

## **INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA EN LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE MEZCLAS DE POLIPROPILENO/POLIETILENO METALOCÉNICO**

JORDANA PALACIOS, ROSESTELA PERERA, CARMEN ROSALES

Universidad Simón Bolívar. Departamento de Mecánica. Valle de Sartenejas. Baruta. Venezuela  
e-mail: rperera@usb.ve

Recibido: julio de 2009

Recibido en forma final revisado: noviembre de 2010

### **RESUMEN**

En este trabajo se estudió el comportamiento reológico, morfológico y mecánico de nanocompuestos basados en mezclas de polipropileno y polietileno metalocénico, reforzadas con montmorillonita y preparadas por mezclado en fundido. Se emplearon dos agentes compatibilizantes: PP funcionalizado con anhídrido maleico (AM) disponible comercialmente y PP funcionalizado con anhídrido maleico preparado en el laboratorio. Mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se determinó el grado de funcionalización de los PP funcionalizados con AM. Así mismo, se estudiaron las propiedades reológicas de los compuestos mediante reometría dinámica, las propiedades mecánicas a tracción y la morfología de las nanopartículas y fase dispersa mediante microscopía TEM y SEM, respectivamente. El agente preparado en laboratorio presenta un grado de funcionalización superior al agente comercial. Las propiedades reológicas dinámicas son superiores a las de sus mezclas análogas, cuando el contenido de mPE es del 40%. Tanto los nanocompuestos como las mezclas sin arcilla exhiben un comportamiento pseudo sólido a bajas frecuencias. La morfología obtenida de las nanopartículas es principalmente intercalada. Los nanocompuestos compatibilizados con el agente preparado en el laboratorio exhiben un menor tamaño de partícula de la fase polimérica dispersa. Las propiedades mecánicas se mantuvieron casi sin cambios con la adición de las nanopartículas, mientras que se observó una reducción del módulo y la resistencia a tracción con la adición de la fase polimérica minoritaria.

*Palabras clave:* Nanocompuestos de PP, Polietileno metalocénico, Mezclas poliméricas, Propiedades reológicas, Propiedades mecánicas.

## **INFLUENCE OF MORPHOLOGY ON THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF BLENDS OF POLYPROPYLENE/METALLOCENE POLYETHYLENE**

### **ABSTRACT**

In this work, the rheological, morphological and mechanical behaviors of nanocomposites based on blends of polypropylene and metallocene polyethylene (mPE), reinforced with organically modified montmorillonite and prepared through melt blending, are studied. Two different compatibilizing agents were employed: a PP grafted with maleic anhydride (AM) commercially available, and a PP grafted with the same monomer in our laboratory. The grafting degrees of both compatibilizers were determined through Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Additionally, the rheological properties in dynamic shear and the mechanical properties in tension of the composites were studied. The morphologies of the nanoparticles and of the dispersed phase were characterized using TEM and SEM microscopy, respectively. The compatibilizing agent prepared in our laboratory has a higher grafting degree than that of the commercial one. The dynamic rheological properties of the nanocomposites are higher than those of the corresponding analog blends, when mPE is at concentrations of 40%. Both the nanocomposites and the blends without the layered clay exhibit a pseudosolid behavior at low frequencies. The obtained morphology of the clay particles is mainly intercalated. The nanocomposites compatibilized with the agent prepared in the laboratory exhibit a smaller particle size of the polymeric dispersed phase. The mechanical properties remained almost unchanged with the addition of the nanoparticles, whereas a reduction both in the Young's modulus and in the tensile strength were obtained with the addition of the polymeric dispersed phase.

*Keywords:* Nanocomposites of PP, Metallocene polyethylene, Polymer blends, Rheological properties, Mechanical properties.

## INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos de matrices poliméricas, y en especial aquellos basados en poliolefinas, han sido desarrollados para mejorar las propiedades mecánicas relacionadas con la rigidez, así como también las propiedades térmicas y de permeación a los gases, entre otras. Estas mejoras son muy superiores a las que se obtienen través del mezclado con materiales de refuerzo convencionales como lo son las fibras inorgánicas de vidrio. La resistencia mecánica mejorada de estos nanocompuestos es consecuencia de que al menos una de las dimensiones de las partículas se halla en el rango de los nanómetros, y al ser dispersadas uniformemente, originan una gran área superficial que permite un nivel de refuerzo elevado, empleando un bajo contenido de carga (alrededor del 5%), si se compara con el presente en los materiales compuestos convencionales (cerca al 30%). Una de las nanocargas más utilizadas para este fin es la montmorillonita modificada orgánicamente (OMMT).

