

ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DEL EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS APLICADOS EN EL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO AL PEAD ANTES Y DESPUÉS DE SER FUNCIONALIZADO

José Luis Prin^{1*}, Blanca Rojas de Gáscue^{1*}, Gilma Hernández¹, Yaruma Reyes¹,
Cristian C. Puig²

1: Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, IIBCA- UDO, Cerro del Medio, Apdo. Postal 245, Cumaná. Edo. Sucre. Venezuela

2: Grupo de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. Postal 89000, Caracas 1080-A. Venezuela

* E-mail: joseluis_prin@hotmail.com, blanca_gascue@yahoo.com

Aceptado: 25-Abr-2006

Publicado On-Line: 19-May-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

La morfología de polietileno de alta densidad (PEAD) se estudió utilizando Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). El PEAD se modificó químicamente injertando moléculas de dietil-maleato (DEM) en la cadena de polietileno (PEAD-f-DEM), 0,3-0,8 %mol. Se utilizaron varios tratamientos térmicos. Dos de ellos consistieron en cristalizar isotérmicamente desde el fundido a 120°C por 24 horas y luego enfriar hasta temperatura ambiente utilizando dos formas para hacerlo, rápidamente o lentamente. Un tercer tratamiento consistió en enfriar al PEAD desde el fundido usando varias velocidades (5, 10 y 20°C/min). Los cortes de muestras para MET se obtuvieron después de teñir con ácido clorosulfónico y una solución de acetato de uranilo. El uso adecuado de las condiciones de tinte permitió realizar las observaciones de la morfología en PEAD y PEAD-f-DEM. Los cambios en morfología en PEAD como resultado del injerto de moléculas de DEM en la cadena de polietileno se obtuvieron utilizando el tratamiento térmico que consistió en cristalizar isotérmicamente y luego enfriar lentamente desde 120°C.

Palabras claves: Polietileno, Microscopia Electrónica, Morfología, Cristalización.

Abstract

The morphology of high density polyethylene (HDPE) was studied by Transmission Electron Microscopy (TEM). HDPE was chemically modified by grafting of diethyl-maleate (DEM) molecules onto the polyethylene chain (HDPE-f-DEM), 0.3-0.8 mol%. Various thermal treatments were used. Two of them involved carrying out melt isothermal crystallizations at 120°C for 24 hours and then cooling to room temperature using either rapid or slow methods. A third treatment consisted in cooling HDPE from the melt using various controlled rates (5, 10 and 20°C/min). Thin sections for TEM were obtained after staining with chlorosulphonic acid and uranyl acetate solution. Morphology observations showed the staining conditions used were successful in revealing the lamellar morphology in HDPE and HDPE-f-DEM. Changes in morphology in HDPE as a result of the grafting of DEM molecules onto the polyethylene chain were revealed using the thermal treatment that involved isothermal crystallization and slow cooling from 120°C.

Keywords: Polyethylene, Electron Microscopy, Morphology, Crystallization.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros cristalinos son de un gran interés tecnológico por su gran campo de aplicaciones, constituyendo sólidos con propiedades específicas que los diferencian de otros materiales. Entre ellos resaltan, las poliolefinas, en general, y el polietileno, en particular, que han sido ampliamente estudiados, por su simplicidad estructural, incluyendo además

sus copolímeros con α -olefinas o con otros monómeros vinílicos. Las propiedades de estos polímeros están controladas principalmente por su estructura y la historia térmica o condiciones de cristalización a las cuales son sometidos.

El polietileno por su estructura regular y por la flexibilidad de sus cadenas, posee una alta tendencia a cristalizar, dependiendo de las condiciones de

enfriamiento. En soluciones diluidas, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas, donde se han distinguido las llamadas lamelas formadas por cadenas plegadas muchas veces sobre sí mismas. No obstante, la cristalización a partir del polímero fundido conduce a una morfología constituida por varias fases: una cristalina, una amorfa y una interfacial formada por cadenas que pueden participar en varios cristales, actuando como moléculas conectoras. En la cristalización a partir del estado fundido se ha demostrado que el efecto de la temperatura es determinante, se requieren altas temperaturas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente movilidad para poder difundir a través de la matriz pero al mismo tiempo deben ser lo suficientemente bajas para permitir los eventos de nucleación que se requieren para un crecimiento cristalino estable [1].

Siendo que la morfología lamelar de un polímero es el resultado de varios factores, entre los que se encuentran los tratamientos térmicos previos utilizados y los parámetros asociados a la estructura molecular, y que para su estudio se requiere el uso de métodos arduos de preparación de muestra, resulta interesante realizar cada vez investigaciones que permitan dilucidarla [2]. En este trabajo se presentan resultados que permiten correlacionar cambios morfológicos en un polietileno de alta densidad con cambios estructurales debido a su modificación química gracias al empleo adecuado de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB). El estudio de la morfología de polietileno por MET se remonta varias décadas. El uso de ácido clorosulfónico (HClSO₃) como agente que reacciona selectivamente con las zonas amorfas presentes en polietileno semicristalino y al que luego se le fijan grupos uranilos ocasiona que la densidad aumente obteniéndose fotografías de contraste elevado (técnica de Kanig) [3].

