

INFLUENCIA DE LA COMPATIBILIZACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD NUCLEANTE EN MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y 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: Julio 2009

RESUMEN

Se ha estudiado, por calorimetría diferencial de barrido, el comportamiento de cristalización en condiciones dinámicas 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, Ion.Na⁺, como agente compatibilizante. La temperatura de cristalización del iPP se ve sensiblemente aumentada por la presencia del EVOH en las mezclas binarias, efecto que es dependiente de la composición de la mezcla, y que refleja la existencia de un efecto nucleante sobre la cristalización del iPP por la presencia de los cristallitos de EVOH previamente formados en el fundido de polipropileno. La presencia del ionómero en las mezclas ternarias anula dicho efecto nucleante, lo que debe atribuirse a un fenómeno de compatibilización, que no parece suficiente como para modificar el comportamiento de cristalización del EVOH.

Palabras clave: Polipropileno, EVOH, cristalización, compatibilización, ionómero

ABSTRACT

Differential scanning calorimetry was used to study the dynamic crystallization behaviour of isotactic polypropylene in blends with between 10 – 40% by weight of an ethylene-vinyl alcohol copolymer. The influence of a ethylene-methacrylic acid copolymer, Ion.Na⁺ as a compatibilizing agent was analysed. The crystallization temperature of iPP slightly increased in the presence of EVOH in the binary blends, and was dependant on the blend composition, reflecting the existence of a nucleating effect on the crystallization of iPP due to the presence of small crystals of EVOH formed in the polypropylene melt. The presence of the ionomer in the ternary blends eliminates the nucleating effect, which can be attributed to a compatibilization phenomenon, although this does not modify the crystallization behaviour of EVOH.

Key words: polypropylene, EVOH, crystallization, compatibilization, ionomer

INTRODUCCIÓN

El uso de mezclas poliméricas, donde al menos uno de los componentes presenta una baja permeabilidad, ha sido una de las alternativas fundamentales a las estructuras multicapas en el desarrollo de materiales poliméricos con buenas propiedades barrera [1-4]. Los copolímeros de etileno-álcohol vinílico, EVOH, son componentes adecuados para este tipo de mezclas debido a sus excelentes propiedades barrera y resistencia a los disolventes e hidrocarburos [5,6], a pesar de la desventaja de su elevada captación de humedad [7-10]. Las mezclas del EVOH con polímeros apolares como las poliolefinas son sistemas inmiscibles y precisan de agentes compatibilizantes que estabilicen o mejoren las propiedades finales de la mezcla como en el caso de las mezclas con

polietileno [2,4,9,11,12]. Las mezclas de iPP con EVOH dirigidas a materiales con buenas propiedades barrera, también precisan de agentes compatibilizantes [13-19]. Entre ellos, los ionómeros son materiales termoplásticos cuyos grupos iónicos están parcial o totalmente neutralizados por iones metálicos y cuyas propiedades varían en función del peso molecular y del nivel de neutralización. Su uso en mezclas con EVOH o como agentes compatibilizantes en sistemas ternarios con poliolefinas, entre otros, va dirigida fundamentalmente a la generación de películas con alta transparencia y flexibilidad junto con acusadas mejoras en las propiedades barrera y de las condiciones de procesado [13-16,20].

Por otro lado, el sistema binario iPP/EVOH representa el caso de mezclas entre un polímero semicristalino apolar y un copolímero semicristalino altamente polar, cuyo comportamiento global de sólido cristalino debe estar condicionado por el de cada uno de sus componentes y por su nivel de compatibilidad. En los últimos años se han publicado algunos artículos sobre la procesabilidad, el comportamiento mecánico y permeabilidad, entre otras propiedades, de este tipo de mezclas, habiéndose aportado alguna información, dentro de un contexto de investigación más amplio, sobre el comportamiento de cristalización y fusión de ambos componentes en estas mezclas binarias [13, 14,17,19,21-23]. A tal fin, el objetivo fundamental de este trabajo es el estudio del comportamiento de cristalización del iPP en sus mezclas binarias con EVOH, bajo condiciones dinámicas en un amplio intervalo de velocidades de enfriamiento, el análisis de la eficiencia de nucleación del EVOH y la influencia sobre este tipo de mezclas binarias de un agente compatibilizante de un ionómero estructuralmente constituido por un copolímero de etileno y ácido parcialmente neutralizado con Na^+ , como agente de interfase.

