependencia de las propiedades viscoelásticas con la temperatura. Se está llevando cabo un estudio similar para distintas familias de copolímeros de etileno/estireno, con objeto de establecer los posibles similitudes o diferencias que causan cadenas laterales de diferente naturaleza, caracterizadas por

estructuras químicas más rígidas y con un mucho mayor volumen estérico que las generadas por el 1-hexeno.

Desde el punto de vista más tecnológico los resultados de mayor interés conciernen a la eliminación de las distorsiones durante los procesos de extrusión en este tipo de polímeros mediante la adición de muy pequeñas cantidades de polietileno de peso molecular muy elevado. Parece ser que, si las condiciones de mezcla son las adecuadas, las especies de muy alto peso molecular son capaces de crear una superestructura que hace que la dinámica de los fenómenos de distorsión (relacionada con la dinámica molecular) se vea ralentizada, y que las propiedades elásticas de los sistemas poliméricos se vean fuertemente potenciadas. Si esto es cierto, es de esperar un efecto crítico del peso molecular de la especie en la creación de dicha superestructura. Los últimos resultados obtenidos en el grupo en sistemas de mezcla con especies de distinto peso molecular apuntan en esta dirección. Estos resultados abren posibles vías para resolver un problema que ha estado presente en la ingeniería de extrusión de poliolefinas a lo largo de los últimos 30 años y que se ha acentuado por el doble efecto de utilizarse mayores velocidades de deformación en los procesos industriales, por un lado y por el otro, por la incorporación al mercado de nuevos materiales con arquitecturas mejor definidas y distribuciones moleculares más estrechas.

## **1.Cristalización en materia condensada blanda**

### **1.1.Cristalización en polímeros mediante detección simultánea de difracción de rayos X y espectroscopía dieléctrica.**

Hemos continuado la línea de investigación experimental encaminada a obtener tanto información estructural, mediante difracción de rayos X, como dinámica, mediante espectroscopía dieléctrica, de forma simultánea durante procesos de cristalización de polímeros. Para la realización de estos experimentos hemos hecho uso de luz sincrotrón en el Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) de Hamburgo, Alemania. En particular hemos investigado muestras de polyetilentereftalato (PET) en un amplio espectro de frecuencia. Los resultados obtenidos permiten proponer un modelo de distribución heterogénea de laminillas cristalinas.

### **1.2.Cristalización en líquidos mediante detección simultánea de difracción de neutrones y espectroscopía dieléctrica.**

En un intento de profundizar en los fenómenos de cristalización en materia condensada blanda hemos comenzado una nueva línea de investigación encaminada a la detección simultánea de difracción de neutrones y espectroscopía dieléctrica. Para ello hemos construido, en colaboración con la Dra. Mónica Jiménez-Ruiz del Institute Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, Francia, una célula especial que permite la realización de los experimentos mencionados. La nueva técnica ha sido probada con éxito en el ILL para el estudio de la cristalización del isopropanol. Los experimentos realizados han permitido proponer un modelo de cristalización que implica la existencia de un paso previo a la formación de cristales consistente en la ruptura de la red de puentes de hidrógeno característica de los alcoholes.

### **1.3.Cristalización en nanofilms poliméricos.**

Mediante experimentos de difracción de rayos X en incidencia rasante realizados en nuestro laboratorio hemos estudiado el orden cristalino en una serie de películas delgadas de polihidroxibutirato (PHB) preparadas mediante la técnica de “spin-coating”.

Se ha podido verificar que cuando los espesores son menores que unas decenas de nanómetros las películas presentan un carácter esencialmente amorfo. Para espesores más gruesos las películas presentan el carácter semicristalino típico del PHB. Los resultados se han explicado considerando la interacción polar entre el polímero y el sustrato vítreo que reduce la movilidad molecular e inhibe la cristalización.

## **2. Procesos de conducción en nanocomposites poliméricos basados en nanotubos de carbono.**

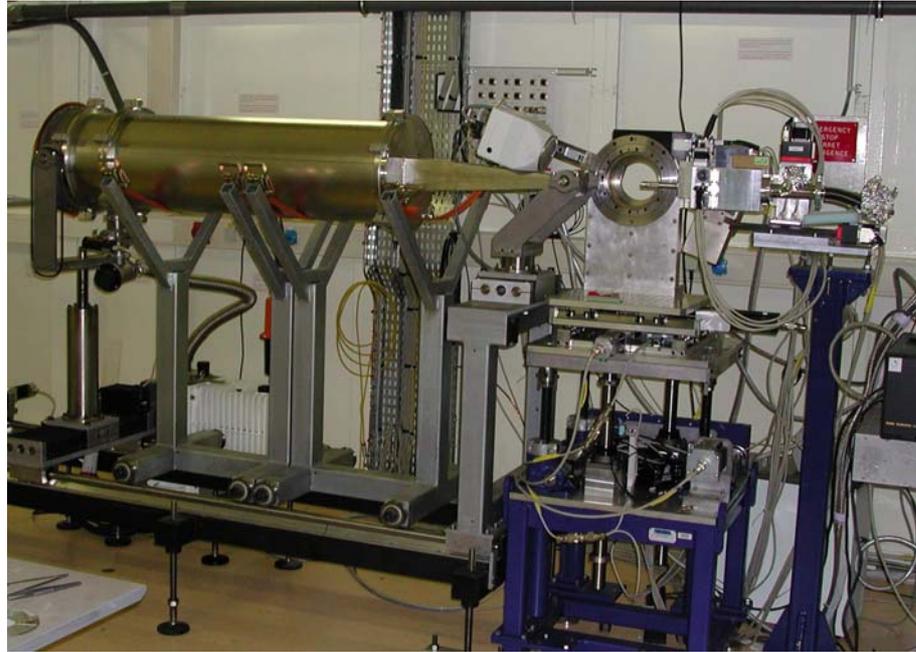
Dentro de la actividad de nuestro grupo en la red europea “Carbon Nanotubes” (CNT-network) se han realizado estudios de conductividad eléctrica en nanocomposites poliméricos basados en nanotubos de carbono de pared simple (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) y polybutilentereftalato (PBT). Se ha puesto de manifiesto que los volúmenes críticos de percolación en estos sistemas son mucho menores que los observados en composites tradicionales basados en negro de humo o grafito.

## **3. Dinámica Molecular en polímeros amorfos**

Se ha continuado con la investigación sobre la dinámica molecular en materiales poliméricos amorfos mediante la técnica de Espectroscopía Dieléctrica de Banda Ancha. En este aspecto se han estudiado las relajaciones por encima y debajo de la transición vítrea,  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, de una serie de copolímeros aromáticos. La extensión de las medidas en un ancho rango de frecuencias, desde  $10^{-1}$  Hz hasta  $10^9$  Hz, y de temperaturas, desde 120 K hasta 500 K, ha permitido probar la validez del modelo de acoplamiento (coupling model) para explicar la coalescencia de las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  a altas temperaturas.

