

Una mirada a la Física de Polímeros en España

Javier Martínez-Salazar y Juan Francisco Vega

La Física de Polímeros es un campo de difícil definición pero que alternativamente podemos concretar como la parte de la Física que se ocupa del estudio estructural de los polímeros en estado sólido, líquido-amorfo y en disolución así como de las fluctuaciones y de su relación con un abanico de propiedades entre las que cabe citar como más importantes las propiedades mecánicas y las ópticas. La arquitectura molecular de los polímeros es muy variada, tiene un carácter topológico esencialmente lineal con enlaces covalentes y una interacción entre cadenas definida por el entrecruzamiento físico entre las mismas y uniones entre las que predominan las fuerzas de Van der Waals. La dispersión en el tamaño molecular, en torno a distribuciones mediadas por los procesos de polimerización, es otro de los elementos claves en la definición de los polímeros. En este breve artículo se destacan algunas de las áreas en las que la actividad científica es destacable en nuestro país a través de trabajos publicados en revistas relevantes, específicas de los polímeros, o de Física General. Por supuesto este trabajo es un pequeño extracto y de ninguna manera recoge toda la contribución que se realiza en nuestro país pues, somos conscientes de que este objetivo quedaría fuera del propósito de esta reseña. Lo que sí hemos intentado reflejar, aunque sea de manera somera, es el abanico amplio de propuestas que se dibuja en el campo de la Física de Polímeros en España.

La Física de Polímeros en España ha alcanzado en los últimos 10 años una dimensión importante tanto en el área de actividad científica básica como en su componente aplicada. Un número importante de grupos de investigación realiza su trabajo utilizando, fundamentalmente, herramientas computacionales de simulación o bien mediante un abordaje experimental con instrumentación apropiada a la caracterización estructural de las macromoléculas en estado fundido, sólido o en disolución y a la medición de sus propiedades. Sin embargo, la escasez de trabajos teóricos en nuestro país es, lamentablemente, una realidad en este campo de la Física.

Las herramientas computacionales han alcanzado el nivel de desarrollo necesario para simular la estructura molecular con un número elevado de monómeros que garanticen la determinación de las propiedades específicas de las macromoléculas tanto en disolución como en el estado fundido. En este sentido, existe una escuela específica de Física Estadística en nuestro país que entronca con los trabajos originales de Flory y dedicada al estudio de las propiedades físico-químicas de las macromoléculas, valorando no solamente cómo se pueden ver afectadas por las condiciones del medio, sino también cómo la propia arquitectura molecular o topología de las cadenas constituyen una pieza clave para el entendimiento de su comportamiento. Esta arquitectura molecular puede ser muy variable, desde estructuras completamente lineales a otras más complejas tipo estrella, peine, pom-pom, al azar, o dendrímeros hiperramificados.

Adicionalmente, la variabilidad estructural a nivel molecular (la presencia o no de varias unidades repetitivas, su naturaleza y su disposición a lo largo de la cadena macromolecular) va a tener enormes efectos en la movilidad, de manera que la mayor o menor flexibilidad de las cadenas juega un papel fundamental. El espacio conformacional decae considerablemente en los sistemas macromoleculares biológicos, en los que las interacciones intramoleculares, de carácter muy específico, generan conformaciones únicas que pueden ser estudiadas como entidades prácticamente rígidas. De hecho, a lo largo de la última década se han diseñado un buen número de herramientas para la predicción de las propiedades hidrodinámicas y de ciertos procesos físicos en este tipo de sistemas (1-5).

En otro extremo se encuentran las macromoléculas sintéticas, en las que, en general, no se producen interacciones intramoleculares específicas. El estudio del comportamiento de estos sistemas fue un tema de gran interés en los años 50, cuando se desarrollaron los modelos mecánicos de cadena y los conceptos de interacción hidrodinámica. En este caso, además de la variedad en cuanto a la presencia de uno o más tipos de unidades repetitivas y a su disposición a lo largo de la cadena, la topología macromolecular juega un papel adicional, tanto en las propiedades hidrodinámicas como en la dinámica molecular, ya que la difusión se encuentra muy impedida si es especialmente compleja. La simulación de estos sistemas mediante métodos computacionales es compleja, y generalmente requiere del desarrollo de programas específicos a cada caso concreto. Las herramientas más flexibles y prácticas a la hora de enfrentarse a este tipo de sistemas complejos son las metodologías de Monte Carlo y de dinámica molecular.