El progreso de la tinción en polietilenos, de grados de cristalinidad diferentes, fue estudiado por Martínez-Salazar *et al.* [4] quienes encontraron que en muestras de menor grado de cristalinidad, la fijación de grupos sulfonilos ocurre a menores tiempos, igual que ocurre cuando la temperatura del tratamiento es mayor.

La morfología lamelar de polietileno y copolímeros de etileno ha sido investigada utilizando la técnica de Kanig. En el caso de polietilenos no ramificados Voigt-Martin y Mandelkern [5] encontraron que la

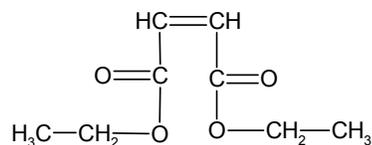
morfología es mejor definida a temperaturas elevadas y que se pierde en la medida que la temperatura de cristalización es cada vez menor, formándose lamelas cada vez más pequeñas, curvadas y delgadas. Un comportamiento similar se observó para muestras enfriadas rápidamente en la medida que el peso molecular aumentaba [6]. En el caso de copolímeros de etileno, se encontró que un aumento en contenido de comonomero, los cristalitas pierden su carácter lamelar para convertirse en cristalitas pequeños [7]. En trabajos más recientes ha sido posible relacionar la morfología lamelar presente en polietileno y en sus mezclas con el comportamiento térmico de fusión que se observa utilizando CDB [8-13].

El objetivo de este trabajo es estudiar tres tratamientos térmicos diferentes aplicados en el polietileno de alta densidad (PEAD) original y funcionalizado (PEAD-f-DEM) mediante MET y CDB.

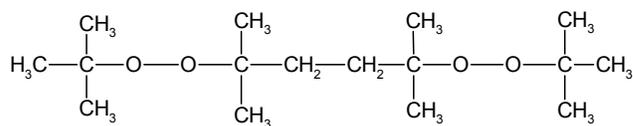
2. PARTE EXPERIMENTAL

Para todos los estudios se utilizó una muestra de polietileno de alta densidad comercial (PEAD 7000F, PDVSA-Poliolefinas Industriales): Densidad: 0,956 g/cm³, masa molecular promedio en número (Mn): 12.500 g/mol, masa molecular promedio en peso (Mw): 230.000 g/mol. Índice de fluidez: 0,05 dg/min y presenta ramificaciones provenientes de la copolimerización del etileno con 1-buteno.

El PEAD se funcionalizó en disolución con Dietil-éster del ácido maleico (DEM) (Aldrich, 97%. Masa molecular: 172,18 g/mol):



Para ello se utilizó como generador de radicales el biperóxido 2,5-dimetil-2,5-(diterbutilperoxi)-hexano (DBPH) (Interlox). Masa molecular: 290 g/mol.



Todos los componentes se mezclaron en 1,2-Diclorobenceno (o-DCB) (J.T. Baker, 99,9%,

Masa molecular: 147 g/mol). La reacción de funcionalización se llevó a cabo en un balón de tres bocas. Cuando el polímero estaba completamente disuelto se agregó el agente funcionalizante y, un minuto después el iniciador disuelto en 2,5 ml de o-DCB. El tiempo de reacción fue fijado en 67 min, medidos a partir del momento en que se agregó el iniciador. Transcurrido el tiempo de reacción, la solución se precipitó en acetona fría con agitación. El polímero precipitado fue filtrado bajo vacío y lavado con acetona. Seguidamente, el producto se colocó en un equipo de extracción soxhlet para su purificación con acetona, durante 9 horas. Finalmente, fue secado en un horno a 60°C durante 12 horas.

Estudios previos del polietileno funcionalizado (PEAD-f-DEM) realizados mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-¹³C) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) han permitido establecer que su estructura está constituida por unidades aisladas de DEM insertadas en las cadenas del PEAD, principalmente en los carbonos secundarios, con un porcentaje que oscila entre 0,3 y 0,8% mol [14].

