

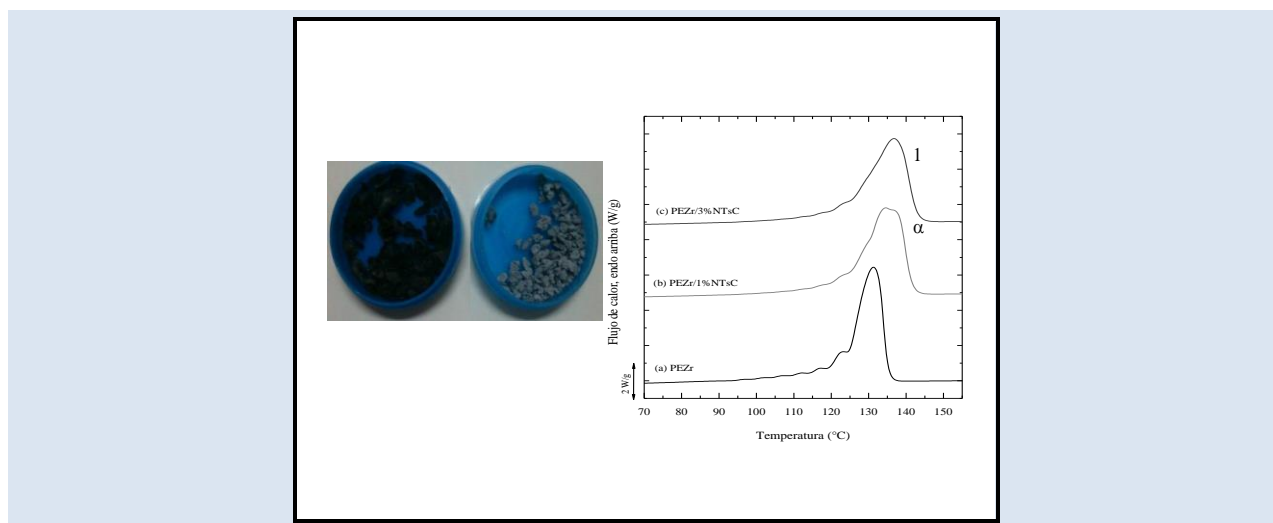
APLICACIÓN DEL SSA PARA EL ESTUDIO DE INTERACCIONES EN NANOCOMPUESTO DE PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/4-Ampy CON NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLES

Rita Tenía^{1,2*}, Blanca Rojas de Gáscue²

1: Departamento de Química, Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre. Cumaná, Venezuela.

2: Laboratorio de Polímeros y afines. Departamento de Ciencia de los Materiales. Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO. Cumaná. Venezuela.

*e-mail: rtenia@gmail.com



RESUMEN

En el siguiente trabajo se prepararon nanocompuestos de polietileno sintetizado con un catalizador metalocénico de zirconio (PEZr) con 1 y 3 % de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). También se prepararon nanocompuestos de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEZr-g-MAH) y polietileno funcionalizado y modificado con 4-aminopiridina (PEZr-g-MAH/4ampy) con 1 % de NTsC. Todos los nanocompuestos se caracterizaron mediante: Espectroscopía infrarroja (FTIR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC); experimentos de autonucleación (AN) y fraccionamiento térmico por autonucleación y recocidos sucesivos (SSA). El espectro FTIR del nanocompuesto PEZr-g-MAH/1%NTsC mostró desplazamiento de algunas bandas de absorción a números de onda más altos y que podría deberse a la interacción entre los MWCNT y el grupo carbonilo de la función anhídrida y ácida del PE funcionalizado; mientras que, en el nanocompuesto PEZr-g-MAH/4Ampy/1 %NTsC se visualizó el aumento de intensidad de las bandas en 1097 y 1019 cm^{-1} . Los ensayos de DSC no isotérmicos demostraron la propiedad que tienen los nanotubos de actuar como agentes nucleantes sobre la matriz de todos los polímeros estudiados. El estudio por SSA, junto con la evaluación de los picos de fusión usando el software Peakfit 4.12, indica una redistribución de los espesores lamelares de la fracción de mayor temperatura de fusión, especulándose que es posible que existan interacciones del tipo π - π entre los pares de electrones libres del anillo piridino de la 4-Ampy y la nube electrónica de los MWCNT.

Palabras Claves: Polietileno, autonucleación, recocido, nanotubos, FTIR, SSA.

APPLYING SSA TO STUDYING THE INTERACTIONS BETWEEN PEZr-g-MAH Y PEZr-g-MAH/4-Ampy NANOCOMPOSITES AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

In the following work, synthesized polyethylene nanocomposites combined with a metallocene zirconium catalyst (PEZr) with 1 and 3 % multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were prepared. Maleic anhydride functionalized polyethylene nanocomposites (PEZr-g-MAH) and 4-aminopyridine functionalized polyethylene (PEZr-g-MAH / 4ampy) with 1 % NTsC were also prepared. All nanocomposites were characterized by: Infrared spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC); Self-nucleation (SN) and Thermal Fractionation by Successive Self-nucleation and annealing (SSA) experiments. The FTIR spectrum of the PEZr-g-MAH/1 %NTsC nanocomposite showed displacement of some absorption bands that increased a higher wave of numbers and that could occurred due to the interaction between the MWCNT and the carbonyl group of the anhydride and acid function of functionalized PE; while, in the PEZr-g-MAH / 4Ampy /1% NTsC nanocomposite, the intensive increment of the bands at 1097 and 1019 cm^{-1} was visualized. Non-isothermal DSC scans demonstrated the property of nanotubes to act as nucleating agents on the matrix of all the polymers studied. The study by SSA, together with the evaluation of the melting peaks using the software Peakfit 4.12, indicates that a redistribution of the lamellar thicknesses of the fraction with the highest melting temperature, speculating that it is possible the interactions of the π - π type between the pairs of free electrons of the pyridine ring of 4-Ampy and the electron cloud of MWCNTs.

Keywords: Polyethylene, self-nucleation, annealing, nanotubes, FTIR, SSA.

1. INTRODUCCIÓN

El campo de la investigación de nanocompuestos poliméricos se ha estudiado ampliamente en esta última década. Hasta ahora, los nanocompuestos que contienen nanotubos de carbonos (NTsC) han provocado un mayor interés en comparación con otros nanocompuestos, ya que crean materiales ligeros de alto rendimiento con combinación de propiedades adaptadas para aplicaciones comerciales específicas [1-4].

Las propiedades únicas de los NTsC, como su buena conductividad térmica y eléctrica, excelentes propiedades mecánicas y una densidad baja, los han convertido en una opción ideal para la fase secundaria en los composites de la matriz de polímeros [5-7]. Sin embargo, una energía superficial y relación de aspecto alta, fuertes interacciones de Van der Waals y la interacción π - π entre los NTC dan como resultado su aglomeración, provocando una distribución no homogénea de los NTC a lo largo de la matriz del polímero [8,9].

La dispersión de nanotubos se ve afectada tanto por la técnica de mezcla como por las interacciones químicas entre los NTsC y la matriz de polímero. En cuanto a la técnica de mezcla, generalmente se obtiene una dispersión homogénea cuando se usa el mezclado en fundido, coprecipitación o polimerización in situ sin modificación de los NTsC [8,10]. Por su parte, se ha demostrado que uno de los métodos más efectivos para una buena distribución de los NTsC en polímeros es la modificación de la superficie de los mismos [11-14].

Recientemente, la técnica "injerto a" utiliza la funcionalidad de los polímeros para ayudar a la dispersión de los NTsC [2,3,8,9,15]. Se conoce como funcionalización no covalente de los NTsC y se basa en el uso de polímeros que llevan moléculas aromáticas capaces de interactuar con el aglomerado π - π de la superficie de NTsC. La ventaja principal es que se mantiene la estructura del nanotubo y no se modifican las propiedades electrónicas de los mismos [10].

La funcionalización previa del polímero puede mejorar aún más la compatibilidad de la matriz con los nanotubos de carbono, estableciendo interacciones interfaciales entre los grupos funcionales del compatibilizador y la superficie de los nanotubos [2]. Se ha reportado la inserción de restos aromáticos de piridina en la cadena principal

de poliolefinas previamente funcionalizadas con anhídrido maleico, que sean capaces de interactuar por los orbitales π - π con la superficie de los nanotubos [1,2,10]. Los resultados indicaron que no se obtiene una buena dispersión de los NTC en las matrices de polímeros apolares tales como el polipropileno sin la presencia de un agente compatibilizador. No obstante, cuando se utiliza un compatibilizante que tenga en su estructura anhídrido maleico y aminas aromáticas, se desarrollan interacciones de π - π con la superficie de los NTsC [6], y, en consecuencia, mejoran las propiedades mecánicas en comparación con los equivalentes no compatibilizados, lo que puede proporcionar una buena combinación de propiedades eléctricas y mecánicas, adecuadas para aplicaciones de ingeniería específicas.