El principal problema de la aplicación de los métodos computacionales, utilizando modelos atómicos detallados de materiales poliméricos, es el elevado tiempo de computación, especialmente a la hora de evaluar propiedades dinámicas globales como tiempos de difusión o relajación. El uso de modelos simplificados de grano grueso o mesoscópicos ha constituido una alternativa muy útil para solventar este problema. Además, tanto los modelos atómicos como los de grano grueso pueden utilizarse en conjunción con las técnicas numéricas de Monte Carlo y dinámica Browniana. También pueden adoptarse aproximaciones jerárquicas, en las que las simulaciones atómicas pueden utilizarse para derivar variables necesarias en los modelos mesoscópicos, incorporando en ellos detalles locales, a través de promedios, acerca de la estructura molecular, que de otra manera no estarían contemplados. Así, se han obtenido resultados muy interesantes en la predicción de las propiedades hidrodinámicas, estructurales y viscoelásticas de macromoléculas de topología compleja, en el estudio del efecto de la arquitectura molecular, en la miscibilidad de mezclas de macromoléculas

químicamente idénticas y de los fenómenos de segregación en copolímeros tipo bloque y alternantes (6-13), así como de las transiciones de fase en macromoléculas capaces de formar fases de cristal líquido (14) y de la estabilidad térmica de la estructura de complejos biopoliméricos (15).

La aplicación de estas herramientas a problemas físicos, como es el del máximo empaquetamiento de cadenas formadas por esferas rígidas, ha dado lugar muy recientemente a resultados muy valiosos desde el punto de vista básico, ya que este tipo de sistemas puede considerarse como el modelo más sencillo aplicable tanto a polímeros sintéticos como biológicos (16,17). En concreto, la identificación del estado de máximo empaquetamiento en estos modelos revela los distintos regímenes de escala que caracterizan la dependencia de las dimensiones de cadena polimérica con la fracción en volumen y permite además obtener la distribución de la longitud de contorno del camino primitivo de las cadenas y la densidad de enmarañamientos (18,19). La aplicación de estas técnicas computacionales a modelos atómicos reales ha resultado particularmente exitosa en el caso de las poliolefinas debido a su simplicidad química. La adopción de diferentes movimientos Monte Carlo permite incorporar ramificaciones en los modelos atómicos y se logra equilibrar los sistemas en todas las escalas, aún para las longitudes de cadena consideradas, muy por encima de la longitud de enmarañamiento. Los resultados obtenidos sobre el efecto de la ramificación en los tamaños de cadena, el empaquetamiento local y la densidad de enmarañamientos están totalmente de acuerdo con los modelos empíricos y los resultados experimentales (20). Adicionalmente, los resultados obtenidos en la simulación mediante dinámica molecular dan cuenta de la existencia de los regímenes característicos previstos por la teoría de reptación de de Gennes, obteniéndose un resultado para el tiempo de relajación característico de los enmarañamientos que explica, junto con los resultados de empaquetamiento molecular, la respuesta viscoelástica lineal en el fundido obtenida experimentalmente, aunque sacando a debate la relación real existente entre dicho empaquetamiento molecular y propiedades macroscópicas como el módulo de enmarañamientos (21).

También ha habido interés en aplicar estas técnicas de computación a situaciones similares a las que sufren los materiales poliméricos en condiciones de uso. Especialmente interesantes son las simulaciones realizadas en disoluciones poliméricas con objeto de establecer la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla o de elongación (22, 23). Los estudios realizados mediante dinámica Browniana aplicada a modelos mecánicos indican una dependencia de la viscosidad de cizalla de la velocidad de deformación muy cercana a la obtenida por Bueche en los años 50 en su teoría sobre disoluciones de polímeros.

