

ASPECTOS CINÉTICOS DE LA CRISTALIZACIÓN ISOTERMA DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN SUS MEZCLAS CON UN COPOLÍMERO DE ETILENO-ALCOHOL VINÍLICO

A. Ares¹, C. Marco^{2}, M. Gómez², G. Ellis², M. J. Abad¹, L. Barral¹*

1) Grupo de Polímeros, E.U.P.-Ferrol, Universidad de A Coruña, Avda. 19 Febrero, s/n. 15405-Ferrol, España

2) Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España. *Correo electrónico cmarco@ictp.csic.es*

Recibido: Marzo 2009; Aceptado: Mayo de 2009

RESUMEN

Se ha analizado el comportamiento de cristalización en condiciones isoterma a partir del fundido, del polipropileno isotáctico en sus mezclas entre un 10 y un 40% en peso, con un copolímero de etileno y alcohol vinílico, analizándose la influencia de un copolímero de etileno y ácido metacrílico, como agente compatibilizante. El análisis de las constantes de velocidad del proceso de cristalización isoterma del polipropileno isotáctico determinadas a partir de los tiempos asociados a un 50% de transformación cristalina, y de los valores de las energías libres interfaciales basales asociadas a la etapa de nucleación cristalina correspondientes al régimen III de cristalización, ponen de manifiesto la actividad nucleante de los cristalitas del copolímero EVOH, sobre la nucleación cristalina del iPP en sus mezclas binarias, lo que se traduce en un aumento de su velocidad de cristalización. La presencia del agente de interfase genera un efecto de compatibilización que suprime dicha actividad nucleante y aumenta la energía libre de nucleación con la consiguiente reducción de la velocidad de cristalización del polipropileno.

Palabras claves: Polipropileno, EVOH, cristalización, compatibilización, ionómero, nucleación cristalina.

ABSTRACT

The isothermal crystallization behaviour from the melt of isotactic polypropylene in blends with 10 – 40% by weight of an ethylene-vinyl alcohol copolymer has been analysed. The influence of an ethylene-methacrylic acid copolymer compatibilizing agent was studied. The rate constants of the isothermal crystallization process of iPP were determined from the times associated with 50% crystalline transformation. The values of basal interfacial free energies associated with the nucleation stage, corresponding with crystallization regime III, demonstrate the nucleation activity of small crystals of the EVOH copolymer on the crystalline nucleation of iPP in binary blends, and an increase in the crystallization rate. The presence of the interfacial agent generates a compatibilizing effect which extinguishes this nucleating activity, and increases the free energy of nucleation, with the consequent reduction in the crystallization rate of polypropylene.

Keywords: Polypropylene, EVOH, crystallization, compatibility, ionomer, crystalline nucleation.

1. INTRODUCCIÓN

Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico, EVOH, son sistemas muy adecuados para su aplicación como componentes de mezclas poliméricas con buenas propiedades barrera y alta resistencia a disolventes e hidrocarburos [1, 2]. Sin embargo, una de las principales desventajas para el uso de este tipo de copolímeros es su elevada tendencia a la captación de humedad [3-5], por lo que una de las estrategias fundamentales para el diseño de este tipo de mezclas es combinarlos con polímeros apolares como las poliolefinas, especialmente polietileno y propileno.

Estas mezclas poliolefina/EVOH son sistemas inmiscibles y precisan de la contribución de agentes compatibilizantes que optimicen las propiedades finales [6-15]. Entre estos agentes compatibilizantes, los ionómeros están siendo especialmente utilizados para aplicaciones de filme donde se combinen buenas condiciones de procesado con mejoras en transparencia y propiedades barrera [9-12, 16].

El sistema binario polipropileno isotáctico/EVOH es un buen y representativo ejemplo de mezcla entre dos polímeros semicristalinos donde no existe cocrystalización, sino que, por el contrario, se manifiesta la cristalización independiente de cada uno de los componentes. Existe numerosa literatura sobre la procesabilidad, el comportamiento mecánico y permeabilidad, entre otras propiedades, de este tipo de mezclas, existiendo alguna información, dentro de un contexto más amplio, del comportamiento de cristalización y fusión de ambos componentes en estas mezclas binarias [9, 10, 13, 15, 17-19]. Recientemente se ha descrito, a partir de estudios de cristalización dinámica, la influencia de la compatibilización generada por un ionómero de sodio como agente de interfase sobre la actividad nucleante del EVOH en este tipo de mezclas [20], así como la influencia de la fase cristalina del EVOH y del mismo agente compatibilizante sobre la cristalización isoterma del polipropileno [21]. En la misma dirección, el objetivo fundamental de este trabajo es el estudio de la cinética de cristalización isoterma a partir del fundido del polipropileno isotáctico, en presencia de la fase cristalina segregada de un copolímero EVOH, con especial énfasis en el análisis de las energías involucradas en la interfase de la nucleación cristalina.

