INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA MACROMOLECULAR

MEMORIA

DE LA LABOR REALIZADA DURANTE EL

AÑO 2008

ANNUAL REPORT 2008

DEPARTAMENTOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH DEPARTMENTS

DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Jefe del Departamento / Head of Department:

Dr. Tiberio A. Ezquerra Sanz	Investigador Científico / Research Scientist

Personal Científico / Research Staff:

Prof. Francisco José Baltá Calleja	Profesor de Investigación Vinculado "ad honorem" / Adjoint Research Professor
Prof. Javier Martínez de Salazar Bascuñana	Profesor de Investigación / Research Professor
Dr. Daniel R. Rueda Bravo	Investigador Científico / Research Scientist
Dr. Fernando Ania García	Científico Titular / Tenured Scientist
Dra. Maria Esperanza Cagiao Escotado	Científico Titular / Tenured Scientist
Dra. María José Capitán Aranda	Científico Titular / Tenured Scientist
Dr. Victor Cruz Cañas	Científico Titular / Tenured Scientist
Dra. Araceli Flores Aguilar-Amat	Científico Titular / Tenured Scientist
Dra. Amelia Linares Dos Santos	Científico Titular / Tenured Scientist
Dra. Aurora Nogales Ruíz	Científico Titular / Tenured Scientist
Dr. Juan Francisco Vega Borrego	Científico Titular / Tenured Scientist
Dra. Mª Cruz García Gutiérrez	Investigador Contratado -RyC / Postdoc Contract -RyC
Dr. Francisco Javier Ramos Díaz	Investigador Contratado -I3P / Postdoc Contract-I3P
Dr. Alejandro Sanz Parras	Investigador Contratado JAE Postdoctoral / Postdoc JAE
Dra. Carmen Arribas Arribas	Doctor Vinculado / Adjoint Researcher
D. Jaime Javier Hernández Rueda	Becario Predoctoral-FPI / PhD Fellowship-FPI
D. Jon Otegui de la Fuente	Becario Predoctoral -I3P / PhD Fellowship-I3P
Dña. Nuria Robledo Álvaro	Becario Predoctoral -I3P / PhD Fellowship-I3P
Dña. Sara Sanmartín Sánchez	Becario Predoctoral-FPI / PhD Fellowship-FPI (1-10-08)
Dr. Marco Pieruccini	Estancia Sabática / Sabbatical Grant
Dña. Marianella Hernández Santana	Autorizado Permanencia / Authorized Stay

Personal de apoyo / Support Staff:

Dr. José Carlos Canalda Cámara	Titulado Superior Especializado / Specialized University Graduate
Dña. Ana M. Montero Cuellar	Ayudante de Investigación / Research Assistant

CAPÍTULO 2A

LABOR INVESTIGADORA

2A.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN:

- Simulación de reacciones de polimerización y de propiedades físicas de polímeros.
- Propiedades físicas y nanoestructura de polímeros.
- Física de polímeros: Movilidad y orden en sistemas macromoleculares.
- Aplicación de la luz sincrotrón al estudio de polímeros y materiales nanoestructurados.
- Intercaras.

SUBLÍNEAS DE INVESTIGACIÓN:

- Nanoestructura de películas delgadas poliméricas.
- Nanocompuestos poliméricos: Estructura y propiedades físicas.
- Confinamiento en la estructura y la dinámica de la materia condensada blanda.
- Conformación de materia blanda biológica: Proteinas de membrana en disolución.
- Estudio de los procesos de microdeformación, relación con la nanoestructura y optimización de propiedades mecánicas.
- Primeros estadios de la cristalización de polímeros sometidos a campos de deformación de tipo cizalla.
- Estudio de la nanoestructura de materiales multilaminares mediante dispersión de rayos X a ángulos ultra-pequeños (USAXS).
- Desarrollo de la estructura y propiedades de polímeros naturales y nanocompuestos.
- Procesos de recristalización en sistemas semirrígidos.
- Fenómenos de precristalización, cristalización y transiciones de fase en polímeros sintéticos y naturales.
- Síntesis de poliolefinas funcionalizadas.
- Estudio de las reacciones de polimerización mediante cálculos mecano-cuánticos.
- Simulación jerarquizada de dinámica macromolecular.
- Nuevas poliolefinas con arquitectura controlada: estructura y propiedades.
- Dinámica molecular y propiedades viscoelásticas.
- Procesos de extrusión en mezclas de poliolefinas.
- Dinámica molecular y propiedades dieléctricas.
- Interrelación estructura-dinámica en materia condensada blanda polimérica.
- Biofísica

TÉCNICAS UTILIZADAS:

- Dispersión y difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXS), pequeños (SAXS), ultra-pequeños (USAXS) y con incidencia rasante (GISAXS), incluyendo el uso de micro- y nano-haces de radiación sincrotrón.
- Calorimetría diferencial de barrido.
- Dispersión cuasielástica de neutrones (IQNS).
- Microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Espectroscopía Raman.
- Micro- y nano-dureza.
- Dispersión de neutrones.
- Espectroscopía dieléctrica de banda ancha.
- Reometría de cizalla en torsión dinámica y continua.
- Reometría de extrusión capilar.
- Análisis dinamo-mecánico en flexión.
- Análisis mecánico en tracción: módulo elástico.
- Análisis mediante fraccionamiento por temperatura de cristalización.
- Microscopía óptica y de fuerzas atómicas (AFM).
- GPC y dispersor de luz multiángulo a alta temperatura.

LABOR INVESTIGADORA

NUEVOS CATALIZADORES DE Ni PARA COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS CON MONÓMEROS POLARES.

En colaboración con el grupo del profesor Juan Cámpora de la Universidad de Sevilla se ha realizado un estudio teórico sobre la idoneidad de catalizadores N-oxido de iminopiridina basados en Ni y sintetizados en la Universidad de Sevilla, para la copolimerización de etileno y metilacrilato. Experimentalmente, se obtenían resultados contradictorios acerca de la incorporación de metilacrilato en el copolímero con un catalizador metil sustituido en el grupo imino. Los estudios teóricos realizados sobre los procesos de complejación e inserción de ambos monómeros catalizados por dicho compuesto indicaban la habilidad del mismo para la incorporación del monómero polar en el copolímero. Estos resultados animaron a realizar nuevos experimentos de polimerización, confirmando la idoneidad de dichos catalizadores para la copolimerización de olefinas y monómeros polares.

CATALIZADORES BASADOS EN HIERRO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Como continuación a las observaciones realizadas en trabajos anteriores en nuestro grupo de investigación acerca de la idoneidad del estado de oxidación Fe (III) como especie activa en la polimerización de olefinas, hemos realizado un estudio acerca de la reactividad de dichas especies en comparación con las correspondientes a Fe (II). A la vista de los perfiles de reacción asociados a los procesos de inserción de olefina y terminación de la polimerización, se concluye que la especie Fe (III) es mas activa y da menores pesos moleculares del polímero que la especie Fe (II). Estos resultados están de acuerdo con las observaciones experimentales, que reportan una distribución de pesos moleculares muy ancha, en las cuales cabe distinguir la aportación, principalmente, de dos especies activas distintas. Estudios cinéticos confirman que la especie responsable del menor peso molecular es la más activa y que tiende a desaparecer a lo largo del periodo de reacción. Estas observaciones están de acuerdo con nuestros cálculos, donde la especie de Fe (III), siendo la mas reactiva, tiende a reducirse en presencia de un medio de reacción reductor.

SIMULACIÓN DE RECEPTORES CANNABINOIDES CB1 Y CB2

En colaboración con el Dr. Juan Antonio Páez del Instituto de Química Médica (IQM) se ha estudiado la estructura molecular de receptores cannabinoides CB1 y CB2, presentes en multitud de procesos biológicos. La principal hipótesis sobre la actividad de estos receptores supone la presencia de dos formas estructurales, una activa y otra inactiva. Sin embargo no se ha podido determinar experimentalmente su estructura terciaria. Algunos modelos presentes en la literatura parten de una proteína homóloga, la rodopsina bovina, en su forma inactiva, cuya estructura fue determinada por cristalografía. Hemos realizado simulaciones de Dinámica Molecular en disolvente acuoso sobre modelos de CB1 y CB2 inactivos obtenidos por homología y aportados por el grupo del IQM. Ambos receptores se comportan de manera diferente durante la simulación, lo que aporta información valiosa acerca de la diferente selectividad frente a ligandos cannabinoides, tal como se observa experimentalmente.

PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN TEMPRANA DE MODELOS DE POLIETILENO CON RAMIFICACIONES DE CADENA CORTA

Se ha estudiado la cristalización de polímeros lineales mediante simulaciones de dinámica molecular en disoluciones diluidas y en fundido. Sin embargo, el papel de la ramificación corta (SCB) sobre la etapa de nucleación no ha sido convenientemente tratado. Para seguir como los segmentos de las cadenas se orientan unos respecto a otros se ha definido un parámetro de orden global (S). A altas temperaturas (T*~13.3-12.5) el parámetro S es cercano a cero para todos los sistemas, lo cual significa una configuración de ovillo estadístico. A temperaturas más bajas que T*~12.5, el parámetro S incrementa a medida que desciende la temperatura, indicando la formación de orden global. La velocidad de crecimiento muestra una dependencia del contenido en ramificación, disminuyendo en valor a medida que aumenta el contenido en rama. A las temperaturas más bajas el parámetro S alcanza un valor estable entre 0.65 y 0.80. La velocidad global del proceso de cristalización se desplaza a temperaturas mas bajas a medida que aumenta el contenido en ramificación. Este pico se puede suponer como una temperatura de cristalización, la cual disminuye al aumentar el número de co-unidades de acuerdo con los datos experimentales.

Se puede observar que el desarrollo de estructuras ordenadas es diferente para los sistemas PE-00 y PE-10. La formación de orden en PE-00 es evidente a una temperatura de T*=10.6, observándose un aumento del espesor lamelar a medida que se baja la temperatura. Por el contrario, el sistema PE-10 forma segmentos paralelos mas pequeños a una temperatura T* similar a la vez que las ramificaciones emigran a la superficie de plegado. Una vez que las ramificaciones se han colocado en la superficie de plegado, se observa un crecimiento de los segmentos en

paralelo. Se puede pensar en una exclusión total de las ramificaciones en la fase cristalina de los resultados de simulación.