EXPERIMENTAL

El polipropileno isotáctico utilizado (iPP) fue el grado ISPLEN PP044W3f proporcionado por *Repsol-YPF* (España) con un valor de 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 utilizado (EVOH) fue el grado F101B de *EVAl Europe (Kuraray Company Ltd., Kurashi, Japan)*, con un contenido en etileno del 32,9%, un valor de 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*, fue un copolímero al azar de etileno-ácido metacrílico, de *Dupont (Wilmington, DE)*, con un valor 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, 80/20, 70/30 y 60/40 en peso y las ternarias PP/EVOH/Ión.Na⁺ mediante la adición del ionómero *Surlyn* en concentraciones del 2, 5 y 10% en peso respecto del copolímero etileno-alcohol vinílico. El secado

de los componentes y el mezclado mediante extrusión se realizó como se detalla en un trabajo anterior (13).

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un calorímetro *Perkin Elmer* DSC 7/7700/UNIX, utilizándose indio ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$) y cinc ($T_m = 419,47^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 108,37 \text{ J.g}^{-1}$) para su calibración. Se utilizaron cápsulas de aluminio con un peso de muestra del orden de 12 mg, previamente secada en estufa de vacío a 80°C durante 24 horas. La historia térmica previa aplicada a cada proceso de cristalización dinámica consistió en la residencia de la muestra a 210°C durante 5 minutos. Desde estas condiciones, se aplicaron sucesivamente ciclos de enfriamiento desde el fundido a 210°C a las velocidades $R = 20, 10, 5$ y $2 \text{ grados.min}^{-1}$, hasta 30°C , seguidos de calentamiento a $5 \text{ grados.min}^{-1}$ hasta 210°C . En todos los casos se utilizó una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 25 mL.min^{-1} . La temperatura de cristalización, T_p , se determinó como la correspondiente al mínimo de la exoterma obtenida en el proceso de enfriamiento.

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, en las mismas condiciones que las descritas en calorimetría diferencial de barrido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se detallan los valores de temperatura de cristalización del iPP y del copolímero de etileno-alcohol vinílico en las mezclas binarias y ternarias analizadas, para los ciclos de cristalización a las diferentes velocidades de enfriamiento aplicadas, junto con las de los componentes puros.

Una primera observación sobre los valores de la temperatura de cristalización de los componentes netos de las mezclas refleja una variación, en función de la velocidad de enfriamiento, entre $102,8$ y $117,4^\circ\text{C}$, en el caso del polipropileno, entre $156,9$ y $165,8^\circ\text{C}$, en el caso del EVOH y entre $53,3$ y $77,0^\circ\text{C}$ en el caso del ionómero, para las velocidades de enfriamientos de 20 y $2 \text{ grados.min}^{-1}$, respectivamente. Además, es preciso comentar que en el caso del EVOH se observó una débil exoterma, de muy baja entalpía, localizada entre 101 y 106°C que ha sido asociada a la propia heterogeneidad molecular del copolímero [8].

Tabla 1. Valores de temperatura de cristalización de iPP y EVOH en las mezclas binarias iPP/EVOH y ternarias iPP/EVOH/Ion.Na⁺, a las velocidades de enfriamiento indicadas.

<i>iPP/EVOH/Ion.Na⁺</i>	<i>T_p iPP/EVOH</i> °C			
	<i>R = 20</i> °C.min ⁻¹	<i>10</i> °C.min ⁻¹	<i>5</i> °C.min ⁻¹	<i>2</i> °C.min ⁻¹
100/0/0	102,8	107,5	112,0	117,4
0/0/100	53,3	63,8	70,7	77,0
0/100/0	101,8	105,8	163,8	165,8
	156,9	161,0		
90/10/0	112,9	118,5	122,2	125,8
	157,1	161,2		
90/10/2	102,1	108,0	113,3	117,3
	156,8	160,9		
90/10/5	101,4	107,6	111,7	116,1
	156,3	161,3		
90/10/10	102,6	107,6	112,8	117,8
	157,9	161,6		
80/20	115,3	120,5	124,3	128,2
	158,2	161,1		
80/20/2	102,2	108,1	113,8	116,3
	156,8	159,8		
80/20/5	102,1	108,0	112,0	116,2
	156,3	160,5		
80/20/10	100,2	106,1	110,3	117,2
	157,5	161,3		
70/30	111,7	120,6	125,0	129,3
	156,5	160,8		
70/30/10	100,9	107,5	111,7	116,2
	155,9	161,8		
60/40	115,6	121,0	125,5	130,1
	156,7	160,4		
60/40/10	103,3	107,0	111,2	115,0
	156,4	159,5		

Cuando se analiza el comportamiento de cristalización del EVOH se observa que en el caso de las mezclas binarias, la temperatura de cristalización no se ve afectada por la presencia del polipropileno, independientemente de la composición de la mezcla o de las condiciones de enfriamiento utilizadas, Tabla 1, confirmando los resultados obtenidos anteriormente a una velocidad de enfriamiento de 10 grados.min⁻¹ [13]. El iPP y el EVOH son inmiscibles en el fundido, por lo que en el proceso de enfriamiento de la mezcla el iPP está todavía fundido a las temperaturas de cristalización del EVOH. Esta inmiscibilidad es la que justifica la constancia en la temperatura de cristalización del EVOH y ha sido también observada por otros autores tanto en las mezclas

binarias iPP/EVOH como en compuestos ternarios con esferas de vidrio [17,23] o con resinas epoxi [20].