## **4. Instrumentación para la línea de luz sincrotrón BM16 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, Francia.**

Se ha finalizado la instalación en la línea BM16 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, Francia de la instrumentación necesaria para complementar con la técnica de difracción de rayos X a ángulos altos la existente en la mencionada línea consistente en difracción de rayos X a ángulos bajos. La instalación realizada permitirá la realización simultánea de experimentos de difracción de rayos X a ángulos altos y bajos.



Vista de la instalación para difracción de rayos X a ángulos altos y bajos de la línea BM16 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, Francia

#### **- Investigaciones sobre la cristalización no-isotérmica en materiales poliméricos compuestos**

En colaboración con el Profesor Privalko del Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences, Kiev, Ucrania, se ha efectuado un estudio sobre la cinética de cristalización de polietileno de alta densidad inyectado en molde con distintas concentraciones de micro-partículas de caolín, mediante calorimetría diferencial. La cinética de cristalización no-isotérmica del polietileno aislado, así como la de los materiales compuestos, se puede describir satisfactoriamente mediante una ecuación de Kolmogorov-Avrami modificada. La dependencia que ejerce la temperatura al inicio de la cristalización sobre la velocidad de enfriamiento se ha discutido en base al modelo de nucleación secundaria. Del análisis de los resultados obtenidos se desprende la existencia de cambios significativos en la estructura local del estado fundido en las cercanías de la interfase de micro-partículas de caolín/polímero.

#### **- Estudios sobre la morfología y los mecanismos de deformación plástica en copolímeros y aleaciones poliméricas**

En colaboración con el Profesor Michler de la Universidad de Halle-Merseburg, se ha realizado, utilizando la microscopía electrónica, una investigación sobre la correlación entre la morfología y los mecanismos de deformación de una serie de copolímeros de etileno-octeno y sus mezclas con polietileno (PE) de alta densidad. Dependiendo del contenido de 1-octeno, los copolímeros presentan diversas formas morfológicas, desde estructuras laminares hasta dominios macroscópicos de tipo cilíndrico. Las mezclas sólidas de estos copolímeros con PE presentan una estructura de fases separadas que es consistente con la fusión y cristalización de los componentes individuales. Las aleaciones poliméricas han sido caracterizadas mediante estudio de sus propiedades mecánicas y micromecánicas. El examen de los cambios estructurales inducidos en las mezclas polímero/copolímero revelan que para tensiones mecánicas grandes la deformación de la fase blanda de los copolímeros de etileno-octeno viene acompañada por una rotación de paquetes de laminillas según la dirección de la deformación y la

fragmentación posterior, dando lugar a nanoestructuras de bloques cristalinos con una morfología fibrilar constituida por hileras de nanocristales altamente orientados.

Se ha estudiado, asimismo, la morfología de mezclas de copolímeros en bloque de estireno-butadieno mediante técnicas de microscopía electrónica, así como su correlación con las propiedades mecánicas de estos materiales. Los resultados obtenidos indican que el mecanismo de deformación de estos sistemas que presentan una morfología de fases continua, se modifica significativamente por la presencia de cadenas lineales de los homopolímeros poliestireno y polibutadieno, lo que se refleja en una disminución de las propiedades mecánicas macroscópicas. La gran desviación de las propiedades mecánicas (tensión de fluencia, microdureza) de la ley de aditividad se ha asociado con la existencia de procesos de flujo local a escala nanoscópica inducidos por la morfología de nanofases existente.

Finalmente, se han investigado las propiedades micromecánicas de mezclas de copolímeros en bloque de estireno/butadieno con poliestireno (PS) en un amplio rango de composiciones. En particular, se ha examinado la relación entre la morfología, las propiedades mecánicas (tensión de fluencia y módulo elástico) y la microdureza. La estructura laminar del copolímero en bloque se asemeja a la nanoestructura de polímeros semicristalinos con morfología laminar. De los resultados obtenidos se desprende que la microdureza depende del espesor de las laminillas de PS. De acuerdo con las predicciones de Tabor y de Struik, se ha evidenciado una relación lineal entre los valores de la microdureza y las propiedades mecánicas macroscópicas.

#### **- Nuevos avances en el estudio de los mecanismos de deformación plástica en poliolefinas de muy baja cristalinidad**

En colaboración con el Profesor V. Mathot, de la Universidad Católica de Lovaina, se han investigado las propiedades micromecánicas de una serie de copolímeros etileno-octeno con alto grado de ramificación. Los valores de microdureza obtenidos en estos materiales son notablemente más bajos que los encontrados en un polietileno lineal o ramificado.

Se ha medido por primera vez la microdureza de un sistema poliolefínico con un grado de cristalinidad por debajo del 0.5% (cerca de cero). Los resultados obtenidos se han analizado a la luz de conceptos termodinámicos que permiten describir la microdureza como la micro-deformación necesaria para deformar mecánicamente un nanocristal. Del análisis de los resultados obtenidos, se deduce que la resistencia mecánica a la deformación en polímeros de muy baja cristalinidad se define en base a los siguientes modos de deformación: 1) rotación de enlaces en las moléculas de la fase amorfa; 2) compresión elástica de nanocristales y 3) deslizamiento de los nanocristales dispersos en la matriz amorfa. Este último modo de deformación viene modulado por la viscosidad de la fase amorfa. Según estos modos de deformación, las dimensiones de los bloques cristalinos no se ven afectadas después de la deformación mecánica. Finalmente, se ha demostrado que la energía disipada durante la deformación elasto-plástica disminuye al aumentar el número de ramas en las moléculas del sistema.

#### **- Estudio de mecanismos micromecánicos que inducen estructuras de alta tenacidad**

Se ha continuado la investigación sobre la variación de las propiedades mecánicas de polipropileno isotáctico (iPP) mediante una deformación plástica uniaxial. Se ha investigado la morfología de muestras de iPP con distintas fases polimórficas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) y el mecanismo de deformación a distintas temperaturas mediante técnicas de microscopía electrónica. El aumento de la resistencia a la fractura mecánica del material en la fase  $\beta$  se ha atribuido a los mecanismos micromecánicos que se inician en la fase amorfa

intercristalina. Se ha demostrado que la nanoestructura del polímero, que viene definida por el tipo de empaquetamiento de las laminillas cristalinas, provoca cambios significativos en el comportamiento mecánico del material. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, los procesos micromecánicos responsables de las propiedades mecánicas superiores de PP en la fase  $\beta$  quedan impedidos. A estas bajas temperaturas tiene lugar la formación de microgrietas que provocan una notable disminución de la tenacidad y conducen al comportamiento frágil del material.