SIMULACIÓN Y EXPERIMENTOS PARA LA OBTENCIÓN DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN DE ENMARAÑAMIENTOS EN POLIETILENO

Se ha realizado un estudio combinado de simulación y experimentos para describir las propiedades viscoelásticas y la dinámica molecular del polietileno lineal y ramificado. A partir de estas simulaciones se han obtenido el peso molecular entre enmarañamientos, el tiempo de relajación entre enmarañamientos de forma directa por primera vez para este tipo de materiales. Las conclusiones más importantes de este trabajo es que la combinación de técnicas de simulación avanzadas para obtener estas propiedades inaccesibles de forma experimental, junto con la aplicación de modelos topológicos, permiten explicar la huella viscoelástica de un conjunto de materiales sin utilizar ningún parámetro ajustable. Asimismo, se ha comprobado que las trayectorias de las coordenadas monoméricas explican perfectamente los resultados existentes en la literatura en polímeros modelo mediante difracción incoherente de neutrones.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE MODELOS MOLECULARES: ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR Y TOPOLOGÍA MOLECULAR (PROYECTOS COMOCOMO Y CICYT)

En el marco de los proyectos financiados se ha realizado un estudio básico de las propiedades en modelos moleculares obtenidos mediante catalizadores de centro activo único de paladio (Pd) y catalizadores para síntesis dual. Los catalizadores de Pd pueden controlar la topología de las cadenas, de manera que se obtienen tanto estructuras lineales como estructuras hiperramificadas o dendríticas. Se ha estudio este tipo de materiales en colaboración con la Universidad de Sevilla. El introducir de manera precisa en las poliolefinas grupos polares y funcionales está atrayendo considerable atención, ya que puede dar lugar a propiedades específicas como mejora de la procesabilidad, adhesión y compatibilidad con otros materiales, e incluso, con sistemas biológicos. Los materiales estudiados presentan propiedades características, asociadas a una arquitectura molecular muy compleja. En cuanto al desarrollo de nuevos materiales bimodales con propiedades específicas obtenidas mediante síntesis dual, se han estudiado diversas familias de polietilenos obtenidos mediante un novedoso proceso de catálisis que supone la mezcla de sistemas catalíticos. El estudio de los materiales obtenidos mediante diversas condiciones de reacción pone de manifiesto resultados novedosos, en cuanto a la obtención de mayores pesos moleculares en presencia de hidrógeno, que han sido explicados mediante la simulación por ordenador. Así, se ha generado una nueva familia de materiales con distribuciones de peso molecular que permiten realizar estudios sistemáticos del efecto de la cola de alto peso molecular en las propiedades físicas.

PROPIEDADES DE SISTEMAS COMPUESTOS DE POLIOLEFINA Y NANOTUBOS DE CARBONO (COLABORACIÓN USB)

En colaboración con la Universidad Simón Bolívar se ha estudiado la morfología, las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de una serie de mezclas de polietileno y nanotubos de carbono. Los resultados obtenidos para las propiedades en fundido son inusuales. Para los contenidos estudiados se produce una disminución de la viscosidad y del módulo elástico con respecto a la del polímero base, que se podría atribuir a la adsorción selectiva de las especies de mayor tiempo de relajación sobre la superficie de los nanotubos. Esto tiene grandes implicaciones, ya que provoca una mejora de la procesabilidad en extrusión, aunque por otro lado supone una disminución en la viscosidad elongacional y en la resistencia del fundido.

COLABORACIÓN CON LA INDUSTRIA: NUEVOS MATERIALES CON PROPIEDADES ESPECÍFICAS DE USO

Se ha continuado con la colaboración con la industria, concretamente con dos empresas del sector de los materiales poliméricos: Dow Chemicals y Repsol-YPF. En este contexto se han desarrollado actividades de investigación para la transferencia de conocimiento en el desarrollo de nuevos materiales de base olefínica con propiedades específicas, en las que han estado involucrados dos estudiantes de post-grado (Jon Otegui de la Fuente y Nuria Robledo Alvaro). La investigación pretende cubrir dos objetivos específicos: por un lado el diseño de un material capaz de resistir las altas presiones en grandes colectores de gas y por otro optimizar las propiedades ópticas y mecánicas de películas biorientadas. Durante el desarrollo de las distintas colaboraciones, se han celebrado reuniones y seminarios periódicos (tri o cuatrimestrales), tanto en el Instituto de Estructura de la Materia como en los Centros Tecnológicos de las empresas, en los que se han presentado los resultados obtenidos más relevantes.

CONFINAMIENTO EN LA ESTRUCTURA Y LA DINÁMICA DE LA MATERIA CONDENSADA BLANDA

Las macromoléculas confinadas en espacios nanométricos (similares al tamaño de las moléculas en sí) muestran cambios no triviales en su estructura y su dinámica, y, además, sus propiedades físicas dependen del tamaño de dicho espacio de confinamiento. Por ejemplo, algunos "sólidos" macromoleculares se convierten en "líquido" si se confinan en forma de película delgada (otras, al contrario, se "endurecen"). Entre los diferentes métodos de confinamiento, nuestro grupo está trabajando principalmente en tres:

- La inclusión de nanopartículas en sistemas macromoleculares, dando lugar a confinamiento en volumen. De este modo las macromoléculas quedan atrapadas entre las partículas sólidas. Entender cómo y por qué cambian las propiedades de macromoléculas en confinamiento es crucial para el desarrollo de la nanotecnología que se basa en gran medida en la materia blanda. En este proyecto buscamos comprender cómo cambia la estructura, la dinámica y las propiedades físicas de macromoléculas sometidas a este tipo de confinamiento. Este estudio requiere una combinación de técnicas experimentales, incluyendo la dispersión de rayos X y de neutrones, espectroscopía dieléctrica, calorimetría, así como la microscopía de fuerza atómica y la espectroscopía Raman.
- Infiltración de las cadenas de polímeros en materiales porosos. Por medio de dispersión de rayos X y espectroscopía dieléctrica hemos investigado la dinámica y la estructura en sistemas confinados de polímeros modelo, y hemos observado que el balance entre el confinamiento espacial y las interacciones interfaciales controlan, en la escala nanométrica, la dinámica y estructura de los polímeros semicristalinos.
- Películas delgadas poliméricas. Hemos desarrollado el 'know-how' para la preparación de películas delgadas con espesores en el rango de 10 a varios cientos de nanómetros. El objetivo es estudiar la nanoestructura y la dinámica de las cadenas de polímero en el confinamiento impuesto por esta geometría. En particular estamos interesados tanto en el estudio de los mecanismos físicos que controlan el mojado total o parcial del sustrato por el recubrimiento polimérico, como en el estudio de la nanoestructura cristalina controlada por la interacción entre el sustrato y la película polimérica.

Nuestros hallazgos contribuirán a la plena explotación de estos nuevos materiales para su aplicación en diversos ámbitos de la nanotecnología.

INTERRELACIÓN ESTRUCTURA-DINÁMICA EN MATERIA CONDENSADA BLANDA POLIMÉRICA

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 ordenamiento en polímeros. Para la realización de estos experimentos hemos hecho uso de luz sincrotrón en el "Deutsches Elektronen Synchrotron" (DESY) de Hamburgo, Alemania y en el "European Radiation Synchrotron Facility" (ESRF) de Grenoble, Francia. En particular hemos investigado el ordenamiento cristalino en muestras de poliésteres aromáticos como politrimetilentereftalato (PPT) en un amplio espectro de frecuencias. Los resultados obtenidos han contribuido a comprender los mecanismos de cristalización y su influencia en la dinámica de las cadenas amorfas. En este campo se ha iniciado también un proyecto para observar cambios en la dinámica en el vidrio en función de la cristalinidad del sistema. Estos experimentos se han realizado mediante dispersión cuasielástica de neutrones en el Instituto Laue Langevin (Grenoble, Francia).

NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO Y NANOFIBRAS DE CARBONO

Continuando la actividad de nuestro grupo en nanocompuestos de interés tecnológico se han investigado los mecanismos de conducción en una serie de sistemas usando como matriz un polímero de uso habitual, como es el polietileno, cargado con nanoaditivos basados en carbono, en particular, nanofibras y nanotubos. Para ello, se ha realizado un estudio de la dependencia de la conductividad en función de la frecuencia y de la carga y el tipo del nanoaditivo. También hemos estudiado la nanoestructuración en condiciones de reposo y bajo campos de cizalla de nanocompuestos de poliésteres aromáticos y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), intentando correlacionar los resultados obtenidos con las propiedades físicas (eléctricas, ópticas y mecánicas) de dichos sistemas.

BIOFÍSICA: CONFORMACIÓN DE LA PROTEÍNA DE MEMBRANA INTEGRINA A2BBIII

Mediante técnicas de dispersión de rayos X y de neutrones es posible extraer información sobre la conformación de sistemas de interés biológico, como por ejemplo, proteínas en disolución. Mediante dispersión de neutrones a bajo ángulo, utilizando la posibilidad de elegir el contraste entre el disolvente y la proteína, se están realizando experimentos con objeto de obtener información sobre las conformaciones que tiene la proteína Integrina $\square_{2b}\square_{III}$ en una disolución micelar, que en cierto modo pueda reproducir su conformación cuando se encuentra insertada en la membrana celular. Los resultados obtenidos pueden ayudar a aumentar el conocimiento sobre la función y el mecanismo de actuación de dicha proteína.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN COPOLÍMEROS DE TRES BLOQUES Y SILICATOS LAMINARES MODIFICADOS ORGÁNICAMENTE

Los nanocompuestos han sido preparados mediante solidificación rápida a partir de disolución y posterior proceso de deformación de cizalla en el fundido. Se ha determinado la dispersión de la nano-carga en la matriz polimérica y su influencia sobre el comportamiento mecánico de los materiales compuestos por medio de diferentes técnicas microscópicas, ensayos mecánicos de tracción, análisis mecano-dinámico y medidas de microdureza. Se ha puesto en evidencia que el procedimiento utilizado para obtener los nanocompuestos es el más apropiado para conseguir una dispersión óptima de la nano-carga. Se ha observado un aumento significativo del módulo de Young para un contenido de carga de un 10% en peso, mientras que el resto de propiedades mecánicas permanecen invariables. Mediante medidas de microindentación se ha verificado que el refuerzo mecánico, en función del contenido de carga, va en paralelo a un aumento de la microdureza.

EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA ESTRUCTURA MULTILAMINAR EN PELÍCULAS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) Y POLICARBONATO (PET/PC) POR MEDIO DE USAXS Y AFM

Se ha analizado mediante dispersión de rayos X a ángulos ultra-pequeños (USAXS), el ensamblaje forzado mediante la técnica de co-extrusión multiplicadora de dos polímeros inmiscibles inicialmente amorfos. El material ha sido producido en el laboratorio de los profesores E. Baer y A. Hiltner en la Universidad Case Western Reserve en Cleveland, Ohio (Estados Unidos). La comparación de los resultados de dispersión de rayos X y de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) pone al descubierto muchos detalles de la estructura nano-laminar de las películas de PET/PC. Utilizando la técnica de USAXS en configuración paralela, pero con el haz ligeramente rotado con respecto a la superficie de las películas, se han conseguido observar los máximos de intensidad que corresponden a las periodicidades del empaquetamiento de láminas. Mediante tratamiento térmico de las películas se provoca la cristalización del PET, lo que aumenta la diferencia de densidad electrónica entre capas adyacentes y se traduce finalmente en un aumento de intensidad de los máximos de dispersión. Los largos espaciados experimentales obtenidos mediante USAXS están en buen acuerdo con los valores previstos para las periodicidades de los sistemas multicapas obtenidos por co-extrusión. Las imágenes de AFM obtenidas en regiones muy localizadas muestran periodicidades que también concuerdan bien con los datos de USAXS, que están referidos a un promedio sobre áreas mucho más grandes. La aparición de al menos dos máximos de dispersión en todas las muestras investigadas demuestra que la nanoestructura obtenida mediante la técnica de procesado por co-extrusión puede llegar a tener una gran regularidad.

MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO ENTRECRUZADO Y ARCILLA

Este trabajo constituye una extensión de nuestro estudio sobre la modificación de mezclas de polipropileno isotáctico y polietileno de baja densidad mediante entrecruzamiento químico. En colaboración con el Dr. S. Bouhelal, de la Universidad de Sétif (Argelia), se han investigado materiales compuestos de polipropileno isotáctico, entrecruzado reversiblemente por vía química, y arcilla. Estos materiales se han preparado mediante dos métodos diferentes, y se ha conseguido incorporar la arcilla en cantidades de hasta un 50 %. Las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXS), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medida de la microdureza. Los resultados obtenidos sugieren que la arcilla podría presentar exfoliación total en alguna de las composiciones estudiadas. Cuando la proporción de arcilla es superior al 20%, se restringe la movilidad de las cadenas poliméricas, y el grado de cristalinidad alcanzado es menor. La microdureza del material resultante depende del contenido en arcilla y del método de preparación elegido. Existe una correlación lineal entre la microdureza y la cristalinidad de las distintas muestras.

DESARROLLO DE LA MORFOLOGÍA DURANTE LA CRISTALIZACIÓN INDUCIDA POR FLUJO DE CIZALLA EN POLÍMEROS

Es sabido que los flujos aplicados durante el procesado pueden alterar significativamente la cinética de cristalización y el desarrollo estructural de los polímeros semicristalinos. Continuando con nuestra colaboración con el grupo de la Prof. J.A. Kornfield, del Instituto Tecnológico de California (CALTECH), se ha puesto a punto una configuración experimental que combina la enorme potencialidad de un sistema de cizalla de respuesta rápida con técnicas simultáneas de medidas ópticas y de rayos X. Con este dispositivo se pueden enlazar los sucesos más iniciales de la cristalización inducida mediante flujo de cizalla en el estado fundido de un polímero con el desarrollo inmediatamente posterior de la cinética y la morfología. A pesar de estar enormemente diluidos, la sensibilidad de las medidas reo-ópticas permite la detección de precursores orientados mediante el flujo de cizalla mucho antes de que las técnicas de rayos X sean capaces de observarlos. Posteriormente, cuando se produce la cristalización a partir de estos precursores, mediante difracción de rayos X se puede realizar una detallada

cuantificación de las características y la cinética de crecimiento de los nanocristales que nuclean a partir de los precursores inducidos por cizalla. La combinación simultánea de estas técnicas permite un análisis sin ambigüedades de los primeros sucesos que ocurren durante el flujo de cizalla y de la evolución de la cristalización cuando el flujo se ha detenido. Se elimina así la incertidumbre provocada por la extrema sensibilidad de la cristalización inducida bajo flujo, cuando se realizan cambios mínimos en el esfuerzo aplicado o en el tipo de material. Utilizando esta configuración experimental, se han analizado datos de una mezcla bimodal de polipropilenos isotácticos.

PROCESOS DE RE-CRISTALIZACIÓN EN PET

El origen de las múltiples endotermas que se observan mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un ciclo de calentamiento de PET semicristalino ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación y sigue siendo hoy en día motivo de controversia. En nuestro laboratorio de investigación hemos llevado a cabo un estudio sobre los cambios nanoestructurales asociados a dichas endotermas. Para ello, se han empleado técnicas de difracción de rayos X a ángulos pequeños y grandes de manera simultánea, utilizando instalaciones de radiación sincrotrón. Se ha investigado la variación del grado de cristalinidad, el tamaño lateral de coherencia cristalina y el largo espaciado, en función de la temperatura, para muestras de PET cristalizadas desde el estado vítreo. Asimismo, se ha empleado el análisis de la Función de Distribución de Interfases (IDF) para determinar el espesor de las laminillas cristalinas y de las regiones interlaminares. Los resultados sugieren que, independientemente de la temperatura de cristalización, todas las muestras sufren un proceso de reorganización nano-estructural desde temperaturas inmediatamente superiores a la temperatura de transición vítrea ($T_g \approx 80°C$) hasta la temperatura de fusión ($\approx 260°C$). Se ha observado que la endoterma de baja temperatura que aparece en los termogramas de calorimetría coincide con un mecanismo de fusión y re-cristalización que se detecta mediante difracción de rayos X inmediatamente por encima de la T_g. Por otra parte, se ha podido concluir que durante el ciclo de calentamiento se generan laminillas cristalinas que contribuyen de manera sustancial a la endoterma de alta temperatura observada mediante DSC.

APROXIMACIÓN TERMODINÁMICO-ESTADÍSTICA AL ESTUDIO DE LOS ÚLTIMOS ESTADIOS DE LA CRISTALIZACIÓN EN POLÍMEROS SEMI-RÍGIDOS

Las aproximaciones teóricas que existen en la actualidad para describir el proceso de cristalización en polímeros no tienen en cuenta el confinamiento que, como consecuencia de dicho proceso, sufren las regiones interlaminares y que, finalmente, determina el final del proceso de cristalización. En este trabajo se han desarrollado unos modelos, basado en termodinámica estadística, para describir algunos aspectos de los últimos estadios del proceso de cristalización en polímeros. El modelo se ha contrastado con resultados experimentales de difracción de rayos X a ángulos pequeños y grandes, así como de análisis térmico mecano-dinámico en PET cristalizado desde el estado vítreo. Los resultados sugieren que en los estadios finales de la cristalización se desarrolla una fase amorfa rígida (RAF) en la interfase entre las laminillas cristalinas y las regiones interlaminares, y que se caracteriza por una orientación parcial de sus cadenas moleculares. Se han empleado conceptos de mecánica estadística para describir el papel que juega la RAF, principalmente en lo que concierne a su efecto de estabilizador de la estructura de laminillas cristalinas durante los procesos de reorganización estructural que tienen lugar a temperaturas inmediatamente superiores a la temperatura de transición vítrea. Este modelo se ha discutido en base a un diagrama de fases de las distintas estructuras presentes durante dicha reorganización estructural. Asimismo, se ha estimado el aumento de potencial químico en las regiones interlaminares debido al confinamiento de los cristales. Finalmente, cálculos previos que se habían desarrollado en base a un modelo de cadenas gaussianas (F.J. Baltá Calleja *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 224201 (2007)), han permitido estimar el grado de orientación molecular asociado a los correspondientes procesos de reorganización estructural.

CHAPTER 2B

RESEARCH ACTIVITIES

2B.6 MACROMOLECULAR PHYSICS DEPARTMENT

RESEARCH LINES:

- Simulation of polymer reactions and of physical properties of polymers.
- Physical properties and nanostructure of polymers.
- Polymer Physics: Order and mobility in macromolecular systems.
- Application of the synchrotron light to the study of polymers and nanostructured materials.
- Interfaces.

RESEARCH SUBLINES:

- Nanostructure of polymer thin films.
- Polymer nanocomposites: Structure and physical properties
- Confined structure and dynamics in Soft Matter.
- Conformation of biological Soft Matter: Membrane protein solutions.
- Microdeformation processes, relation to the nanostructure and optimization of the mechanichal properties.
- Early stages of polymer crystalliztion under shear deformation.
- Nanostructure of multilayer materials by means of Ultra Small Angle X-ray scattering
- Structure development and properties of natural polymers and nanocomposites
- Recrystallization processes in semirigid systems
- Pre-crystallization phenomena, crystallization and phase transitions in synthetic and natural polymers .
- Synthesis of funcionalized polyolefins
- Study of polimerization reaction by quantum mechanical calculation.
- Hierarchical simulation of molecular dynamics.
- New polyolefins with controlled architecture : structure and properties.
- Molecular dynamics and viscoelastic properties
- Extrusion processes in polyolefin blends
- Molecular dynamics and dielectric properties
- Structure-dynamics -relationships in soft and polymeric condensed matter
- Biophysics

TECHNIQUES:

- Scattering and diffraction of X-rays at Wide (WAXS) small(SAXS) and ultra-small (USAXS) angles and with grazing incidente (GISAXS) including micro- and nano-beam with synchrotron radiation
- Scanning Diferential Calorimetry
- Incoherent quasielastic neutron scattering
- Optical microscopy, Scanning electronic microscopy
- Raman Spectroscopy
- Micro and nano hardness
- Neutron Scattering
- Broad band dielectric spectroscopy
- Shear Rheomety with continuous dynamic torsion
- Capilar extrusion rheometry
- Dynamic mechanical analysis under flexion
- Dynamic mechanical analysis under traction: elastic modulus
- Analysis by crystallization temperatura fractioning
- Optical microscopy and Atomic force microscopy
- GPC and multi light scattering at high tempertures

RESEARCH ACTIVITIES

NOVEL NI-BASED CATALYST FOR COPOLYMERIZATION OF POLAR MONOMERS AND OLEFINS

We have performed a theoretical study about the ability of certain N-oxide iminopyridine Ni catalysts to copolymerize methylacrylate and ethylene. This work has been done in collaboration with Prof. Campora´s groups at the University of Seville, where they synthesized the catalysts and performed the polymerizations. The initial experimental results were not very clear about polar monomer incorporation in a methyl substituted iminopyridine catalyst. Our theoretical calculations pointed out the catalyst capability to copolymerize methylacrilate and ethylene. These results encouraged the execution of new experiments, which finally confirmed the methyl substituted N-oxide iminopyridine Ni complex as an adequate catalyst for polar monomer and olefin polymerization.

IRON BASED CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION

We have carried out a theoretical study of the reactivity of different active species associated to a Fe-based bis-iminopyridine catalyst. There is a controversy about the nature of the active species. The metal oxidation state is one main point of debate. Our previous calculations using Conceptual Density Functional Theory descriptors of reactivity showed the ability of Fe(III) species to promote olefin polymerization. In the new work, we show that Fe(III) is more reactive and produces lower polymer molecular weights than the Fe(II) complex. These results are in agreement with experimental observations regarding the existence of two components in the resulting molecular weight distribution. Moreover, kinetic studies have shown that the lower molecular weight fraction is produced at the beginning of the polymerization reaction. Our calculations suggest that the Fe(III) species produces the earlier low molecular weight polymer and can be subsequently reduced to Fe(II) in the reducing reaction conditions.

SIMULATION OF CB1 AND CB2 CANNABINOID RECEPTORS

We have studied the structure of the CB1 and CB2 cannabinoid receptors, in collaboration with Dr. Paez's group of the Instituto de Química Médica (IQM). These receptors are involved in several biological processes regarding both the Central Nervous and the Immune Systems. The main hypothesis about the bioactivity of these receptors suggests the presence of two structural forms, namely, one inactive and another inactive. These structures have not been determined to date. Some models have been built by homology starting from a homologous protein, bovine rhodopsin, for which a crystallographically determined structure exists. We have performed simulations on CB1 and CB2 receptors taking into account a water solvent box. The CB1 and CB2 initial models were provided by the IQM group, who obtained the inactive structures by homology with the rhodopsin molecule. Our simulation results show several differences in the dynamic behaviour of each receptor. This can give additional information about the ligand selectivity experimentally found for CB1 and CB2.