En este sentido, con la finalidad de comprobar si ocurren interacciones del tipo π - π entre los grupos funcionales de un polietileno (previamente funcionalizado y modificado) y la nube electrónica de los NTsC, el siguiente trabajo tiene como finalidad el estudio de nanocompuestos de nanotubos de carbonos de paredes múltiples y un polietileno de alta densidad funcionalizado con anhídrido maleico y posteriormente modificado con 4-aminopiridina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT, por sus siglas en inglés) marca Aldrich, con un diámetro externo de 10-15 nm; diámetro interno de 2-6 nm; longitud de 0,1-10 μ m, con una pureza mayor al 90 % y obtenidos por deposición química en fase de vapor (CVP). PEZr, Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador metalocénico de zirconio, Cp_2ZrCl_2 [17]. PEZr-g-MAH, polietileno sintetizado con un catalizador metalocénico y posteriormente funcionalizado con anhídrido maleico [18,19]. PEZr-g-MAH/4ampy; polietileno funcionalizado con anhídrido maleico y modificado con 4-aminopiridina [10,17,20].

2.2 Preparación de los nanocompuestos

Para la preparación de los nanocompuestos, se disolvieron 0,5 g de polímero en 20 ml de *o*-diclorobenceno (*o*-DCB) a una temperatura de 150 °C. Luego, se pesó la cantidad a utilizar de nanotubos de carbono (1 o 3 % en masa con

respecto a la cantidad de polímero) y se sometieron a un tratamiento por ultrasonidos (sonicación) durante 30 min en 10 ml de *o*-DCB. Inmediatamente, se mezclaron y homogeneizaron ambas soluciones mediante agitación magnética. El producto se precipitó en 50 ml de acetona fría, se filtró y secó al vacío a 60 °C.

2.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron películas delgadas a partir de 50 mg de los polímeros, calentando el material en una plancha a 170 °C, presionando durante 3 minutos, a fin de fundir completamente el material. Finalmente, se enfrió bruscamente en agua fría para aumentar su transparencia. Las películas obtenidas fueron analizadas en un espectrofotómetro FT-IR, marca Perkin-Elmer, modelo Frontier, acumulando 24 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹ con un accesorio de muestra universal ATR.

2.4 Análisis térmico por Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer, DSC-7, bajo atmosfera de nitrógeno ultra alta pureza. Se empleó como estándar de calibración Indio (patrón estándar suministrado por el fabricante) con temperatura de fusión y entalpia de fusión conocidas: 156,6 °C y 28 J·g⁻¹. El comportamiento térmico de las muestras fue evaluado haciendo uso de 8±1 mg de masa en cada cápsula de aluminio. Se realizaron experimentos no isotérmicos para evaluar los procesos de cristalización y fusión. Para ello se empleó el siguiente procedimiento:

- Calentamiento de la muestra desde 25 °C hasta 170 °C permaneciendo a esta temperatura por 3 minutos, con la finalidad de borrar la historia térmica de la misma. Todo se realizó a una rapidez de 20 °C·min⁻¹.
- Enfriamiento controlado hasta 25 °C, midiendo la temperatura de cristalización (T_c).
- Calentamiento controlado hasta 170 °C, registrándose así la temperatura (T_m) y la entalpia de fusión (ΔH_m). Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad (1-λ) mediante la siguiente ecuación:

$$(1 - \lambda) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,PE}} \times 100 \quad (1)$$

donde ΔH_{m,PE}: 289 J·g⁻¹, es el valor de la entalpia de fusión reportada para un polietileno 100% cristalino [21].

2.5 Experimentos de Autonucleación (AN)

Se realizaron experimentos de autonucleación de acuerdo al método propuesto por Fillon *et al.* [22] y más recientemente por Müller y colaboradores [23-25], con la finalidad de determinar la temperatura de autonucleación ideal (T_{s,ideal}). Los experimentos de autonucleación constan de los siguientes pasos:

- Calentamiento de la muestra por tres minutos a 170 °C con la finalidad de borrar la historia térmica.
- Enfriamiento desde 170 °C hasta 25 °C a 20 °C·min⁻¹.
- Calentamiento controlado a 20 °C·min⁻¹ desde 25 °C hasta la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s),
- Isoterma por un espacio de 5 minutos a la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s).
- Enfriamiento controlado desde la T_s elegida hasta 25 °C, esto permitió obtener la T_c originado a esa temperatura.
- Finalmente, calentamiento desde 25 °C hasta 170 °C con el fin de reflejar el efecto del tratamiento de autonucleación.

Se repitió el procedimiento reduciendo la T_s, con diferencia de temperatura entre 0,5 °C y 1 °C, abarcando así un rango amplio de temperaturas T_s (desde 140 hasta 130,5 °C). El análisis detallado de los pasos “e” y “f” permite identificar las transiciones entre los tres dominios de autonucleación:

- En el Dominio I o dominio de fusión, se produce la fusión completa y se borra la historia cristalina del material.
- En el *Dominio II* o *dominio de autonucleación*, la T_s es capaz de autonuclear el material sin provocar recocado, la T_c (temperatura máxima de cristalización) se desplaza a temperaturas más altas, mientras que la fusión posterior no revela ningún recocado.
- Para el Dominio III o dominio de autonucleación y recocado, si la temperatura de

autonucleación es demasiado bajo, se produce la fusión parcial y los cristales no fundidos experimentan recocido durante los 5 min a T_s .

2.6 Técnica de fraccionamiento térmico Autonucleación y Recocido Sucesivo (SSA)

La técnica de *autonucleación y recocidos sucesivos* (SSA, de las siglas en inglés *Self-nucleation and annealing*) se basa en la acumulación de pasos de autonucleación y recocidos que pueden ocurrir durante las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento en un calorímetro diferencial de barrido, con el fin de realizar un fraccionamiento térmico del material y así magnificar efectos que normalmente no se detectarían [19,20,25]. Esta técnica consiste en una serie de tratamientos térmicos que se aplicaron en el DSC-7 para dar lugar a un fraccionamiento. A continuación, se explican los pasos empleados en el SSA utilizando una rapidez de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

- Borrado de la historia térmica previa:* calentamiento desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta alcanzar los $170\text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose a esa temperatura durante 3 minutos.
- Creación de un estado inicial estándar:* enfriamiento desde los $170\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $25\text{ }^\circ\text{C}$, permitiendo la formación de los cristales.
- Autonucleación y recocido:* calentamiento desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la temperatura de autonucleación (auto-siembra) seleccionada en la sección anterior (que se le dio el término $T_{s,\text{ideal}}$). Luego, se mantiene a esta $T_{s,\text{ideal}}$ durante 5 min., con la finalidad de garantizar la fusión parcial y el recocido de los cristales no fundidos. Para el estudio de SSA se utilizó la $T_{s,\text{ideal}}$ del PE puro de $124,5\text{ }^\circ\text{C}$.
- Enfriamiento desde T_s :* enfriamiento desde $T_{s,\text{ideal}}$ hasta $25\text{ }^\circ\text{C}$, para que la fracción de polímero fundida en $T_{s,\text{ideal}}$ cristalizara durante el enfriamiento hasta $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- Fraccionamiento:* En esta parte, el polímero se calienta nuevamente a la misma rapidez, pero hasta una temperatura de autonucleación con una diferencia respecto a la anterior de $-5\text{ }^\circ\text{C}$, y se mantuvo a esta nueva $T_{s,1}$ durante 5 minutos, que es el tiempo de fraccionamiento recomendado para muestras de PE. Este tratamiento permitió el recocido de los cristales no

fundidos a esta $T_{s,1}$; mientras que el resto de los segmentos de la cadena cristalizables ya fundidos solo serían cristalizados durante la etapa de enfriamiento desde T_s . Se repitieron los pasos 4 y 5 empleando las mismas condiciones de $\Delta T = 5\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de fraccionamiento y rapidez, hasta completar así las etapas de autonucleación y recocidos.

- Fundido final:* En esta última etapa, la muestra es sometida a un calentamiento desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $170\text{ }^\circ\text{C}$. El resultado final se apreció con la formación de varios picos de fusión correspondientes a las diferentes fracciones cristalizables, recocidas en cada una de las T_s empleadas.

2.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El desempeño termodegradativo fue evaluado en un equipo de análisis termogravimétrico (TGA) marca Mettler Toledo modelo 851 empleando muestras de masa aproximada de 10 mg y bajo atmósfera de nitrógeno. Previo a los ensayos, el equipo fue calibrado apropiadamente mediante estándares de indio y aluminio. Los ensayos se realizaron bajo condiciones no-isotérmicas, empleando un perfil de calentamiento de 25 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de la primera derivada de las curvas de pérdida de masa vs. temperatura, se obtuvieron los datos de temperatura de descomposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis por espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de los Nanocompuestos de PEZr

En el análisis de los espectros FTIR-ATR del PEZr y de los nanocompuestos de PEZr con 1 % de NTsC (PEZr/1%NTsC) y con 3% de NTsC (PEZr/3%NTsC) (Figura 1) se evidenciaron las cuatro bandas características correspondientes a cada uno de los modos vibracionales del polietileno: a 2912 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} y 722 cm^{-1} . Además, una señal en aproximadamente 1720 cm^{-1} (ausente en el espectro del PEZr) que se atribuye a la vibración de estiramiento del grupo C=O y relacionada con la banda en 1240 cm^{-1} , lo que demuestra la formación de grupos de ácido carboxílico, proveniente de los nanotubos [26,27]. La señal en 1440 cm^{-1} está relacionada con el modo de flexión del grupo O-H [28], y una señal en 1382 cm^{-1} puede estar relacionada con el

estiramiento en el plano del enlace =C–H o con el modo de estiramiento del –OH proveniente del H₂O [29]. Por último, las señales entre 1100 y 1000 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces =C–H y algunos autores lo han atribuido al modo de estiramiento C–O, indicando la presencia de algunos grupos funcionales en el material producidos durante la purificación de los NTsC [26,27,30].