#### **- Investigaciones sobre las propiedades micromecánicas de superficie en membranas de seda**

En colaboración con el Profesor Eby de la Universidad de Akron, se han realizado medidas de ultramicroindentación para medir la microdureza y el módulo elástico de membranas de seda (*Bombyxmori*) obtenidas a partir de dispersiones acuosas mediante evaporación a temperaturas entre 20 y 80°C. Las membranas presentan valores de microdureza por encima de 400 MPa, es decir, por encima de los valores de la mayoría de polímeros sintéticos (50-300 MPa), lo que implica la presencia en estos sistemas de una gran resistencia a las deformaciones mecánicas. Los valores del módulo elástico obtenidos son del mismo orden que los medidos mediante métodos macroscópicos en membranas y fibras (7-11 GPa). Se ha puesto en evidencia, asimismo, la correlación existente entre las propiedades micromecánicas y las dimensiones nanoscópicas de los granos y nanofibrillas. Los resultados obtenidos amplían el rango de las predicciones de Struik entre la microdureza y el módulo elástico, según la expresión  $H=0.55E^{0.74}$ . Por otra parte, no se ha observado ninguna relación entre las propiedades micromecánicas y la rugosidad superficial de las membranas de seda. Finalmente, los resultados obtenidos indican que la recuperación elástica de las membranas de seda es una función creciente de la fuerza aplicada.

#### **- Estudio de la morfología y propiedades micromecánicas de materiales poliméricos compuestos: mezclas de polimetacrilato de metilo con micropartículas de caucho natural**

Se han investigado las propiedades micromecánicas de mezclas de polimetacrilato de metilo (PMMA) y caucho natural preparadas a partir de soluciones en disolventes aromáticos (tolueno) mediante medida de la microdureza. Se ha encontrado una correlación entre las variaciones de dureza y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Asimismo, se han investigado la influencia de la temperatura y el grado de deformación mecánica en las medidas de dureza superficial. La inclusión de micropartículas de caucho en la matriz de PMMA provoca un reblandecimiento del material compuesto. Se ha investigado la variación de propiedades micromecánicas en la interfase polímero/partícula de caucho. Los resultados obtenidos indican que H disminuye drásticamente en la interfase. En el caso de materiales deformados uniaxialmente se observa una anisotropía de la dureza que aumenta gradualmente con el grado de deformación, siendo la anisotropía mecánica mayor para el material compuesto que para el polímero aislado. Este resultado es una consecuencia de la alta orientación de las moléculas de PMMA en la periferia de las partículas de caucho deformadas.

Finalmente, se ha investigado mediante microscopía electrónica de barrido la interfase de los materiales compuestos en ausencia y en presencia de un compatibilizador (resina epoxi). Las medidas microscópicas revelan una clara diferencia de la interfase entre la superficie sin compatibilizador (interfase continua) y con compatibilizador (interfase bien definida). La técnica de la microdureza en combinación con la microscopía de barrido emerge pues como una herramienta muy precisa para la

evaluación cuantitativa de la naturaleza y calidad de la interfase en materiales poliméricos compuestos con microaditivos.

**- Investigación sobre la naturaleza de la línea de soldadura en materiales vítreos procesados por inyección en molde**

En colaboración con el Profesor Mennig de la Universidad de Chemnitz, se ha investigado, mediante medidas micromecánicas, la naturaleza de la línea de soldadura en materiales inyectados en molde en los que se utilizan dos flujos de inyección del mismo material en estado fundido en sentidos opuestos que pueden controlarse independientemente. Se ha estudiado la influencia de la temperatura del fundido y de la posición de la indentación producida por un diamante a través de la línea de soldadura en muestras inyectadas de policarbonato y poliestireno. Para ambos polímeros y a bajas temperaturas, la microdureza del material sufre una fuerte disminución en la línea de soldadura en una zona estrecha seguida de un aumento de carácter simétrico. Para temperaturas del fundido mayores, durante el proceso de inyección en molde, la disminución de H en la línea de soldadura del material inyectado es mucho menor. Los resultados obtenidos revelan que la temperatura de procesado afecta a la anchura de la línea de soldadura, debido a las condiciones de interdifusión mutua de las cadenas poliméricas provenientes de los dos frentes de flujo del fundido opuestos. En conclusión, de acuerdo con investigaciones previas realizadas en nuestro laboratorio, la técnica de la microdureza permite caracterizar, con gran precisión, la región a través de la línea de soldadura en polímeros inyectados en molde. Los factores principales que afectan a la calidad de la línea de soldadura son, por una parte, la  $T_g$  del polímero y por otra las temperaturas de fundido y de inyección durante el procesado.

**- Propiedades eléctricas de transporte y nanoestructura de monocapas de moléculas de oligómeros orgánicos: transistores moleculares**

En colaboración con el Profesor M. Pilkuhn de la Universidad de Stuttgart, se han preparado nanocapas de cadenas alquílicas de 18 unidades  $\text{CH}_2$  y con diferentes grupos terminales depositadas en una superficie de silicio. La estructura de estos sistemas se ha investigado mediante reflectometría de rayos X a ángulos bajos. Los resultados obtenidos se han analizado en base a un modelo de 2 capas: una capa de espesor constante que es común a las muestras cadena alquílica-Si, mientras que la dimensión de la 2ª capa varía con el tamaño y naturaleza de los grupos finales. Las propiedades de transporte eléctrico de las capas se han estudiado utilizando contactos Au/Al depositados en los grupos funcionales de final de cadena. La naturaleza aislante de las cadenas alquílicas se refleja en voltajes de ruptura elevados (breakdown) de hasta 20 MV/cm. La conductancia superficial, paralela a los grupos finales, se ha medido por vez primera en el caso de un grupo bifenilo.

Se han diseñado, asimismo, transistores moleculares mediante sublimación en vacío de oligotiofenos con distinto número de anillos. El comportamiento de conducción eléctrica se ha investigado en vacío y en atmósfera ambiente. Mediante microscopía electrónica de barrido, se ha investigado la influencia del número de unidades monoméricas y de los finales de cadena en la morfología de estos sistemas. Las variaciones morfológicas, en función de la estructura molecular, son notables y parecen influir en el comportamiento de las propiedades de transferencia de carga de estos sistemas. Las características eléctricas corriente-voltaje medidas *in situ* y *ex-situ* presentan una región lineal y una región de saturación de corriente eléctrica. Sin embargo, después de la exposición de las muestras al aire se observa un fuerte aumento de la corriente, debido al efecto dopante de las moléculas de oxígeno. Variaciones en

espesor de las muestras de 10 a 120 nm dan lugar a una pequeña variación en la corriente eléctrica de drenaje en vacío, indicando que la mayor parte de la conducción en el transistor molecular tiene lugar cerca de la interfase con el soporte aislante (SiO<sub>2</sub>). Se han medido valores del voltaje umbral, la movilidad del efecto del campo, la transconductancia y la densidad de portadores de carga. La densidad de portadores aumenta en un factor 10 después de la exposición de las muestras al aire. El valor mayor de movilidad de efecto de campo que se ha observado ha sido para la molécula con 5 anillos de tiofeno, que tenía la concentración más baja de portadores de carga ( $4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).