Por el contrario, cuando el iPP inicia su proceso de cristalización, el EVOH está ya cristalizado, de tal forma que la temperatura de cristalización del polipropileno si se ve sensiblemente afectada por la presencia del copolímero EVOH, Figura 1, a todas las velocidades de enfriamiento analizadas. Es manifiesto el significativo aumento, del orden de 10°C, en el valor de T_p por la presencia de un 10% de EVOH. A concentraciones superiores de EVOH, 20% en peso, el valor de la T_p del polipropileno sigue aumentando y tiende a estabilizarse para las concentraciones más altas, 30 y 40% en EVOH, donde se alcanzan aumentos del orden de 13°C.

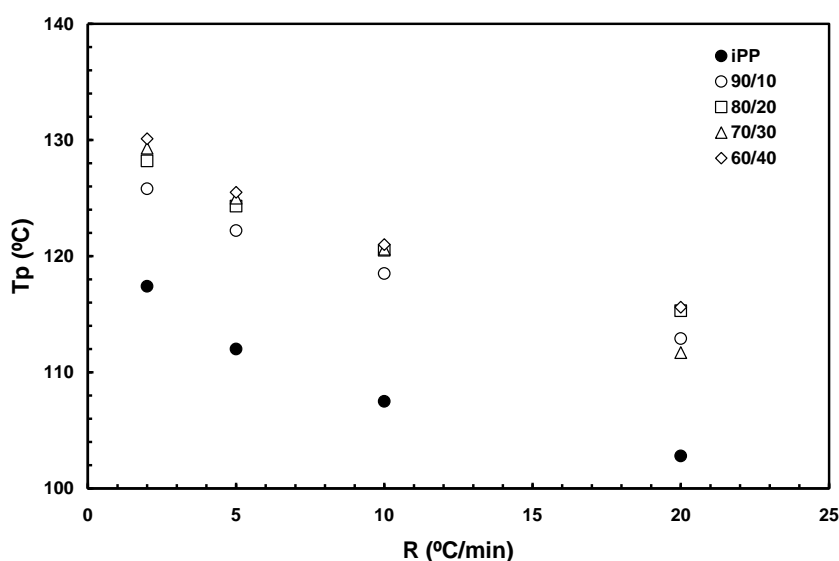


Figura 1. Variación de T_p en función de la velocidad de enfriamiento R, en las mezclas binarias indicadas.

Un efecto similar ha sido descrito con anterioridad [14, 21], inclusive cuando se incorporan esferas de vidrio a los sistemas binarios iPP/EVOH, aunque el aumento relativo de la temperatura de cristalización respecto del sistema iPP/GB fue menor, del orden de 4°C, lo que es justificable por la disminución del área de contacto interfacial de los dominios discretos del EVOH por la encapsulación de las esferas de vidrio [17,23].

Este aumento de la temperatura de cristalización del polipropileno por la presencia del EVOH puede ser atribuido al efecto nucleante ejercido por los propios cristales de EVOH, los cuales se han desarrollado previamente durante el proceso de enfriamiento de la mezcla iPP/EVOH desde el fundido. Estos cristalitas actúan como partículas nucleantes y, por lo tanto, aumentan la temperatura de cristalización del polipropileno, a la misma velocidad de enfriamiento. Este efecto

ha sido observado en mezclas binarias entre polímeros semicristalinos no cocrystalizables como el polipropileno y la poliamida 6 [24, 25].

Bajo las condiciones dinámicas de cristalización comentadas anteriormente, el iPP cristaliza en su forma α o monoclinica, como puede verse en la Figura 2.