El proceso de plegamiento molecular es otro de los problemas fundamentales a los que se ha venido enfrentando la Física en el campo de las macromoléculas. Un ejemplo típico de fenómeno asociado al plegado molecular es el crecimiento cristalino desde el fundido y de monocristales desde solución diluida en sistemas poliméricos. Recientemente se han producido grandes avances en el desarrollo de herramientas para la simulación de los procesos de cristalización aplicables a polímeros lineales, sin embargo, el efecto que causan

las ramificaciones no ha sido tratado desde el punto de vista de la simulación por ordenador, a pesar de su relevancia académica e industrial. Desde un punto de vista básico, los resultados preliminares obtenidos en la simulación de los procesos de cristalización desde disolución diluida apuntan hacia la formación de monocristales en los que se produce una total exclusión de las ramificaciones hacia la superficie de plegado (Figura 1) (24).

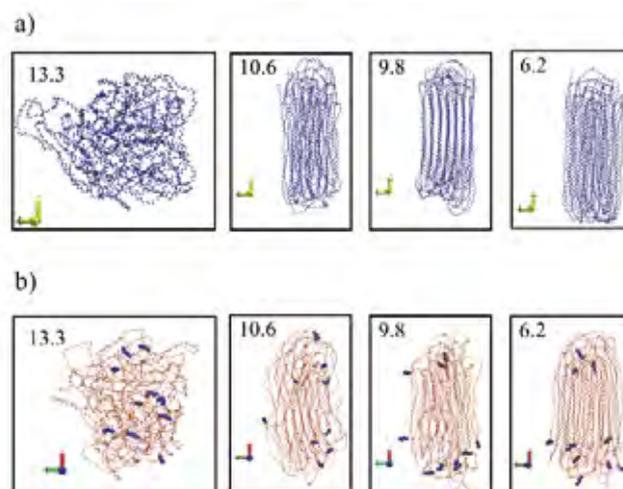


Figura 1: Simulación del proceso de plegamiento de (a) polietileno lineal y (b) polietileno conteniendo ramificaciones de cadena corta ($5C_4/1000C$) en disolución diluida. Los números dentro de la figura indican la temperatura reducida. La longitud de la cadena principal es de 2000 unidades. Durante la simulación se siguió la evolución del proceso de ordenamiento por enfriamiento desde $T^*=13.3$ hasta $T^*=6.2$ disminuyendo en cada paso la temperatura en 0.45 y equilibrando durante 2500 unidades de tiempo. El polietileno lineal alcanza un orden aparente a una temperatura de 10.6. A temperaturas menores lo que se observa es un mejor ordenamiento de los segmentos paralelos hasta alcanzar un alto grado de orden a la temperatura final (6.2). Sin embargo, para el polímero conteniendo ramificación de cadena corta a 10.6 no existe un orden y lo que se observa es que las ramificaciones (representadas con bolas de color azul) migran a la superficie, previamente a la formación de segmentos paralelos. A la temperatura final se observa una estructura ordenada, aunque con segmentos más cortos respecto al polietileno lineal, en las que las ramificaciones se encuentran en la parte desordenada.

Desde el punto de vista experimental, el estudio de los procesos de relajación, de la microestructura y de las propiedades de los materiales poliméricos o de sus mezclas constituye otra área de gran actividad científica. Los materiales poliméricos se caracterizan por su comportamiento complejo, dando lugar a un gran número de fenómenos jerarquizados (desde movimientos segmentales locales hasta movimientos a larga escala o de reptación) que dependen en última instancia de la naturaleza de las unidades repetitivas que forman las cadenas. La estructura molecular va a determinar a su vez la naturaleza del material (amorfo o semicristalino), y afecta a procesos básicos como las relajaciones secundarias, la transición vítrea y las transiciones de fase. Esta fenomenología se produce en una ventana de tiempo que puede variar entre los nanosegundos y los años, dependiendo del tipo de material y la temperatura. Por ello, el estudio de estos procesos requiere del uso combinado de distintas técnicas experimentales, que se adecuan en general al tipo de mate-

rial y fenómeno bajo estudio. Entre estas técnicas destacan la dispersión de neutrones, las espectroscopías dieléctrica y dinamo-mecánica y la difracción de rayos X (25).