2. EXPERIMENTAL

El polipropileno isotáctico, iPP, utilizado fue el grado *ISPLEN PP044W3f* proporcionado por *Repsol-YPF (España)*, MFI de 3,02 g/10 min (230°C, 2,160 kg) y densidad de 0,90 g.cm⁻³. El copolímero de etileno-alcohol vinílico, EVOH, fue el grado F101B de *EVAl Europe (Kuraray Company Ltd., Kurashi, Japan)*, con un contenido en etileno del 32,9%, MFI de 6,33 g/10 min (230°C, 2,160 kg) y densidad de 1,19 g.cm⁻³. El ionómero de sodio, *Surlyn 8528*, es un copolímero al azar de etileno-ácido metacrílico, de *Dupont (Wilmington, DE)*, MFI de 1,10 g/10 min (190°C, 5 kg) y densidad de 0,93 g.cm⁻³.

Las mezclas binarias PP/EVOH fueron preparadas, en las proporciones 90/10, 70/30 y 60/40 en peso, denominadas como A0, C0, D0, respectivamente, y las ternarias PP/EVOH/Ión.Na⁺ mediante la adición del ionómero *Surlyn* en concentraciones del 10% en peso respecto del copolímero EVOH, denominadas como A10, C10 y D10, respectivamente. El secado de los componentes y el mezclado mediante extrusión se realizó como se detalla en un trabajo anterior [9].

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un calorímetro *Perkin Elmer* DSC 7/7700/UNIX, utilizándose para su calibración indio ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$) y cinc ($T_m = 419,47^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 108,37 \text{ J.g}^{-1}$). Se utilizaron cápsulas de aluminio con un peso de muestra del orden de 12 mg, previamente secadas a vacío a 80°C durante 24 horas.

La primera etapa de la cristalización isoterma consistió en un calentamiento a 210°C durante 5 minutos bajo atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 25 mL.min^{-1} . Posteriormente las muestras fueron enfriadas, a una velocidad de $64 \text{ grado.min}^{-1}$, hasta cada una de las temperaturas de cristalización predeterminadas, T_c , registrándose la exoterma en función del tiempo. Concluida esta etapa y desde T_c se aplicó un ciclo de calentamiento hasta 210°C a una velocidad de 5 grado.min^{-1} . La temperatura de fusión, T_m , se determinó como la correspondiente al máximo de la endoterma de fusión obtenida en el barrido de calentamiento. La entalpía aparente de cada transición, endo o exotérmica, ΔH_{ap} , se determinó como el área bajo la curva de transformación y la conversión hasta nivel de cristalinidad, $(1-\lambda)$, se realizó mediante la ecuación (1):

$$1 - \lambda = 100 \frac{\Delta H_{ap}}{\Delta H_m} \quad (1)$$

donde $\Delta H_m = 137,9 \text{ J.g}^{-1}$ es la entalpía del iPP 100% cristalino [22]. Los tiempos asociados a cada nivel de transformación, τ_i , se determinaron mediante integración de las correspondientes exotermas de cristalización. El análisis de la velocidad de cristalización, G , se efectuó a partir de los valores de $\tau_{0,1}$, $G \sim (\tau_{0,1})^{-1}$, considerado como el tiempo necesario para alcanzar una conversión cristalina del 10%.

Las medidas de difracción de rayos-X a ángulos altos, WAXS, se realizaron en un difractómetro *Philips* usando la radiación CuK_α filtrada sobre Ni, a una velocidad de barrido de $1^\circ.\text{min}^{-1}$ en la región angular 2θ entre 5 y 35° . Las muestras se midieron en forma de películas preparadas por compresión y cristalizadas en una célula de temperatura *Mettler FP90/FP82 HT*, bajo condiciones análogas a las comentadas en la cristalización isoterma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El polipropileno isotáctico y el copolímero EVOH son inmiscibles en el estado fundido y durante el proceso de enfriamiento, se produce primero la cristalización del copolímero y posteriormente lo hace el polipropileno en presencia de los cristaltos de EVOH previamente formados [20].

En un trabajo publicado recientemente hemos descrito el comportamiento de cristalización isoterma del polipropileno isotáctico en sus mezclas con EVOH, en un intervalo de temperaturas de cristalización entre 120 y 138°C, habiendo puesto de manifiesto la existencia de un marcado aumento en la velocidad de cristalización isoterma del iPP por la presencia del copolímero, como puede verse en la Figura 1, donde se muestra la variación de $\tau_{0,1}$ con el subenfriamiento $\Delta T = T_m^0 - T_c$, considerando $T_m^0 = 210^\circ\text{C}$. Este efecto nucleante, que no afecta a la formación del polimorfo monoclinico del iPP, desaparece por la adición de un agente compatibilizante como el ionómero *Surlyn* a las mezclas binarias iPP/EVOH [21].