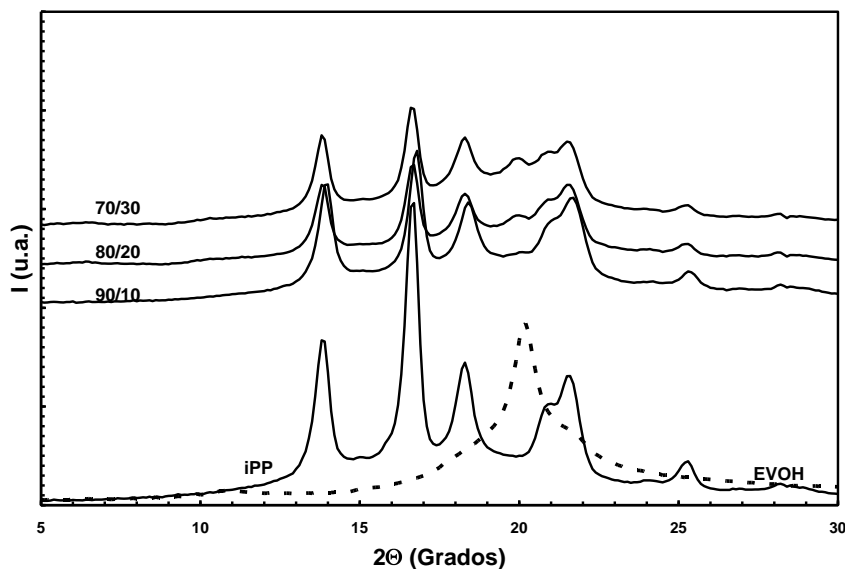


Figura 2. Difractogramas WAXS registrados a temperatura ambiente después de enfriamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de las mezclas binarias indicadas.

Los difractogramas WAXS de las mezclas binarias iPP/EVOH solo presentan las reflexiones asociadas a los planos cristalinos característicos del polimorfo monoclinico del polipropileno [26], junto con la reflexión a $2\Theta = 20,2^{\circ}$ asociada a la celdilla pseudo-hexagonal u ortorrómbica del copolímero EVOH [27], cuya intensidad aumenta a medida que lo hace la concentración de EVOH en las mezclas.

La adición del *Surlyn* a las mezclas binarias iPP/EVOH elimina el efecto nucleante ejercido por la fase cristalina del EVOH sobre la cristalización del iPP, comentado anteriormente, como se deduce de la reducción de la temperatura de cristalización del iPP en las mezclas ternarias respecto del correspondiente valor en las mezclas binarias, a la misma velocidad de enfriamiento, como puede verse en las Figuras 3 y 4. En todos los casos, los valores de T_p del iPP en dichas mezclas ternarias son al menos igual o ligeramente inferiores que el del iPP neto. Este fenómeno, que ha sido apuntado recientemente [13], se produce sin que exista cambio en el polimorfo cristalino del polipropileno, el cual sigue cristalizando en su forma monoclinica, como puede verse cuando se comparan los difractogramas WAXS correspondientes a las mezclas ternarias con la mayor concentración de agente compatibilizante (véase la Figura 5).

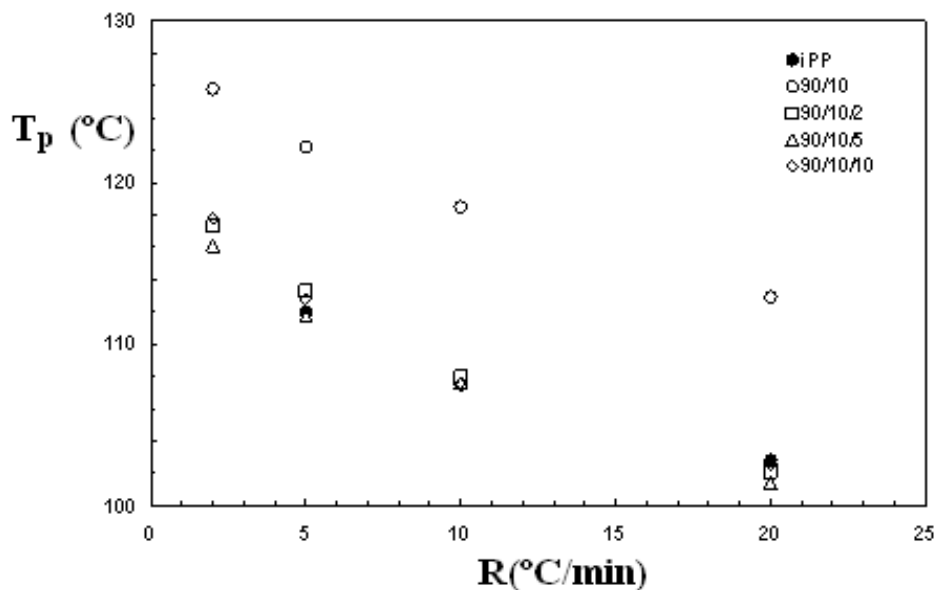


Figura 3. Variación de T_p en función de la velocidad de enfriamiento R, en las mezclas ternarias 90/10/Ion.Na⁺ 90/10/* indicadas.