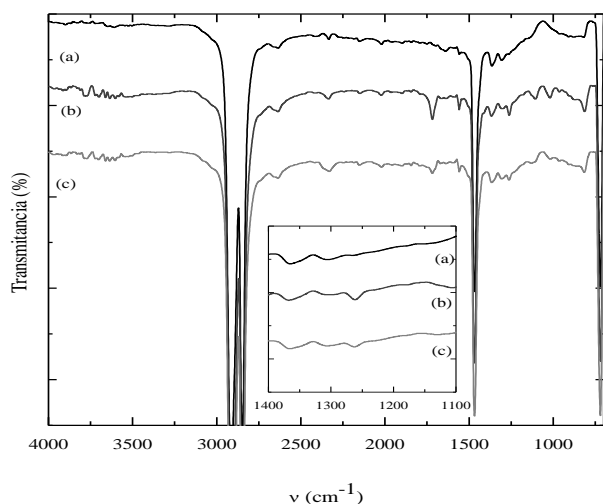


Figura 1. Arriba: Espectros de FTIR-ATR de: (a) PEZr, (b) PEZr/1%NTsC y (c) PEZr/3%NTsC. Abajo: Fotografía de los nanocompuestos obtenidos posterior a la síntesis.

3.2 Análisis térmico de los PEZr/NTsC

3.2.1. Ensayo no isotérmico

En la Tabla 1 se encuentran todas las temperaturas características y valores de entalpía de fusión para los polímeros estudiados. Para el nanocompuesto con 1 % NTsC la temperatura de cristalización aumentó con la incorporación de NTsC, indicando la acción de nucleación de los NTsC. Para ambos nanocompuestos, 1 % y 3 % de NTsC, los cristales

producidos son termodinámicamente más estables en los nanocompuestos en comparación con los del PE puro, ya que existe un aumento significativo (de 5 y 6 °C) en los puntos de fusión. La acción de nucleación parece saturarse a niveles más altos de carga de NTsC, ya que para 3 % la T_c permaneció invariable, se ha reportado que por encima de una concentración específica ocurre saturación por parte del nanotubo [6,31].

Tabla 1. Temperaturas de cristalización, temperaturas de fusión y entalpías de fusión para los polietilenos originales y los nanocompuestos correspondientes.

Muestra	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	(1-λ)
PEZr	128,7	180	106,3	63
PEZr/1%NTsC	133,0	188	108,6	65
PEZr/3%NTsC	134,7	185	106,9	64

Se apreciaron cambios en las propiedades térmicas más representativas como una función del contenido de NTsC. Se ha reportado una tendencia similar sobre la base de una simple acción del agente nucleante; no obstante, un polietileno de alta densidad es un polímero con una altísima densidad de núcleos; por lo tanto, normalmente, incluso cuando es nucleado por un agente externo, su punto de fusión no debería verse afectado en gran medida [2,6,32,33], además, la metaestabilidad de los cristales poliméricos se manifiesta generalmente en condiciones cinéticas [28]. Se ha reportado que ésta tendencia indica una competitividad entre el efecto supernucleante causado por los NTsC y el efecto de confinamiento que ellos también producen sobre la matriz de un PEAD [34]. Los nanotubos de carbono actúan como agentes nucleantes para muchos polímeros diferentes [5,28,35,36], aunque su acción de nucleación depende de la interacción entre el polímero y la superficie del NTsC.

3.2.2. Autonucleación (AN) y eficiencia de nucleación (EN)

En vista del notable efecto nucleante que tienen los NTsC sobre el PEZr, se decidió estudiar el comportamiento autonucleante de los nanocompuestos en orden de compararlos con el PEZr puro, por lo cual se empleó la técnica de autonucleación propuesto por Fillon y colaboradores [22], y aplicada por Müller *et al.* [23], frecuentemente a polímeros semicristalinos y

nanocompuestos [32,34]. La Figura 2 ilustra el proceso de autonucleación para el nanocompuesto PEZr/1%NTsC en un rango de temperatura T_s desde 170 °C a 128 °C para el nanocompuesto PEZr/1%NTsC. No se observa un incremento apreciable en la temperatura de cristalización cuando la T_s desciende, resultado que indica una pérdida del *dominio II* o dominio de autonucleación. Para una T_s de 128,5 °C en el barrido de calentamiento de la Figura 2b se observa una pequeña señal a temperatura de fusión alta, sin

observarse el desplazamiento de la T_c , lo cual resulta del recocido de los cristales no fundidos a esa T_s . Este comportamiento es característico del *dominio III*, el cual es un dominio donde se observa recocido después de la autonucleación. En el caso del PEZr/1%NTsC no se exhibió el *dominio II*, por lo que hay una transición directa del *dominio I* al *dominio III* (ver Figura 3). Se ha reportado que la ausencia del *dominio II* es característica de algunos nanocompuestos y de polietilenos de alta densidad [28].

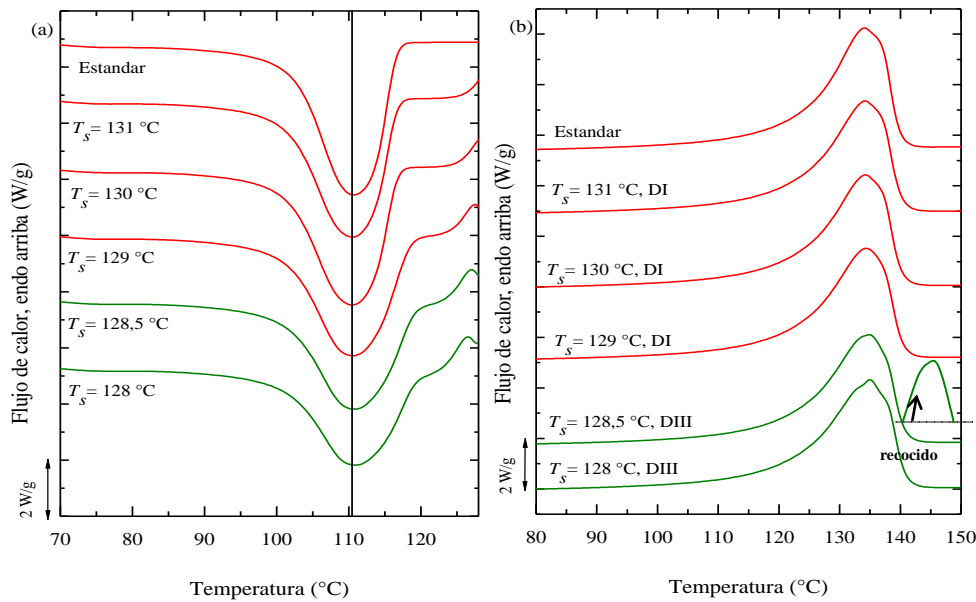


Figura 2. Comportamiento de autonucleación del PEZr/1%NTsC para las temperaturas de autonucleación seleccionada (T_s). (a) Barridos de enfriamientos en el DSC para las T_s y (b) Barridos de calentamientos subsiguientes.

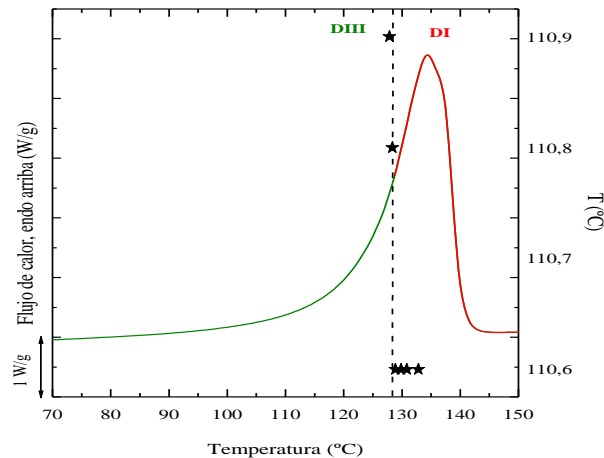


Figura 3. Barridos de calentamiento de DSC para el PEZr/1%NTsC. La superpuesta en la curva de DSC es una representación de la autonucleación y de los Dominios (líneas verticales punteadas). En el eje Y, la temperatura de cristalización (T_c) se representa como una función de la temperatura de autonucleación (T_s).

Por su parte, en el análisis del nanocompuesto de PEZr/3%NTsC si se observaron los tres dominios definidos por Fillon *et al.* [22]. La Figura 4a muestra la curva de enfriamiento para las T_s indicadas y en la Figura 4b el subsiguiente barrido de calentamiento. Para la T_s igual o superior a 132 °C, la muestra pierde su memoria cristalina con

todos los cristales totalmente fundidos y la temperatura de cristalización máxima es constante. Por lo tanto, el polímero está en su "dominio I" o dominio completamente fundido [22,23]. En el "dominio I" el comportamiento de fusión no se altera como se ve claramente en la Figura 4b.