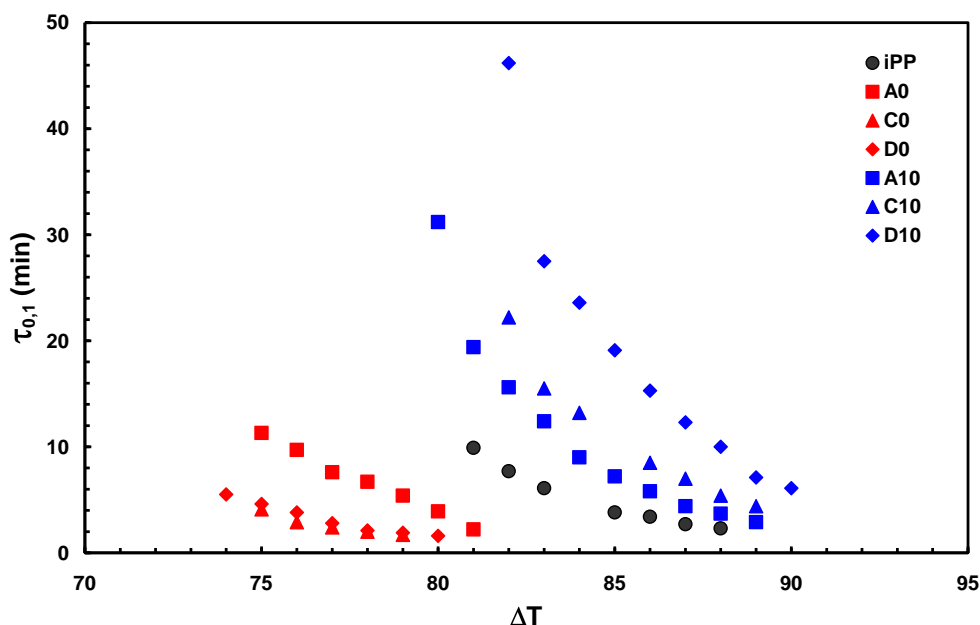


Figura 1. Variación de $\tau_{0,1}$ con el subenfriamiento ΔT .

Las constantes de velocidad global del proceso de cristalización, k , fueron determinadas a partir del tiempo necesario para alcanzar el 50% de transformación cristalina, $\tau_{0,5}$, utilizando la expresión [23]:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{0,5}^n} \quad (2)$$

donde n es el parámetro que refleja el modo de nucleación y crecimiento, el cual fue determinado utilizando el modelo cinético de crecimiento libre de los cristales descrito por *Göler-Sachs* [24], que viene expresado mediante la sencilla ecuación:

$$1 - \lambda(t) = k t^n \quad (3)$$

como puede verse en la Figura 2, para el caso de la mezcla ternaria A10, a modo de ejemplo.

En la Tabla 1 se detallan los valores de k asociados a la cristalización del iPP en presencia del copolímero EVOH, en las mezclas binarias y ternarias.

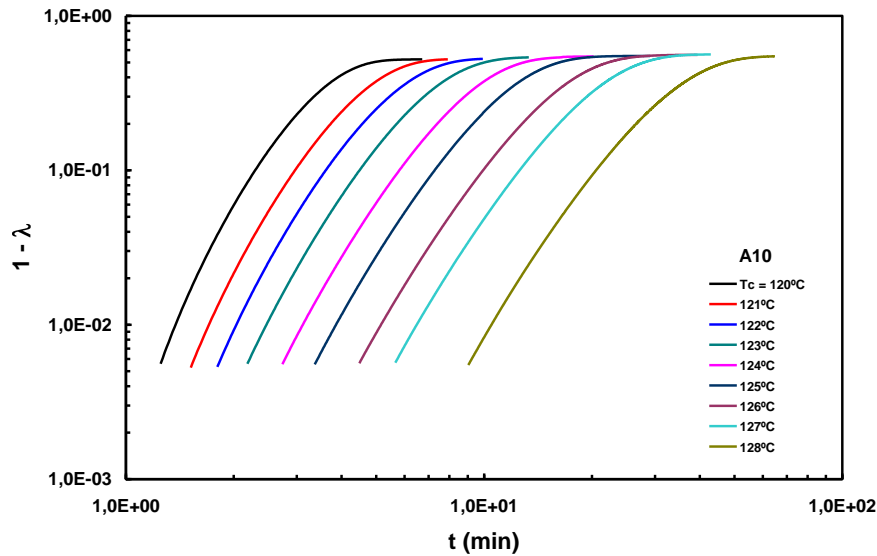


Figura 2. Variación de la cristalinidad del iPP con el tiempo de cristalización, en la mezcla A10, a las temperaturas de cristalización indicadas.

Tabla 1. Valores de k para las mezclas binarias y ternarias en los intervalos de cristalización isoterma analizados para cada mezcla.

$T_c(^{\circ}C)$	$k (min)^n \times 10^5$						
	<i>iPP</i>	<i>A0</i>	<i>A10</i>	<i>C0</i>	<i>C10</i>	<i>D0</i>	<i>D10</i>
120							4,7
121			70,5		17,8		2,2
122	332,2		24,4		7,5		0,6
123	154,8		12,1		2,6		0,3
124	61,3		3,2		1,2		0,1
125	34,4		1,3				0,05
126	-		0,6		0,2		0,02
127	5,5		0,2		0,1		0,01
128	2,1		0,06		0,03		0,004
129	0,8	102,5	0,02				
130		50,1	0,007			1774,5	
131		17,7		980,0		661,0	
132		11,1		412,6		412,6	
133		4,1		184,9		120,2	
134		1,6		61,3		34,4	
135		1,0		16,9		15,3	
136						6,7	

En primer lugar, es evidente la diferencia de intervalo de temperaturas de cristalización del iPP neto, 122-129°C, en comparación con el correspondiente al iPP en las muestras binarias con el copolímero EVOH, 129-136°C, para valores del mismo orden de la constante de velocidad, lo cual se refleja claramente en la Figura 3.