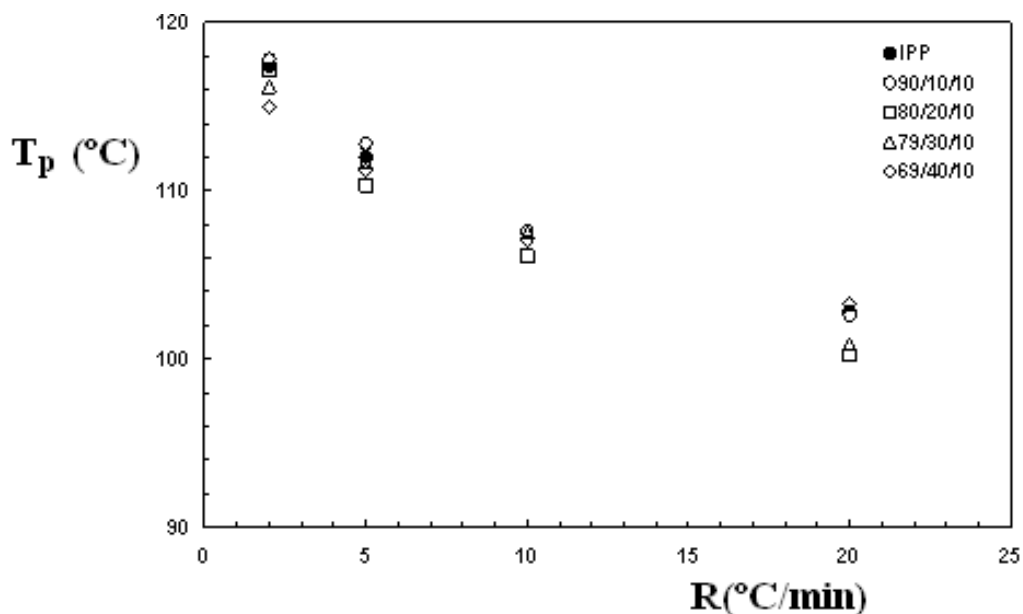


Figura 4. Variación de T_p en función de la velocidad de enfriamiento R, en las mezclas ternarias iPP/EVOH/10 indicadas

La temperatura de cristalización del EVOH en las mezclas ternarias no se ve prácticamente afectada por la presencia del agente compatibilizante, Tabla 1, en concordancia con los escasos resultados existentes en la literatura [17, 21, 23]. Sin embargo, en un trabajo anterior [20] se ha estudiado el comportamiento de cristalización del EVOH en sus mezclas binarias con un ionómero de Na, habiéndose encontrado que para una mezcla EVOH/Ión.Na⁺ 85/15 hay una depresión de 3°C

en la temperatura de cristalización del EVOH y una disminución del mismo orden en la temperatura de fusión, así como una reducción importante del grado de cristalinidad.

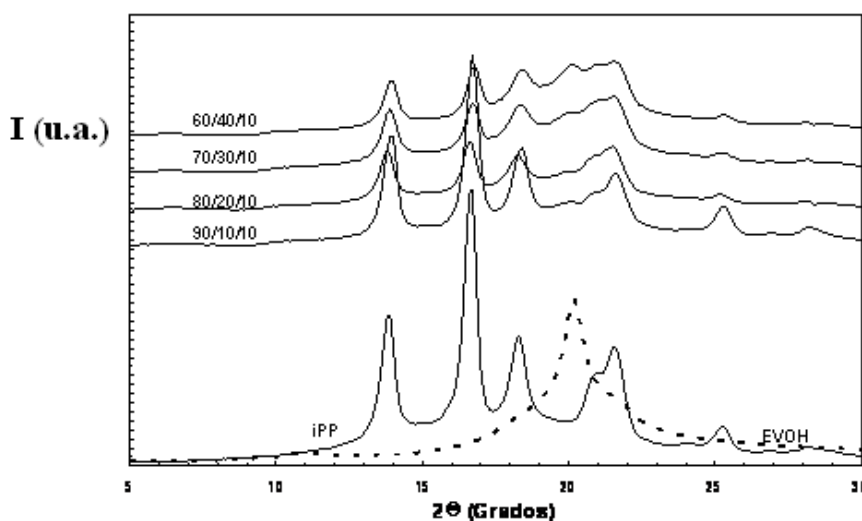


Figura 5.- Difractogramas WAXS registrados a temperatura ambiente después de enfriamiento a 10°C/min, de las mezclas ternarias iPP/EVOH/Ion.Na⁺ indicadas

Para esa composición también se describe un importante aumento en el valor de la temperatura de transición vítrea del EVOH, debido a la asociación entre los dos componentes por enlaces de hidrógeno o interacciones iónicas [28]. Resultados similares se han encontrado con el ionómero de Zn²⁺ [11]. Esta posible modificación del mapa de interacciones, intra e intermoleculares, del EVOH en presencia del ionómero afecta a la flexibilidad de cadena, como se deduce del aumento experimentado por la transición vítrea, modificando los parámetros cristalinos del copolímero y generando cristales más imperfectos y, por lo tanto, con menor temperatura de fusión.