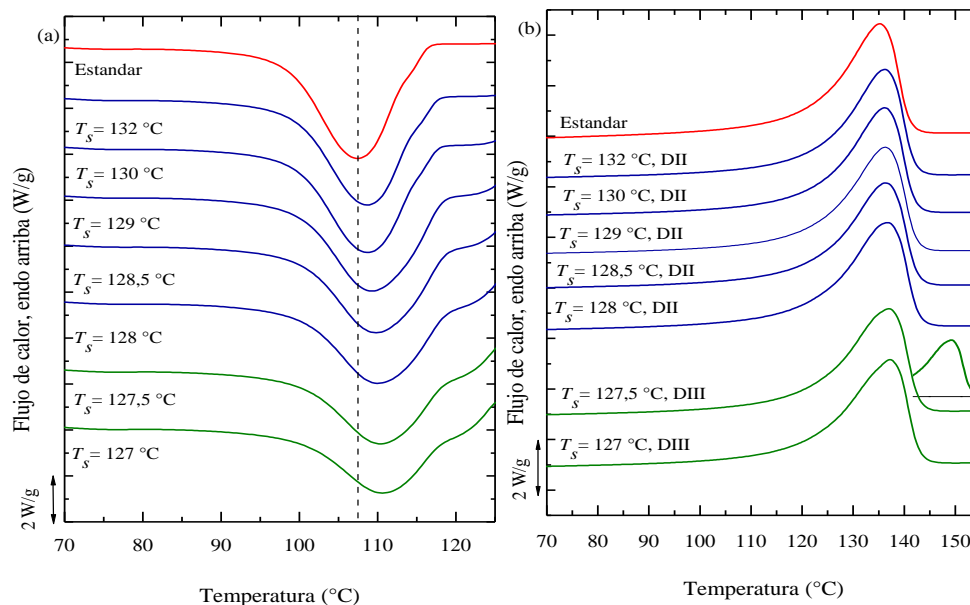


Figura 4. Comportamiento de autonucleación del PEZr/3%NTsC para las temperaturas de autonucleación seleccionada (T_s). (a) Barridos de enfriamientos en el DSC para las T_s y (b) Barridos de calentamientos subsiguientes.

Cuando se emplean T_s inferiores a 132 °C pero superiores o iguales a 128 °C, en la Figura 4a se puede observar un cambio en los valores máximos de T_c a temperaturas más elevadas, mientras que la temperatura pico de T_m permanece inalterada (Figura 4b). Este es el comportamiento esperado en el "dominio II" o dominio de autonucleación donde el PEZr es autonucleado por sus propios núcleos. Un cambio de las T_c a temperaturas más altas es una indicación de un aumento en la densidad de nucleación. La temperatura T_s más baja dentro del "dominio II" causa el desplazamiento máximo en T_c sin provocar el recocido en la posterior de fusión, y esta temperatura es la temperatura de autonucleación ideal, en este caso particular del PEZr/3%NTsC fue 128 °C.

Finalmente, cuando se usan T_s inferiores a 127,5 °C, se produce una fusión parcial del polímero y la fracción de cristal no fundido es recocida. Esto significa que después del calentamiento la muestra presenta fusión bimodal (Figura 4(b) para una T_s de 127,5 °C). El pico de temperatura más alta

corresponde a la fusión de la población de cristales recocidos y, en este caso, la muestra se encuentra en el "dominio III" o dominio de autonucleación (ver Figura 5).

Un método para cuantificar la *eficiencia de un agente de nucleación* (EAN) fue ideado por Fillon *et al.* [22], y empleado por varios investigadores [6,7,30,32,37] comparando las temperaturas de cristalización de las muestras con y sin el agente nucleante en comparación con la temperatura de cristalización de una muestra pura idealmente autonucleada de acuerdo con:

$$NE = \frac{T_{c,NA} - T_{c,PE}}{T_{c,max} - T_{c,PE}} \times 100 \quad (2)$$

donde $T_{c,NA}$ es la temperatura de cristalización máxima del polímero con el agente nucleante, T_c es la temperatura de cristalización máxima de PEZr puro después de que se borró su historia cristalina

(106,3 °C) y $T_{c,max}$ es la temperatura de cristalización pico máxima determinada después de que el PEZr puro se ha autonucleado a la temperatura ideal de autonucleación o $T_{s,ideal}$ (la $T_{c,max}$ determinada fue de 108,8 °C).

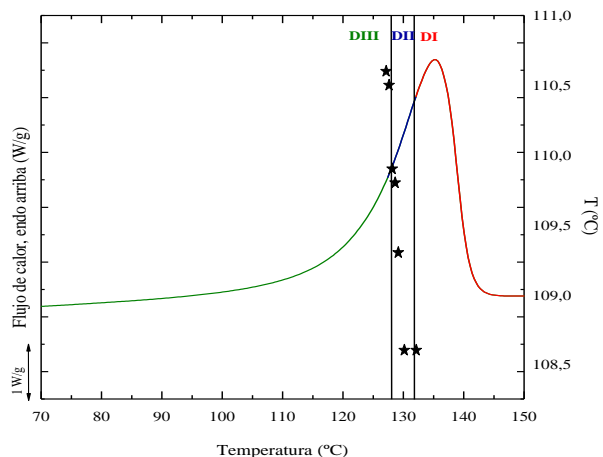


Figura 5. Barridos de calentamiento de DSC para el PEZr/3%NTsC. La superpuesta en la curva de DSC es una representación de la autonucleación y de los Dominios (líneas verticales punteadas). En el eje Y, la temperatura de cristalización (T_c) se representa como una función de la temperatura de autonucleación (T_s).

La escala de eficiencia es más satisfactoria que sólo las comparaciones entre las temperaturas máximas de cristalización y el enfriamiento dinámico de la masa fundida, ya que utiliza como referencia no el polímero puro sino el polímero después de que ha sido autonucleado hasta saturación. Por lo tanto, se puede realizar una comparación con la mejor situación posible, es decir, cuando el polímero tiene el número máximo de núcleos idealmente adecuados (ya que son fragmentos de cristal de constitución química idéntica y red cristalina como el polímero) [38].

La Tabla 2 muestra la eficiencia de nucleación de los NTsC empleados en este trabajo en sus correspondientes matrices de PEZr. Se puede observar que son agentes de nucleación con eficiencias de 92 y 24 % para PEZr/1%NTsC y PEZr/3%NTsC, respectivamente. Estos resultados, clasifican a los NTsC como buenos agentes nucleantes, pero no causan supernucleación, ya que su eficacia es inferior al 100 % [6,27,30].

Tabla 2. Eficiencia de los NTsC como agentes nucleantes para los sistemas estudiados.

Polímeros	Eficiencia (%)
PEZr/1%NTsC	92
PEZr/3%NTsC	24

La diferencia entre estos resultados (1 % y 3% de NTsC), además, indica que se necesitan pequeñas cantidades de NTsC para saturar su valor de EAN. Por lo tanto, los núcleos propios generalmente se consideran los mejores agentes nucleantes, y esto explica por qué la escala de eficiencia de nucleación se basa en una comparación con la temperatura de cristalización producida por los autonúcleos [39]. La disminución de la capacidad nucleante al aumentar el % de NTsC muy posiblemente se deba a problemas de agregación de los NTsC, lo cual limita la superficie en contacto con el polímero.

3.2.3. Estudio de Autonucleación y Recocido Sucesivo (SSA)

Con la finalidad de poder realizar comparaciones más significativas, la $T_{s,ideal}$ utilizada en el estudio de los nanocompuestos fue la de 124,5 °C, temperatura determinada previamente en el experimento de autonucleación del PEZr puro. Esto con la finalidad de poder realizar comparaciones más significativas desde ese punto de vista [23]. Los resultados de aplicar el mismo tratamiento SSA a los dos nanocompuestos con contenidos diferentes de NTsC se muestran en la Figura 6 y se pueden observar marcadas diferencias cuando se realiza una comparación con PEZr puro fraccionado térmicamente.

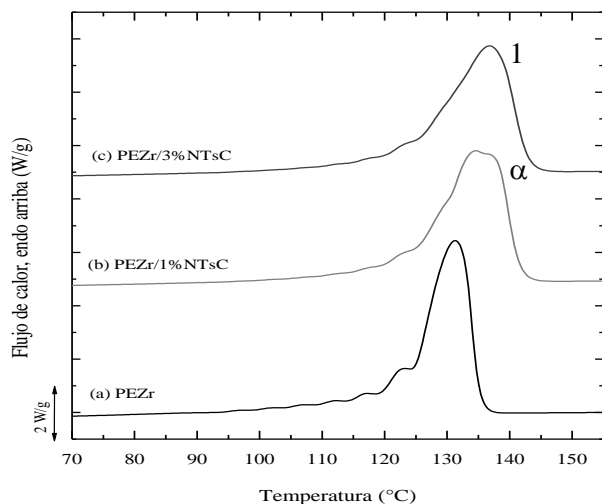


Figura 6. Barrido de calentamiento final del DSC después del fraccionamiento térmico SSA: PEZr, PEZr/1%NTsC y PEZr/3%NTsC.