En el caso de los polímeros amorfos, el evento dinámico más importante es la relajación α (relacionada con la transición vítrea), aunque se producen otros procesos, como por ejemplo el pico Boson, en la escala de tiempo de los picosegundos, o procesos dinámicos asociados a relajaciones secundarias (β). Las relajaciones α y β parecen ser claramente diferentes en cuanto a su dependencia con la temperatura y la forma de la relajación. Sin embargo, convergen a altas temperaturas (muy por encima de la transición vítrea) y frecuencias, fenómeno que ha dado lugar a interesantes resultados en cuanto a la naturaleza y la relación existente entre ambos procesos dinámicos. En concreto parece existir una dependencia entre las fracciones de relajación correspondientes a ambos procesos y la flexibilidad de los sistemas poliméricos (26). El efecto de la estructura molecular en las relajaciones se pone de relieve en ciertos materiales poliméricos, en los que la superposición de las relajaciones α y β se produce a temperaturas ligeramente superiores a la transición vítrea, la relajación β está ausente, o relajaciones en principio atribuidas a grupos laterales a la cadena cumplen criterios que se asignan a relajaciones producidas por segmentos que forman parte de la cadena principal del polímero (27-29). Estos estudios ponen de manifiesto la falta de teorías que expliquen la enorme influencia que tienen pequeñas diferencias estructurales en los fenómenos dinámicos.

En el caso de las mezclas la fenomenología es aún más compleja, y a la par importante, debido a las implicaciones tecnológicas. Cuando los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea diferentes y son miscibles, los procesos de relajación α de los componentes se ensanchan notablemente con respecto a los polímeros puros. Además las mezclas suelen presentar lo que se ha venido a llamar heterogeneidad dinámica, es decir, las especies mezcladas presentan distinta movilidad segmental. El hecho de que estas manifestaciones tengan el mismo origen o sean independientes es objeto de debate, aunque parece ser que el ensanchamiento de la transición puede ser explicado considerando efectos de conectividad de cadena, mientras que heterogeneidad dinámica podría estar ligada a fluctuaciones de concentración activadas por la temperatura (30,31).

El estudio de la dinámica en espacios de dimensionalidad reducida también ha dado lugar a resultados interesantes. En películas finas se observa que la baja dimensionalidad promueve la movilidad molecular, dando lugar a una importante reducción de la temperatura de transición vítrea. Este tipo de sistemas ha permitido establecer, por otro lado, la validez de la teoría de reptación de de Gennes para cadenas que difunden en medios confinados a dos dimensiones (32,33).

En el caso de materiales constituidos por macromoléculas capaces de auto-organizarse, no solamente resulta interesante el estudio de la microestructura y las propiedades finales, sino también los mismos procesos de ordenamiento molecular, sobre los cuales aún hay mucho que decir. El caso particular de los polímeros semicristalinos es especialmente complejo, dada su naturaleza heterogénea en la que conviven cadenas poliméricas ordenadas y desordenadas. En este caso es interesante contar con modelos moleculares homogéneos

desde el punto de vista molecular y estructural, que permitan una relación concluyente entre la estructura molecular, la microestructura y las propiedades (34). En este aspecto cabe destacar los trabajos enfocados a la incorporación de cálculos mecano-cuánticos al estudio de los procesos de polimerización de estos modelos moleculares (35,36). Estos trabajos, realizados en colaboración con la industria, han originado un conjunto de sistemas modelo sobre los cuales se han podido realizar estudios estructurales y de aplicación de modelos físicos (37-39).

El orden que se genera durante el proceso de cristalización tiene un enorme efecto sobre los movimientos de las macromoléculas o segmentos que aún se encuentran desordenados, restringiéndolos. El fenómeno se ha explotado con objeto de investigar el propio fenómeno de la cristalización, en cuanto al efecto del mismo sobre los mecanismos de relajación de la fase amorfa. Los resultados obtenidos sugieren la existencia de precursores de la cristalización que se forman durante el llamado periodo de inducción (40). Por otro lado, la nanoestructura generada durante el proceso de cristalización va a tener implicaciones importantes en las propiedades, y muy especialmente, en las propiedades mecánicas como la microdureza. Los estudios más relevantes ponen de manifiesto la extrema sensibilidad de esta propiedad a las características estructurales de los materiales, así como a la de su historia térmica y envejecimiento. Además, se trata de una propiedad muy útil para el seguimiento de los procesos de cristalización, incluso bajo confinamiento espacial (41,42). Por otro lado, hay que destacar los estudios estructurales mediante difracción de rayos X de sistemas semicristalinos confinados, en los que se pone de manifiesto el enorme efecto de la dimensionalidad en el proceso de cristalización, aún cuando mantienen los parámetros nanoestructurales que caracterizan a los sistemas (43). También hay que destacar otros trabajos más aplicados, en los que se relacionan aspectos microestructurales y morfológicos, con las propiedades de térmicas, mecánicas y de transporte en el caso de mezclas de polímeros o polímeros cargados (44-46).