No obstante, la obtención de propiedades óptimas sólo es posible en presencia de una adhesión adecuada entre la matriz polimérica y las nanopartículas, así como entre las diversas fases poliméricas del compuesto. Por ello, deben emplearse compatibilizantes como los polímeros funcionalizados para mejorar la interacción entre los componentes. En los nanocompuestos de polipropileno (PP), ha sido el PP funcionalizado con anhídrido maleico (AM) el compatibilizante más comúnmente empleado (Százdi *et al.* 2005).

Los nanocompuestos de PP muestran un comportamiento mecánico superior a sus homólogos no reforzados, en lo que se refiere a módulo de Young y resistencia tensil, por lo que es viable considerar que nanocompuestos basados en mezclas de PP de tenacidad mejorada han de tener excelentes propiedades, combinando un balance entre la rigidez y la tenacidad del nuevo material. Sin embargo, las mejoras en las propiedades de mezclas cargadas con nanopartículas dependerán de la relación de aspecto de la carga, del grado de dispersión alcanzado y de la adhesión en la interfase matriz - carga.

Este trabajo plantea la obtención de nanocompuestos basados en mezclas binarias de polipropileno y polietileno metalocénico (mPE), empleando PP funcionalizado con anhídrido maleico como agente compatibilizante y OMMT tratada como nanoarcilla.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

Los nanocompuestos y las mezclas están constituidos por

una matriz de polipropileno grado extrusión J-300 de Propilven y una fase dispersa conformada por el copolímero de etileno-1-octeno catalizado vía metallocenos (mPE) grado inyección Engage 8402, comercializado por DuPont Dow Elastomers. La nanoarcilla empleada como carga en la preparación de los nanocompuestos es una montmorillonita comercial, modificada orgánicamente con di(cloruro de estearil dimetil amonio) (OMMT), de nombre Nanofil 8 suplida por Sud Chemie. Los agentes compatibilizantes empleados fueron un PP funcionalizado con AM (PP-f-AM<sub>Com</sub>) comercializado bajo el nombre de Fusabond MZ203D por DuPont y un PP funcionalizado en el laboratorio en fundido con anhídrido maleico (PP-f-AM<sub>Lab</sub>), usando como monómero el anhídrido maleico de la casa comercial Riedel de Hæn, y peróxido de dicumilo (PDC), comercializado por Aldrich Chemicals, como iniciador. Como antioxidante se empleó el Irganox B - 215 de la casa comercial Ciba Geigy. En la tabla 1 se muestran las especificaciones de los materiales poliméricos antes mencionados.

**Tabla 1.** Especificaciones de los materiales poliméricos empleados.

Propiedad	PP	mPE	PP - f - AM <sub>Com</sub>
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,905	0,902	0,940
Índice de Flujo (dg/min)	1,4	30,0	102,0
Resistencia Tensil (MPa)	35,0	12,9	-
Módulo en Flexión (MPa)	1500	70	-

### Procedimiento Experimental

#### *Funcionalización del polipropileno con anhídrido maleico*

Esta reacción se llevó a cabo en un mezclador interno Rheomix marca HAAKE modelo 300, con un perfil de temperaturas de 190 °C en todas sus zonas y una frecuencia de giro de los rotores de 60 rpm durante todo el proceso. Inicialmente, se agregó al equipo el PP y transcurridos 2 minutos se agregaron 4 ppc de agente funcionalizante (AM). Pasados 2 minutos adicionales, se incorporó 1 ppc de peróxido de dicumilo (PDC) como iniciador y se mantuvo la reacción durante los 4 minutos siguientes. Finalmente, el material funcionalizado fue retirado del mezclador y lavado en acetona.