Los polietilenos (original y funcionalizado) se sometieron a tres diferentes tratamientos de cristalización:

Tratamiento 1: El primer tratamiento consistió en la elaboración de pequeñas láminas de 2,5 mm. de espesor de los polietilenos estudiados por compresión, durante 4 min. a 160°C. Transcurrido este tiempo, la lámina entre planchas de aluminio fue colocada en un baño de aceite de silicona durante 10 min., a la temperatura antes señalada. De este modo, se igualó la historia térmica del polímero. Al finalizar el tiempo anterior, el baño de aceite de silicona se introdujo en el horno durante 24 horas a 120°C. Este tratamiento se realiza con la finalidad de favorecer el facilitar la observación en el microscopio electrónico de transmisión, mediante el crecimiento de los cristales en estos polímeros. Transcurridas las 24 horas, la lámina se enfrió en acetona bruscamente.

Tratamiento 2: El segundo tratamiento térmico consistió, de manera similar al tratamiento anterior, en la elaboración de pequeñas láminas del polímero por compresión, que fueron colocadas en un baño de aceite de silicona y posteriormente en un horno durante 24 horas a 120°C, pero en este tratamiento, al cabo de este tiempo se apagó el horno. La lámina se enfrió a una rapidez promedio de 0,5°C/min hasta

alcanzar la temperatura ambiente.

Tratamiento 3: Por último, el tercer tratamiento consistió en cristalizar los polietilenos en condiciones dinámicas en un equipo de CDB a diferentes velocidades de enfriamiento. El equipo utilizado fue marca Perkin Elmer, modelo DSC-7; las muestras fueron sometidas al siguiente tratamiento térmico utilizando entre 9 y 12 mg del polímero aproximadamente: primero, calentamiento a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 160°C, luego, se mantuvieron los polietilenos a esta temperatura por 30 min. Posteriormente se realizó el enfriamiento a diferentes muestras con velocidades de enfriamiento de 5, 10 y 20°C/min, registrándose para cada una la temperatura y la entalpía de cristalización. Para cada polietileno se encapsularon dos muestras y se repitió este procedimiento dos veces de tal forma que, una de ellas (la de 12 mg) después de la cristalización se utilizaba para la caracterización morfológica por MET, mientras que la otra (de 9 mg) se sometió a un último calentamiento en el CDB para registrar la temperatura y la entalpía de fusión que generaba el tratamiento térmico aplicado.

Para poder observar las muestras tratadas térmicamente en el MET, es necesario aumentar el contraste en las mismas, de manera que para los polietilenos de los tres tratamientos un extremo de la lámina obtenida, fue cortada en forma piramidal en un ultramicrotomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E. Posteriormente, la lámina cortada, se colocó en HClSO₃ durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la lámina fue lavada con acetona y llevada al ultramicrotomo, de donde se obtuvieron cortes ultrafinos (90 nm) de la muestra, cortados a una rapidez de 1 mm/s. Finalmente los cortes se contrastaron con acetato de uranilo al 2 %, se lavaron con agua destilada y las muestras fueron observadas en un MET Hitachi a 100 kV modelo H-600.

Por medio de esta técnica se logró la incorporación de grupos sulfonilos a la fase amorfa presente en el polímero, aumentando su densidad electrónica y mejorando el contraste en la muestra.

La estimación del tamaño de las lamelas en los polietilenos modificados y sin modificar, y su distribución se realizó mediante la elaboración de histogramas de distribución de tamaños de dichos cristalitas, en base a 200 medidas tomadas a partir de cada uno de los negativos de las microfotografías de las muestras obtenidas por MET. Para ello las

micrografías fueron divididas en cuadrantes iguales. Cada histograma se construyó en promedio con 600 medidas aproximadamente (3 micrografías por muestra) de los espesores lamelares para cada polímero.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tratamiento 1: Este tratamiento generó una clara definición de las lamelas tanto del PEAD como del PEAD funcionalizado. En la Figura 1 se muestra la microfotografía del PEAD original obtenidas mediante MET, con previo tratamiento del polímero según la técnica de clorosulfonación descrita en la metodología. En la microfotografía, se aprecian regiones oscuras que son asociadas a las zonas amorfas presentes en el polímero, y más definidamente los cristalitas en forma de lamelas que aparecen como agregados de color blanco, tal como se ha reportado en la literatura. No es posible distinguir la fase intermedia referida en la introducción.

En el caso del PEAD, la distribución estaba comprendida de poblaciones cristalinas cuyos espesores lamelares se localizaron entre 10 y 20 nm, encontrándose el mayor peso en la distribución para los espesores de 13,3 y 16,7 nm (ver histograma de la Figura 2).