El desarrollo de los nanocompuestos ha supuesto una revolución en la ciencia de polímeros. La puesta a punto de técnicas para la preparación de nanotubos de carbono y nanopartículas, así como para su dispersión en matrices poliméricas está generando un enorme volumen de actividad científica al que no ha escapado nuestro país. Generalmente, los estudios en este aspecto se centran en el efecto que causa este tipo de aditivos en la microestructura, las propiedades y el procesado de las matrices poliméricas (47-49). Obviamente los efectos causados, normalmente muy llamativos y para cantidades realmente pequeñas de nanopartículas, han de obedecer a una especial interacción entre las macromoléculas y las nanopartículas, cuyos tamaños pueden llegar a ser del mismo orden.

El interés de los investigadores en España tampoco escapa a los biopolímeros. El desarrollo de nuevos materiales, con aplicaciones en medicina y farmacia, biocompatibles y biodegradables, para su uso en prótesis, implantes, suturas, dosificación de medicamentos ha generado una intensa actividad científica en el campo del estudio de su estructura, propiedades y aplicaciones (50-52).

Los sistemas poliméricos electroactivos, conocidos como músculos artificiales, también han acaparado interés en nuestro país, y han encontrado camino para aplicaciones

avanzadas como materiales inteligentes en el campo de la ingeniería aeroespacial, la robótica y el desarrollo de interfaces interactivas táctiles en informática. En efecto se han llegado a construir mecanismos capaces no solamente de realizar desplazamientos y trabajos mecánicos sino que además presentan sensibilidad táctil (53, 54).

La reología también ha sido un área de gran actividad, en dos vertientes: el estudio de la dinámica molecular y el procesado de polímeros. Caben destacar los trabajos realizados en poliolefinas de nueva generación. La extrema sensibilidad de estas técnicas a la arquitectura molecular, ha favorecido que las técnicas reológicas se planteen como métodos complementarios para la detección de estructuras complejas (ramificaciones de cadena larga) (38). Estos nuevos materiales han servido también como modelos moleculares, y su respuesta viscoelástica lineal se ha validado a la luz de la teoría de reptación (39), lográndose determinar la transición a la que se recupera el régimen de reptación pura predicho por de Gennes ($\tau \propto M^3$) (Figura 2) (55).