El hecho de que en nuestro caso no hayamos observado ninguna variación ni en la temperatura de cristalización ni en la temperatura de fusión del EVOH en las mezclas ternarias iPP/EVOH/Ión.Na⁺, puede deberse a que la concentración relativa del agente compatibilizante es mucho menor, entre el 2 y el 10% en peso respecto del EVOH, con lo cual la modificación de las fuerzas intermoleculares del EVOH también debe ser mucho menor y su influencia sobre el comportamiento de cristalización del EVOH puede considerarse inexistente. De hecho, los copolímeros EVOH están fuertemente intraasociados mediante puentes de hidrógeno, de tal forma que la interasociación de sus grupos hidroxilo con los grupos polares localizados sobre otros polímeros es débil o está muy poco favorecida como en el caso de las mezclas con poliamidas [8, 29-33]. Sin embargo, a la vista de la reducción experimentada por la temperatura de cristalización del iPP en las mezclas ternarias respecto de las mezclas binarias, parece que la presencia del

ionómero es capaz de modificar sensiblemente la interfase entre los dominios cristalizados del EVOH y el fundido de polipropileno, modificando el proceso de nucleación de éste último y llegando a anular prácticamente el efecto de inducción cristalina anteriormente comentado.

Teniendo en cuenta la variación de la temperatura de cristalización, considerada como el mínimo de la exoterma de cristalización, T_p , con la velocidad de enfriamiento R , es posible estimar la actividad nucleante de los cristalitas de EVOH, Φ , utilizando el método desarrollado por Dobrev y Gutzow [34] donde la relación entre el subenfriamiento experimentado por el sistema al cristalizar, ΔT_p y la velocidad de enfriamiento viene dado por la expresión:

$$\log R = A - \frac{B}{2,303 \Delta T_p^2} \quad (1)$$

donde $\Delta T_p = T_m - T_p$, para el caso de la nucleación homogénea y por :

$$\log R = A - \frac{B^*}{2,303 \Delta T_p^2} \quad (2)$$

para la nucleación heterogénea. Considerando que cuando el proceso de cristalización se produce en un intervalo de temperaturas relativamente próximo a la temperatura de fusión, la barrera de potencial para el crecimiento cristalino es mucho más pequeña que la correspondiente al proceso de nucleación cristalina y que, por lo tanto, la cristalización está gobernada por la etapa de nucleación cristalina, la actividad nucleante viene dada por:

$$\Phi = \frac{B^*}{B} \quad (3)$$

la cual puede obtenerse a partir de la relación de pendientes de las expresiones (1) y (2). Esta eficiencia de nucleación está directamente relacionada con la energía de adhesión entre el sustrato nucleante y la fase cristalina nucleada, β , por la expresión :

$$\Phi = 1 - \frac{\beta}{2\sigma} \quad (4)$$

donde σ es la energía superficial específica en la interfase cristalina. Cuando $\beta \rightarrow 2\sigma$, $\Phi \rightarrow 0$, y la actividad nucleante tiende a ser óptima, mientras que, por el contrario, cuando $\beta \rightarrow 0$, $\Phi \rightarrow 1$, y la actividad nucleante tiende a ser nula, como ocurre en el caso de la nucleación homogénea.

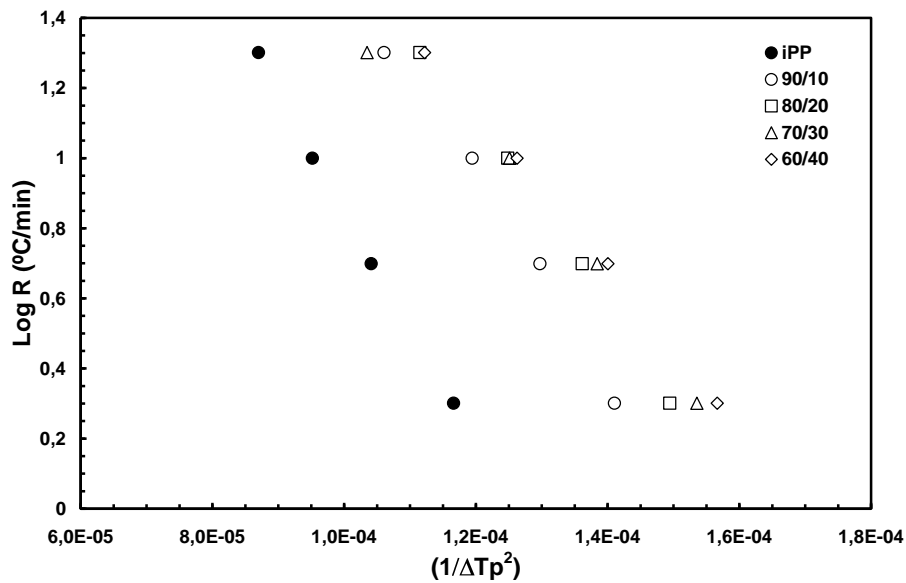


Figura 6. Aproximación de Dobrevá, según las ecuaciones (1) y (2), para las mezclas binarias indicadas

En la Figura 6 se representan las expresiones (1) y (2) para el caso del iPP neto y del iPP en las mezclas binarias analizadas, considerando un valor de 210°C para la temperatura de fusión termodinámica en equilibrio del PP [35]. Los valores de Φ obtenidos oscilan desde 0,85 para una concentración de EVOH del 10% hasta 0,67 para la concentración del 40%.