### **Síntesis y caracterización de nanoestructuras autoensambladas en superficies.**

*Palabras clave: nanoimanes, biosensores, autoorganización.*

La ciencia y la tecnología de los materiales de dimensiones nanométricas constituyen áreas de investigación de carácter interdisciplinar y desarrollo relativamente reciente en el tiempo. Sin embargo, el crecimiento de su actividad ha sido explosivo, debido a las expectativas que se han creado acerca de posibles innovaciones de carácter revolucionario tanto en los procesos de producción como en las funcionalidades de los dispositivos. Los avances tecnológicos alcanzados hasta el momento en industrias como la microelectrónica han impuesto una tendencia continua hacia una mayor miniaturización de los componentes. Esto se ha conseguido hasta ahora mediante un enfoque "top-down". Sin embargo, al acercarse el límite atómico los costes de desarrollo de nuevas tecnologías y de producción crecen de un modo exponencial. Es por ello que se están abriendo paso en la actualidad nuevas estrategias tipo "bottom-up", en las cuales se comienza por formar los bloques constituyentes, de tamaño nanométrico y con la funcionalidad requerida, para después ensamblarlos a fin de producir el material deseado. La comprensión de los procesos de auto-ensamblaje y auto-organización en superficies supondría un salto adelante muy importante en nuestro conocimiento de una serie de fenómenos de amplia trascendencia.

Este proyecto se plantea en base al estudio de diversos sistemas moleculares auto-ensamblados en superficie con intereses tanto fundamentales como de aplicación, principalmente como bio-sensores o dispositivos magnéticos. Los objetivos consisten en caracterizar en primer lugar los procesos de crecimiento y auto-ensamblaje, para pasar con posterioridad a intentar controlar a voluntad la estructura y el empaquetamiento de las unidades constituyentes mediante agentes externos. Así, se pueden distinguir tres líneas de investigación fundamentales en este proyecto: 1) Estudio de sistemas intrínsecamente nano-estructurados; 2) Estudio del proceso de nano-ordenamiento de los sistemas autoensamblados depositados sobre un sustrato plano. 3) Por último, se realizarán depósitos sobre sustratos nanoestructurados.

## PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

### 3.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

**Título: Diseño, construcción e implementación de un sistema para experimentos simultáneos de difracción a ángulos bajos y altos con espectroscopía dieléctrica en la línea española de Radiación Sincrotrón BM16 del ESRF**

Entidad Financiadora: MCYT (ref. FPA2001-2139)

Investigador Principal: T.A. Ezquerro

Periodo: Diciembre 2001-Diciembre 2004 (Prórroga hasta Diciembre 2005)

**Título: Transiciones de fase y optimización de propiedades micromecánicas y tenacidad de materiales poliméricos**

Entidad Financiadora: Fundación Alexander von Humboldt Stiftung

Investigador Principal español: F. J. Baltá Calleja

Investigador Principal alemán: G. H. Michler

Periodo: 2001–2004

**Título: Carbon nanotubes for future industrial composites: theoretical potential versus immediate application (CNT-NET)**

Referencia de la CE: G5RT-CT-2001-05026

Referencia del CSIC: GROWTH-TN/001/1391

Entidad Financiadora: CE

Investigador Principal español: T.A. Ezquerro

Periodo: 2002–2006

**Título: Structuring Polymers COST-P12**

Entidad Financiadora: EC

Investigadores Principales españoles: T.A. Ezquerro, M. Gómez

Periodo: 2003-2007

**Título: Simultaneous Measurements of SAXS, WAXS and Dielectric Spectroscopy in Advanced Polymer System**

Entidad Financiadora: Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) (II-03-073 EC)

Investigador responsable: T.A. Ezquerro

Periodo: 01/01/2004-31/12/2006

**Título: Resolving kinetics of early structure formation during shear-induced Crystallisation of polypropylene**

Entidad Financiadora: European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). ME-964

Investigador principal: F.J. Baltá Calleja  
Periodo: 2004-2006

**Ttulo: Nanostructural control of self-assembling polymeric systems: Optimization of properties for technological applications self-assembly of high molar mass synthetic polymers for molecular recognition of biologically active molecules**

Entidad Financiadora: EC, Marie Curie Reintegration Grant Program MERG-CT-2004-505674

Investigador principal: A. Nogales

Investigador responsable: T.A. Ezquerro

Periodo: Enero 2004-Diciembre 2004 (Prorrogado hasta 30 Abril 2005 por baja maternal del IP)

**Titulo: Structural processes developed during uniaxial deformation of nano-reinforced polymer fibres: nature of the reinforcement effect of nanotubes and nanofibres**

Entidad Financiadora y Código o Referencia: European Synchrotron Radiation Facility, SC-1319

Investigador Principal: M<sup>a</sup> Cruz García Gutiérrez

Periodo: Octubre 2003-Marzo 2004

**Titulo: Time and spatially resolved flow-induced nucleation precursors in crystallizable polymers**

Entidad Financiadora y Código o Referencia: European Synchrotron Radiation Facility, SC-1571

Investigador Principal: M<sup>a</sup> Cruz García Gutiérrez

Periodo: Octubre 2004-Marzo 2005

**Titulo: Self-assembly of high molar mass synthetic polymers for molecular recognition of biologically active molecules**

Entidad Financiadora: Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) Hamburgo (Alemania), I-03-003 EC

Investigador Principal: A. Nogales

Periodo: Abril 2003-Diciembre 2004

**Titulo: Nanostructure Development in Polymer Systems: Influence of External Constraints**

Entidad Financiadora: HASYLAB, Hamburgo (Alemania), Proyecto: II-04-029 EC

Investigador Principal: F.J. Baltá Calleja

Periodo: 2004-2006

**Título: Nanoestructuras auto-organizadas: Uniones túnel, puntos cuánticos magnéticos y superredes de nanocristales en superficies** Entidad Financiadora: MCYT, ref. BFM2001-0174

Investigador Principal: R. Miranda  
Periodo: 2002-2004

**Título: Estudio y control estructural de sistemas autoensamblados en superficies para su aplicación como sensores**

Entidad Financiadora: Comunidad de Madrid, ref. 07N/0023/2002  
Investigador Principal: J. Álvarez  
Periodo: 2003-2004

**Título: Slits: sistemas de rendijas colimadoras para haces de alta potencia. Proyecto PROFIT**

Entidad Financiadora: MCYT, ref. FIT-030000-2003-135  
Consultora técnica/Colaboradora: M.J. Capitán Aranda  
Objetivos: Trabajo de cooperación científico-técnica con las empresas: RAMEN, S.A. y CAVAC S.R.L., para realizar proyectos de desarrollo de instrumentación científica de alta tecnología, necesario para asegurar la participación de empresas españolas en la construcción del Sincrotrón del Vallés, proyecto aprobado y previsto en un futuro próximo. Este trasvase tecnológico se concreta en participación como consultantes técnicos en el proyecto PROFIT del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica del MCYT.  
Periodo: 2003-2004