Por el contrario, la adición del agente interfacial *Surlyn* a las mezclas binarias modifica sustancialmente el comportamiento de cristalización del iPP, donde la reducción de su velocidad de cristalización queda patente en los valores de k obtenidos, para la mismas temperaturas de cristalización, respecto del iPP neto y del iPP en las mezclas binarias iPP/EVOH. Esta reducción en los valores de la constante de velocidad refleja, por un lado, la supresión del efecto nucleante de los cristalitos del EVOH sobre la cristalización del iPP en las mezclas binarias y, por otro, la compatibilización del EVOH con el iPP. Ambos efectos parecen ser dependientes de la concentración de EVOH y de agente compatibilizante en las mezclas. Esta acción compatibilizante debe residir en la variación de la distribución de fuerzas intermoleculares del EVOH, cuyas cadenas están fuertemente asociadas a través de puentes de hidrógeno, por la presencia del ionómero, como se ha descrito para otro tipo de mezclas [4, 25-29].

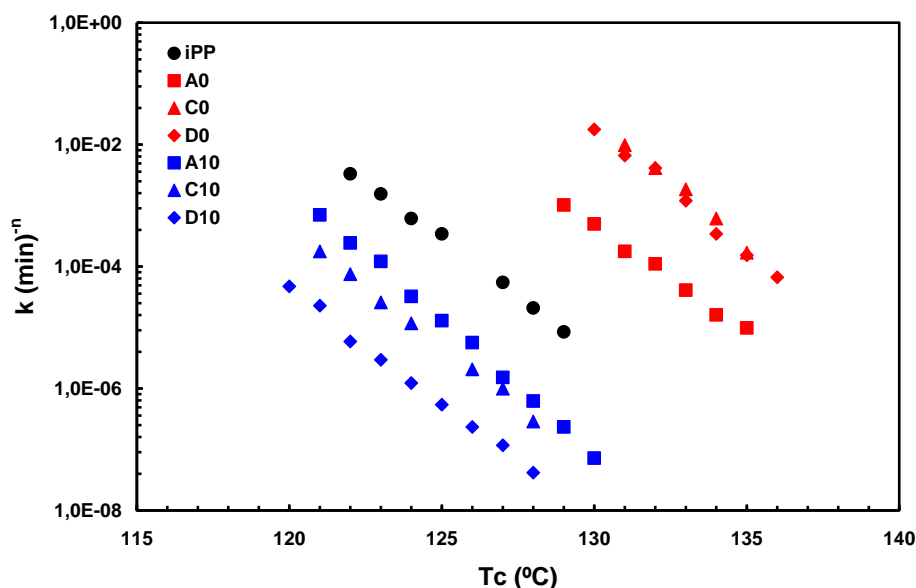


Figura 3. Variación de la constante de velocidad de cristalización del iPP con la temperatura de cristalización para las mezclas indicadas.

Los hechos anteriormente mencionados, tanto efecto nucleante como compatibilización, deben modificar sustancialmente los fenómenos de interfase en la nucleación cristalina del iPP y, con ello, su velocidad de cristalización. En condiciones de bajos subenfriamientos, la velocidad de cristalización de materiales poliméricos es mayor cuanto mayor es la temperatura de cristalización, lo que implica que el proceso está controlado por la etapa de nucleación, es decir, por la energía

libre necesaria para la formación de un núcleo cristalino estable o energía libre de nucleación, ΔG^* [24].

En la cristalización del polipropileno isotáctico se ha descrito la existencia de tres regímenes de cristalización diferentes [30-37] asociados a discontinuidades en el coeficiente de temperatura como consecuencia de diferentes modos de crecimiento cristalino. La transición entre los regímenes II-III se produce a una temperatura de cristalización de 135-137°C y entre 148 y 155°C para la transición entre los regímenes I y II [32, 33, 38]. De acuerdo con ello y teniendo en cuenta el intervalo de temperatura de cristalización analizado en este trabajo, la cristalización del iPP transcurre en el régimen III, es decir, la velocidad de crecimiento cristalino depende tanto de la velocidad de nucleación como de la velocidad de crecimiento lateral.