EARLY CRYSTALLIZATION STAGES OF SHORT CHAIN BRANCHED POLYETHYLENE MODELS

Recently, the crystallization of linear polymers from dilute solutions and melt by molecular dynamics simulations has been studied. However, the important issue of the role of the short chain branches (SCB) on the nucleation stage has not been adequately addressed. In order to monitor how the chain segments orient with respect to each other a global order parameter (S) is defined. At high temperatures (T*~13.3-12.5) the S parameter is near zero for all systems which means that there is not an ordered global orientation, i.e., the chain remains in a random coil configuration. At lower temperatures than T*~12.5, the S parameter increases as the temperature decreases, indicating that the global bond-orientational order grows. The growth rate of the bond-orientational order shows a dependence on the branch content, decreasing in value as the number of branches increases. At very low temperatures, a plateau for the S parameter between 0.65-0.80 is reached. The rate of the global ordering process is shifted to low temperatures as the branch content increases. This peak can be assumed as a crystallization temperature, which decreases as the number of co-units increases in agreement with experimental data. One can observe the development of the order is different from PE-00 and PE-10 systems. In the PE-00 the formation of parallel stems is evident at T*=10.6, by further cooling steps an increase in the lamella thickness is observed. On contrary, the system PE-10 forms smaller parallel stems at similar T* while the branches seem to be migrated to the folding surface. Once the branches are placed in the folding surface, a growth of the parallel stems is observed (lamellar thickening). A total exclusion of the branches from the crystal structure can be deduced from the molecular simulations.

COMPUTER SIMULATIONS AND EXPERIMENTS TO OBTAIN THE ENTANGLEMENT FEATURES IN LINEAR AND BRANCHED POLYETHYLENE

Combined computer simulations and experiments have been carried out in order to describe the linear viscoelastic properties and molecular dynamics of linear and branched polyethylene. We have performed for the first time a full atomistic molecular simulation of the dynamics of different model of polyethylene to obtain entanglement features as the molecular weight between entanglements (M_e) and the related entanglement relaxation time (τ_e). The combination of the advanced simulation technologies with the experiments in the melt state have allowed us to obtain molecular features not available experimentally, and to explain the melt linear viscoelastic response and the evolution of the monomeric coordinates obtained from incoherent neutron scattering.

PHYSICAL PROPERTIES OF MLECULAR MODELS: CATALYST STRUCTURE AND MOLECULAR TOPOLOGY (PROYECTOS COMOCOMO AND CICYT)

We have performed a basic study focused on the properties of molecular models obtained from single-site catalyst based on palladium (Pd) and dual catalysts systems. Pd catalysts are able to control the topology of the polymers to give completely linear to hiperbranched or dendritic systems. We have studied these systems in collaboration with the University of Sevilla. The possibility to incorporate polar comonomers is of great interest, in order to obtain materials with specific properties such as processability, adhesion and compatibility with biological systems. The materials show a unique viscoelastic fingerprint, linked to the presence of branched molecules and a very high concentration of short and long chain branches. Dual catalyst systems are able to generate processable polymers with good mechanical properties. In what these polymers concerns, it has been detected an interesting effect of the presence of hydrogen in the reaction medium. It is found that the presence of hydrogen gives rise to a systematic increase in products molecular weight and polydispersity index, due to the formation of high molecular weight species. This result has been explained also by means our computer simulations. In addition, a new family of materials has been obtained that will allow us to explore new molecular features-properties relationships.

PROPERTIES OF POLYOLEFINES/CARBON NANOTUBES COMPOSITES (COLABORATION WITH USB)

We have studied the morphology and physical properties of polyethylene/carbon nanotubes composited in collaboration with the University Simón Bolivar (Vennezuela). These composites are characterized by lower values of the viscosity and the shear modulus than the pure polyethylene. This behavior has been attributed to the selective adsorption of a fraction (that with the highest molecular weight or relaxation time) of the polymer chains to the carbon nanotubes. The adsorption process promotes that this fraction of molecules to be inactive (unentangled) with the matrix, remaining immobilized onto the surface of the nanotubes and not contributing to the viscosity or the average relaxation time of the system. Some interesting phenomena in processing have been observed: (i) lower values of the shear stress in extrusion and a delay of the distortion regimes; (ii) an improved dimensional stability of the materials after processing; (iii) lower values of the melt strength, draw ratio and viscosity in elongational flow; and (iv) enhanced crystallization kinetics probed by rheometry and DSC, suggesting that the CNT act as nucleating agents for polymeric chains.

COLLABORATION WITH THE INDUSTRY: NEW MATERIALS WITH SPECIFIC PROPERTIES

We have continued our collaboration with industries in the sector of polymeric materials: Dow Chemicals and Repsol-YPF. In this context we have carried out an important activity in the transfer of knowledge to the industry for the development of new materials with specific properties in processing applications for pipes, films and fibers. Two PhD students (Jon Otegui de la Fuente y Nuria Robledo Alvaro) have been involved in the projects, in order to study the properties of processable materials with good mechanical properties and also the morphology, optical and mechanical properties of bi-oriented films. The members of the group have participated in Periodical meetings with Repsol-YPF research team (Vicente Hernández, Carlos Martín) and Dow Chemicals research team (Felip Vidiella, Jesús Nieto).

CONFINED DYNAMICS IN SOFT CONDENSED MATTER

Macromolecules under confinement at a nanometer scale (similar to the size of molecules themselves) exhibit non-trivial structure and dynamics, as their physical properties depend on the size of the specimen itself. For example, some "solid" macromolecules become "liquid" if confined into a thin film (others become "harder"). Among the different methods of confinement, our group is working mainly in three:

- The inclusion of nanoparticles in a macromolecular system results in "bulk" confinement, as the macromolecules become jammed between solid particles. Understanding how the properties of macromolecules change under

confinement is crucial for the development of nanotechnology, which relies heavily on 'soft' matter. In this project, we are working to elucidate how the structure, dynamics and physical properties of macromolecules change in confinement. This investigation requires a combination of experimental techniques, including X-ray and neutron scattering, dielectric spectroscopy, calorimetry as well as atomic force microscopy and Raman spectroscopy.

- Infiltration of polymer chains into porous materials. By means of X-ray scattering and dielectric spectroscopy we have investigated the confined structure and dynamics in model polymer systems, and we have observed that the counterbalance between spatial confinement and interfacial interactions controls at the nanometer level, the dynamic and semicrystalline structure of the polymer.

- Thin polymer films. We have developed the know-how for the preparation of thin films with thicknesses in the range of 10 to several hundred nanometers. The goal is to explore the nanostructure and dynamics of the polymer chains in the confinement imposed by this geometry. On one hand, the knowledge of the mechanism and the underlying forces evolved in a dewetting pattern would enable us to predict stability conditions for practical use. On the other hand, thin polymer films introduce one-dimensional spatial confinement that affects the polymer crystallization behavior.

Our findings will contribute to the full exploitation of these novel materials in confinement for diverse nanotechnology applications.

STRUCTURE DYNAMICS RELATIONSHIPS IN SOFT CONDENSED MATTER

We have continued with the experimental research line designed to obtain both structural information by X-ray scattering, and dynamic by means of dielectric spectroscopy, simultaneously during ordering processes in polymers. To perform these experiments we have used synchrotron light at the Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg, Germany and the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France. In particular we have investigated the development of a crystalline structure in samples such as aromatic polyesters poly(trimethylenterephthalate) (PPT) in a broad spectrum of frequencies. The results have helped to understand the mechanism of crystallization and its influence on the dynamics of the amorphous chains. In this field, we have also begun a project to observe the dynamic changes in the glass for systems with different crystallinity. These experiments were performed using quasielastic neutron scattering at the Institute Laue Langevin (Grenoble, France).

POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON CARBON NANOTUBES AND NANOFIBERS

Continuing the work of our group on nanocomposites of technological interest, we have investigated the conduction mechanisms in a number of systems using a commodity polymer matrix, such as polyethylene, loaded with carbon based nanoadditives, in particular, nanofibers and nanotubes. For that, we have made a study of the dependence of the conductivity on the frequency and the load and the type of nanoadditive. We have also studied the nanostructure of nanocomposites based on aromatic polyesters and single wall carbon nanotubes (SWCNT), in quiescent conditions and under shear fields with the aim of establishing relationships between the nanostructure and the physical properties of such systems.

BIOPHYSICS: CONFORMATION OF THE MEMBRANE PROTEIN INTEGRINE A2BBIII

By using X ray and neutron scattering techniques it is possible to obtain information on the conformation of biological systems, such as proteins in solution. By neutron scattering at low angle, taking advantage of the possibility of tuning the choice of the contrast between the solvent and protein, experiments are underway to obtain information on the conformations of the protein integrin $\square_{2b}\square_{III}$ dissolved in a micelle, trying to mimic the conformation of the protein when is inserted into the cell membrane. The results can provide some clues about the role and mechanism of action of this protein.

STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON A TRIBLOCK COPOLYMER AND ORGANOMODIFIED LAYERED SILICATES

The nanocomposites were prepared by solution casting followed by melt shearing. The dispersion of the nanofiller in the polymer matrix and its influence on the mechanical behaviour of the composites were determined by means of different microscopic techniques, tensile testing, dynamic mechanical analysis, and microindentation hardness measurements. It was found that the procedure used for the composite preparation was suitable to obtain optimum dispersion of the nanofiller. A significant improvement in the Young's modulus was observed at a filler content of

10 wt% while the other tensile properties remained unchanged. As demonstrated by microhardness measurements, the mechanical reinforcement was verified by a parallel increase in hardness with increasing filler content.

COMPARATIVE EVALUATION OF THE MULTILAYERED STRUCTURE IN PET/PC FILMS BY MEANS OF USAXS AND AFM

The forced assembly of two immiscible polymers, produced by layer-multiplying co-extrusion, was analyzed by means of ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS). The materials were produced in the laboratory of Prof. E. Baer and Prof A. Hiltner from Case Western Reserve University (Cleveland, Ohio, USA). Comparison of scattering and atomic force microscopy (AFM) results sheds light on many details of the nanolayered structure in PET/PC films. The use of USAXS, with the X-ray beam slightly rotated from a parallel configuration with respect to the PET/PC nanolayered film surfaces, revealed the occurrence of scattering maxima corresponding to the stacking periodicities. Annealing of the nanolayered films mainly provokes the crystallization of PET; consequently the scattering maxima are more clearly developed due to the increase in the electron density difference between the alternating polymer layers. The experimental long spacings, derived from USAXS, show values which correlate fairly well with the nominal periodicity values of the stacks prepared by the co-extrusion method. AFM images derived from localized areas reveal periodicities which are also in good agreement with the USAXS data averaged over much larger regions. The appearance of at least two scattering peaks in all investigated cases, accounts for the high regularity of the nanostructure that can be obtained by means of the co-extrusion processing technique.