#### *Mezclado en fundido de los nanocompuestos y sus mezclas*

Los nanocompuestos de PP y sus mezclas análogas sin la

presencia de la nanoarcilla fueron preparados según las siguientes composiciones PP/mPE en peso: 100/0, 70/30 y 60/40. En el caso de los nanocompuestos se empleó, con fines comparativos, el PP-f-AM<sub>Com</sub> y el PP-f-AM<sub>Lab</sub> como agentes compatibilizantes, en una proporción de 10% con respecto al total de la mezcla. El contenido de OMMT utilizado fue de 3,5% en peso con respecto al total de la misma. Las mezclas análogas fueron desarrolladas con fines comparativos para observar el efecto de la presencia de la nanoarcilla. En este caso sólo se empleó el PP-f-AM<sub>Com</sub> como agente compatibilizante.

Para la preparación de los nanocompuestos se hizo uso de un mezclador interno Rheomix marca HAAKE modelo 300 con un perfil de temperaturas de 190 °C. Inicialmente, se agregó el PP y el agente compatibilizante al mezclador y se mantuvo la frecuencia de giro de los rotores en 40 rpm durante 1 minuto. Luego, se incorporó la nanoarcilla, previamente secada al vacío, a 80 °C, durante 24 horas, y se elevó la frecuencia de giro de los rotores a 60 rpm, manteniéndola así durante 6 minutos. Pasado este tiempo, se adicionó el mPE y se elevó la frecuencia de giro de los rotores a 90 rpm durante los 3 minutos siguientes. Finalmente, el producto se retiró del mezclador y se procedió de inmediato a su moldeo por compresión a 200 °C. Para los nanocompuestos de PP en ausencia de mPE, se siguió el mismo procedimiento omitiendo la adición de la fase minoritaria pero manteniendo constante los tiempos de mezclado. Para la preparación de las mezclas, las condiciones y el proceso fueron exactamente iguales con la omisión del paso de adición de la OMMT. En la tabla 2 se muestra la composición y denominación de los nanocompuestos y mezclas desarrollados.

#### Caracterización

Con la finalidad de cuantificar el anhídrido maleico que

efectivamente se injertó en la cadena de PP, se llevó cabo un ensayo de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en muestras del PP-f-AM<sub>Com</sub> y del PP-f-AM<sub>Lab</sub>. Las mismas fueron previamente disueltas en o-dicloro benceno y precipitadas con acetona a fin de eliminar el monómero de AM remanente después de la reacción. Luego, fueron secadas en un horno de vacío a 70 °C por 48 horas y finalmente, moldeadas en finas películas por compresión a 200 °C. Estas películas fueron ensayadas en un espectrómetro infrarrojo con transformadas de Fourier marca Nicolet Magna modelo 750. Los espectros obtenidos fueron el promedio de 64 barridos en un rango de número de onda entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución nominal de 2 cm<sup>-1</sup>.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se evaluó la morfología de las partículas de nanoarcilla en la matriz polimérica, empleando para ello un equipo marca Jeol, modelo JEM1220, con un voltaje de aceleración de 100 kV. Las probetas fueron cortadas con un ultramicrotomo marca Leica modelo Ultra Cut UCT a temperatura ambiente.

La morfología de la fase de mPE dispersa en la matriz de PP fue estudiada empleando un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S2400, con un voltaje de aceleración de 20kV. Las muestras fueron láminas de 1mm de espesor, moldeadas por compresión y fracturadas criogénicamente, luego de previa inmersión en nitrógeno líquido. La superficie de fractura fue sometida a un recubrimiento metálico con platino – paladio con la finalidad de aumentar la conductividad de la muestra.

#### Propiedades Reológicas

El índice de flujo (IF) de los PP funcionalizados fue evaluado empleando un equipo Melt Flow System marca Ray – Ran Advanced a 190 °C de temperatura y con una masa de 2,16 Kg, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM – 1238.