La presencia de un sustrato extraño al fundido de iPP, como son los cristalitos de EVOH previamente crecidos, debe reducir el tamaño crítico de los núcleos cristalinos de iPP necesario para su posterior crecimiento, ya que la generación de una interfase entre el cristal polimérico y el sustrato puede estar menos restringida que la generación de un núcleo cristalino a partir del fundido. En consecuencia, la nucleación heterogénea debe transcurrir por la disminución de la energía libre de nucleación, lo cual se traduce en una mayor velocidad de cristalización. Si se considera que la energía de nucleación, ΔG^* , es decir, la energía libre necesaria para la formación de un núcleo de tamaño crítico, viene dada por la expresión:

$$\Delta G^* = \frac{4b_o \sigma_u \sigma_e T_m^0}{\Delta H_m \Delta T} \quad (4)$$

donde σ_e y σ_u son las energías libres interfaciales en las caras basal y lateral del cristalito, respectivamente, ΔH_m es la entalpía de fusión del sistema 100% cristalino y $b_o = 6,26 \text{ \AA}$ representa el espesor de la monocapa cristalina añadida en el crecimiento, y donde las energías libres interfaciales vienen dadas por [39]:

$$\sigma_u = \alpha \Delta H_{100} (a_o b_o)^{1/2} \quad (5)$$

$$\sigma_e = \frac{K_{g(III)} k}{4b_o T_m^0 \alpha a_o b_o^{1/2}} \quad (6)$$

siendo $\alpha \sim 0,1$ y $a_o b_o = 34,37 \text{ \AA}^2$ representa la sección normal de cadena en el cristal de iPP.

De acuerdo con la teoría cinética de la cristalización [36, 40], la velocidad de cristalización G viene dada por la expresión:

$$\log G + \frac{U}{2,3R(T_c - T_\infty)} = \log G_0 - \frac{K_g}{2,3T_c \Delta T} \quad (7)$$

donde $K_{g(III)} = 4 \sigma_u \sigma_e b_0 T_m^0 / k \Delta H_{100}$ para el Régimen III, siendo k la constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg.K⁻¹. El término $U/2,3R(T_c - T_\infty)$, representa el transporte a través de la interfase líquido-cristal a la temperatura de cristalización [39], siendo T_∞ la temperatura a la cual la viscosidad del sistema es infinito e igual a la diferencia $T_g - 30$, que para el polipropileno corresponde al valor de 231,1 K, y donde U es un parámetro variable, para el cual se adopta generalmente el valor de 1.500 cal.mol⁻¹. A partir de la pendiente de la representación del primer miembro de la ecuación (7) en función de $1/T_c \Delta T$ (véase la Figura 4), se obtuvieron los valores de energía libre interfacial basal asociadas al iPP, tanto en las mezclas binarias como ternarias, que se detallan en la Tabla 2.

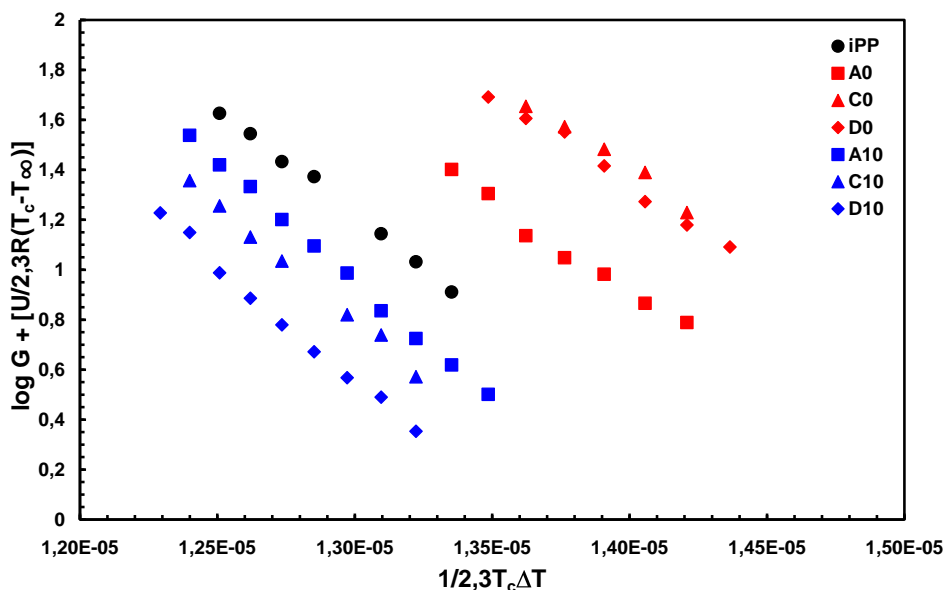


Figura 4. Coeficiente de temperatura de la cristalización isoterma del iPP determinado a partir de la ecuación (7), para las mezclas indicadas.

En nuestro caso, se obtuvo un valor de σ_e de 165 erg.cm⁻² para el iPP neto, valor muy coherente para el encontrado para este tipo de polipropilenos en otros estudios con cargas y aditivos nucleantes [41, 42]. Los valores de energía libre interfacial basal asociados a la cristalización del iPP publicados en la literatura oscilan entre 40 y 230 erg.cm⁻², lo que es debido a diferencias en los valores de T_m^0 , tacticidad, la presencia de irregularidades introducidas en el plegamiento por los defectos de cadena y a la distribución de peso molecular [33,34,38,41].

Tabla 2. Valores de σ_e del iPP en las mezclas binarias y ternarias.