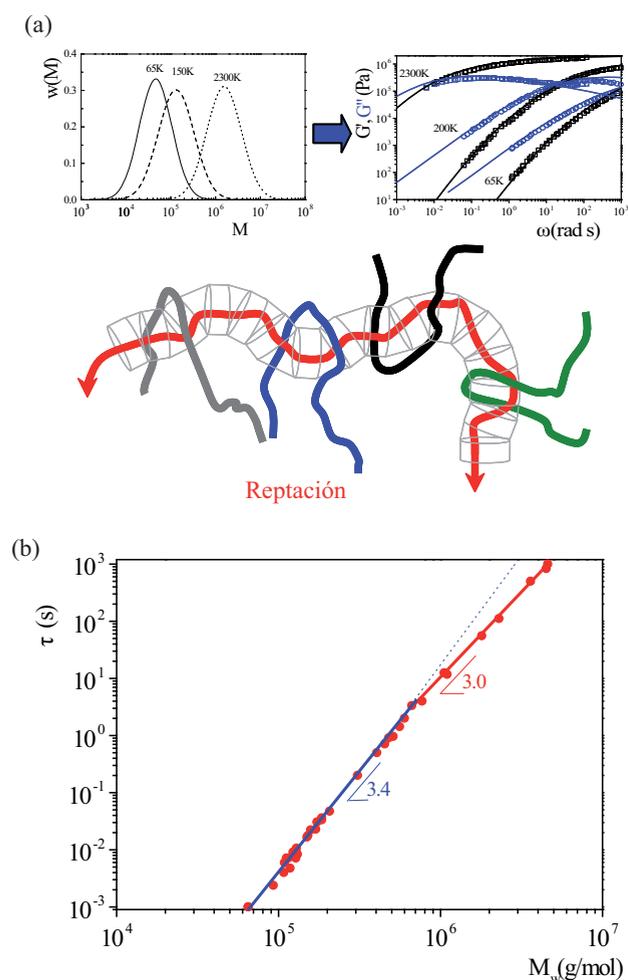


Figura 2. (a) Comparación de la respuesta viscoelástica experimental y teórica prevista por el modelo de reptación a partir de la distribución de pesos moleculares en modelos moleculares de polietileno en el estado fundido. (b) Variación experimental del tiempo de reptación con el peso molecular, obtenida de la relajación mecánica en el estado fundido en modelos moleculares de polietileno, en la que se aprecia la transición al régimen de reptación pura ($\tau \propto M^3$) para pesos moleculares elevados, por encima de 10^6 g/mol.

Desde el punto de vista más aplicado hay que destacar el estudio de los fenómenos de distorsión durante el procesado. En este contexto no solamente se han descubierto y descrito nuevos fenómenos de distorsión que no se habían observado hasta el momento (56) sino que también se han desarrollado metodologías para evitarlos (57).

En resumen, la actividad de los grupos de Física de Polímero en nuestro país abarca una buena parte de estudios experimentales aplicados al conocimiento de la estructura de los diferentes estados en los que puede encontrarse un polímero: sólido amorfo o cristalino, líquido o en disolución, así como a la medida de sus propiedades mecánicas, electro-ópticas y en flujo viscoelástico. Estos estudios experimentales se complementan con técnicas de simulación que engloban aproximaciones tipo Monte Carlo y dinámica molecular, capaces de describir, con un grado alto de fiabilidad, los procesos y estados que intentan representar.

Referencias

- [1] GARCÍA DE LA TORRE, J., HARDIG, S., CARRASCO, B. *Eur. Biophys. J.* **28**, 119 (1999).
- [2] GARCÍA DE LA TORRE, J., HUERTAS, M.L., CARRASCO, B. *Biophys. J.* **78**, 119 (2000).
- [3] GARCÍA DE LA TORRE, J., HUERTAS, M.L., CARRASCO, B.J. *Magn. Reson.* **147**, 138 (2000).
- [4] GARCÍA DE LA TORRE, J., LLORCA, O., CARRASCOSA, J.L., VALPUESTA, J. J. *Eur. Biophys. J.* **30**, 457 (2001).
- [5] GARCÍA DE LA TORRE, J., ORTEGA, A.J. *Am. Chem. Soc.* **127**, 12764 (2005).
- [6] FREIRE, J.J. *Soft Matter* **5**, 1912 (2009).
- [7] FREIRE, J.J. *Soft Matter* **4**, 2139 (2008).
- [8] FREIRE, J.J., RUBIO, A.M. *Polymer* **49**, 2762 (2008).
- [9] DI CECCA, A., FREIRE, J.J. *Macromolecules* **35**, 2851 (2002).
- [10] RUBIO, A.M., BREA, O., FREIRE, J.J., VLAHOS, C. *Macromolecules* **33**, 207 (2000).
- [11] THEODORAKIS, P.E., AVGEROPOULOS, A., FREIRE, J.J., KOSMAS, M., VLAHOS, C. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 466111 (2007).
- [12] HORTA, A., FREIRE, J.J. *Polymer* **45**, 1275 (2004).
- [13] RUBIO, A.M., LODGE, J.F.M., FREIRE, J.J. *Macromolecules* **35**, 5295 (2002).
- [14] ZANUY, D., ALEMÁN, C., LASO, M., MUÑOZ-GUERRA, S. *J. Comput. Chem.* **24**, 770 (2003).
- [15] ALEMÁN, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 704 (2004).
- [16] KARAYIANNIS, N.C., LASO, M. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 050602 (2008).
- [17] KARAYIANNIS, N.C., LASO, M. *Macromolecules* **41**, 1537 (2008).
- [18] LASO, M., KARAYIANNIS, N.C., FOTEINOPOULOU, K., MANSFIELD, M.L., KRÖGER, M. *Soft Matter* **5**, 1762 (2009).
- [19] FOTEINOPOULOU, K., KARAYIANNIS, N.C., LASO, M., KRÖGER, M., MANSFIELD, M.L. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 265702 (2008).
- [20] RAMOS, J., PERISTERAS, L.D., THEODOROU, D.N. *Macromolecules* **40**, 9640 (2007).
- [21] RAMOS, J., VEGA, J.F., THEODOROU, D.N., MARTÍNEZ-SALAZAR, J. *Macromolecules* **41**, 2959 (2008).
- [22] HERNÁNDEZ-CIFRE, J.G., GARCÍA DE LA TORRE, J. *Journal of Rheology* **43**, 339 (1999).
- [23] PAMIES, R. M., LÓPEZ MARTÍNEZ, C., HERNÁNDEZ-CIFRE, J.G., GARCÍA DE LA TORRE, J. *Macromolecules* **38**, 1371 (2005).