**Tabla 2.** Composición de los nanocompuestos y mezclas.

	Agente compatibilizante	Fase minoritaria	Nanoarcilla	Proporción mezcla	Denominación
Con arcilla	PP-f-AM <sub>Com</sub>	mPE	OMMT	70/30	NC <sub>C</sub> 70/30
	PP-f-AM <sub>Com</sub>	mPE	OMMT	60/40	NC <sub>C</sub> 60/40
	PP-f-AM <sub>Lab</sub>	mPE	OMMT	70/30	NC <sub>L</sub> 70/30
	PP-f-AM <sub>Lab</sub>	mPE	OMMT	60/40	NC <sub>L</sub> 60/40
	PP-f-AM <sub>Com</sub>	-	OMMT	-	NC <sub>C</sub>
	PP-f-AM <sub>Lab</sub>	-	OMMT	-	NC <sub>L</sub>
Sin arcilla	PP-f-AM <sub>Com</sub>	mPE	-	70/30	M 70/30
	PP-f-AM <sub>Com</sub>	mPE	-	60/40	M 60/40

Adicionalmente, se realizaron ensayos de reometría dinámica en fundido empleando un reómetro marca Rheometrics, Dynamic Analyzer RDA II, utilizando la configuración placa – placa y con una geometría de probeta tipo disco, de 25mm de diámetro y 2mm de espesor, obtenidas por moldeo por compresión a 200 °C. Las condiciones de ensayo empleadas fueron 180 °C de temperatura, 25% de deformación, y el rango de frecuencia estudiado de 0,1 a 100 rad/s. El porcentaje de deformación escogido se encuentra dentro del rango en el que la respuesta del material es del tipo viscoelástica lineal.

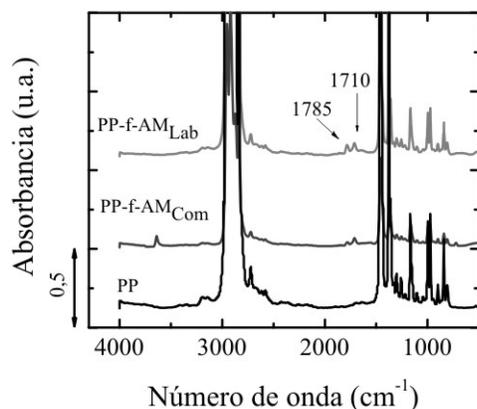
### Propiedades Mecánicas a tracción

Se evaluaron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos y sus mezclas ensayando probetas de tracción en una máquina de ensayos universales marca Lloyd Instruments con una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 5 mm/min, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D 638. Las condiciones ambientales de laboratorio estuvieron fijas en una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de 52%, en promedio. Las probetas ensayadas fueron troqueladas a partir de láminas de 1mm de espesor moldeadas por compresión a 200 °C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los polipropilenos funcionalizados mediante FTIR e índice de flujo

A través de ensayos de FTIR se puede determinar, de manera relativamente sencilla, el grado de funcionalización del polímero a través de la identificación y cuantificación de las señales características del espectro infrarrojo. En la figura 1 se muestra el espectro infrarrojo del PP puro y de los PP funcionalizados.



**Figura 1.** Espectros infrarrojo del PP puro y de los PP funcionalizados comercialmente y en el Laboratorio con AM.

Las señales características para el PP se encuentran alrededor de 2900 cm<sup>-1</sup>, asociadas al estiramiento alifático C-H de los grupos –CH–, –CH<sub>2</sub>– y –CH<sub>3</sub>, y otras alrededor de 1380 y 1460 cm<sup>-1</sup>, asociadas a la deformación C–H del grupo –CH<sub>3</sub>. Adicionalmente, Sclavons *et al.* (2000), reportan la banda de 1100 cm<sup>-1</sup> como una señal característica clásica del PP isotáctico, mientras que Nachtigall *et al.* (1999), asocian la banda ubicada a 1156 cm<sup>-1</sup> al grupo metilo propio de esta poliolefina. Cuando el PP es modificado químicamente con AM, un nuevo grupo de señales aparece en el rango de número de onda entre 1650 y 1850 cm<sup>-1</sup>. Éstas corresponden a la presencia del nuevo grupo anhídrido insertado en la cadena de PP (Sclavons *et al.* 2000; Sathe *et al.* 1994). La señal ubicada en 1785 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento simétrico del grupo carbonilo –C=O asociado al anhídrido. La presencia de esta señal en el espectro del PP–f–AM<sub>Lab</sub> indica que la reacción de inserción del anhídrido maleico en la cadena de PP, que fue llevada a cabo en el laboratorio, tuvo lugar. Existe otra señal ubicada alrededor de 1710 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo –C=O asociado a los ácidos carboxílicos. La presencia de esta banda indica una posible hidrólisis del anhídrido insertado hasta formar el diácido correspondiente (Sclavons *et al.* 2000), ya que esta molécula puede ser fácilmente hidrolizada por exposición a la humedad ambiental (Kryszewski & Galeski, 1984).