La eficiencia de nucleación también puede ser determinada a partir de la variación experimentada por la temperatura de cristalización de la matriz de iPP en las mezclas respecto de la experimentada por la misma matriz en un proceso de autonucleación, a la misma velocidad de enfriamiento. En esta situación, la concentración y distribución de núcleos cristalinos y la interacción núcleo-matriz puede considerarse ideal y, por lo tanto, la eficiencia de nucleación debe ser máxima [36, 37]. Puesto que los dos extremos de la escala de eficiencia son la matriz no nucleada y la matriz autonucleada, la eficiencia de nucleación, NE, viene dada por la expresión:

$$NE = \frac{T_p - T_{p1}}{T_{al} - T_{p1}} \quad (5)$$

donde T_{al} y T_{p1} son las temperaturas de cristalización asociadas a la matriz autonucleada y no nucleada, respectivamente. Considerando un valor de $T_{p1} = 140^\circ\text{C}$ [38], se obtuvieron valores de NE desde 0,34 hasta 0,42 para las concentraciones de EVOH desde el 10 hasta el 40% en EVOH, para una velocidad de enfriamiento de 10 grados/min.

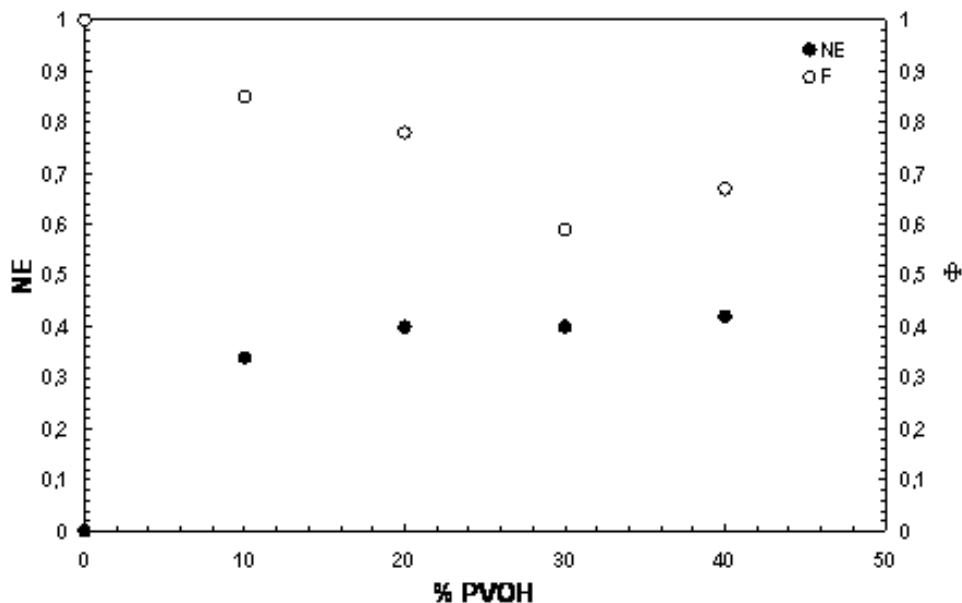


Figura 7. Variación de Φ and NE con la concentración de EVOH, de acuerdo con las ecuaciones (3) y (5), para las mezclas binarias.

En la Figura 7 puede verse comparativamente la evolución tanto de la actividad nucleante Φ como de la eficiencia de nucleación NE, en función de la concentración para las mezclas PP/EVOH analizadas en este trabajo.

CONCLUSIONES

El análisis de la cristalización por calorimetría diferencial de barrido, en condiciones dinámicas, del iPP en sus mezclas con EVOH ha mostrado un diferente comportamiento dependiendo de la presencia del ionómero *Surllyn* como agente de interfase.

La temperatura de cristalización del iPP aumenta significativamente por la presencia del copolímero EVOH en las mezclas y este hecho es dependiente de la composición lo que refleja la existencia de un efecto nucleante de los cristalitas de EVOH previamente formados y presentes en el fundido cuando comienza la cristalización del iPP.

Por el contrario, la temperatura de cristalización del EVOH no se ve alterada por la presencia del fundido de iPP, lo que está directamente relacionado con la inmiscibilidad en el fundido de ambos componentes en las mezclas binarias. Ninguno de los dos componentes de las mezclas binarias analizadas modifica el polimorfo cristalino respecto de los mismos componentes netos, es decir, se mantiene el polimorfo monoclinico en el iPP y el pseudohexagonal en el copolímero EVOH.