<i>Muestra</i>	σ_e (erg.cm ⁻²)
iPP	165
A0	140
C0	138
D0	139
A10	187
C10	180
D10	182

En nuestro conocimiento no existen datos en la literatura acerca de los valores de la energía libre interfacial basal asociada a la cristalización isoterma del polipropileno isotáctico en presencia de EVOH, pero parece evidente que la reducción en los valores de σ_e en las mezclas binarias, hasta 138-140 erg.cm⁻², respecto del valor de 165 erg.cm⁻² en el caso del iPP neto, está asociado, de acuerdo con el criterio de Beck [43], al efecto nucleante ejercido por los cristalitas de EVOH, al igual que ocurre en el caso de la cristalización del PP en presencia de agentes nucleantes, nanocargas y cargas vegetales [41, 42, 44-47]. Por el contrario, en las mezclas ternarias, los valores de σ_e aumentan hasta 180-187 erg.cm⁻², lo que indica que la generación de compatibilidad entre la matriz polipropilénica y el copolímero EVOH, por la presencia del *Surlyn*, va acompañada de una modificación sustancial de la interfase, que no solo cancela el efecto nucleante ya mencionado sino que, por el contrario, aumenta la energía libre de nucleación (véase la Figura 5), y con ello, retarda el proceso de cristalización del iPP, lo que es indicativo de la existencia de cierto nivel de miscibilidad entre los componentes [48, 49].

Por otro lado, los termogramas, obtenidos por DSC, correspondientes al calentamiento posterior a cada proceso de cristalización isoterma del iPP neto presentan una sola endoterma de fusión cuyo máximo está localizado entre 160 y 164°C, que corresponde a la fusión de cristales α del polipropileno isotáctico. Este hecho se confirmó mediante difracción de rayos X, donde el análisis de los difractogramas mostró solamente la presencia de las reflexiones cristalinas a $2\theta = 14,2, 17,0, 18,8, 21,2$ y $22,0^\circ$, asociadas a los planos cristalinos (110), (040), (130), (111) y (041) del polimorfo monoclinico del iPP, respectivamente [50].

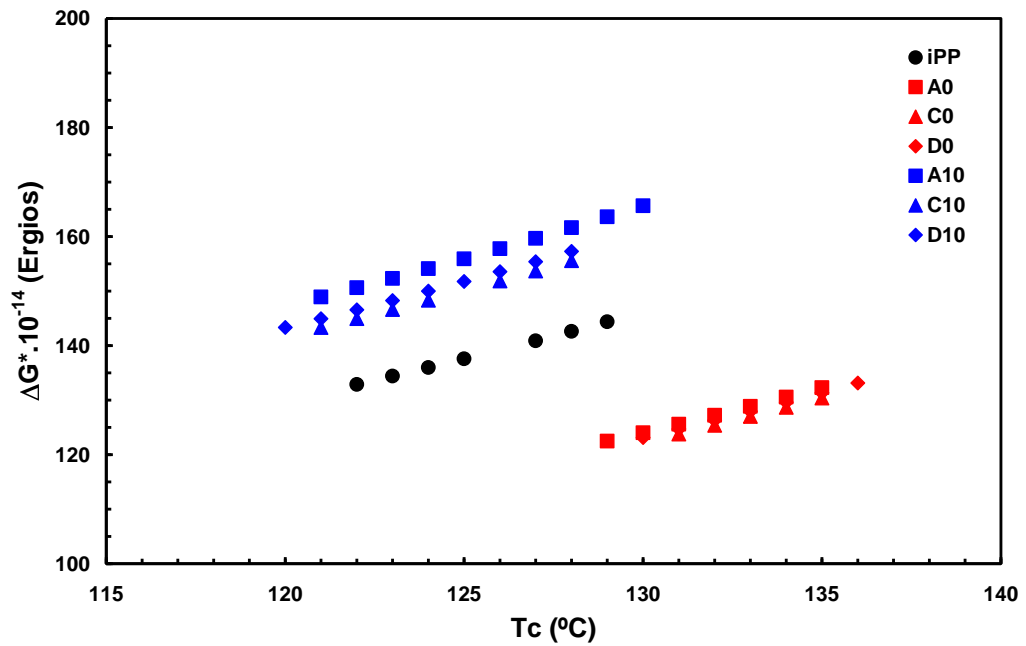


Figura 5. Variación de la Energía libre de nucleación del iPP con la temperatura de cristalización, para las mezclas indicadas.