STRUCTURE MODIFICATION IN CROSSLINKED ISOTACTIC POLYPROPYLENE-CLAY COMPOSITES

This work is an extension of our previous study based on the modification of new reversibly crosslinked blends of isotactic polypropylene and low density polyethylene. In collaboration with Dr. S. Bouhelal, from the University of Sétif (Algeria), we investigated composites of reversibly crosslinked isotactic polypropylene and clay. These composites were prepared by two different methods, and the proportion of incorporated clay reached up to 50 %. Characterization of the samples was carried out by wide-angle X-ray scattering (WAXS), differential scanning calorimetry (DSC) and microhardness measurements. Results obtained suggest that, for some compositions, the clay might be totally exfoliated. When the clay content is higher than 20 % the mobility of the polymeric chains is restricted, thus giving rise to lower crystallinity levels. It was shown that the microhardness value is related to the clay content, also depending on the selected preparation method. There is a linear correlation between the microhardness and the crystallinity level in all the studied samples.

MORPHOLOGY DEVELOPMENT DURING FLOW-INDUCED CRYSTALLIZATION OF POLYMERS

It is well known that flows applied during polymer processing can significantly alter the kinetics of crystallization and structure development in semicrystalline polymers. Following our collaboration with the group of Prof. J.A. Kornfield, from the California Institute of Technology (CALTECH), an experimental configuration that combines the powerful capabilities of a short-term shearing apparatus with simultaneous optical and X-ray scattering techniques was demonstrated. This setup is capable of connecting the earliest events that occur during shear-induced crystallization of a polymer melt with the subsequent kinetics and morphology development. The sensitivity of rheo-optics enables the detection of dilute shear-induced oriented precursors as they form during flow, before X-ray techniques are able to reveal them. Then, as crystallization occurs from these precursors, X-ray scattering allows detailed quantification of the characteristics and kinetics of growth of the crystallites nucleated by the flow-induced precursors. This simultaneous combination of techniques permits unambiguous correlation between the early events that occur during shear and the evolution of crystallization after flow has stopped, eliminating uncertainties that result from the extreme sensitivity of flow-induced crystallization to small changes in the imposed stress and the material. Experimental data on a bimodal blend of isotactic polypropylenes were analyzed.

RE-CRYSTALLIZATION PROCESSES IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) UPON HEATING

The multiple melting behaviour of semicrystalline PET has been the subject of great controversy in the last decades. We followed the nanostructural changes associated to this multiple melting behaviour by means of simultaneous WAXS and small-angle X-ray scattering (SAXS), using a synchrotron radiation source. Variations in the degree of crystallinity, coherent lateral crystal size and long period values, as a function of temperature, were reported for cold-crystallized PET samples. The Interface Distribution Function (IDF) analysis was also employed to provide the crystalline and amorphous layer thickness values at various temperatures of interest. Results suggest that cold crystallized PET is subjected to a nearly continuous nanostructural reorganization process upon heating,

starting immediately above the glass transition temperature T_g (≈ 80°C) and giving rise to complete melting at approximately 260°C. For all the crystallization temperatures T_c investigated, a melting–recrystallization mechanism seems to take place once T_c is exceeded, concurrently to the low-temperature endotherm observed in the DSC scans. In addition, an extensive structural reorganization takes place above 200°C, involving the appearance of new lamellar stacks simultaneously to the final melting process. The two mechanisms should contribute to the high-temperature endotherm in the DSC scan.

A MODEL TO UNDERSTAND THE LATE STAGES OF CRYSTALLIZATION IN SEMI-RIGID POLYMERS

Existing approaches in the field of polymer crystallization discuss the growth of individual crystallites in a relaxed melt. The influence of progressive confinement of the amorphous regions as crystallinity develops is a fundamental aspect, little understood so far, for a comprehensive understanding of polymer crystallization. SAXS and WAXS techniques and dynamical mechanical thermal analysis were employed to explore the late stages of crystalization in PET. Results suggest that a rigid amorphous faction of material (RAF) develops during the late stages of crystallization. The RAF appears at the interface between the crystals and the amorphous regions and is characterized by a partial orientation of the molecular chains. Statistical mechanical concepts were used to offer a description of the role played by the RAF, mainly consisting in a stabilizing effect on the crystalline lamellae, especially during the structural reorganization processes taking place upon heating immediately above the crystallization temperature. This idea was discussed by resorting to a phase diagram. An estimation of the chemical-potential increase of the interlamellar amorphous regions, due to the enhancement of the structural constraints hindering segmental mobility, was offered. Finally, previous calculations developed within the framework of the Gaussian chain model (F.J. Baltá Calleja *et al.*, Phys. Rev. B 75, 224201 (2007)) were used to estimate the degree of chain orientation associated to the re-crystallization processes taking place above the crystallization temperature.

CAPÍTULO 3

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

CHAPTER 3

RESEARCH PROJECTS

3.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Nanoestructura y optimización de propiedades micromecánicas de superficies poliméricas y materiales multilaminares. / Nanostructure and Optimization of Micromechanical Properties of Polymer Surfaces and Multi-layers Systems.
Código o Referencia / Code or Reference: FIS2004-01331.
Entidad Financiadora / Funding Institution: MEC.
Investigador Principal / Project Leader: Francisco J. Baltá Calleja.
Periodo / Duration: December 2004-December 2008.
Objetivos / Objectives: Study of the correlation between nanostructure and physical properties of polymer surfaces and multilayered materials.

Study of polymer Nanostructures under Confinement as Revealed by WAXS, SAXS and USAXS.
Código o Referencia / Code or Reference: Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) II-20070031.
Entidad Financiadora / Funding Institution: EU.
Investigador Principal / Project Leader: Francisco J. Baltá Calleja.
Periodo / Duration: 2007-2009.
Objetivos / Objectives: Structural studies of multilayered systems by means of X-ray synchrotron radiation.

Dinámica, compatibilidad molecular y nanoestructura de poliolefinas de nueva generación.
Código o Referencia / Code or Reference: MAT2006-0400.
Entidad Financiadora / Funding Institution: MEC.
Investigador Principal / Project Leader: Javier Martínez de Salazar Bascuñana.
Periodo / Duration: 2006-2009.
Objetivos / Objectives: In this project a combined computer simulations and experiments approach- thermodynamics, crystallization, nanostructure and properties- is applied to a new generation of polyolefins, bimodal polyethylenes obtained from dual catalysts and polar polyolefins.

Construcción molecular mediante procesos catalizados por complejos organometálicos.
Código o Referencia / Code or Reference: S-0505/PPQ/000328.
Entidad Financiadora / Funding Institution: Comunidad de Madrid.
Investigador Principal / Project Leader: Javier Martínez de Salazar Bascuñana and Víctor Cruz Cañas (IEM); *Project Leader*: Pascual Royo García (Universidad de Alcalá).
Periodo / Duration: 2006-2009.
Objetivos / Objectives: The main objective of this project is the study of transition and post-transition metal catalytic compounds for applications in processes with scientific and technological interest.

Interrelaciones estructura-propiedades de materiales poliméricos y *composites* poliméricos nanoestructurados en volumen y en superficie.
Código o Referencia / Code or Reference: MAT2005-01768.
Entidad Financiadora / Funding Institution: MICINN.
Investigador Principal / Project Leader: Tiberio A. Ezquerra Sanz.
Periodo / Duration: December 2005-July 2009.
Objetivos / Objectives: To advance in the understanding of the phenomenology involved in the nanostructure development in three dimensions (bulk) and in two dimensions (surface) of polymers and nanocomposites.

Carbon Nanotubes as Potential Templates for Polymer Crystallization in Bulk and in Thin Film Materials.
Código o Referencia / Code or Reference: Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) II-20060160.
Entidad Financiadora / Funding Institution: EU.
Investigador Principal / Project Leader: Tiberio A. Ezquerra Sanz.
Periodo / Duration: January 2007-December 2009.
Objetivos / Objectives: To investigate the potential use of carbo nanotubes as templates in polymer nanocomposites.

Nanoestructuras poliméricas multilaminares: aproximación a un apilamiento de láminas bidimensionales. / Multilayered Polymer Nanostructures: an Approach towards Stacked Two-dimensional Layers.
Código o Referencia / Code or Reference: FIS2007-60534.
Entidad Financiadora / Funding Institution: MEC.
Investigador Principal / Project Leader: Fernando Ania García.
Periodo / Duration: November 2007-November 2010.

Objetivos / Objectives: Study of nanolayered systems, composed by an alternate stack of thin layers of two immiscible homopolymers, covering, both, the detailed analysis of the layered nanostructure and the changes brought about by this peculiar architecture on several physical properties, specially as layer thickness decreases below a critical value (confinement in one dimension).

Arquitectura electroquímica aplicada a la síntesis de materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas singulares.
Código o Referencia / Code or Reference: MAT2004-05865.
Entidad Financiadora / Funding Institution: MEC.
Investigador Principal / Project Leade: Mª José Capitán Aranda.
Periodo / Duration: December 2004-June 2008.
Objetivos / Objectives: To explore several ways of synthesis of magnetic nanostructures on surfaces especially the study of the correlation existing between its nano-order and the last properties of the material.

Molecular Dynamics, Nanostructure and Intermediate States of Order (Mesophases) in Crystallisable Polymer Systems and Nanocomposites under Confinement.
Código o Referencia / Code or Reference: SAB2006-0077.
Entidad Financiadora / Funding Institution: Ministerio de Educación y Ciencia.
Investigador Principal / Project Leader: Araceli Flores Aguilar-Amat.
Periodo / Duration: October 2007- October 2008.
Objetivos / Objectives: On the role played by confinement on molecular dynamics, nanostructure and mesophases formation in crystallisable polymer systems and nanocomposites.

Investigación de la conductividad eléctrica en materiales compuestos poliméricos con nanofibras de carbono óptimamente dispersadas.
Código o Referencia / Code or Reference: Proyecto PETRI (PET_2007_0186_03).
Entidad Financiadora / Funding Institution: MICINN.
Investigador Principal / Project Leader: Amelia Linares Dos Santos.
Periodo / Duration: 2008-2010.
Objetivos / Objectives: Study of the electric properties of polymeric composites materials with carbon nanofibers prepared by different methods.

Efectos de confinamiento en la estructura y propiedades de polímeros y nanocomposites poliméricos estructurados.
Código o Referencia / Code or Reference: CCG07-CSIC/MAT-2296.
Entidad Financiadora / Funding Institution: Comunidad de Madrid.
Investigador Principal / Project Leader: Aurora Nogales Ruíz.
Periodo / Duration: 01/01/2008-31/12/2008.
Objetivos / Objectives: Understanding the relevance of confinement effects on physical phenomena in macromolecular systems.

Estudio de proteínas de membrana mediante métodos biofísicos.
Código o Referencia / Code or Reference: PIE 200750I021.
Entidad Financiadora / Funding Institution: CSIC.
Investigador Principal / Project Leader: Aurora Nogales Ruíz.
Periodo / Duration: 1/1/2008-31/12/2008.
Objetivos / Objectives: Obtain information about the conformation of membrane proteins in solution by means of small angle scattering methods.

Macromolecular motion in isotropic nanoconfinement.
Código o Referencia / Code or Reference: 2007/R1.
Entidad Financiadora / Funding Institution: Royal Society.
Investigador Principal / Project Leader: Aurora Nogales and Joao Cabral.
Periodo / Duration: January 2008-December 2009.
Objetivos / Objectives: The project seeks to elucidate how the dynamics of macromolecules change in confinement, being this aspect crucial for the development of nanotechnology which relies heavily of "soft" matter.