El grado de funcionalización de cada agente compatibilizante fue estimado mediante la cuantificación, haciendo uso de un programa computacional de análisis de datos, del área bajo la curva de la señal ubicada en 1785 cm<sup>-1</sup>. Nachtigall *et al.* (1999), reportaron un ajuste lineal entre el porcentaje de funcionalización medido a través de titulación y la relación de áreas de las señales de los espectros infrarrojos ubicadas en 1785 y 1156 cm<sup>-1</sup>, siendo esta última una referencia fija para el PP. Teniendo en consideración este ajuste y tomando como referencia interna la banda ubicada en 1160cm<sup>-1</sup>, se determinó el grado de funcionalización del PP–f–AM<sub>Com</sub> y del PP–f–AM<sub>Lab</sub>. Los resultados se muestran en la tabla 3.

El grado de funcionalización del PP funcionalizado en el laboratorio es superior al mostrado por el PP funcionalizado comercial. Es posible que la alta concentración de peróxido (1ppc) empleada en el proceso llevado a cabo en el laboratorio haya contribuido a obtener un mayor porcentaje de conversión, ya que esta cantidad de iniciador se encuentra en el rango necesario para obtener un porcentaje de conversión aceptable (Al-Malaika, 1997). En la tabla 3 también se reporta el índice de flujo del PP funcionalizado en el laboratorio. Comparando el índice de flujo del PP puro con el del mismo PP luego de haber sido funcionalizado con anhídrido maleico, se hace evidente la drástica reducción de la viscosidad que sufrió éste como consecuencia del proceso.

**Tabla 3.** Grado de funcionalización de los agentes compatibilizantes.

	$A_{1785}^{\text{cm}^{-1}}/A_{1160}^{\text{cm}^{-1}}$	Grado de funcionalización (% en peso)	Índice de flujo (dg/min)
PP-f-AM <sub>Com</sub>	0,16	0,27	-
PP-f-AM <sub>Lab</sub>	0,28	0,47	77±9
PP	-	-	1,4

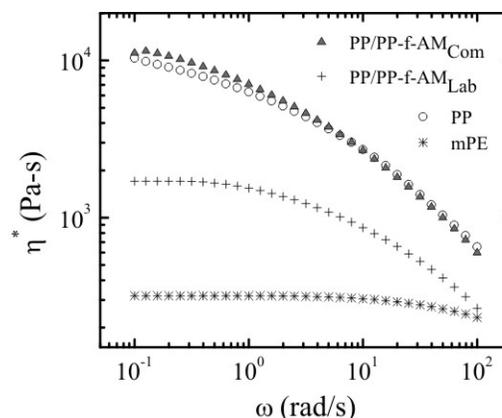
Es posible que durante la funcionalización en el laboratorio, el PP haya sufrido múltiples reacciones degradativas secundarias, de escisiones de cadena, que trajeron como consecuencia una disminución significativa del peso molecular promedio en peso y por ende, una reducción importante en la viscosidad.

Aunque el método de cuantificación del grado de funcionalización empleado es muy válido, se recomienda realizar RMN a fin de confirmar los resultados, dado que el grado de funcionalización del laboratorio es prácticamente el doble del comercial. Este experimento permitiría confirmar la ausencia de anhídrido maleico ocluido en la matriz polimérica.

### Comportamiento reológico de los materiales poliméricos puros y compatibilizados

Las propiedades reológicas permiten conocer la procesabilidad y comportamiento en el estado fundido de los diferentes materiales que forman los nanocompuestos y mezclas desarrolladas. Así mismo, son útiles para entender la relación estructura – propiedades que tendrá este tipo de materiales compuestos (Ray & Okamoto, 2003). En la figura 2 se muestran las curvas de fluidez del mPE, del PP puro y de las mezclas de PP con 10% de PP funcionalizado con anhídrido maleico comercial (PP/PP-f-AM<sub>Com</sub>) y con 10% de PP funcionalizado con anhídrido maleico en laboratorio (PP/PP-f-AM<sub>Lab</sub>).