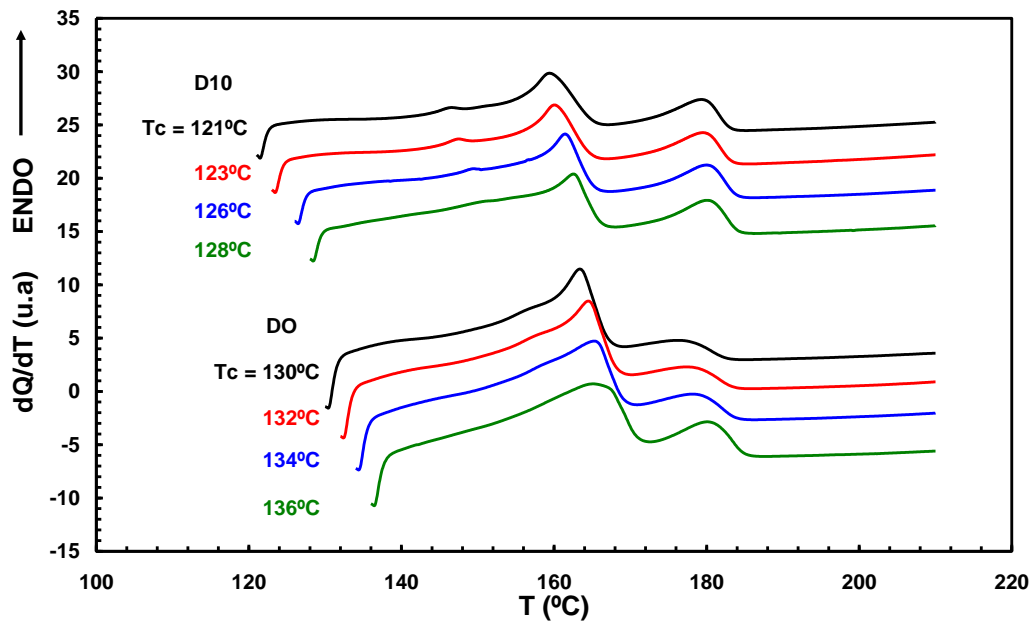


Figura 6. Curvas calorimétricas (DSC) correspondientes al calentamiento después de cristalización isoterma, a las temperaturas indicadas, de las mezclas D0 y D10.

El análisis de las curvas calorimétricas de calentamiento de las mezclas binarias y ternarias, después de cristalización isoterma, mostró la endoterma de fusión asociada al copolímero EVOH, alrededor de 180°C, junto con la endoterma entre 160 y 170°C, asociada a la fusión del polimorfo monoclinico del polipropileno (véase la Figura 6). Esta última endoterma presenta, en el caso de las mezclas binarias, una cierta asimetría en la región de baja temperatura, manifestada en forma de

hombros y cuyo máximo es dependiente de la temperatura de cristalización. Esta asimetría es más patente cuando la cristalización se produce a grandes subenfriamientos y está asociada a la existencia de procesos de fusión y recristalización con posterior fusión [30, 31, 50].

El aumento de temperatura de fusión de los cristales monoclinicos observado en las mezclas binarias respecto de las ternarias (Figura 6) es consecuencia de los menores subenfriamientos, es decir, mayores temperaturas de cristalización, utilizados en el proceso de cristalización isoterma, lo que da lugar a cristales mas perfectos y de mayor tamaño.

En el caso de las mezclas ternarias, los termogramas de calentamiento muestran una pequeña endoterma, con muy baja entalpía, en la región de 145-155°C, que corresponde a la fusión de cristales β del polipropileno. La presencia de esta pequeña fracción trigonal del iPP se corroboró por la detección de la reflexión cristalina a $2\theta = 16,2^\circ$, de muy baja intensidad, asociada al plano (300) de este polimorfo cristalino [50]. La presencia de este polimorfo en las mezclas ternarias no es sorprendente, ya que su generación tiene lugar a subenfriamientos mayores [51]. La proporción de polimorfos trigonal/monoclinico disminuye y la temperatura de fusión aumenta a medida que aumenta la temperatura de cristalización [52, 53], es decir, a medida que aumenta la energía libre de nucleación y, por lo tanto, la velocidad de cristalización disminuye [24].

CONCLUSIONES

El análisis de las constantes de velocidad del proceso de cristalización isoterma, a partir de fundido, del polipropileno isotáctico en sus mezclas binarias con un copolímero EVOH, y ternarias mediante la adición de un agente de interfase de naturaleza ionomérica, determinadas a partir de los tiempos asociados a un 50% de transformación cristalina, y de los valores de las energías libres interfaciales basales asociadas a la etapa de nucleación cristalina correspondientes al regimen III de cristalización, ponen de manifiesto la actividad nucleante de los cristalitas del copolímero EVOH, previamente formados, sobre la nucleación del iPP en sus mezclas binarias, lo que se traduce en un aumento de su velocidad de cristalización sin alteración de la estructura cristalina. La presencia del agente de interfase altera el balance de interacciones intermoleculares del copolímero EVOH, generando un efecto de compatibilización que se traduce en la supresión de su actividad nucleante y en el aumento de la energía libre de nucleación con la consiguiente reducción de la velocidad de cristalización y la formación de una pequeña fracción de polimorfo trigonal en el polipropileno.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido realizado con financiación de la Secretaria General de Investigación y Desarrollo de la Xunta de Galicia, a través del Proyecto XUGA-