Investigation of morphology and kinetics of crystallization under 2D confinement in nanostructured homopolymer thin films.
Código o Referencia / Code or Reference: SC-2378.
Entidad Financiadora / Funding Institution: EU / European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

Investigador Principal / Project Leader: Mari Cruz García Gutiérrez.
Periodo / Duration: 2008.
Objetivos / Objectives: Study of morphology and kinetics of crystallization of homopolymer thin films by Grazing Incidence X-ray Diffraction (GID).

Processing effects on the structure of SWCNT-polymer nanocomposites: The organization of SWCNT as a clue for the nanocomposite properties.
Código o Referencia / Code or Reference: MA-472.
Entidad Financiadora / Funding Institution: EU / European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).
Investigador Principal / Project Leader: Mari Cruz García Gutiérrez.
Periodo / Duration: September 2008-July 2009.
Objetivos / Objectives: Study of the organization of SWCNT in crystallizing polymer nanocomposites by *in-situ* X-ray Microdiffraction and Micro-Raman experiments.

Visualización de la estructura tridimensional de proteínas mediante microscopía electrónica de transmisión.
Código o Referencia / Code or Reference: PIE 200850I072.
Entidad Financiadora / Funding Institution: CSIC.
Investigador Principal / Project Leader: Juan Francisco Vega Borrego.
Periodo / Duration: October 2008- December 2009.
Objetivos / Objectives: The main objective of this project is the visualization of the 3D structure of proteins and supramolecular complexes using transmission electron microscopy as an innovative approach to the study of conformation and functionality of these compounds in their native state.

PROYECTOS CON LA INDUSTRIA / PROJECTS WITH THE INDUSTRIAL COMPANIES

Study of the Relationships between Solid State Morphology and Melt State Properties of Blends of Linear Low Density Polyethylene and Other Polyolefins.

Company: DOW Chemicals.
Project Leader: Javier Martínez de Salazar Bascuñana and Juan Francisco Vega Borrego.
Duration: 2006-2008.
Objetives: The fundamental aspects of this project are directed towards the study of the rheological behavior of molten blends of linear low density polyethylene and other polyolefins, and its correlation with the molecular structure and the properties of the components.

Caracterización de polímeros bimodales a partir de sus componentes.
Company: Repsol-YPF.
Project Leader: Javier Martínez de Salazar Bascuñana and Juan Francisco Vega Borrego.
Duration: 2007-2008.
Objetives: The purpose of this collaboration is to investigate the influence of the different components in a dual catalyst system in the copolymerization process ethylene and 1-hexene, and also in the molecular features, microstructure and properties of the synthezised materials.

CAPÍTULO 4

COOPERACIÓN CIENTÍFICA

CHAPTER 4

SCIENTIFIC COOPERATION

4.1 CONGRESOS Y REUNIONES NACIONALES / NATIONAL CONGRESSES AND MEETINGS

(Subrayado el nombre del ponente).

4.1.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

1ª Reunión Nacional de Microespectroscopía Infrarroja con Radiación Sincrotrón (MIRAS), Madrid, 14-15 April 2008.

- *X-Ray Micro-Diffraction Applied to Soft Condensed Matter* (Poster), Mari Cruz García Gutiérrez.

IV Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros, Peñíscola, 14-19 June 2008.

- *Synchrotron Light Polymer Science and the Opportunities and Challenges* (Plenary conference), Tiberio Ezquerra Sanz.

IV Reunión de la Sociedad de Técnicas Neutrónicas Española, San Feliu de Guixols (Girona), 7-10 September 2008.

- *Modelo de baja resolución de la integrina de plaqueta humana αIIbβ3 en disolución.* (Oral presentation), Aurora Nogales Ruíz.
- *Dinámica y estructura en sistemas poliméricos compuestos* (Oral presentation), Alejandro Sanz Parras.

4.2 CONGRESOS Y REUNIONES INTERNACIONALES / INTERNATIONAL CONGRESSES AND MEETINGS

(Subrayado el nombre del ponente).

4.2.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

235th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, Louisiana (USA), 6-10 April 2008.

- *Nano-Structure Development in Glassy and Semicrystalline Polymers as Revealed by X-Ray Diffraction and Nanoindentation Methods* (Invited lecture), Francisco J. Baltá-Calleja and A. Flores.

Polyfilm European Network Meeting, Leuven (Belgium), 10-11 April 2008.

- *Nanostructure of Polyester and Ether-crown Polymer thin Flms* (Plenary conference), Tiberio A. Ezquerra Sanz.

ACS Award in Applied Polymer Science to Anne Hiltner, Cleveland (USA), 11 April 2008.

- *Advances in the Study of the Nanostructrure of Immiscible Multilayered Polymer Systems Using USAXS* (Invited lecture), Francisco J. Baltá-Calleja.

Review Panel Committee: **"Soft Condensed Matter and Scattering", HASYLAB, DESY**, Hamburg (Germany), 22-23 April 2008.

- (Participation as member of the committee), Tiberio A. Ezquerra Sanz.

Beamline Review Panel BM16, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (France), 19-21 May 2008.

- (Participation as member of the committee), Tiberio A. Ezquerra Sanz.

Chemical Congress – 2008. 'Chemistry for Sustainable Development', Kathmandu (Nepal), 23-25 May 2008.

- *Nanostructure Characterization in Multilayered Polymer Systems using X-ray Scattering Methods and Microindentation Techniques* (Invited lecture), Francisco J. Baltá-Calleja.
- (Chairman Session), Francisco J. Baltá-Calleja.
- *Big molecules at the nanometer scale: Self-assembling versus multifunctionality* (Invited talk), Mª Cruz García Gutiérrez.

5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Cetraro (Italy), 24-29 May 2008.

- *Multiscale simulations of polymers: from atomistic models to entanglement networks to rheological properties* (Oral presentation), S. Anogiannakis, C. Tzoumanekas, J. Ramos and D.N. Theodorou.

Review Panel Committee, Sincrotrón francés SOLEIL, Paris (Francia), 4-5 June and 25-27 November 2008.
- (Participation as member of the committee), Tiberio A. Ezquerra Sanz.

Gordon Research Conference in Polymer Physics, Salve Regina College, Rhode Island (USA), 28 June-6 July 2008.
- *Evidence of Early Stage Precursors of Polymer Crystals by Dielectric Spectroscopy* (Poster) Aurora Nogales Ruíz.
- *Structure and dynamics of model polymer nanocomposites* (Poster), Alejandro Sanz Parras.

42nd World Polymer Congress "MACRO 2008", Taipei (Taiwan), 29 June-4 July 2008.
- *Entanglement relaxation time and plateau modulus of polyethylene* (Oral presentation), Javier Martínez de Salazar Bascuñana.
- *Computational Study of the PymNOX Catalysts for Ethylene-Methyl Acrylate Copolymerization* (Poster), Víctor Cruz Cañas.

2nd International Conference on Bioinformatics Research and Development – BIRD 2008, Technical University of Vienna (Austria), 7-9 July 2008.
- *Molecular dynamics simulation of membrane bound state of bacteriocin AS-48* (Poster), Víctor Cruz Cañas.

XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros, SLAP-2008, Lima (Peru), 15-18 July 2008.
- *A re-evaluation of the unit cell expansion in polyethylene* (Poster), Javier Martínez de Salazar Bascuñana.

5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications (BDS, IDS & DRP), Lyon (France), 26-29 August 2008.
- *Heterogeneous dielectrics and heterogeneous materials* (Invited talk), Tiberio A. Ezquerra Sanz.

22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Rome (Italy), 28-30 August 2008.
- *Langevin Dynamics of the Early CrystallizationStages of a Single-Chain Polyethylene Model Containing Main Chain Defects* (Oral presentation), Javier Martínez de Salazar Bascuñana and Javier Ramos Díaz.
- *Entanglement relaxation time and plateau modulus of polyethylene* (Poster), Juan Francisco Vega Borrego, Javier Ramos Díaz and Javier Martínez de Salazar Bascuñana.

2nd International Conference of Polyolefin Characterization, Valencia (Spain), 14-17 September 2008.
- *Effect of short chain branching in the unit cell of polyethylene* (key lecture), Javier Martínez de Salazar Bascuñana.
- *Effect of the molecular architecture of the dispersed phase in shear and elongational properties of LLDPE/LDPE blends* (Poster), Nuria Robledo Álvaro, Juan Francisco Vega Borrego and Javier Martínez de Salazar Bascuñana.
- *Effect of hydrogen during polymerization in the molecular structure and properties of bimodal PE obtained by dual catalyst* (Poster), Jon Otegui de la Fuente, Juan Francisco Vega Borrego and Javier Martínez de Salazar Bascuñana.

13 International Conference Polymeric Materials 2008, Halle (Germany), 24-26 September 2008.
- *Investigating the Nanolayered Structure of Immiscible Polymers Using Ultra Small Angle X-Ray Scattering* (Invited lecture), Francisco J. Baltá Calleja and Fernando Ania.
- (Chairman session) Francisco J. Baltá-Calleja.
- *Nanostructure development in oriented PET relating to micromechanical properties: hot- versus cold-drawing* (Oral presentation), Araceli Flores, Francisco J. Baltá Calleja, Sven Henning and T. Asano.
- *Structure and properties of styrenic block copolymers and their nanocomposites* (Oral presentation), Rameshwar Adhikari, Goerg H. Michler and Francisco J. Baltá-Calleja.
- *The role of conformational constraints on the segmental relaxation behaviour of semi-crystalline polymers* (Oral presentation), Marco Pieruccini.
- *The role of the amorphous phase in the recrystallization process of cold-drawn PET* (Poster), Marco Pieruccini, Araceli Flores, U. Nöchel, G. Di Marco, N. Stribeck and Francisco J. Baltá Calleja.

3rd ICPB (Third International Conference on Polymer Behavior), Marrakech (Morocco), 3-6 November 2008.

- *Structure and Micromechanical Properties of Nanolayered Polymer Composites: Influence of Physical Confinement* (Invited lecture), Francisco J. Baltá-Calleja and Fernando Ania.

Reunión del Grupo de Espectroscopía Molecular del ISIS, London (United Kingdom), 4-5 November 2008.

- *Molecular Dynamics In Semicrystalline Polymers as Revealed by Neutron Scattering: Poly(ether ether ketone)* (Invited Talk), Aurora Nogales Ruíz.
- *Dynamics of Nanocomposites based on Polystyrene and Fullerenes* (Invited talk), Alejandro Sanz Parras.

SOLEIL (Scientific Advisory Committee), Paris (France), 14-16 December 2008.

- (Participation as member of the SAC), Tiberio A. Ezquerra Sanz.

4.3. ESTANCIAS DE INVESTIGADORES EN EL INSTITUTO / VISITORS

4.3.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

- **Prof. Peggy Cebe,** Physics and Astronomy Department, Tufts University Arts, Sciences and Engineering, Medford, Massachussets, USA, 26-28 May 2008.
- **Prof. Gert Strobl,** Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Germany, 22-24 October 2008.
- **Prof. Shigeyuki Toki**, Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, NY, USA, 15-18 November 2008.
- **Dr. Said Bouhelal**, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algeria, 20 October-20 November 2008.