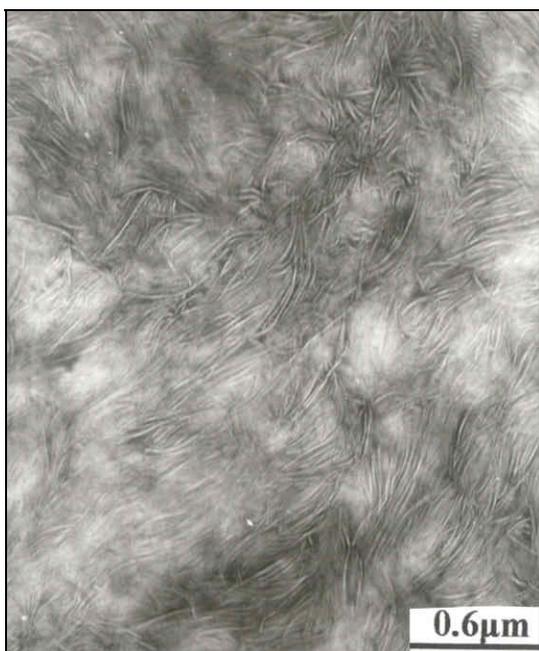


Figura 1. Microfotografía MET del PEAD original después de aplicar el tratamiento 1

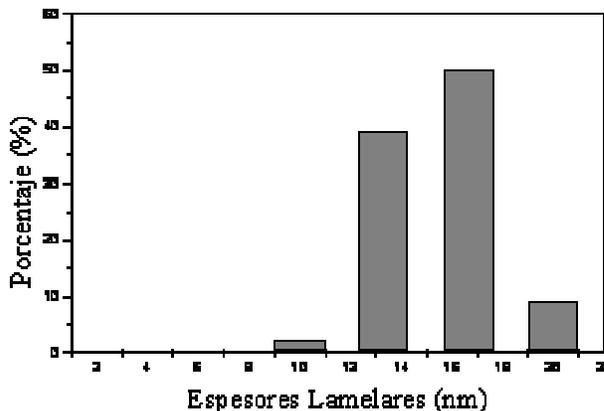


Figura 2. Histograma de espesores lamelares del PEAD original después de aplicar el tratamiento 1.

Las microfotografías obtenidas para el PEAD funcionalizado no reflejaron diferencias morfológicas cualitativas apreciables respecto al PEAD original, después de aplicar el tratamiento 1 (Figura 3). Sin embargo, al comparar los espesores del PEAD funcionalizado con el PEAD original, se observó que la población cristalina de 20 nm presente en el PEAD original no se encontró. Los espesores lamelares de 10 nm se incrementaron desde 2% en el PE original a 23% en el PEAD-f-DEM. Después de la funcionalización se determinó una nueva población lamelar de 6,7 nm que no se observó en las muestras originales. De forma que en el PEAD-f-DEM se presentó una distribución de espesores lamelares entre 6,7 y 16,7 nm, con el mayor peso localizado entre 10 y 13,3 nm. (ver histograma en la Figura 4).

Las variaciones observadas en los espesores lamelares entre el PEAD original y el funcionalizado pudieran tener su origen en la modificación química realizada al PEAD, que redujo en promedio las secuencias etilénicas (CH_2) cristalizables responsables del tamaño de los espesores lamelares.

Tratamiento 2: En las Figuras 5 y 6 se muestran las microfotografías del PEAD original y del PEAD-f-DEM. Al igual que en el tratamiento 1 las lamelas son claramente distinguibles en ambos polietilenos. El uso del tratamiento 2 permite, adicionalmente, reconocer diferencias cualitativas entre la morfología del PEAD y la del PEAD-f-DEM. Las lamelas del PEAD parecieran ser de características más planares (Figura 5) mientras que las de PEAD-f-DEM tienen forma curvada (Figura 6).

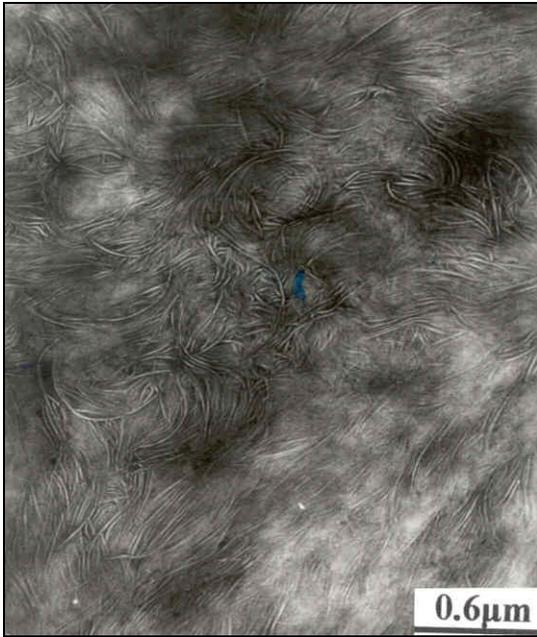


Figura 3. Microfotografía MET del PEAD funcionalizado después de aplicarle el tratamiento 1.



Figura 5. Microfotografía MET del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 2.