Una de las diferencias más importantes es la aparición de una nueva fracción de alta temperatura que no está presente en el PEZr, la cual ha sido denominada como α [32]. Esta nueva fracción es consistente con el resultado de un punto de fusión más alto para el nanocompuesto PEZr/1%NTsC (especialmente a bajos contenidos de NTsC) en comparación con el polímero puro, así como las temperaturas de transición del *dominio I* al *dominio III*. En la Figura 6 también puede apreciarse que el área bajo la endoterma correspondiente a la fracción 1 (de más alta temperatura) aumenta en los nanocompuestos en comparación con el área bajo la fracción número 1 en PEZr. Esto se explica porque las fracciones 1 y 2 están más espaciadas en los sistemas que contienen NTsC que en el PEZr. El efecto es más notable en las composiciones con menores cantidades de NTsC, un hecho que también es consistente con los resultados obtenidos en los barridos estándar de DSC, donde siempre las muestras exhiben puntos de fusión más altos [32]. Además, se ha producido un cambio en la distribución de los puntos de fusión en los nanocompuestos en comparación con el PEZr. Se ha reportado que la nueva fracción α , de mayor espesor lamelar se forma después de que la densidad de enredos en las regiones amorfas se reduce por rompimiento de la cadena. Por lo tanto, la difusión molecular mejorada permite la cristalización de algunas longitudes de secuencias metilénicas más largas que no fueron capaces de cristalizar durante los tiempos aplicados por SSA [40].

3.3 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 7 muestra las curvas TGA para los nanocompuestos de PEZr y NTsC, junto con las de NTsC prístino y el PEZr puro para comparación. Los NTsC tienen una pérdida de masa despreciable durante todo el análisis, alrededor de solo un 0,55 % a 700 °C, lo que podría surgir de la descomposición y volatilización de la impureza. Esta pequeña pérdida de masa sugiere que la estabilidad térmica de los nanotubos era significativamente alta y que había pocas composiciones orgánicas en los MWNT prístinos [5]. Mientras que, el PEZr tiene una degradación que se inicia a los 360 °C y se completa aproximadamente en 500 °C.

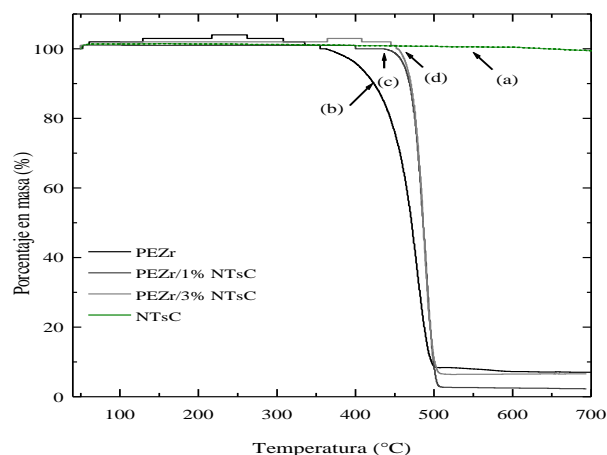


Figura 7. Análisis termogravimétrico (TGA) del: (a) NTsC, (b) PEZr, (c) PEZr/1% NTsC y (d) PEZr/3% NTsC.

Los termogramas TGA de los nanocompuestos de PEZr presentan una termoestabilidad relativamente buena, ya que no se produjo una pérdida de masa notable hasta 438 °C, indicando que la temperatura de degradación o descomposición de inicio fue significativamente más lenta que la del PEZr puro, con un aumento de 80 °C y 93 °C para el PEZr/1% NTsC y PEZr/3% NTsC, respectivamente; es decir, los nanocompuestos comienzan a degradarse a una temperatura más alta (Figura 7 y Tabla 3). Las temperaturas de pérdida de masa del 50 % de PEZr, PEZr/1% NTsC y PEZr/3% NTsC fueron 471, 485 y 485 °C, respectivamente (Tabla 3). La temperatura final de degradación de los nanocompuestos (PEZr/1% NTsC y PEZr/3% NTsC) fue ligeramente más alta que la de PEZr puro (entre 4 y 6 °C por encima).

Tabla 3. Datos de TGA del PEZr y de los nanocompuestos.

Muestra	Temperatura de degradación onset (°C)	Temperatura al 50% de pérdida (°C)	Temperatura final de degradación (°C)
PEZr	360	471	504
PEZr/ 1% NTsC	438	485	510
PEZr/ 3% NTsC	446	485	508

A partir de estos resultados experimentales, se puede ver que la presencia de NTsC en el PEZr indujo una mejor estabilidad térmica y, por lo tanto, la temperatura de inicio de la degradación cambió claramente a temperaturas más altas.

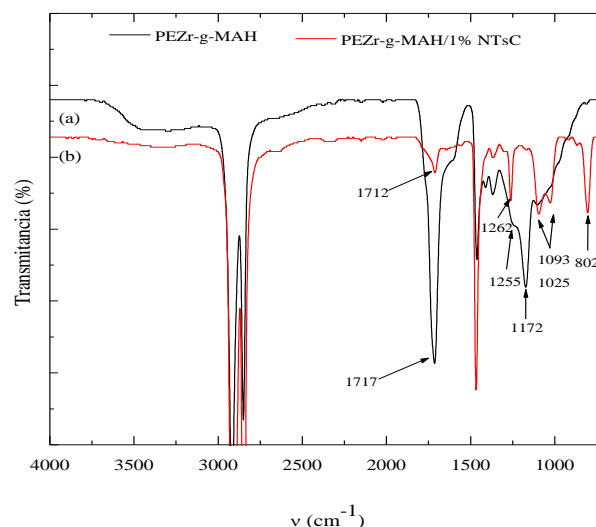
La estabilidad térmica mejorada de los nanocompuestos se atribuye a la alta relación de aspecto del NTsC que evitó la emisión de pequeñas moléculas gaseosas durante la degradación térmica, lo que indica que el NTsC puede actuar como una buena barrera para prevenir la degradación térmica del PEZr [41]. Se ha reportado que un aumento en la temperatura de descomposición se da con adiciones bajas de nanotubos de carbono (1 % y 3 %), probablemente debido al hecho de que las películas con bajo contenido de nanotubos tienen una mejor morfología y dispersión, aunque el aumento en el contenido de nanotubos de carbono da como resultado una aglomeración de la carga [42]. Este efecto de estabilización ya se ha reportado para los nanocompuestos de PE/NTsC, atribuido a las interacciones que se producen entre los NTsC y los macrorradicales de PE generados durante el proceso de degradación [43,44].

3.4 Nanocompuestos de PEZr funcionalizado y modificado

3.4.1. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR)

La Figura 8 compara los espectros de PEZr-g-MAH y del nanocompuesto PEZr-g-MAH/1%NTsC. Se observa un desplazamiento de las bandas de absorción de 1717 cm^{-1} y 1262 cm^{-1} a números de onda más bajo (a 1712 cm^{-1} y 1255 cm^{-1} , respectivamente), lo que significa longitudes de

onda más altas y que podría deberse a la interacción entre los NTsC y el grupo carbonilo de la función anhídrida y ácida del PE funcionalizado. Éste tipo de interacciones podría ser mediante unión del tipo covalente entre la superficie del nanotubo y la especie insertada, dando lugar a cambios en la hidridación ($sp^2 \rightarrow sp^3$) y por ende un cambio en la longitud de la onda [45]. Además, la señal a 1262 cm^{-1} , atribuida a la vibración de estiramiento C=O, indica que los grupos ésteres del PEZr-g-MAH se encuentran polarizados en presencia del NTsC, dando como resultado que las vibraciones entre 1093 y 1025 cm^{-1} se dividan en dos picos [46].

**Figura 8.** Espectros de FTIR-ATR de: (a) PEZr-g-MAH y (b) PEZr-g-MAH/1%NTsC.

La Polarización es el proceso por el cual en un conjunto se establecen características que determinan la aparición en él de dos o más zonas, los polos, que se consideran opuestos respecto a una cierta propiedad, quedando el conjunto en un estado llamado estado polarizado. Además, en el caso del PEZr-g-MAH existe la posibilidad que la polarización en presencia de los NTsC se encuentre combinado con la deslocalización de electrones por parte del grupo carbonilo (C=O), lo que induce a inferir las posibles interacciones que se proponen en la Figura 9, los orbitales π del C=O pueden estabilizar y ayudar a deslocalizar los electrones libres de los átomos de oxígenos produciendo una nube electrónica de electrones deslocalizados alrededor de los tres (3) átomos de oxígenos.

Por otra parte, el estado de dispersión de MWCNT se debe fundamentalmente por los entornos químicos y físicos, es decir, la afinidad entre MWCNT y la matriz de polímero [41]. Es por eso, que la investigación se complementó con la modificación química del PEZr-g-MAH con 4-

aminopiridina, lo cual debería favorecer la interacción con la nube de electrones π de los nanotubos de carbono. Los espectros FTIR-ATR de PEZr-g-MAH/4Ampy y el nanocompuesto PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC se presentan en la Figura 10.

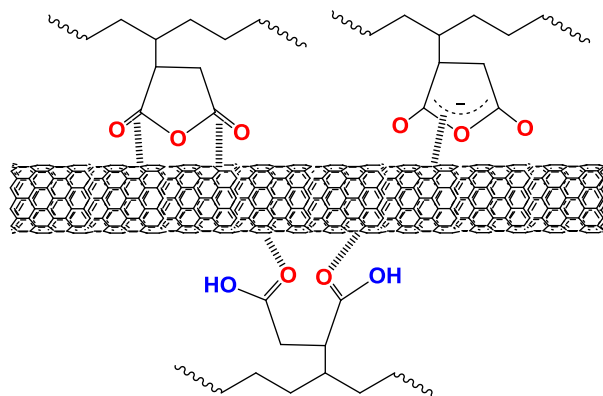


Figura 9. Propuesta de la interacción entre el PEZr-g-MAH y los NTsC.