**Título: Study of self-organized systems on surface**

Entidad Financiadora: Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) (II-03-071 EC)  
Investigador Principal: M.J. Capitán  
Periodo: Enero 2004-Diciembre 2006

**Título: Análisis de la estructura y correlación con las propiedades físicas en derivados de olefinas y cauchos**

Entidad Financiadora: Repsol-YPF  
Investigador Principal: J. Martínez de Salazar Bascuñana  
Objetivos: Apoyo científico a diversos programas de desarrollo de productos de Repsol-YPF. Formación de TS especialistas y ayudantes de investigación  
Período: Enero 2001-Diciembre 2004

**Título: Polimerización de Estireno-etileno vía catalizadores metallocénicos y otros de centro único**

Entidad Financiadora: Repsol-YPF

Investigador Principal: J. Martínez de Salazar Bascuñana

Objetivos: Exploración de nuevas rutas de síntesis de copolímeros de etileno y estireno

Periodo: Enero 2001-Diciembre2004

**Titulo: Nuevas Poliolefinas basadas en copolímeros de etileno**

Entidad Financiadora: MCYT (MAT2002-01242)

Investigador Principal: J. Martínez de Salazar Bascuñana

Objetivos: Polimerización de nuevas poliolefinas para el estudio de problemas básicos y diseño de nuevos materiales

Periodo: Marzo 2003-Marzo 2006

## COOPERACIÓN CIENTÍFICA

### 4.1 CONGRESOS Y REUNIONES NACIONALES

#### 4.1.2 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

##### Reunión de la Asociación Española de Usuarios de Radiación Sincrotrón – AUSE

Torremolinos, Málaga. 4-7 Febrero

Póster:

Dinámica molecular y desarrollo nano-estructural de materiales poliméricos mediante medidas simultáneas de SAXS, WAXS y espectroscopía dieléctrica  
A. Sanz, C. Álvarez, M.J. Capitán, M. Dommach, S.S. Funari, T.A. Ezquerra

Póster:

Estudios mediante scattering de radiación sincrotrón de procesos de deformación en materia condensada blanda: WAXS y SAXS  
A. Nogales

Póster:

Microdifracción de rayos X con radiación sincrotrón aplicada a materia condensada blanda  
M.C. García Gutiérrez, C. Riekel

Póster:

Desarrollo de la nanoestructura en sistemas multicapa PET/PC mediante estudios simultáneos de SAXS y WAXS  
I. Puente Orench, F. Ania, F.J. Baltá Calleja

Comunicación oral en mesa de trabajo:

Necesidades y requerimientos para una línea de difracción de superficies en ALBA  
M.J. Capitán

Asistencia:

A.Flores

##### 3ª Reunión Nacional de Física del Estado Sólido

San Sebastián. 2 y 3 de Junio de 2004

Presentación oral:

Fenómenos de ordenamiento en sistemas poliméricos investigados mediante técnicas de relajación dieléctrica

T.A. Ezquerro, A. Sanz, A. Nogales

## **4.2 CONGRESOS Y REUNIONES INTERNACIONALES**

### **4.2.4 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR**

#### **Reunión de la Red Temática Europea ‘Carbon-Nanotubes’ CNT**

Budapest (Hungria), 23-26 Marzo 2004.

Conferencia

Low percolation threshold in Nanocomposites based on oxidized SWCNT and PBT

T.A. Ezquerro

#### **Reunión de la Red Temática Europea ‘Carbon-Nanotubes’ CNT**

Szczecin (Polonia), 6-9 Octubre 2004

Conferencia

Anisotropic crystallization in poly(butylene terephthalate) induced by oriented carbon nanotubes

T.A. Ezquerro

#### **Reunión del Comité Evaluador de propuestas “Soft Condensed Matter and Biological Materials” del ‘European Synchrotron Radiation Facility’ (ESRF)**

Grenoble, 21-23 Abril; 24-26 Octubre;

Participación en el Comité Evaluador

T.A. Ezquerro

#### **9<sup>th</sup> Microsymposium: Crystallization Processes and Micromechanical Effects in Confined Polymer Systems**

Lutherstadt Wittenberg (Alemania), 6-7 Mayo 2004

Presidente de Sesión y Conferencia Invitada:

Nanostructure development in multilayered polymer systems as revealed by X-ray scattering methods

F.J. Baltá Calleja, I. Puente, F. Ania

Conferencia Invitada

Influence of the filler structure on the micromechanical properties of polymer nanocomposites

A. Flores, F.J. Baltá Calleja

Póster

Structure-property correlations in multicomponent polyethylenes

R. Adhikari, R. Godehardt, W. Lebek, G.H. Michler, S. Frangov, H.-J. Radsch,

F.J. Baltá Calleja

### **Scientific Advisory Committee (FBS) HASYLAB-DESY**

Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania). 14 Mayo 2004.  
Asistencia como Vocal del Comité Científico:  
F.J. Baltá Calleja

### **Research Project Review Panels (PRP) HASYLAB-DESY**

Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania),  
14 y 15 Mayo 2004; 8 Noviembre 2004  
Asistencia a la Comisión de Evaluación:  
F.J. Baltá Calleja

### **3<sup>rd</sup> East-Asian Polymer Conference (EAPC-3)**

Chengdu (China), 6-9 Junio 2004  
Presidente de Sesión y Conferencia Invitada  
Recent Advances in Micromechanical Properties of Polymers Relating to Nanostructure  
F.J. Baltá Calleja

### **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)-World Polymer Congress (WPC) MACRO 2004. 40<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules**

Paris (Francia), 4-9 Julio 2004  
Presidente de Sesión y Conferencia Invitada  
Advances in micromechanical properties of polymers relating to nanostructure:  
microindentation studies  
F.J. Baltá Calleja

### **The 15<sup>th</sup> European Symposium on Quantitative Structure-Activity Relationships & Molecular Modelling.**

Istanbul (Turkey), 05-10 September 2004.  
Póster  
Structure-Activity relationships revealed by 3D-QSAR for metallocene based olefin  
polymerization catalysts  
V. Cruz, J. Ramos, S. Martínez, A. Muñoz-Escalona, J. Martínez-Salazar

### **Reunión “Synchrotron Workshop. X-ray Microscopy: Present and Future**

Barcelona, 24 Septiembre 2004  
Asistencia: T. Ezquerro

### **11. International Conference Polymeric Materials 2004**

Halle/Saale (Alemania), 29 Septiembre-1 Octubre 2004  
Presidente de Sesión: F.J. Baltá Calleja

Conferencia Plenaria

Micromechanical properties of polymers and blends relating to nanostructure and morphology

F.J. Baltá Calleja

Conferencia

Nanostructure development in amorphous oriented polymers upon annealing as revealed by microindentation hardness

Araceli Flores, F.J. Baltá Calleja

Conferencia

Structure formation and micromechanical properties of polymer multilayered systems