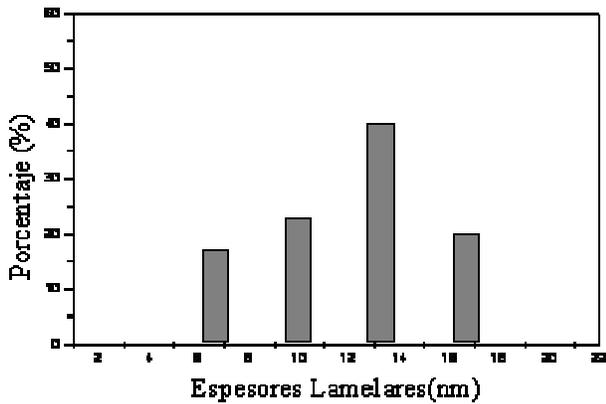


Figura 4. Histograma de espesores lamelares del PEAD funcionalizado después de aplicarle el tratamiento 1.

La aplicación a los polietilenos del tratamiento 2, implicó una velocidad de enfriamiento más lenta desde la temperatura de tratamiento isotérmico hasta la temperatura ambiente, respecto a cuando las muestras se sometieron al tratamiento 1. Ello se reflejó en el histograma de espesores obtenidos para el PEAD a partir de las micrografías donde se pudo apreciar que la distribución de espesores se amplió abarcando tamaños cristalinos menores (desde 6,7 nm) en el caso de muestras de PEAD (ver Figura 7), ya que el tratamiento aplicado favoreció el crecimiento de cristales más pequeños que no habiéndose formado a 120°C pudieron hacerlo durante el enfriamiento posterior.



Figura 6. Microfotografía MET del PEAD funcionalizado después de aplicarle el tratamiento 2.

El histograma obtenido para el PEAD después de aplicarle el tratamiento 2, reflejó que la población mayoritaria era la de los de cristales con espesores de 13 nm, aproximadamente. Mientras que para el PEAD-f-DEM las poblaciones principales poseen espesores de 10 y 13,3 nm (ver Figura 8). Los resultados muestran una vez más que la

funcionalización interrumpe la secuencia regular de unidades etilénicas propiciando la formación de cristales de menor espesor (10 nm).

Estos resultados están relacionados con la adición de los grupos polares (DEM) a las secuencias lineales en el PEAD, las cuales son responsables de la formación de los cristales durante el empaquetamiento de las mismas.

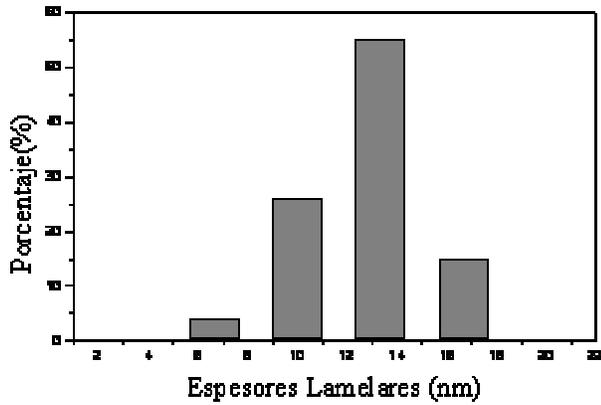


Figura 7. Histograma de espesores lamelares del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 2.

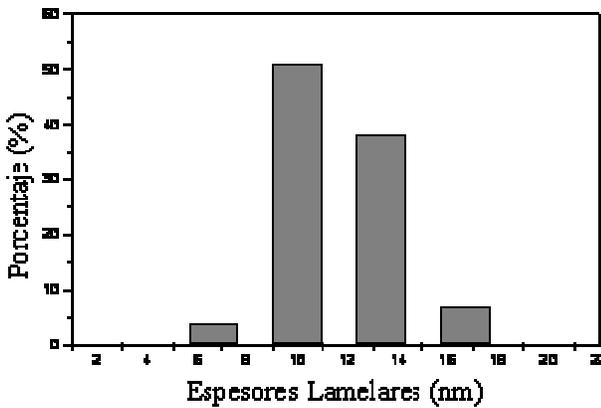


Figura 8. Histograma de espesores lamelares del PEAD funcionalizado después de aplicarle el tratamiento 2.

Tratamiento 3: El tratamiento 3 aplicado al PEAD original permitió obtener imágenes en donde se observa una mayor profusión lamelar como se observa en las Figuras 9, 11 y 12. Los histogramas que se presentan en las Figuras 10 y 13 a diferencia de los anteriores permiten mostrar que la variabilidad en espesor de las poblaciones cristalinas es mayor. Este comportamiento está posiblemente asociado al carácter dinámico de estos tratamientos de cristalización mientras que en los tratamientos 1 y 2, cristalización ocurre en la región isotérmica.