4.4. CONFERENCIAS DE INVESTIGADORES INVITADOS / INVITED CONFERENCES

4.4.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Prof. Peggy Cebe.
Department of Physics and Astronomy, Tufts University, Boston, U.S.A.
Characterization of Beta Sheet Crystals in B. Mori Silk.
26 May 2008.

Prof. Alejandro J. Müller.
Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolivar, Caracas, Venezuela.
Aplicaciones del fraccionamiento térmico de alta velocidad a la caracterización de polímeros.
13 May 2008.

Prof. Gert Strobl.
Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Germany.
Recent views on polymer crystallization.
22 October 2008.

Prof. Shigeyuki Toki.
Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, NY, U.S.A.
Time and Temperature-resolved study by Synchrotron X-ray on Strain-induced Crystallization and the Role of Natural Impurities in Natural Rubber.
17 November 2008.

Dr. Gary Ellis.
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC.
Espectroscopía y microespectroscopía IR con radiación sincrotrón: aplicaciones en diversos materiales.
29 February 2008.

Dr. Marco Pieruccini.
Istituto per I Processi Chimico-Fisici, CNR, Messina, Italy.
The role of conformational constraints on the segmental relaxation behaviour of semi-crystalline polymers.
12 December 2008.

Dr. Jorge Rubio-Retama.
Departamento de Química-Física, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain.
Microgeles híbridos multirespuesta.
17 June 2008.

4.5 VISITAS DE INVESTIGADORES A CENTROS INTERNACIONALES / VISITS TO FOREING INSTITUTIONS

(De una semana o más / Longer than a week)

4.5.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Francisco J. Baltá Calleja.

- State University of New York at Stony Brook, NY, U.S.A., 16-23 April 2008.
- University of Leipzig, Leipzig, Germany, 30 September-7 October 2008.

Tiberio Ezquerra Sanz.

- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 16-25 July 2008.

Fernando Ania García.

- State University at Stony Brook and NSLS (Brookhaven), NY, U.S.A., 14-22 April 2008.

Aurora Nogales Ruíz.

- Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 11-17 December 2008.

Mari Cruz García-Gutiérrez.

- Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 11-18 December 2008.

Alejandro Sanz Parras.

- Rutherford Appleton Laboratory (ISIS), United Kingdom, 12-18 December 2008.

Jaime Javier Hernández Rueda.

- Institut für Mikrosystemtechnik, Freiburg, Germany, 1 October-28 November 2008.

CAPÍTULO 5

LABOR DOCENTE, DIFUSIÓN DE LA CIENCIA Y OTRAS ACTIVIDADES

CHAPTER 5

TEACHING, OUTREACH AND OTHER ACTIVITIES

5.1 ASIGNATURAS DE DOCTORADO / MASTER COURSES

5.2 CURSOS Y CONFERENCIAS / COURSES AND CONFERENCES

5.2.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Francisco J. Baltá Calleja.

- *Mechanical Performance of Copolymer/Layered Silicate Nanocomposites*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Germany, 28 January 2008.
- *Microindentation Hardness Studies of Polymer Surfaces: Non-destructive Characterization of Biomaterials,* University of Leipzig, Leipzig, Germany, 30 September 2008.

Tiberio A. Ezquerra Sanz.

- *Curso: Aplicación de la radiación sincrotrón a la caracterización de materiales,* Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain, 7 October 2008.
- *Máster de Cristalografía y Cristalización Módulo I: Fundamentos matemáticos, físicos y químicos de la Cristalografía. Tema 4: Gases, líquidos, polímeros y Amorfos*, Universidad Menéndez-Pelayo/CSIC, Granada, Spain, 20- 21 October 2008.
- *Ordering Processes in Soft Condensed Matter by Meansof Time Resolved Broad Band Dielectric Spectroscopy,* University of Halle, Germany, 4 September 2008.

Aurora Nogales Ruiz.

- *Seminario: Relación entre dinámica y estructura en polímeros cristalizables,* Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Química Física I, Madrid, Spain, 25 April 2008.

Juan Francisco Vega Borrego.

- *Experimentos y teorías aplicados a la reología de poliolefinas*. Master en Alta Especialización en Plásticos y Cauchos, Universidad Internacional Menéndez Pelayo-CSIC, March 2008.
- V*iscoelasticidad lineal y topología molecular en polietilenos: efecto de la estructura del catalizador*, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, March 2008.

5.3 CURSOS, CONGRESOS Y SEMINARIOS ORGANIZADOS POR EL INSTITUTO / COURSES, CONGRESSES AND SEMINARS ORGANIZED BY THE INSTITUTE

5.3.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Victor Cruz Cañas, (IEM), Rafael Notario (IQFR), Sonia Martínez (CTI) and Javier Ramos (IEM).

- *2º Encuentro de computación de alto rendimiento para simulaciones moleculares.* Partners: Instituto de Estructura de la Materia, Instituto de Química Física Rocasolano and Centro Técnico de Informática, CSIC, 3 June 2008.

Aurora Nogales Ruíz.

- *V Curso de Introducción a la Investigación en Estructura de la Materia,* Organizer, Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, 12-14 March 2008.

Juan Francisco Vega Borrego (IEM), J. Franco (Universidad de Minho), A. Guerrero (Universidad de Sevilla); J. Muñoz (Universidad de Huelva), A. Santamaría (Universidad del País Vasco), J.M. Pereña (ICTP), R. Steinbrügen (Instrumentos Físicos Ibérica).

- *Iberian Meeting on Rheology-IBEREO2008*, Partners: Sociedad Portuguesa de Reología y Grupo Especializado de Reología de las RSEF y RESQ y CSIC, Madrid, 18-19 September 2008.

Mari Cruz García-Gutiérrez.

- *Macromoléculas a escala nanométrica: autoensamblaje versus multifuncionalidad*, "V Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia", Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, March 2008.

Javier Ramos Díaz

- *Laboratorio virtual en fisica macromolecular,* "V Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia", Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, March 2008.

5.4 PREMIOS Y OTROS MÉRITOS / AWARDS

5.4.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Francisco J. Baltá Calleja.

- Member of *the Board of the Society* for International Studies (SEI), Madrid.
- *Honorary Member* of the Akademie Mitteldeutsche Kunststoffinnovationen, Merseburg, Germany.
- Member of *the Royal Academy of Sciences*, Barcelona.
- Member of *Editorial Board* of the "Journal of Applied Polymer Science".
- Member of *Editorial Board* of the "International Journal of Polymeric Materials".
- Member of *Editorial Board* of the "Journal of Polymer Engineering".
- Member of *Editorial Board* of the "Journal of Macromolecular Science-Physics".
- Member of *Editorial Board* of the journal "e-Polymers".

Javier Martínez de Salazar Bascuñana.

- Member of *Trusties of Board of Agencia Estatal CSIC*, Ministerio de Ciencia e Innovación, since March 2008.
- Member of the *Committee: Executive Board of the European Polymer Federation*, European Science Foundation, since March 1996.
- Member of the *Editorial Board* of the journal "e-Polymer".
- *Editor Assistant* of the journal "e-Polymer".

Tiberio A. Ezquerra Sanz.

- Member of the *Scientific Advisory Committee* (SAC) of the French Synchrotron SOLEIL (France), since December 2005.
- Member of *Review Panel Committee* "Soft Condensed Matter and Scattering" of HASYLAB, DESY, Hamburg (Germany), since October 2006.
- Member of the *International Dielectric Society Board* of the *International Dielectric Society* (http://permittivity.org).
- Member of the Peer *Review Committee 3*, Chemistry, Condensed matter, Nano-chemistry, Soft condensed matter of the French Synchrotron SOLEIL, since January 2008.
- Member of the *International Advisory Committee* of the "5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications", Lyon, 26-29 August 2008.

Mari Cruz García Gutiérrez.

- Member of the *Board of Directors* of the Spanish Synchrotron Users Organization (AUSE).
- Member of *the Scientific Advisory Committee* of the International Symposium: Polymer and Materials Chemistry, Kathmandu (Nepal).

5.5 TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA / TRANSFER OF TECHNOLOGY

5.5.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Conferencias de transferencia tecnológica impartidas u organizadas por el Instituto

Ponente / Speaker: Juan Francisco Vega Borrego.
Título / Title: Polymer Physics at GEMPPO.
Colaboración / Collaboration: **IEM/Dow Chemicals**
Lugar / Place: Instituto de Estructura de la Materia, CSIC.
Fecha / Dates: 29 April 2008.

Ponente / Speaker: Nuria Robledo Alvaro.
Título / Title: Study of the relationships between solid-state morphology and melt state properties of blends of linear low-density polyethylene and other polyolefins.
Colaboración / Collaboration: **IEM/Dow Chemicals**
Lugar / Place: Instituto de Estructura de la Materia, CSIC.
Fecha / Dates: 29 April 2008.

Reuniones de transferencia de tecnología

Asistentes /Meeting attendees: Amelia Linares Dos Santos y Tiberio Ezquerra.
Colaboración / Collaboration: **Grupo Antolín Ingeniería S.A.**
Lugar/Place: Instituto de Estructura de la Materia.
Fecha/ Dates: Abril, 2008.

Asistentes /Meeting attendees: Amelia Linares Dos Santos.
Lugar/Place: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.
Colaboración / Collaboration: **Grupo Antolín Ingeniería S.A.**
Fecha / Dates: November, 2008.

Informes de transferencia tecnológica

Nuria Robledo Alvaro, Juan Francisco Vega Borrego and Javier Martínez-Salazar Bascuñana.
Study of the relationships between solid-state morphology and melt state properties of blends of linear low-density polyethylene and other polyolefins.
Dow Chemicals, May 2008.

Juan Francisco Vega Borrego, Jon Otegui de la Fuente and Javier Martínez-Salazar Bascuñana.
Long chain branching in polyethylenes: determination of the degree of branching using rheological measurements.
Repsol-YPF, September 2008.

5.6 UNIDADES ASOCIADAS Y OTRAS ACTIVIDADES /ASSOCIATED UNITS AND OTHER ACTIVITIES

5.6.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Otras Actividades / Other activities

Francisco J. Baltá Calleja.

- Short stay: HASYLAB, Hamburg, Germany, 13-17 October 2008.
- *Users Meeting Hamburg* (Attendance), DESY, Hamburg, Germany, 22-25 January 2008.
- *Interaction of Free-Electron-Laser Radiation with Matter: Recent Experimental Achievements, Challenges for Theory* (Attendance), DESY, Hamburg, Germany, 8-10 October 2008.

Javier Martínez de Salazar Bascuñana. Short stays:

- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 22-26 November 2008.
- Centro de Supercomputación de Barcelona (BSC), Barcelona, Spain, 4-5 December 2008.

Tiberio Ezquerra Sanz. Short stays:

- Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 11-13 May and 17-19 November 2008.
- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 22-27 June 2008.

Daniel R. Rueda Bravo. Short stay:

- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 22-27 July 2008.

Fernando Ania García. Short stays:

- ESRF, Grenoble, France, 24-29 June 2008.
- HASYLAB, Hamburg, Germany, 13-17 October 2008.
- ESRF, Grenoble, France, 22-26 November 2008.