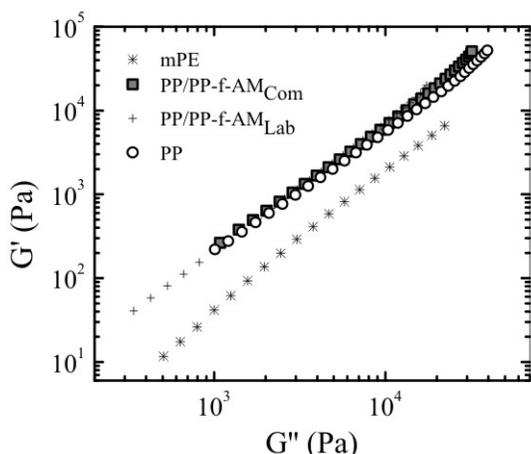
En la curva de fluidez del PP se observa que su viscosidad disminuye a medida que aumenta la frecuencia, lo cual es característico de polímeros de naturaleza pseudoplástica. Por su parte, el mPE presenta un rango newtoniano mucho más amplio que el PP, y alcanza la pseudoplasticidad a frecuencias superiores. Lo anterior ya ha sido reportado por otros autores (McNally *et al.* 2002; Kontopoulou *et al.* 2003; Da Silva *et al.* 2002) y se debe a que los polietileno metalocénicos presentan una distribución homogénea y controlada de las ramificaciones y una distribución estrecha de pesos moleculares. El mPE de este estudio está diseñado específicamente con un bajo peso molecular promedio en peso y una distribución estrecha de pesos moleculares, ra-



**Figura 2.** Curvas de fluidez de los polímeros puros y de las mezclas de PP con 10% de los agentes compatibilizantes, a 180 °C.

zón por la cual su comportamiento newtoniano se mantiene hasta frecuencias superiores a las que lo hace el PP. En las mezclas con 10% de agente compatibilizante, se observa que la incorporación del PP funcionalizado, ya sea comercial o preparado en el laboratorio, no afecta la naturaleza pseudoplástica del PP puro. Así mismo, se observa en todo el rango de frecuencias, una reducción significativa de la viscosidad ( $\eta^*$ ) cuando se emplea el PP-f-AM<sub>Lab</sub>, mientras que no existen cambios visibles como consecuencia de la adición del PP-f-AM<sub>Com</sub> al PP. El PP-f-AM<sub>Lab</sub> fue preparado a partir del PP empleado como polímero base en las mezclas y los nanocompuestos, mediante una reacción de funcionalización con AM. Esta reacción pudo disminuir el peso molecular promedio en peso del PP debido a los procesos degradativos que tienen lugar, lo cual trae como consecuencia una reducción en la viscosidad cuando este agente es agregado en un 10% al PP puro.

En la figura 3 se muestran las curvas de Cole – Cole modificadas (módulo de almacenamiento ( $G'$ ) vs. módulo de pérdida ( $G''$ )) del mPE, del PP puro y de las mezclas de PP con 10% de PP funcionalizado con anhídrido maleico tanto comercial (PP/PP-f-AM<sub>Com</sub>) como con el preparado en el laboratorio (PP/PP-f-AM<sub>Lab</sub>).



**Figura 3.** Diagramas Cole-Cole modificados de los polímeros puros y de las mezclas de PP con 10% de los agentes compatibilizantes.

Para homopolímeros, el comportamiento reológico típico en la región terminal implica que  $G' \propto G''^2$ , por lo que la pendiente del ajuste lineal en la zona terminal corresponde a 2 (Ferry, 1980; Gupta, 2000). En esta región, a bajas frecuencias, las cadenas poliméricas se encuentran completamente relajadas (Krishnamoorti & Giannelis, 1997) y el comportamiento del material es principalmente tipo líquido, ya que el módulo de pérdida o viscoso supera en varios órdenes de magnitud al módulo de almacenamiento o elástico (Gupta, 2000). La figura 3 muestra un comportamiento similar para el PP y las mezclas de PP con los agentes compatibilizantes, mientras que el mPE presenta un comportamiento totalmente diferente, lo cual se evidencia en la tabla 4 a través del valor de la pendiente de  $\log G'$  vs.  $\log G''$  en la región de bajas frecuencias de cada uno de los materiales.