- [24] MARTÍNEZ-SALAZAR, J. "Langevin dynamics of the early crystallization stages of a single-chain polyethylene model containing main chain defects", Invited Speaker, 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society.
- [25] RICHTER, D., MONKENBUSCH, M., ARBE, A., COLMENERO, J., *Neutron Spin Echo Investigations on Polymer Dynamics*, Advances in Polymer Science, Vol. 174, Springer Verlag, Berlin (2005).
- [26] GÓMEZ, D., ALEGRÍA, A., ARBE, A., COLMENERO, J. *Macromolecules* **34**, 503-513 (2001).
- [27] DÍAZ-CALLEJA, M., SANCHIS, M.J., DOMÍNGUEZ-ESPINOSA, G., DÍAZ-CALLEJA, R., GUZMÁN, J., RIANDE, E.J. *Chem. Phys.* **129**, 54903 (2008).
- [28] DOMÍNGUEZ-ESPINOSA, G., DÍAZ-CALLEJA, R., RIANDE, E., GARGALLO, L., RADIC, D. *Macromolecules* **39**, 5043 (2006).
- [29] DOMÍNGUEZ-ESPINOSA, G., DÍAZ-CALLEJA, R., RIANDE, E. *Macromolecules* **39**, 3071 (2006).
- [30] COLMENERO, J., ARBE, A. *Soft Matter* **3**, 1474 (2007).
- [31] NIEDZWIEDZ, K., WISCHNEWSKI, A., MONKENBUSCH, M., RICHTER, D., GENIX, A.C., ARBE, A., COLMENERO, J., STRAUCH, M., STRAUBE, E. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 168301 (2007).
- [32] HILLES, H.M., ORTEGA, F., RUBIO, R.G., MONROY, F. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 255503-1 (2004).
- [33] MONROY, F., ORTEGA, F., RUBIO, R.G., RITACCO, H., LANGEVIN, D. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 268302-1 (2005).
- [34] LOBÓN-POO, M., OSÍO BARCINA, J., GARCÍA MARTÍNEZ, A., EXPÓSITO, M.T., VEGA, J.F., MARTÍNEZ-SALAZAR, J., LÓPEZ, M. *Macromolecules* **39**, 7479 (2006).
- [35] RAMOS, J., MUÑOZ-ESCALONA, A., MARTÍNEZ, S., MARTÍNEZ-SALAZAR, J., CRUZ, V. J. *Chem. Phys.* **122**, 074901 (2005).
- [36] CRUZ, V.L., MARTÍNEZ, S., MARTÍNEZ-SALAZAR, J., SANCHO, J. *Macromolecules* **40**, 7413 (2007).
- [37] ALIZADEH, A., MUÑOZ-ESCALONA, A., LAFUENTE, P., GARCÍA RAMOS, J.V., MARTÍNEZ-SALAZAR, J. *Polymer* **40**, 4345 (1999).
- [38] VEGA, J.F., MUÑOZ, M.E., LAFUENTE, P., MUÑOZ-ESCALONA, A., SANTAMARÍA, A. *Macromolecules* **31**, 3639 (1998).
- [39] VEGA, J.F., AGUILAR, M., MARTÍNEZ-SALAZAR, J. *Journal of Rheology* **47**, 1505 (2003).
- [40] SOCCIO, M., NOGALES, A., LOTI, N., MUNARI, A., EZQUERRA, T.A. *Phys.Rev.Lett.* **98**, 037801 (2007).