PGIDT02TM17201PR.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Finch CA "Polyvinyl Alcohol", John Wiley, New York 1993
- [2] Takahashi M, Tashiro K, Amiya S, *Macromolecules*, **32**, 5860 (1999)
- [3] Yeo JH, Lee CH, Park CS, Lee KJ, *Adv. Polym. Tech.*, **20**, 191 (2001)
- [4] Lagarón JM, Giménez E, Gavara R, Saura J, *Polymer*, **42**, 9531 (2001)
- [5] Lagarón JM, Cava D, *Macromol. Symp.*, **205**, 225 (2004)
- [6] Lee SY, Kim SC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1245 (1998)
- [7] Kalfoglou NK, Samios CK, Papadopoulos CP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 589 (1998)
- [8] Wang Q, Qi R, Shen Y, Liu Q, Zhou C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3220 (2007)
- [9] Abad MJ, Ares A, Barral L, Cano J, Diez FJ, García-Garabal S, López J, Ramírez C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1763 (2004)
- [10] Abad MJ, Ares A, Barral L, Eguiazabal JI, *Polym. Int.*, **54**, 673 (2005)
- [11] Montoya M, Abad MJ, Barral L, Bernal C, *Eur. Polym. J.*, **42**, 265 (2006)
- [12] Montoya M, Abad MJ, Barral L, Bernal C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1271 (2005)
- [13] Fisher I, Zoklan J, Siegmann A, Narkis M, *Polymer Compos.*, **31**, 476 (2004)
- [14] Kamal MR, Garmabi H, Hiozhabr S, Arghyris L, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 41 (2004)
- [15] Ait-Kadi A, Bousmina M, Yousefi AA, Mighri F, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1114 (2007)
- [16] Samios CK, Kalfoglou NK, *Polymer* **42**, 3687 (2001)
- [17] Son TW, Lim SK, Lee DW, Lee EW, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1049 (1999)
- [18] Faisant JB, Ait-Kadi A, Bousmina M, Deschenes L, *Polymer*, **39**, 533 (1998)
- [19] Fisher I, Siegmann A, Narkis M, *Polym. Compos.*, **23**, 34 (2004)
- [20] Ares A, Marco C, Gómez M, Ellis G, Abad MJ, Barral L, *Rev. Iberoam. Polím.*, en prensa (2009)
- [21] Ares A, Marco C, Gómez M, Ellis G, Abad MJ, Barral L, *Eur. Polym. J.* (en prensa 2009)
- [22] Fatou G, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1057 (1971)
- [23] Kim SH, Park SW, Gil WS, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1383 (1998)
- [24] Mandelkern L "Crystallization of polymers", 2ª Edición. Volumen I. Cambridge University Press, 2002
- [25] Coleman MM, Yang X, Zhang H, Painter PC, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B32**, 295 (1993)
- [26] De Petris S, Laurienzo P, Malinconico M, Pracella M, Zendron M, *J. Appl Polym Sci.*, **68**, 637 (1998)
- [27] Lee SY, Kim SC, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998; 67: 2001-2014
- [28] Uno M, Norton LJ, Kramer EJ, Oda H, *J. Mater. Sci.*, **33**, 853 (1998)
- [29] Russo P, Acierno D, Di Maio L, Demma G, *Eur. Polym. J.*, 1999; 35: 1261-1268
- [30] Lovinger AJ, Chua JO, Gryte CC, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 641 (1977)
- [31] Cheng SZD, Janimag JJ, Zhang A, Hsieh ET, *Polymer*, **32**, 648 (1991)
- [32] Ibadon AO, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 579 (1999)
- [33] Janimak JJ, Cheng SZD, *J. Polym. Eng.*, **10**, 21 (1991)
- [34] Monasse B, Haudin J.M, *Coll. Polym. Sci.*, **264**, 117 (1986); *Ibid* **266**, 679 (1988); *Ibid* **263**, 822 (1985)
- [35] Bartczak Z, Galeski A, *Polymer*, **31**, 2027 (1990)
- [36] Clark EJ, Hoffman JD, *Macromolecules*, **17**, 878 (1984)
- [37] Ding Z, Spruiell JE, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **35**, 1077 (1997)
- [38] Bond EB, Spruiell JE, Lin JS, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 3050 (1999)
- [39] Hoffman JD, Frolen LJ, Ross GS, Lauritzen JI, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **79A**, 671 (1975)
- [40] Hoffman JD, *Polymer*, **24**, 3 (1983)
- [41] Marco C, Blancas C, *Rev. Iberoam. Polím.*, **6(1)**, 1 (2005)
- [42] Bouza R, Marco C, Ellis G, Martín Z, Gómez MA, Barral L, *J. Thermal. Anal. Cal.*, **94**, 119 (2008)
- [43] Beck HN, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 371 (1975)
- [44] Fena Y, Jin X, Hay JN, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2089 (1998)
- [45] Yin J, Wang S, Zhang Y, Zhang Y, *J. Polym. Sci. Polymer Phys.*, **43**, 1914 (2005)
- [46] Li C, Zhang D, Li Z, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2644 (2002)
- [47] Ma J, Zhang S, Qi ZZ, Li G, Hu Y, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1978 (2002)
- [48] Runt JP "Crystalline Polymer Blends, Polymer Blends", Volumen 1. Paul DR, Bucknall CB (Editores). John Willey & Sons, New Cork 2000
- [49] Marco C, Ellis G, Gómez MA, Fatou JG, Arribas JM, Campoy I, Fontecha A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2665 (1997)

- [50] “*Polypropylene. Structure, blends and composites*”, J. Karger-Kocsis (Editor). Chapman & Hall, London, 1995
- [51] Varga J, *J. Macromol. Sci. Phys. B.*, **41**, 1121 (2002)
- [52] Varga J, Mudra J, Ehrenstein GW, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2357 (1999)
- [53] Marco C, Gómez MA, Ellis G, Arribas JM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 53 (2002)