Inés Puente Orench, Fernando Ania, Norbert Stribeck, F.J. Baltá Calleja

### **First Workshop: COST P12 Structuring of Polymers**

Bacoli, Nápoles (Italia), 27-30 Octubre 2004

Póster

Structure-dynamics relationships in PBI as revealed by simultaneous SAXS, WAXS and dielectric spectroscopy

A. Sanz, A. Nogales, N. Lotti, M. Dommach, S.S. Funari, T.A. Ezquerria

Presentación Oral

Cold crystallization processes in glassy polymers as revealed by microindentation hardness

Araceli Flores, F.J. Baltá Calleja

Póster

Metallocene Based Ethylene/Styrene Copolymers. Computer Modelling, Thermal and Mechanical Properties

M.T. Expósito, N. Haider, A. Muñoz-Escalona, J. Ramos, L. Méndez, S. Martínez, V. Cruz, J. Martínez-Salazar

Póster

Molecular weight and entanglement network in linear polyethylene

J.F. Vega; M. Aguilar, J. Martínez-Salazar

### **Workshop Non Crystalline Diffraction with Microfocus for Life and Materials Science on ALBA**

Barcelona, 28 y 29 Octubre 2004

Sesión del Comité Ejecutivo

Technical discussion on the Non Crystalline Diffraction with Microfocus beamline: Energy range, Optics, Detectors, Applications, Scientific Case, Strategies

Organizadores: T. Ezquerria, O. López, A. Nogales

Ponente

Presentation of the actual pre-proposal

M.C. García Gutiérrez

## **Workshop A Difraccion Beamline for Nanostructures, Thin films, Surfaces and Interfaces on ALBA**

Madrid, 3 y 4 Noviembre 2004  
Organizador y ponente  
M.J. Capitán

### **1. Meeting of the Photon Science Committee (PSC)**

Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania). 8 Noviembre 2004.

Asistencia como Vocal del Comité Científico: F.J. Baltá Calleja

## **4.3 ESTANCIAS DE INVESTIGADORES EN EL INSTITUTO**

### **4.3.2 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR**

Sven Henning, Martin-Luther-Universität, Halle (Alemania).  
Periodo de estancia: 8-21 Julio 2004; 16-31 Octubre 2004

Rameshwar Adhikari, Martin-Luther-Universität, Halle (Alemania).  
Periodo de estancia: 15-21 Julio 2004

Said Bouhelal, Université Ferhat Abbas, Sétif (Argelia)  
Periodo de estancia: 12-24 Octubre 2004

## **4.4 ESTANCIAS DE INVESTIGADORES EN EL INSTITUTO (>1 MES)**

### **4.4.1 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR**

Manfred Pilkuhn  
Stuttgart University (Alemania)  
29 Septiembre 2003 – 30 Septiembre 2004  
Sabático

Rudiger K. Bayer  
Universität GH Kassel (Alemania)  
13 Octubre 2004 – 12 Octubre 2005  
Sabático

## **4.5 CONFERENCIAS DE INVESTIGADORES INVITADOS**

### **4.5.1 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR**

Conferenciante: Prof. M.H. Pilkuhn  
Título: Oligothiophenes and Self-Assembly-Monolayers: Material Studies for Molecular Electronics  
Institución: Physics Institute, Stuttgart University (Alemania)  
Fecha: 12 Febrero 2004

Conferenciante: Prof. Fernando Flores Sintas  
Título: Formación de barreras en las interfaces de materials orgánicos  
Institución: Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.  
Fecha: 12 Marzo 2004

Conferenciante: Dr. Said Bouhelal  
Título: Crosslinking of iPP in presence of peroxide/sulfur couple  
Institución: Engineering Faculty, Université Ferhat Abbas, Sétif (Argelia)  
Fecha: 20 Octubre 2004

## 4.6 VISITAS DE INVESTIGADORES A CENTROS NACIONALES

### 4.6.5 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

Daniel R. Rueda  
Universidad de Valencia, Valencia, 15 Octubre y 30 Diciembre.  
Miembro de un Tribunal de Oposición de Investigadores Científicos.

Araceli Flores  
Universidad Complutense de Madrid, Septiembre.  
Miembro Tribunal de tesis doctoral: “Estudio de transformaciones estructurales en polímeros mediante susceptibilidad diamagnética: transiciones de fase y fenómenos de reorientación”, M.C. El Fadel.

## 4.7 VISITAS DE INVESTIGADORES A CENTROS INTERNACIONALES

### 4.7.1 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

Investigador: Prof. F.J. Baltá Calleja

Institución y país : École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne (Suiza).  
Colaboración con el Prof. H.H. Kausch y visita a la EPFL.  
Fecha: 2-7 Enero.

Institución y país: Universidad de Grenoble. Miembro del Tribunal en la lectura de una Tesis Doctoral.  
Fecha: 25-28 Marzo.

Institución y país: Martin-Luther-Universität, Halle (Alemania). Colaboración con el Prof. G.H. Michler en el marco del Proyecto de la Fundación Alexander von Humboldt Stiftung

Fecha: 8-13 Mayo.

Institución y país: Institute of Materials Engineering, Technical University of Szczecin, Szczecin (Polonia). Colaboración con el Prof. Z. Roslaniec e impartir conferencias.

Fecha: 3-13 Octubre.

Institución y país: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania). Experimentación, HASYLAB.

Fecha: 4-8 Noviembre.

Investigador: Dr. D.R. Rueda

Institución y país: European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Francia). Medidas en el sincrotrón del ESRF (Línea BM16)

Fecha: 12-15 Diciembre.

Investigador: Dr. T.A. Ezquerro

Institución y país: Institute Laue-Langevin (ILL), Grenoble (Francia). Medidas de difracción de neutrones

Fecha: 3-8 Marzo.

Institución y país: European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Francia). Medidas en el sincrotrón del ESRF (Línea BM16)

Fecha: 12-15 Diciembre.

Investigador: Dra. M.E. Cagiao

Institución y país: Université Ferhat Abbas, Sétif (Argelia). Miembro del Tribunal en la lectura de una Tesis Doctoral.

Fecha: 27 Abril-4 Mayo.

Investigador: Dr. F. Ania

Institución y país: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania). Experimentación, HASYLAB.

Fecha: 4-8 Noviembre.

Investigador: Dra. M<sup>a</sup> José Capitán

Institución y país: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania). Experimentación, HASYLAB.

Fecha: 6-16 Marzo y 10 Mayo-15 Junio.

Investigador: Dra. Araceli Flores

Institución y país: Universidad de Grenoble. Miembro del Tribunal en la lectura de una Tesis Doctoral.

Fecha: 25-28 Marzo.

Institución y país: Martín-Luther-Universität, Halle (Alemania). Colaboración con el Prof. G.H. Michler en el marco del Proyecto de la Fundación Alexander von Humboldt Stiftung.

Fecha: 8-11 Mayo.