- [41] BALTÁ-CALLEJA, F.J., FLORES, A., ANIA, F. EN: MICHLER G.H., BALTÁ-CALLEJA F.J., editors. *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, Chapter 8, Taylor and Francis (2005).
- [42] FLORES, A., ANIA, F., BALTÁ-CALLEJA, F.J. *Polymer* **50**, 729 (2009).
- [43] PUENTE ORENCH, I., STRIBECK, N., ANIA, F., BAER, E., HILTNER, A., BALTÁ-CALLEJA, F.J. *Polymer* **50**, 2680 (2009).
- [44] CARRETERO-GONZÁLEZ, J., RETSOS, H., VERDEJO, R., TOKI, S., HSIAO, B.S., GIANNELIS, E.P., LÓPEZ-MANCHADO, M.A. *Macromolecules* **41**, 6763 (2008).
- [45] LINARES, A., CANALDA, J.C., CAGIAO, M.E., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.C., NOGALES, A., MARTÍN-GULLÓN, I., VERA, J., EZQUERRA, T.A. *Macromolecules* **41**, 7090 (2008).
- [46] LASAGABÁSTER, A., ABAD, M.J., BARRAL, L., ARES, A., BOUZA, M. *Polymer* **50**, 2981 (2009).
- [47] VELASCO, J.I., MORHAIN, C., MARTÍNEZ, A.B., RODRÍGUEZ-PÉREZ, M.A., DE SAJA, J.A. *Polymer* **43**, 6805 (2002).
- [48] VELASCO, J.I., MORHAIN, C., MARTÍNEZ, A.B., RODRÍGUEZ-PÉREZ, M.A., DE SAJA, J.A. *Polymer* **43**, 6813 (2002).
- [49] VEGA, J.F., MARTÍNEZ-SALAZAR, J., TRUJILLO, M., ARNAL, M.L., MÜLLER, A.J., BREDEAU, ST. DUBOIS, PH. *Macromolecules* **42**, 4719 (2009).
- [50] ALEMÁN, C., LOTZ, B., PUIGGALI, J.J. *Macromolecules* **34**, 4795 (2001).
- [51] MELIS, J., ZANUY, D., ALEMÁN, C., GARCÍA-ÁLVAREZ, M., MUÑOZ-GUERRA, S. *Macromolecules* **35**, 8774 (2002).
- [52] OTERO, T.F., EN *STRUCTURAL BIOLOGICAL MATERIALS. Design and Structure-Properties Relationships* (Eds. M. Elices, R.W. Cahn) Pergamon Materials Series, Pergamon, Amsterdam 2000, 187-220)
- [53] OTERO, T.F., CORTÉS, M.T. *Advanced Materials* **15**, 280 (2003).
- [54] MEDEL, F., GÓMEZ-BARRENA, E., GARCÍA-ÁLVAREZ, RÍOS, F., GRACIA-VILLA, R.L., PUÉRTOLAS, J.A. *Biomaterials* **25**, 9 (2004).
- [55] VEGA, J.F., PETERS, G.W.M., RASTOGI, S., MEIJER, H.M.H. *Journal of Rheology* **48**, 663 (2004).
- [56] FERNÁNDEZ, M., SANTAMARÍA, A., MUÑOZ, M.E., MÉNDEZ, L. *Journal of Rheology* **45**, 595 (2001).
- [57] VEGA, J.F., AGUILAR, M., EXPÓSITO, M.T., MARTÍNEZ-SALAZAR, J. *Macromolecules* **37**, 681 (2004).

Javier Martínez-Salazar
Juan Francisco Vega

Departamento de Física Macromolecular,
Instituto de Estructura de la Materia. CSIC