Figura 9. Microfotografía MET del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 3 con una velocidad de enfriamiento de 20°C/min.

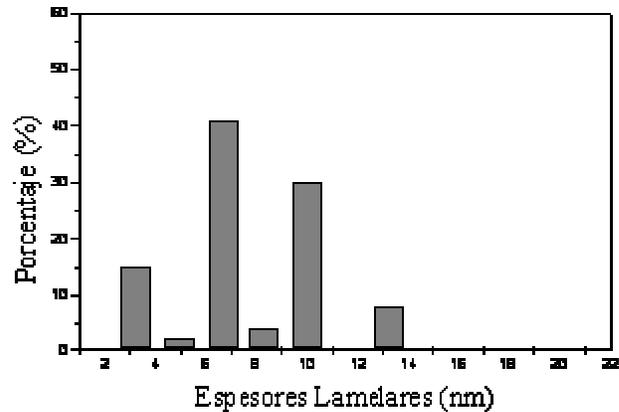


Figura 10. Histograma de espesores lamelares del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 3 con una velocidad de enfriamiento de 20°C/min

La disminución de la velocidad de enfriamiento en el DSC generó marcadas diferencias en la morfología lamelar desarrollada, lo cual pudo apreciarse al comparar los espesores lamelares obtenidos a menores velocidades de enfriamiento (5°C/min) y los que se desarrollaron al enfriar a 20°C/min.

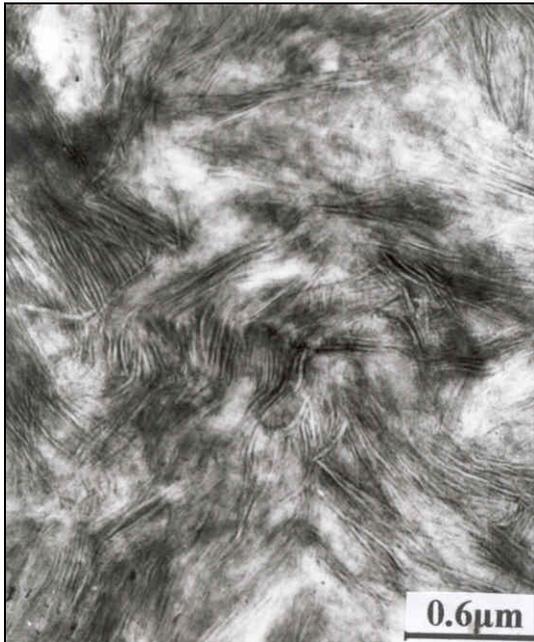


Figura 11. Microfotografía MET del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 3 con una velocidad de enfriamiento de 10°C/min.

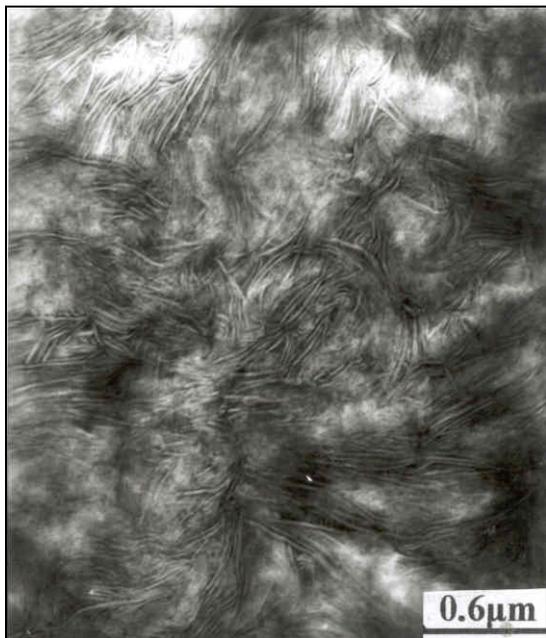


Figura 12. Microfotografía MET del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 3 con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min.

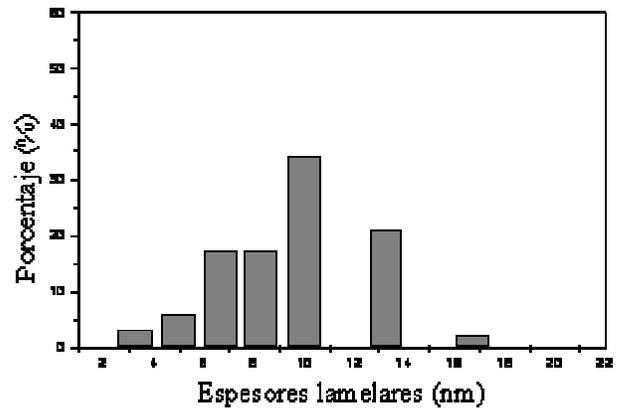


Figura 13. Histograma de espesores lamelares del PEAD original después de aplicarle el tratamiento 3 con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min.