Institución y país: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania).. Experimentación, HASYLAB.  
Fecha: 4-8 Noviembre

Investigador: Dra. M<sup>a</sup> Cruz García Gutiérrez

Institución y país: European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Francia)..  
Medidas en el sincrotrón del ESRF (Línea BM16).  
Fecha: 12-15 Diciembre

Institución y país: European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Francia).  
Medidas de microdifracción (Línea ID13).  
Fecha: 20-23 Febrero.

Investigador: D. Alejandro Sanz Parras

Institución y país: Institute Laue-Langevin (ILL), Grenoble (Francia). Medidas de difracción de neutrones  
Fecha: 3-8 Marzo.

Institución y país: Chemistry Department, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY (USA). Experimentación en el laboratorio del Dr. B.S. Hsiao.  
Fecha: 5 Junio-5 Septiembre.

Institución y país: National Synchrotron Light Source (Brookhaven National Laboratory, NY (USA), Fecha: Junio-Agosto.

Investigador: Dña. Inés Puente Orench

Institución y país: Institut für Technische und Makromolekulare Chemis, Universität Hamburg.  
Fecha: 1 Abril-25 Julio.

Institución y país: Experimentación en el Laboratorio del Dr. N. Stribeck.

Institución y país: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Hamburgo (Alemania). Experimentación, HASYLAB.  
Fecha: 4-8 Noviembre.

#### **4.8 ESTUDIANTES BECADOS Y ESTANCIAS INFERIORES A 6 MESES**

### ACTIVIDAD DOCENTE Y OTRAS

#### 5.1 ASIGNATURAS DE DOCTORADO IMPARTIDAS POR INVESTIGADORES DEL INSTITUTO

#### 5.2 CURSOS Y CONFERENCIAS IMPARTIDOS POR INVESTIGADORES DEL INSTITUTO

##### 5.2.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

Investigador: Prof. Manfred Pilkuhn

Título: Gallium nitride based nano devices

Institución y país: Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM)

Fecha: 24 de marzo de 2004

Investigador: D. Alejandro Sanz Parras

Título: Dinámica y estructura durante la cristalización en sistemas formadores de vidrio: Isopropanol frente a poli(butilen isoftalato)

Institución y país: Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (IMAFF)

Fecha: 29 de marzo de 2004

Investigador: Prof. Manfred Pilkuhn

Título: Molecular Electronics: New Prospects for Information Technology

Institución y país: Dpto. de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid

Fecha: 7 de mayo de 2004

Investigador: Prof. F.J. Baltá Calleja

Título: Advances in microhardness-nanostructure correlations of Polymer materials

Institución y país: Institute of Materials Engineering, Technical University of Szczecin, Szczecin (Polonia).

Fecha: 5 Octubre 2004

Investigador: A. Muñoz-Escalona

Título: Materiales Polímeros

Institución y lugar: Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles.

Fecha: Curso cuatrimestral ( total 24 horas)

Investigador: A. Muñoz-Escalona

Título: Fundamentos de Química Macromolecular. Instituto Superior de la Energía, ISE

Institución y lugar: Fundación Repsol-YPF, Móstoles

Fecha: Curso (total 15,5 horas)

## **5.2 CURSOS CONGRESOS Y SEMINARIOS ORGANIZADOS POR EL INSTITUTO**

### **5.3.5 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR**

Investigador: T.A. Ezquerra

Reunión como Coordinador para definir las líneas del futuro Sincrotrón Español AURORA. CFMAC.

Fecha: 9 Enero.

Reunión preparatoria del próximo Congreso “AUSE”. CFMAC.

Fecha: 23 Enero

Investigador: A. Flores

“Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia: desde las Partículas Subatómicas a los Compuestos Moleculares”, IEM.

Fecha: 1 y 2 Abril.

“Nanoestructura y propiedades físicas de materiales poliméricos” dentro del Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia.

Fecha: 2 Abril

Investigador: Aurora Nogales

“Dinámica molecular y desarrollo nanoestructural en polímeros”. Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia: desde las Partículas Subatómicas a los Compuestos Moleculares, IEM.

Fecha: 2 Abril.

Investigador: M.C. García Gutiérrez

Luz Sincrotrón y materia condensada. Ciclo de Seminarios 2003-2004. CFMAC.

Fecha: 18 Febrero.

J. Martínez Salazar

La cadena de conocimiento en la ciencia de los polímeros: del diseño a la aplicación.

Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia: desde las Partículas Subatómicas a los Compuestos Moleculares, IEM.

Fecha: 2 Abril.

## **5.4 PREMIOS Y OTROS MÉRITOS**

### PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

#### 6.1 TRABAJOS PUBLICADOS EN REVISTAS

##### 6.1.4 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

1. Mina, M.F.; Ania, F.; Baltá Calleja, F.J.; Asano, T.  
“Microhardness Studies of PMMA/Natural Rubber Blends”  
J. Appl. Polym. Sci., 91, 205-210 (2004)  
¿Publicada en ISI? Sí Indice de impacto: 1.017  
  
ISSN: 0021-8995
2. Puente Orench, I.; Putthanarat, S.; Baltá Calleja, F.J.; Eby, R.K.; Morley Stone  
“Ultra-microindentation at the surface of silk membranes”  
Polymer, 45, 2041-2044 (2004)  
¿Publicada en ISI? Sí Indice de impacto: 2.340  
  
ISSN: 0032-3861
3. Nguyen-Chung, T.; Mennig, G.; Boyanova, M.; Baltá Calleja, F.J.; Fakirov, S.  
“Effect of an obstacle during processing on the weld line of injection-molded  
glassy polystyrene: Microhardness study”  
J. Appl. Polym. Sci., 92, 3362-3367 (2004)  
¿Publicada en ISI? Sí Indice de impacto: 1.017  
  
ISSN: 0021-8995
4. Cagiao, M.E.; Rueda, D.R.; Bayer, R.K.; Baltá Calleja, F.J.  
“Structural changes of injection molded starch during heat treatment in water  
atmosphere: Simultaneous wide and small-angle x-ray scattering study”  
J. Appl. Polym. Sci., 93, 301-309 (2004)  
¿Publicada en ISI? Sí Indice de impacto: 1017  
  
ISSN: 0021-8995
5. Baltá Calleja, F.J.; Flores, A.; Michler, G.H.  
“Microindentation Studies at the Near Surface of Glassy Polymers: Influence of  
Molecular Weight”  
J. Appl. Polym. Sci., 93, 1951-1956 (2004)  
¿Publicada en ISI? Sí Indice de impacto: 1017  
  
ISSN: 0021-8995

6. Puente Orench, I.; Ania, F.; Baer, E.; Hiltner, A.; Bernal, T.; Baltá Calleja, F.J.  
“Basic aspects of microindentation in multi-layered PET/PC films”  
Philosophical Magazine, 84(18), 1841-1852 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto:

ISSN: 1478-6443

7. Baltá Calleja, F.J.; Cagiao, M.E.; Adhikari, R.; Michler, G.H.  
“Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends”