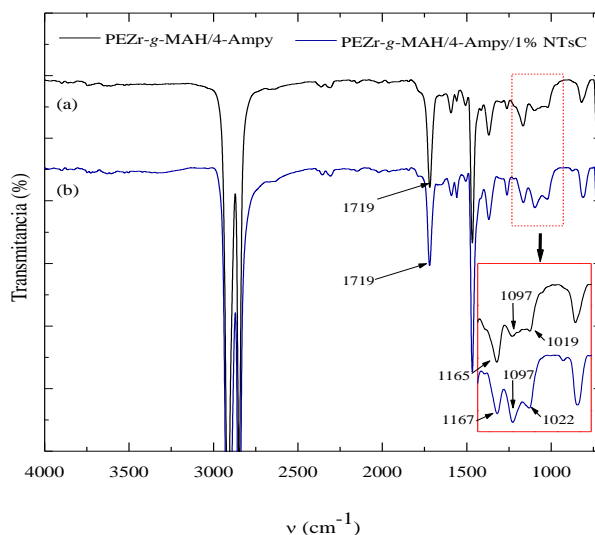


Figura 10. Espectros de FTIR-ATR de: (a) PEZr-g-MAH/4Ampy y (b) PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC.

Probablemente, la interacción de cualquier medio con los NTsC sea por medio de interacciones π - π en el caso de los enlaces amida y el anillo de piridina [8,10,14]. Se ha reportado que la modificación superficial de MWCNT con anilina da como resultado una buena interacción de tipo π - π , debido a que los electrones π del anillo aromático en su estructura podrían estar formando el enlace no covalente [47]. Esto explicaría el por qué no se observan cambios significativos en los espectros de

la Figura 10, una interacción entre los NTsC y la nube π del grupo piridínico de la 4-aminopiridina del polímero modificado, transiciones π - π de la conjugación del grupo piridina a lo largo de la cadena [14].

3.4.2. Análisis Térmico

(A) ENSAYO NO ISOTÉRMICO

La influencia de los NTsC sobre las propiedades

térmicas de PEZr-g-MAH y de PEZr-g-MAH/4-Ampy se investigó en términos de la cristalinidad, temperatura de fusión y temperatura de cristalización. Los NTsC actúan como agentes nucleantes sobre la matriz de los polímeros

modificados, efecto nucleante clásico que se encontró anteriormente con el PEZr/1%NTsC [2,48], mejorando el proceso de cristalización durante el enfriamiento (ver Tabla 4).

Tabla 4. Temperaturas de fusión, entalpías de fusión y temperaturas de cristalización para el polietileno funcionalizado con MAH, el polietileno funcionalizado y modificado con 4-Ampy y los nanocompuestos respectivos.

Muestra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	(1- λ) (%)
PEZr-g-MAH	122,7	129	100,9	45
PEZr-g-MAH/1%NTsC	126,0	143	103,3	50
PEZr-g-MAH/4ampy	122,4	135	101,9	47
PEZr-g-MAH/4-mpy/1%NTsC	125,0	140	103,3	48

Se ha reportado que el cambio en la T_c a temperaturas altas es relativamente pequeño para compuestos con contenidos de NTsC bajos (0,1 y 0,3 % en masa) en comparación con polímeros con contenidos más altos [1,49]. Por su parte, las temperaturas de fusión de los nanocompuestos presentaron pequeños aumentos (3 °C) con respecto a PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/4-mpy, probablemente debido a la naturaleza metaestable de los cristales poliméricos. Finalmente, los grados de cristalinidad (1- λ) no presentaron variaciones significativas medidas en condiciones dinámicas.

(B) ESTUDIOS DE AUTONUCLEACIÓN Y RECOCIDO SUCESIVO (SSA)

Nuevamente, con la finalidad de poder realizar comparaciones más significativas, la $T_{s,ideal}$ utilizada en el estudio de los nanocompuestos fue la de 124,5 °C, temperatura determinada previamente en un experimento de autonucleación para el PEZr puro. La utilización del fraccionamiento térmico SSA en las muestras de PEZr-g-MAH/1%NTsC y PEZr-g-MAH/4-mpy/1%NTsC se realizó con la finalidad de magnificar pequeñas diferencias en la estructura molecular entre los nanocompuestos derivados del polímero funcionalizado y del modificado posteriormente con NTsC. La Figura 11 muestra los barridos de fusión final SSA de los PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/1% NTsC, donde se observa un pico principal en la región de alta temperatura y cuatro picos menores en la región de baja temperatura.

Para conveniencia de la discusión, el pico principal ubicado en la región de temperatura más alta se indica como pico 1, y los picos adyacentes se indican a su vez como picos 2-5.

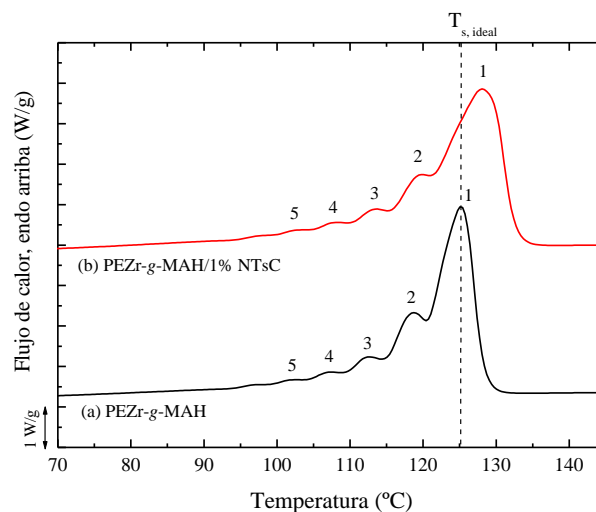


Figura 11. Barrido de calentamiento final del DSC después del fraccionamiento térmico SSA: (a) PEZr-g-MAH y (b) PEZr-g-MAH/1%NTsC.

También se puede apreciar que el área debajo de la endoterma correspondiente a la fracción 1 aumenta en el nanocompuesto preparado en comparación con el área bajo la fracción número 1 en el PEZr-g-MAH (compárese la Figura 11 a y b). Se ha reportado que este efecto es más notable en composiciones con cantidades más bajas de NTsC [32], un hecho que también es consistente con los

resultados obtenidos en los barridos de DSC estándar, donde la muestra PEZr-g-MAH/1% NTsC exhibió una T_m más alta. Este cambio en el fraccionamiento puede ser atribuido a un tipo de morfología y/o conformaciones de cadena inducidas por la cantidad de NTsC [32].

Para evaluar cualitativa y cuantitativamente las variaciones de los picos de fusión que se observan en la Figura 11, los contenidos relativos (los porcentajes de área integral en la curva de fusión

SSA) y la distribución de cada pico se utilizó el software Peakfit 4.12, calculando el valor asociado a cada uno. La Figura 12 muestra los barridos de calentamiento SSA del PEZr-g-MAH y su nanocompuesto, así como las curvas ajustadas para cada muestra después del tratamiento con el software Peakfit 4.12. Los contenidos relativos de los picos en los barridos de SSA se presentan en la Figura 13.

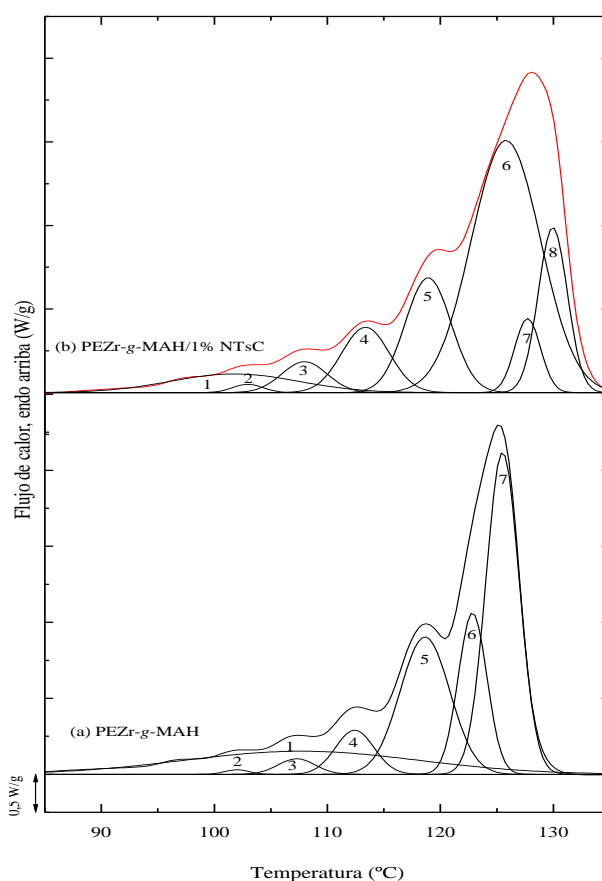


Figura 12. Barridos de calentamiento en el DSC (20°C/min) después de aplicar la técnica de fraccionamiento térmico SSA. Las curvas individuales corresponden a las fracciones obtenidas del proceso de división máxima por picos producidos por el software Peakfit 4.12. (a) PEZr-g-MAH y (b) PEZr-g-MAH/1% NTsC. Los parámetros de ajuste correspondientes (r^2) son 99,98 % y 99,97 %, respectivamente.