**Tabla 4.** Pendiente de la curva  $\log G'$  vs.  $\log G''$ .

Sistema	Pendiente de $\log G'$ vs $\log G''$
PP	1,41
PP/PP-f-AM <sub>Com</sub>	1,43
PP/PP-f-AM <sub>Lab</sub>	1,51
mPE	2,04
M 70/30	1,14
M 60/40	1,17
NC <sub>C</sub>	1,33
NC <sub>L</sub>	1,38
NC <sub>C</sub> 70/30	0,98
NC <sub>C</sub> 60/40	1,05
NC <sub>L</sub> 70/30	1,15
NC <sub>L</sub> 60/40	1,13

M: mezcla

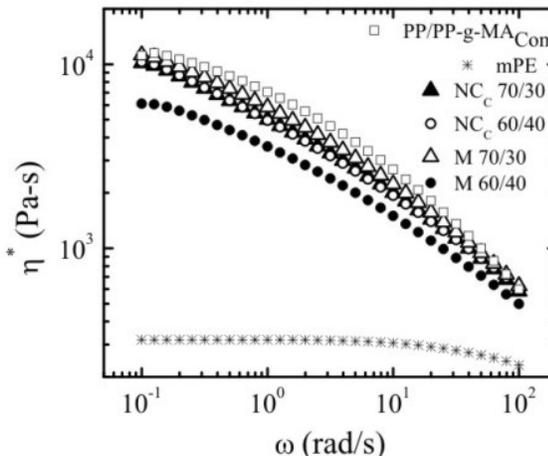
NC<sub>C</sub>: nanocompuesto con agente compatibilizante comercial

NC<sub>L</sub>: nanocompuesto con agente compatibilizante de laboratorio

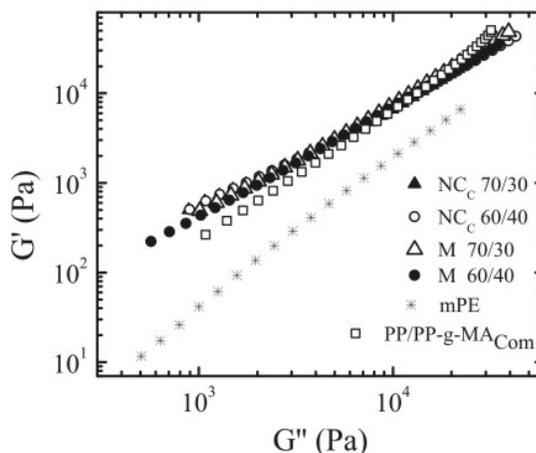
Todos los materiales estudiados presentaron un comportamiento no – terminal, a excepción del mPE, en el rango de frecuencias estudiadas. Tanto el PP como sus mezclas con los agentes compatibilizantes poseen valores de pendientes similares, inferiores a 2, como se espera para polímeros polidispersos de alto peso molecular promedio en peso. Por el contrario, el mPE, al presentar un comportamiento perfectamente newtoniano, ser un polímero de bajo peso molecular promedio en peso con una baja polidispersidad y ausencia de ramificaciones largas, presenta el comportamiento de un polímero monodisperso típico, ya que el valor de la pendiente se encuentra en las proximidades de 2.

### Efecto de las nanoarcillas en el comportamiento reológico de los nanocompuestos, en comparación con sus mezclas análogas

Las figuras 4 y 5 muestran el efecto reológico que produce la presencia de las nanopartículas en mezclas binarias PP/



**Figura 4.** Curvas de fluidez de los nanocompuestos y de sus mezclas análogas preparados con el agente compatibilizante comercial, a 180 °C.



**Figura 5.** Diagramas Cole-Cole modificados de los nanocompuestos y de sus mezclas análogas preparados con el agente compatibilizante comercial.

mPE. Tanto en las mezclas como en los nanocompuestos se mantuvo como agente compatibilizante el PP-f-AM<sub>Com</sub>. En la figura 4 se muestran las curvas de fluidez para las mezclas (sin arcilla) y los nanocompuestos (con arcilla) de mPE. Se observa que los nanocompuestos presentan el mismo comportamiento no newtoniano de sus mezclas análogas.