Cuando el PEAD se enfrió a 20°C/min se originó la formación de poblaciones lamelares cristalinas, cuyo menor espesor es de 3,3 nm y el mayor es de 13,3 nm, el espesor mayoritario es de 6,7 nm (41%) (ver histograma de la Figura 10). Mientras que en el PEAD enfriado en el DSC a 5°C/min se detectó la presencia de poblaciones lamelares cristalinas, en las que existe una mayor variabilidad de espesor lamelar ya que se manifestó la presencia de unos cristales nuevos (respecto al enfriamiento a 20°C/min) de espesor 16,7 nm, mientras que los espesores menores a 4,5 nm disminuyeron.

Como se observa en la Figura 14 donde se presentan los termogramas en enfriamiento del PEAD obtenidos a las distintas velocidades, las temperaturas pico de cristalización para 5 y 10°C/min son bastantes cercanas.

La forma de las exotermas obtenidas a menores velocidades de enfriamiento se fue estrechando ligeramente respecto a la que se obtuvo al enfriar a 20°C/min, lo que indica que el enfriamiento lento favoreció la segregación de las cadenas polietilénicas.

La temperatura de fusión de las muestras después de aplicarles el tratamiento 3 y el grado de cristalinidad (determinado a partir de la entalpía de fusión) se presentan en la Tabla 1 para muestras enfriadas a 5 y 20°C/min. En la Tabla 1 puede apreciarse que la temperatura de fusión pareció no verse afectada por la velocidad de enfriamiento, pero la cristalinidad sí presentó un ligero aumento con lo cual se comprueba que este tratamiento a bajas velocidades favoreció la formación lamelar de algunas cadenas en los polietilenos tratados.

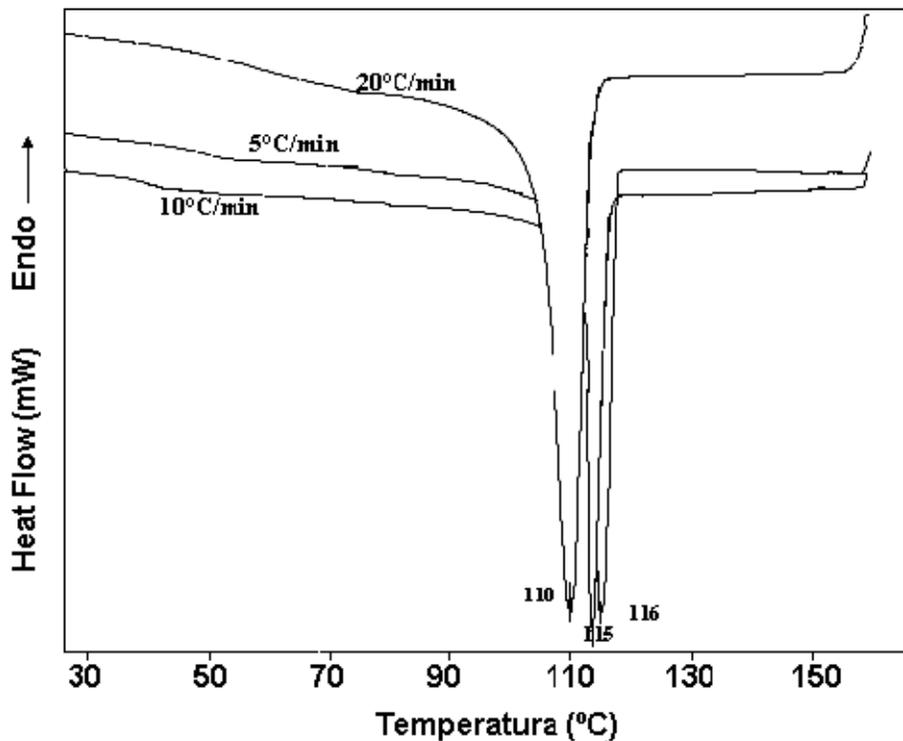


Figura 14. Termogramas de enfriamiento y temperaturas pico de cristalización (T_c) del PEAD, obtenidos después de aplicarle el tratamiento 3 a diferentes velocidades de enfriamiento: 20°C/min que generó una $T_c = 110^\circ\text{C}$; 10°C/min generó una $T_c = 115^\circ\text{C}$ y 5°C/min generó una $T_c = 116^\circ\text{C}$.