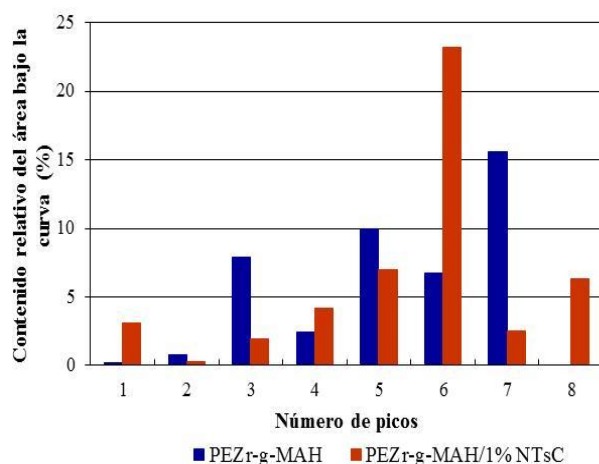


Figura 13. Porcentajes del área bajo la curva de cada uno de los picos producidos obtenidos después de los cálculos del software Peakfit 4.12 para el PEZr-g-MAH y el PEZr-g-MAH/1% NTsC.

Aunque hay que destacar que al deconvolucionar un SSA de un polietileno de alta densidad, como el de este trabajo, se arrastran errores debido a que los picos no están bien definidos. No es lo mismo cuando se hace en los SSA de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), donde se ha reportado como los SSA arrojan fracciones muy bien definidas, de tal forma que al deconvolucionar, si queda cada pico asociado a una sola fracción que corresponde a una T_s específica [20].

No obstante, como se observa en las Figura 12 y Figura 13, el nanocompuesto de PEZr-g-MAH/1% NTsC reveló ocho (8) picos que corresponderían a ocho tipos de espesores lamelares, en comparación al polímero de partida (PEZr-g-MAH) que presentó siete (7), lo que podría indicar la influencia que tiene el NTsC en este polímero, como fue señalado anteriormente. Mediante el proceso de deconvolución se puede demostrar que el aumento en la endoterma de fusión observado en la fracción 1 del barrido de calentamiento del nanocompuesto (Figura 11b) indica una redistribución de los espesores lamelares, encontrándose leves desplazamientos en las T_m de los picos 6 y 7 y la aparición de una nueva población lamelar (pico 8). Por su parte, los picos de menor punto de fusión permanecen casi inalterados.

Por otro lado, la modificación del PEZr-g-MAH con la 4-Ampy se realizó con el objetivo de establecer interacciones no covalentes entre el carácter aromático de la 4-Ampy y la superficie del MWCNT mediante apilamiento de π - π . Las

interacciones entre los nanotubos y el grupo lateral aromático piridina en el nanocompuesto se infieren de los resultados obtenidos usando la técnica SSA. El patrón de fraccionamiento es prácticamente casi igual para el PEZr-g-MAH/4Ampy y para el PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC (Figura 14).

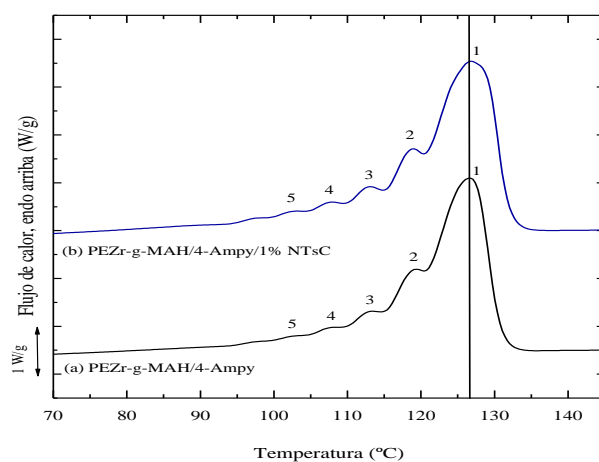


Figura 14. Barrido de calentamiento final del DSC después del fraccionamiento térmico SSA: (a) PEZr-g-MAH/4Ampy y (b) PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC.

Tanto los resultados del SSA como los obtenidos del software Peakfit 4.12 indican que el PEZr-g-MAH/4Ampy y su nanocompuesto exhiben un comportamiento casi similar. Existe una pequeña variación en la fracción de mayor temperatura de fusión entre los dos compuestos. Sin embargo, según los cálculos de deconvolución sólo se

apreciaron dos (2) poblaciones lamelares para el PEZr-g-MAH/4Ampy y tres (3) para el PEZr-g-MAH/4-Ampy/1% NTsC, pero dentro del mismo rango de temperatura. Con estos resultados se puede especular la posible existencia de interacciones del tipo π - π entre los pares de electrones libres del

anillo piridino de la 4-Ampy y la nube electrónica de los NTsC. Por lo tanto, se propone el esquema de interacción de la Figura 15, donde es un tipo no covalentes entre la superficie sp^2 del NTsC y los electrones π del anillo de piridina.

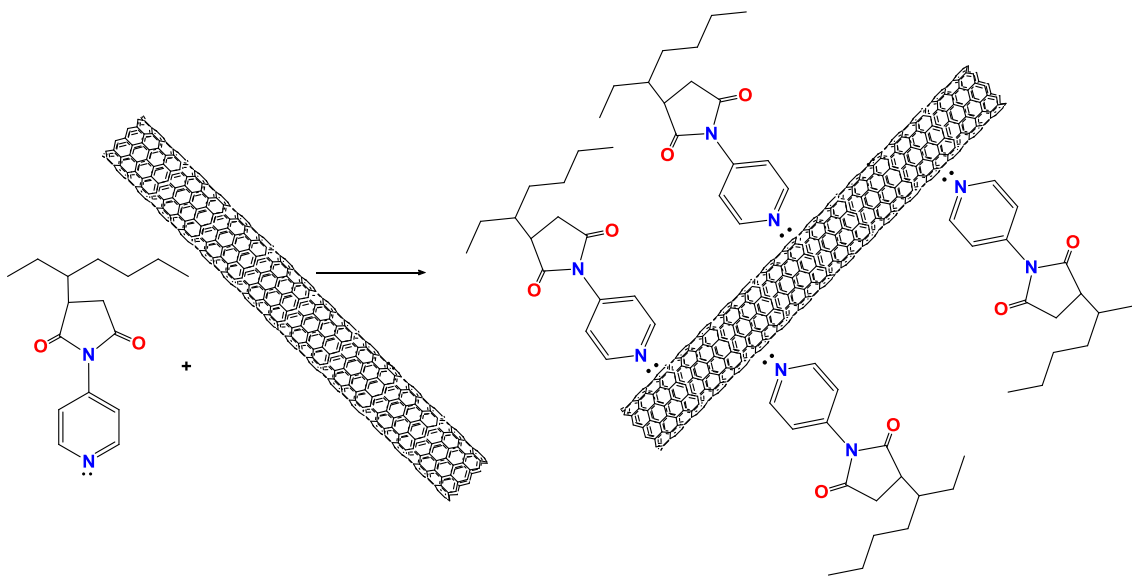


Figura 15. Interacción del tipo no-covalente de los NTsC con el polímero funcionalizado y posteriormente modificado con la 4-aminopiridina.

Se ha reportado que los NTsC son moléculas ricas en electrones y cualquier molécula deficiente en electrones puede interactuar con ellos y formar complejos donantes-aceptores, de la misma manera que las moléculas ricas en electrones forman complejos π - π [50,51], como es el caso de la interacción con la 4-Ampy.

4. CONCLUSIONES

El análisis de FTIR de los nanocompuestos de PEZr (1 % y 3 % NTsC) evidenciaron las cuatro bandas características correspondientes a cada uno de los modos vibracionales del PE, como también la vibración de estiramiento del grupo C=O correspondiente a la formación de grupos de ácido carboxílico proveniente de los nanotubos; y las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces =C-H y al modo de estiramiento C-O, característico de algunos grupos funcionales de los NTsC incorporados al material producido.

Las propiedades térmicas del PEZr, PEZr-g-MAH y de PEZr-g-MAH/4-Ampy revelaron que los NTsC actúan como agentes nucleantes sobre la matriz de los polímeros en estudios. Por su parte, el estudio de

autonucleación para el PEZr/1 %NTsC indicó una pérdida del dominio II; por su parte, en el nanocompuesto de PEZr/3%NTsC se observaron los tres dominios definidos por Fillon *et al.*

La caracterización de los PEZr-g-MAH/1%NTsC por FTIR-ATR sugirió la interacción del tipo covalente entre la superficie del NTsC y la especie (grupo carbonilo de la función anhídrida y ácida del PE funcionalizado). Mientras que, para el nanocompuesto PEZr-g-MAH/4-Ampy/1%NTsC la interacción se da del tipo no covalente, el análisis FTIR indicó una interacción entre los NTsC y la nube π del grupo piridínico de la 4-Ampy del polímero modificado, transiciones π - π de la conjugación del grupo piridina a lo largo de la cadena.