Víctor Cruz Cañas.

- Short stay: Centro de Supercomputación de Barcelona (BSC), Barcelona, Spain, 4 and 5 December 2008.

Araceli Flores Aguilar-Amat.

- Short stay: European Synchrotron Radiation Facility (ESRF),, Grenoble, France, 24-29 June 2008 and 22-26November 2008.
- Short stay: HASYLAB, Hamburg, Germany, 13-17 October 2008.
- *1ª Reunión Nacional de Microespectroscopía Infrarroja con Radiación Sincrotrón – MIRAS* (Attendance), Madrid, Spain, 14-15 April 2008.

Amelia Linares Dos Santos.

- Short stay: European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 22-27 July 2008.

Aurora Nogales Ruiz.

- Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 17-19 November 2008.
- *Advances in Polymer & Neutron Scattering – In Honour of Dame Julia Higgins* (Attendance), Imperial College London, London, United Kingdom, 14-15 September 2008.

Mari Cruz García-Gutiérrez.

- Short stay: European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 22-27 July 2008.

Alejandro Sanz Parras.

- *Advances in Polymer & Neutron Scattering – In Honour of Dame Julia Higgins* (Attendance), Imperial College London, London, United Kingdom, 14-15 September 2008.

Jaime Javier Hernández Rueda.

- Short stay: European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, 22-27 July 2008.
- *1ª Reunión Nacional de Microespectroscopía Infrarroja con Radiación Sincrotrón – MIRAS* (Attendance), Madrid, Spain, 14-15 April 2008.

CAPÍTULO 6

PUBLICACIONES Y PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

CHAPTER 6

PUBLICATIONS AND SCIENTIFIC PRODUCTION

6.1 PUBLICACIONES EN REVISTAS ISI / ISI PUBLICATIONS

6.1.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

1. Al Abou-Kandil, A. Flores, F.J. Baltá-Calleja, et al.
   Microindentation Technique as a Tool for Investigating the Development of Order in PET under Uniaxial Stress.
   Journal of Polymer Research **15**, 373 (2008).

2. R. Adhikari, C. Damm, G.H. Michler, H. Münstedt and F.J. Baltá Calleja
   Processing and Mechanical Performance of SBS Block Copolymer/layered Silicate Nanocomposites
   Composite Interfaces **15(5)**, 453-463 (2008)

3. F. Ania, I. Puente-Orench, F.J. Baltá Calleja, D. Khariwala, A. Hiltner, E. Baer and S.V. Roth
   Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering Study of PET/PC Nanolayers Relating to AFM Results
   Macromolecular Chemistry and Physics **209(13)**, 1367-1373 (2008)

4. R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, J. Ramos, P. Royo, and M.E.G. Mosquera
   Isolobal Zwitterionic Niobium and Tantalum Imido and Zirconium Monocyclopentadienyl Complexes: Theoretical and Methyl Methacrylate Polymerization Studies
   Organometallics **27**, 1417-1426 (2008)

5. M.A. Barrera, J.F. Vega and J. Martínez-Salazar
   Three dimensional modelling of flow curves in co-rotating twin screw extruder elements.
   Journal of Materials Processing Technology **197** (1-3) 221-224 (2008)

6. F. Blanco, I. Alkorta, J. Elguero, V. Cruz, B. Abarca and R. Ballesteros
   [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridines. A theoretical (DFT) study of the ring–chain isomerization
   Tetrahedron **64**, 11150-11158 (2008)

7. S. Bouhelal, M.E. Cagiao, S. Khellaf, D. Benachour and F.J. Baltá Calleja
   Structure and properties of new reversibly crosslinked iPP/LDPE blends
   Journal of Applied Polymer Science **109(2)**, 795-804 (2008)

8. M. Brasse, J. Cámpora, P. Palma, E. Alvarez, V. Cruz, J. Ramos and M. L. Reyes
   Nickel 2-Iminopyridine N-Oxide (PymNox) Complexes: Cationic Counterparts of Salicylaldiminate-Based Neutral Ethylene Polymerization Catalysts
   Organometallics **27**, 4711-4723 (2008)

9. I.G. Economou, E.K. Karakatsani, G.-E. Logotheti, J. Ramos and A.A. Vanin
   Multi scale Modeling of Structure, Dynamic and Thermodynamic Properties of Imidazolium-based Ionic Liquids: Ab initio DFT Calculations, Molecular Simulation and Equation of State Predictions
   Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP **63**, 283-293 (2008)

10. M.T. Expósito, J.F. Vega, J. Ramos, J. Osío-Barcina, A. García-Martínez, C. Martín and J. Martínez-Salazar
    Highly Active Ethylene/Hydroxyl Comonomers Copolymerization using Metallocene Catalysts
    Journal of Applied Polymer Science **109** (3), 1564-1569 (2008)

11. L. Fernández-Ballester, T. Gough, F. Meneau, W. Bras, F. Ania, F.J. Baltá Calleja and J.A. Kornfield
    Simultaneous birefringence, small and wide angle X-ray scattering to detect precursors and characterize morphology development during flow-induced crystallization of polymers
    Journal of Synchrotron Radiation, **15**(2), 185-190 (2008)

12. A. Flores, M. Pieruccini, U. Nöchel, N. Stribeck and F.J. Baltá Calleja
    Recrystallization studies in isotropic cold crystallized PET: influence of heating rate
    Polymer **49**(4), 965-973 (2008)

13. M. C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, A. Nogales, P. Panine, D. R. Rueda and T. A. Ezquerra
Influence of Shear on the Templated Crystallization of Poly(butylene terephthalate)/Single Wall Carbon Nanotube Nanocomposites
Macromolecules **41**, 844–851 **(**2008)

14. S. Gómez-Ruiz, D. Polo-Cerón, S. Prashar, M. Fajardo, V. L. Cruz, J. Ramos, E. M. Hey-Hawkins
Synthesis, characterization and catalytic behaviour of ansa-Zirconocene complexes containing tetraphenylcyclopentadienyl rings. X-ray crystal structures of $[Zr\{Me_2Si(\eta^5\text{-}C_5Ph_4)(\eta^5\text{-}C_5H_3R)\}Cl_2]$ *(R = H,* Bu^t*)*
Journal of Organometallic Chemistry **693**, 601-610 (2008)

15. A. Linares, .J. C. Canalda, M. E. Cagiao, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, I. Martín-Gullón, J. Vera and T. A. Ezquerra
Broad-Band Electrical Conductivity of High Density Polyethylene Nanocomposites with Carbon Nanoadditives: Multiwall Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers
Macromolecules **41**, 7090–7097 (2008)

16. A. Linares, M.J. Cánovas and T.A. Ezquerra
Nearly constant loss behaviour in ionomers
J. Chem. Phys. **128,** 244908-1 (2008)

17. J. Martínez, V. Cruz, J. Ramos, S. Gutiérrez-Oliva, J. Martínez-Salazar, and A. Toro-Labbé
On the Nature of the Active Site in bis(imino)Pyridyl Iron, a Catalyst for Olefin Polymerization
Journal of Chemical Physics **112**, 5023-5028 (2008)

18. C. Navio, J. Alvarez, María J. Capitán, F. Yndurain, and R. Miranda
Nonmagnetic γ''*-FeN thin films epitaxially grown on Cu(001): Electronic structure and thermal stability*
Physical Review B **78**, article number 155417 (2008)

19. M. Pieruccini, A. Flores, U. Nöchel, G. Di Marco, N. Stribeck and F.J. Baltá Calleja
The role of the amorphous phase in the recrystallization process of cold crystallized PET
European Physical Journal **E 27**(4), 365-373 (2008)

20. J. Ramos, J.F. Vega, J. Martínez-Salazar and D. Theodorou
Entanglement relaxation time in polyethylene: simulation versus experimental data
Macromolecules **41**, 2959-2962 (2008)

21. M. Soccio, A. Nogales, M.C. García-Gutiérrez, N. Lotti, A. Munari and T. A. Ezquerra
Origin of the Subglass Dynamics in Aromatic Polyesters by Labeling the Dielectric Relaxation with Ethero Atoms
Macromolecules **41**, 2651–2655 (2008)

22. J.F.Vega, S. Martín, M.T. Expósito and J. Martínez-Salazar
Entanglement network and relaxation temperature dependence of single-site catalyzed ethylene/1-hexene copolymers
Journal of Applied Polymer Science **109** (3), 1529-1534 (2008)

23. J.F. Vega, J. Otegui, M.T. Expósito, M. López, C. Martín, and J. Martínez-Salazar
S*tructure and Physical Properties of Polyethylenes obtained from Dual Catalysis Process*
Polymer Bulletin **60**, 331-342 (2008)

24. J.F. Vega, D. Polo-Cedón, S. Gómez-Ruíz, S. Prashar M. Fajardo and J. Martínez-Salazar
Viscoelasticity and macromolecular topology in polyethylene: Effect of the catalyst structure
Journal Materials Science Letters **43**, 1745-1748 (2008)

6.2 PUBLICACIONES EN REVISTAS NO JCR/ISI / NON JCR-ISI PUBLICATIONS

6.2.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

1. J.C. Canalda and A. Linares.
   Litografía por nanoimpresión.
   Rev. Plast. Mod**. 96**, 128-136 (2008).

6.3 LIBROS, MONOGRAFÍAS Y PUBLICACIONES DE PROCEEDINGS / BOOKS, PROCEEDINGS AND OTHER PUBLICATIONS

6.3.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

F.J. Baltá Calleja.
Radiación Sincrotrón.
Gran Enciclopedia Universal, Durvan S.A. de Ediciones, Vizcaya (España), **36** (Apéndice), 203-207 (2008).

6.4 TESIS DOCTORALES / Ph. D. THESES

6.5 TESINAS DE LICENCIATURA, DIPLOMAS DE ESTUDIOS AVANZADOS Y TRABAJOS DE MÁSTER

6.5.6 DPTO. DE FÍSICA MACROMOLECULAR / MACROMOLECULAR PHYSICS

Título / Title: **Caracterización reológica de poliolefinas de origen etilénico.**
Universidad / University: Departamento de Química Física, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid.
Fecha / Date: 22 September 2008.
Diplomado / Candidate: **Nuria Robledo Alvaro.**
Director / Supervisor: **Javier Martínez-Salazar and Juan Francisco Vega Borrego.**

Título / Title: **Structure and Properties relationship of Polymer Nanocomposites based on Carbon Nanotubes.**
Universidad / University: Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
Fecha / Date: 29 September 2008.
Calificación / Grade: Sobresaliente.
Diplomado / Candidate: **Jaime Javier Hernández Rueda.**
Director / Supervisor: **Mari Cruz García Gutiérrez and Tiberio Ezquerra Sanz.**

Título / Title: **Estudio de la estructura cristalina del polietileno mediante espectroscopía Raman y simulación por ordenador.**
Universidad / University: Departamento de Química Física, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid.
Fecha / Date: 22 September 2008.
Diplomado / Candidate: **Jon Otegui de la Fuente.**
Director / Supervisor: **Víctor Cruz Cañas and Juan Francisco Vega Borrego.**