Polymer, 45, 247-254 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 2.340

ISSN: 0032-3861

8. Mina, M.F.; Ania, F.; Huy, T.A.; Michler, G.H.; Baltá Calleja, F.J.  
“Micromechanical behavior and glass transition temperature of poly(methyl methacrylate) rubber blends”

J. Macromol. Sci. Phys., B43, 947-961 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 0.679

ISSN: 0022-2348

9. Mina, M.F.; Haque, M.E.; Baltá Calleja, F.J.; Asano, T.; Alam, M.M.  
“Microhardness Studies of the Interphase Boundary in Rubber-softened Glassy Polymer Blends prepared with/without Compatibilizer

J. Macromol. Sci. Phys., B43, 1005-1014 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 0.679

ISSN: 0022-2348

10. Henning, S.; Adhikari, R.; Michler, G.H.; Baltá Calleja, F.J.; Karger-Kocsis, J.  
“Micromechanical Mechanisms for toughness enhancement in  $\beta$ -modified polypropylene”

Macromol. Symp., 214, 157-171 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 0.895

ISSN: 1022-1360

11. Zolotukhin, M.G.; Colquhoun, H.M.; Sestiaa, L.G.; Williams, D.J.; Rueda, D.R.; Flot, D.

“Formation of crystalline macrocyclic phases during electrophilic precipitation-polycondensation syntheses of poly(arylene ether ketone)s”

Polymer, 45, 783-790 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 2.340

ISSN: 0032-3861

12. García Gutiérrez, M.C.; Alfonso, G.C.; Riekkel, C.; Azzurri, F.

“Spatially Resolved Flow-Induced Crystallization Precursors in Isotactic Polystyrene by Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Microdiffraction”

Macromolecules, 37(2), 478-485 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 3.621

ISSN: 0024-9297

13. García Gutiérrez, M.C.; Gourrier, A.; Riekkel, C.

“Investigation of Structural processes During Indentation of Polymers by Synchrotron Radiation Microdiffraction”

J. Macromol. Sci. Phys., 43(1), 267-277 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 0.679

ISSN: 0022-2348

14. García Gutiérrez, M.C.; Karger-Kocsis, J.; Riekkel, C.

“Stress oscillation-induced modular phase transformation and yielding in syndiotactic polypropylene”

Chem. Phys. Lett., 398, 6-10 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 2.438

ISSN: 0009-2614

15. Alvarez, C.; Sics, I.; Nogales, A.; Denchev, Z.; Funari, S.S.; Ezquerro, T.A.

“Structure-dynamics relationship in crystallizing poly(ethylene terephthalate) as revealed by time-resolved X-ray and dielectric methods”

Polymer, 45, 3953-3959 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 2.340

ISSN: 0032-3861

16. Sanz, A.; Jiménez-Ruiz, M.; Nogales, A.; Martín y Marero, D.; Ezquerro, T.A.

“Hydrogen-bond network breakage as a first step to isopropanol crystallization”

Phys. Rev. Lett., 93, 15503 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 7.035

ISSN: 0031-9007

17. Nogales, A.; Thornley, S.A.; Mitchell, G.R.

“Shear cell for in situ WAXS, SAXS, and SANS experiments on polymer melts under flow fields”

J. Macromol. Sci. Phys., 43(6), 1161-1170 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 0.679

ISSN: 0022-2348

18. Capitán, M.J.; Rueda, D.R.; Ezquerro, T.A.

“Inhibition of the Crystallization in Nanofilms of Poly(3-hydroxybutyrate)”

Macromolecules, 37(15), 5653-5659 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Indice de impacto: 3.621

ISSN: 0024-9297

19. Alvarez, C.; Lozano, A.E.; Abajo, J. de; Campa, J.G. de la; Capitán, M.J.; Ezquerro, T.A.

“Molecular structure-dynamics relationships in glassy poly(isophthalamide)s as revealed by wide angle X-ray scattering, dielectric loss spectroscopy and molecular modelling”

J. Chem Phys., 120(18), 8815-8823 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Índice de impacto: 2.950

ISSN: 0021-9606

20. Sanz, A.; Nogales, A.; Ezquerro, T.A.; Lotti, N.; Finelli, L.

“Cooperativity of the beta-relaxations in aromatic polymers”

Phys. Rev. E70(2), Art.No. 021502 Part 1 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Índice de impacto: 2.202

ISSN: 1063-651X

21. Nogales, A.; Broza, G.; Roslaniec, Z.; Schulte, K.; Sics, I.; Hsiao, B.S.; Sanz, A.; García Gutiérrez, M.C.; Rueda, D.R.; Domingo, C.; Ezquerro, T.A.

“Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate)”

Macromolecules, 37(20), 7669-7672 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Índice de impacto: 3.621

ISSN: 0024-9297

22. Cruz, V.; Ramos, J.; Muñoz-Escalona, A.; Lafuente, P.; Peña, B.; Martínez-Salazar, J.

“A 3D-QSAR study of metallocene catalysts for ethylene polymerization”

Polymer, 45, 2061-2072 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Índice de impacto: 2.340

ISSN: 0032-3861

23. Expósito, M.T.; Martínez, S.; Ramos, J.; Cruz, V.; Lopez, M.; Muñoz-Escalona, A.; Haider, N.; Martínez-Salazar, J.

“Ethylene/styrene copolymerisation by homogeneous metallocene catalysts: experimental and molecular simulations using *rac*-ethylenebis(tetrahydroindenyl)MCl<sub>2</sub> [M=Ti,Zr] systems”

Polymer, 45, 9029-9038 (2004)

¿Publicada en ISI? Sí

Índice de impacto: 2.340

ISSN: 0032-3861

24. Aguilar, M.; Expósito, M.T.; Vega, J.F.; Muñoz-Escalona, A.; Martínez-Salazar, J.

“Elimination of extrudate distortions in metallocene-catalyzed polyethylene”

Macromolecules, 37(3), 681-683

¿Publicada en ISI? Si

Índice de impacto: 3.621

ISSN: 0024-9297

25. Vega, J.F.; Rastogi, S.; Peters, G.W.M.; Meijer, H.E.H.  
“Rheology and Reptation of Linear Polymers. Ultra High Molecular Weight Chain  
Dynamics in the Melt  
Journal of Rheology  
Volumen: 48  
Página inicial:663  
¿Publicada en ISI? Si

Página final: 678  
Índice de impacto: 1778

ISSN: 0148-6055

## **6.2 LIBROS Y MONOGRAFÍAS**

### **6.2 TESIS DOCTORALES**

#### **6.2.1 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR**

Doctorando/a: Mohamed Chaouki El Fadel  
Título: “Estudio de transformaciones estructurales en polímeros mediante  
susceptibilidad diamagnética: transiciones de fase y fenómenos de reorientación”  
Facultad y universidad: Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid  
Fecha de lectura y calificación: 21-09-04; Sobresaliente “Cum laude”  
Directores: Francisco J. Baltá Calleja y Fernando Ania

### **6.3 TESINAS DE LICENCIATURA**