Los resultados arrojados por el análisis de SSA especulan que puede existir una posible interacción del tipo π - π entre los pares de electrones libres del anillo piridino de la 4-Ampy y la nube electrónica de los NTsC, interacciones del tipo no covalentes entre la superficie sp^2 del NTsC y los electrones π del anillo de piridina.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo de Investigación de la UDO el financiamiento a través del Proyecto CI-010201-1776/12, y, a la Fundación Empresas Polar por el financiamiento 2019-UDO/172930. Al Dr. Alejandro Müller del IKERBASQUE Research Professor at POLYMAT and UPV/EHU (España) y Profesor Emeritus de la Universidad Simón Bolívar, Venezuela. A los profesores Oscar González y Fernando Mago por los NTsC. Al Dr. Alexander Briceño y a la MSc. Yanixia Sánchez por los ensayos realizados en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani” del IVIC. Al Dr. Ney Luigi del Laboratorio de Metales y Aleaciones de UDO-Sucre, por su inducción con el software Peakfit 4.12 para deconvolucionar los SSA.

6. REFERENCIAS

- [1]. Pöllänen M, Pirinen S, Suvanto M, Pakkanen TT. *Compos. Sci. Technol.* 2011; 71: 1353-1360.
- [2]. Vasileiou AA, Docoslis A, Kontopoulou M, Xiang P, Ye Z. *Polymer.* 2013; 54: 5230-5240.
- [3]. Zhang Y, Li Q, Wang W, Guo A, Li J, Li H. *Macromol. Chem. Phys.* 2016; 1-8.
- [4]. Zhao W, Su Y, Müller AJ, Gao X, Wang D. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2017; 55(21): 1608-1616.
- [5]. Gao C, He H, Zhou L, Zheng X, Zhang Y. *Chem. Mater.* 2009; 21: 360-370.
- [6]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Mujica MA, Urbina de Navarro C, Ruelle B, Dubois Ph. *Polymer.* 2012; 53: 832-841.
- [7]. Vega JF, Fernández-Alcázar J, López JV., Michell RM, Pérez-Camargo RA, Ruelle B, Martínez-Salazar J, Arnal ML, Dubois Ph, Müller AJ. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2017; 55: 1310-1325.
- [8]. Cohen E, Ophir A, Kenig S, Barry C, Mead J. *Macromol. Mater. Eng.* 2012; 1-10.
- [9]. Depan D, Khattab A, Simoneaux A, Chirdon W. *Polym. Cryst.* 2019; 1-9.
- [10]. Thomassin JM, Huynen I, Jerome R, Detrembleur Ch. *Polym.* 2010; 51:115-121.
- [11]. Salehi S, Maghmooni F, Sahebian S, Zebarjad SM, Lazzeri A. *J. Thermoplastic Composite Materials.* 2019, 1-18.
- [12]. Alam AKMM, Beg MDH, Yunus RM. *Matter. Lett.* 2016; 167: 58-60.
- [13]. Jiang G, Song S, Zhai Y. *Compos. Sci. Technol.* 2016; 123: 171-178.
- [14]. Dintcheva NT, Arrigo R, Morici E. *Compos B Eng.* 2015; 82: 196-204.
- [15]. Cohen E, Dodiuk H, Ophir A, Kenig S, Barry C, Mead J. *Compos. Sci. Technol.* 2013; 79: 133-139.
- [16]. López M, Tenía R, Rojas de Gáscue, Prin JL. *Acta Científica Venezolana.* 2016; 67(4): 44-59.
- [17]. Tenía R. 2003. Síntesis y caracterización de complejos de metales de transición con ligandos del tipo (2-Py3)X. Estudio de sus propiedades catalíticas hacia la polimerización de olefinas. Tesis de grado. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
- [18]. López M, Tenía R, Linares A, Rojas de Gáscue B. *Acta Microscópica.* 2015; 24 (Sup. A): 367-368.
- [19]. Rojas de Gáscue B, López J, Prin J, Hernández G, Reyes Y, Marcano L, López F, Puig C, Muller AJ. *Interciencia,* 2005; 30(7): 388-394.
- [20]. Semsarzadeh MA, Poursorkhabi V. *Polymer Degradation and Stability.* 2009; 94: 1860-1866.
- [21]. Mandelkern L. *Crystallization and Melting.* In Booth C, Price C (eds) *Comprehensive Polymer Science.* Pergamon Press, New York, 1989.
- [22]. Fillon B, Wittmann J, Lotz B, Thierry A. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 1993; 31: 1383-1393.
- [23]. Müller AJ, Arnal ML. *Progress. Polym. Sci.* 2005; 30: 559-603.
- [24]. Müller AJ, Michell RM, Pérez RA, Lorenzo AT. *Eur. Polym. J.* 2015; 65: 132-154.
- [25]. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro C. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000; 59: 451-470.
- [26]. Montesa I, Muñoz E, Benito AM, Maser WK, Martínez MT. *J. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007; 7(10): 3473-3476.
- [27]. Yuen SM, Ma CM, Lin YY, Kuan HCh. *Compos. Sci. Technol.* 2007; 67: 2564-2573.
- [28]. Buang NA, Fadil F, Majid ZA, Shahir S. *Digest J. Nanomater. Bios.* 2012; 7 (1): 33-39.

- [29]. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry. Meyers, R. A. (Eds). John Wiley & Sons, Ltd, Newtown, 2006. p. 1-20.
- [30]. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. First Edition. John Wiley & Sons, Ltd. Hoboken. 2004, p. 71-80.
- [31]. Haggemueller R, Fischer JE, Winey KI. *Macromol.* 2006; 39: 2964-2971.
- [32]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Laredo E, Bredeau St, Bonduel D, Dubois Ph. *Macromolecules.* 2007; 40: 6268-6276.
- [33]. Yang BX, Shi JH, Pramoda KP, Goh SH. *Compos. Sci. Technol.* 2008; 68: 2490-2497.
- [34]. Müller AJ, Arnal ML, Trujillo M, Lorenzo AT. *Eur. Polym. J.* 2011; 47: 614-629.
- [35]. Chatterjee T, Yureli K, Hadjiev VG, Krishnamoorti R. *Adv. Funct. Mater.* 2005; 15: 1832-1838.
- [36]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Bredeau St, Bonduel D, Dubois Ph, Hamley IW, Castelletto V. *Macromolecules.* 2008; 41: 2087-2095.
- [37]. Pérez RA, López JV, Hoskins JN, Zhang B, Grayson SM, Casas MT, Puiggali J, Müller AJ. *Macromolecules.* 2014, 47 (11): 3553-3566.
- [38]. Sabino MA, Ronca G, Müller AJ. *J Mater Sci.* 2000; 35: 5071-5084.
- [39]. Priftis D, Sakellariou G, Hadjichristidis N, Penott EK, Lorenzo AT, Müller AJ. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* 2009; 47: 4379-4390.
- [40]. Benítez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller AJ, Rodríguez O y Morales G. 2013; *Polym. Degrad, Stab.* 98(2): 490-501.
- [41]. Kuila T, Bose S, Mishra AK, Khanra P, Kim NH, Lee JH. *Polym. Test.* 2012; 31: 31-38.
- [42]. Sánchez-Valdes S; Méndez-Nonell J; Medellín-Rodríguez FJ.; Ramírez-Vargas E; Martínez-Colunga JG; Ramos de Valle LF, Mondragón-Chaparro M, López-Quintanilla ML, García-Salazar ML. *Polym. Int.* 2010; 59: 704-711.
- [43]. Gorrasi G, Sarno M, Di Bartolomeo A, Sannino D, Ciambelli P, Vittoria V. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2007; 45: 597-606.
- [44]. Semaan C, Soum A. *Polym. Bull.* 2013; 70:1919-1936.
- [45]. Banerjee S, Hemraj T, Wong S. *Advanced Materials.* 2005; 17(1): 17-29.
- [46]. Wu D, Wu L, Zhang M. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2007; 45: 2239-2251.
- [47]. Cabello C, Sáenz A, López L, Barajas L, Cantú L, Moran L. *Rev. Latinoam. Metal. Mat.* 2015; 530 (35): 27-33.
- [48]. Pucciariello R, Villani V, Giammarino G. *J. Polym. Res.* 2010; 18: 949-959.
- [49]. Bao SP, Tjong S C. *Mater. Sci. Eng, A.* 2008; 485: 508-516.
- [50]. Chen F, Shanks RA, Amarasinghe G. *Polymer* 2001, 42: 4579-4587.
- [51]. Baskaran D, Mays JW, Bratcher MS. *Chem. Mater.* 2005; 17: 3389-3397.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



RITA TENIA. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Venezuela). Magister Sci. en Química (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Venezuela). Actualmente estudiante del Programa de Doctorado Ciencia de los Materiales del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Docente-Investigador Agregado (UDO). Líneas de Investigación: Polietilenos, Catalizadores para Polimerización, Química de Productos Naturales.



BLANCA ROJAS DE GASCUE. Ingeniero de Materiales (Universidad Simón Bolívar, Venezuela). Magister Sci. en Ingeniería de Materiales (USB). Doctora en Ciencias Químicas (Universidad Complutense de Madrid). Investigadora y Profesora Titular del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Coordinadora del Lab. de Polímeros y del Programa de Doctorado Ciencia de los Materiales. Coordinadora del Consejo Científico de la Universidad de Oriente. Incluida recientemente dentro de las “Innovadoras referentes del siglo XXI del Norte y del Sur” FABRE –España. Líneas de Investigación: Polietilenos e Hidrogeles para sector Salud. ORCID: 0000-0002-6053-7665.