Tabla 1. Propiedades térmicas del PEAD después de aplicarle el tratamiento 3 a diferentes velocidades de enfriamiento

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cristalinidad (%)
5	129,1	196,2	68
20	128	184,1	64

El % de cristalinidad se calculó a partir de un $\Delta H_{100\%}(\text{PE}) = 289 \text{ J/g}$ [15]

Un aspecto significativo en los cristales del polietileno es su longitud lateral (L), la cual determina propiedades finales importantes como la resistencia a la tracción. Las dimensiones laterales de los cristales en las micrografías obtenidas por MET se presentan en la Tabla 2. La aplicación del tratamiento 2 generó longitudes laterales promedio del cristal mayores al resto de los tratamientos (en el orden de 0,6 a 0,7 μm), donde pudieron percibirse cristales hasta del orden de 1,1 μm de largo para el PEAD-f-DEM como el que se indica en la Figura 6. Además, a diferencia de los otros dos tratamientos, el tratamiento 2 generó de forma más delimitada dos

tamaños principales de cristales, uno pequeño (en el orden de $\sim 0,15\mu\text{m}$) y otro más grande (mayor a 1 μm), los cuales deben estar directamente relacionados con el tratamiento aplicado: los últimos deben haberse formado a 120°C y los otros más pequeños pudieron hacerlo durante el enfriamiento posterior que fue de 0,5°C/min.

4. CONCLUSIONES

Los tratamientos isotérmicos aplicados (1 y 2) permitieron establecer diferencias entre la distribución de espesores lamelares de los polietilenos de partida y la distribución obtenida después de la funcionalización. También se lograron detectar diferencias morfológicas entre las poblaciones lamelares que cristalizan, en un método y en el otro.

Los resultados obtenidos con el tratamiento 3 demuestran que mediante tratamientos térmicos aplicados en el DSC es posible controlar la distribución de espesores lamelares y la población cristalina mayoritaria viene determinada por la velocidad de enfriamiento.

Tabla 2. Dimensiones laterales del cristal, L (μm) obtenidas a partir de las microfotografías MET para los diferentes polietilenos tratados

Polietileno	Tratamiento (velocidad de enfriamiento)	L menor (μm)	L mayor (μm)	L promedio (μm)
PEAD	1	0,30	0,66	0,40
PEAD-f-DEM	1	0,23	0,70	0,40
PEAD	2	0,13	1,50	0,69
PEAD-f-DEM	2	0,16	1,10	0,59
PEAD	3 (20°/min)	0,26	0,86	0,45
PEAD	3 (10°/min)	0,26	0,80	0,47
PEAD	3 (5°/min)	0,10	0,83	0,40

5. AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT por el financiamiento a través del Proyecto S1-98001906 y del Proyecto del Laboratorio Nacional de Microscopia y Microanálisis Lab-2001001442 y al Consejo de Investigación de la UDO a través del Proyecto CI-5-1902-1160/03.

6. REFERENCIAS

- [1] Mandelkern L, "Crystallization and Melting". En: Booth C, Price C (eds.), *Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymer*, Vol. 2: Polymer Properties, 1ra Ed. New York (EE.UU.): Pergamon Press, 1989, p. 363-414
- [2] Prin JL, Guerra D, Urbina C, Rojas de Gáscue B, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 1999; **19** (1-2): 57-60
- [3] Kanig G, *Colloid Polym. Sci.* 1977; **255** (10): 1005-1007.
- [4] Martínez-Salazar J, Keller A, Cagiao ME, Rueda DR, Baltá Calleja FJ, *Colloid Polym. Sci.* 1983; **261** (5): 412-416.
- [5] Voigt-Martin IG, Mandelkern L, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981; **19** (11): 1769-1790.
- [6] Voigt-Martin IG, Fischer EW, Mandelkern L, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1980; **18** (12): 2347-2367.
- [7] Voigt-Martin IG, Alamo R, Mandelkern L, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1986; **24** (6): 1283-1302.
- [8] Puig CC, Hill MJ, Odell JA, *Polymer* 1993; **34** (16): 3402-3407.
- [9] Puig CC, *Polym. Bull.* 1996; **36** (3): 361-367.
- [10] Cedeño A, Puig CC, *J. Macromol. Sci. Phys.* 1999; **B38** (5-6): 505-514.
- [11] Barreiro I, Martin S, Rodríguez A, Puig CC, *J. Macromol. Sci. Phys.* 2001; **B40** (6): 1097-1108.
- [12] Fernández C, Puig CC, *J. Macromol. Sci. Phys.* 2002; **B41** (4-6): 991-1005.
- [13] Rojas de Gáscue B, Prin JL, Guerra D, Urbina de Navarro C, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002; **67** (2): 343-347.
- [14] Rojas de Gáscue B, Méndez B, Manosalva JL, López J, Ruiz Santa Quiteria V, Müller AJ, *Polymer* 2002; **43** (8): 2151-2159.
- [15] Fatou JG, "Melting of Polyolefins". En: Vasile C, Seymour RB (eds.), *Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties*, New York (EE.UU.): Marcel Dekker Inc, 1993, Cap. 9