El comportamiento de cristalización del iPP en las mezclas binarias se ve profundamente

afectado por la presencia del agente compatibilizante en las mezclas ternarias. En éstas, las temperaturas de cristalización del iPP son iguales o ligeramente inferiores a las del iPP neto, lo que involucra la desaparición del efecto nucleante provocado por el EVOH, manteniéndose la estructura monoclinica del iPP. Este efecto de compatibilización, no es suficientemente importante como para modificar el comportamiento de cristalización del EVOH.

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] Subramanian PM, Mehra V, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 663 (1987)
- [2] Lohfink GW, Kamal MR, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1404 (1993)
- [3] Gopalakrishnan R, Schultz JM, Gohil RM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1749 (1995)
- [4] Lee SY, Kim SC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1245 (1998)
- [5] Finch CA, "Polyvinyl Alcohol", John Wiley, New York 1993
- [6] Takahashi M, Tashiro K, Amiya S, *Macromolecules*, **32**, 5860 (1999)
- [7] Yeo JH, Lee CH, Park CS, Lee KJ, *Adv. Polym. Tech.*, **20**, 191 (2001)
- [8] Lagarón JM, Giménez E, Gavara R, Saura J, *Polymer* **42**, 9531 (2001)
- [9] Kalfoglou NK, Samios CK, Papadopoulos CP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 589 (1998)
- [10] Lagarón JM, Cava D, *Macromol. Symp.*, **205**, 225 (2004)
- [11] Samios CK, Kalfoglou NK, *Polymer* **39**, 3863 (1998)
- [12] Wang Q, Qi R, Shen Y, Liu Q, Zhou C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3220 (2007)
- [13] Abad MJ, Ares A, Barral L, Cano J, Diez FJ, García-Garabal S, López J, Ramírez C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1763 (2004)
- [14] Abad MJ, Ares A, Barral L, Eguiazabal JI, *Polym. Int.*, **54**, 673 (2005)
- [15] M Montoya, MJ Abad, L Barral, C Bernal, *Eur. Polym. J.*, **42**, 265 (2006)
- [16] M Montoya, MJ Abad, L Barral, C Bernal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1271 (2005)
- [17] I Fisher, J Zoklan, A Siegmann, M Narkis, *Polymer Compos.*, **31**, 476 (2004)
- [18] MR Kamal, H Garmabi, S Hiozhabr, L Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 41 (2004)
- [19] A Ait-Kadi, M Bousmina, AA Yousefi, F Mighri, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1114 (2007)
- [20] CK Samios, N. K. Kalfoglou, *Polymer* **42**, 3687 (2001)
- [21] TW Son, SK Lim, DW Lee, EW Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1049 (1999)
- [22] JB Faisant, A Ait-Kadi, M Bousmina, L Deschenes, *Polymer* **39**, 533 (1998)
- [23] I. Fisher, A. Siegmann, M Narkis, *Polym. Compos.*, **23**, 34 (2004)
- [24] Campoy I, M Arribas J, Zaporta MA, Marco C, Gómez MA, Fatou JG, *Eur. Polym. J.*, **31**, 475 (1995)
- [25] C Marco, G Ellis, MA Gómez, JG Fatou, JM Arribas, I Campoy, A Fontecha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2665 (1997)
- [26] "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", J. Karger-Kocsis (Editor). Chapman y Hall, New York, 1995.
- [27] Cerrada ML, Pérez E, Pereña JM, Benavente R, *Macromolecules*, **31**, 2559 (1998)
- [28] Natanshon A, Murali R, Eisenberg A, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **16**, 175 (1988)
- [29] Coleman MM, Yang X, Zhang H, Painter PC, *J. Macromol. Sci-Phys*, **B32**, 295 (1993)
- [30] De Petris S, Laurienzo P, Malinconico M, Pracella M, Zendron M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 637 (1998)
- [31] SY Lee, SC Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2001 (1998)
- [32] M. Uno, LJ Norton, EJ Kramer, H Oda, *J. Mater. Sci.*, **33**, 853 (1998)
- [33] P Russo, D Acierno, L Di Maio, G Demma, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1261 (1999)
- [34] A Dobрева, I Gutzow, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**,13 (1993)
- [35] R Bouza, C Marco, G Ellis, Z Martín, MA Gómez, L Barral, *J. Therm. Anal. Cal.*, **94**, 119 (2008)

- [36] Fillon B, Lotz B, Thierry A, Wittmann JC, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **31**, 1395 (1993)
[37] B. Fillon, A. Thierry, B. Lotz, J.C. Wittmann, *J. Therm. Anal. Cal.*, **42**, 721 (1994)
[38] C. Marco, M. A. Gómez, G. Ellis, J. M. Arribas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1669 (2002)