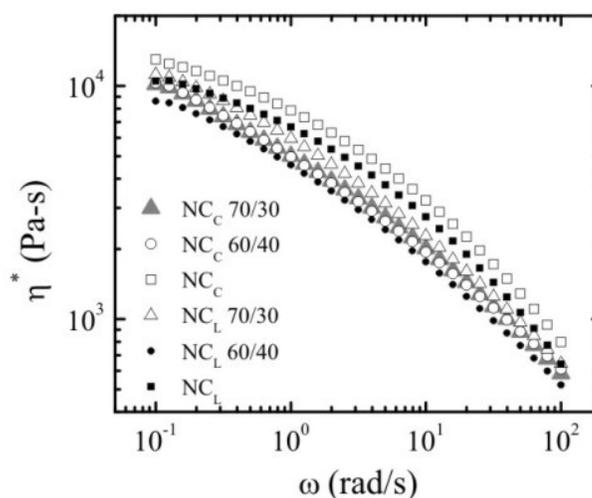
La presencia de la nanoarcilla en el sistema contribuye a incrementar la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en la región de bajas frecuencias, cuando la composición de mPE en el nanocompuesto es del 40%. La presencia de una nanocarga rígida e incompresible como la OMMT en la matriz polimérica y las fuertes interacciones entre las capas de silicatos trae como consecuencia un aumento en la viscosidad. Esta tendencia no es tan clara cuando la proporción del mPE disminuye. Es necesario un nivel mínimo de exfoliación y la mayor cantidad de interacciones posibles entre todos los componentes para que se produzcan efectos notorios en las propiedades reológicas de los nanocompuestos. A bajas frecuencias, estos efectos están determinados por la presencia de la nanoarcilla (Galgali *et al.* 2001).

En la figura 5 se muestran las curvas de  $G'$  vs.  $G''$  para las mezclas y los nanocompuestos de mPE con PP-f-AM<sub>Com</sub> como agente compatibilizante. Allí puede observarse que los nanocompuestos y las mezclas se desvían del comportamiento terminal típico de los homopolímeros. En comparación con sus mezclas análogas, la presencia de la nanoarcilla en la matriz polimérica induce la formación de un ligero plateau en el que el módulo  $G'$  se va haciendo cada vez menos sensible a la frecuencia impuesta. Esto se evidencia en la tabla 4, donde se muestra que el valor de la pendiente de  $\log G'$  vs.  $\log G''$  se aleja del valor de 2 esperado. Además, los valores de pendiente de los nanocompuestos con mPE son inferiores a los de sus mezclas análogas, lo cual refleja una desviación significativa del comportamiento terminal. Este comportamiento no-terminal en nanocompuestos ha sido ampliamente reportado por diversos autores (Krishnamoorti & Giannelis, 1997; Galgali *et al.* 2001; Rohlmann *et al.* 2006; Wang *et al.* 2004; Solomon *et al.* 2001; Durmus *et al.* 2007; Gu *et al.* 2004; Wang *et al.* 2006; Kim *et al.* 2007) y ha sido definido como un comportamiento pseudosólido del material que puede ser relacionado con el nivel de exfoliación. Es posible que el fenómeno observado sea una respuesta a fuertes interacciones de fricción entre los cristales anisotrópicos de la nanoarcilla (Galgali *et al.* 2001; Rohlmann *et al.* 2006; Solomon *et al.* 2001), ya que el carácter hidrofóbico del PP hace de su mezclado con las partículas polares de los nanosilicatos un sistema termodinámicamente inestable, y por tanto, es más propicia la formación de una microestructura tipo red entre las partículas, que restringe los movimientos de cadena e impide la completa relajación del polímero. Esto último trae como

consecuencia un incremento en la viscosidad y la presencia del referido plateau a bajas frecuencias (Wang *et al.* 2006; Kim *et al.* 2007; Kontopoulou *et al.* 2007). Aún cuando los nanocompuestos con 30% de mPE exhiben un comportamiento no-terminal, no muestran cambios sustanciales en la viscosidad ( $\eta^*$ ), si se comparan con sus mezclas análogas sin presencia de carga, lo cual puede ser consecuencia del nivel de exfoliación obtenido.

### Efecto del mPE y el tipo agente compatibilizante en el comportamiento reológico de los nanocompuestos

Con la finalidad de evaluar el efecto de las características del agente compatibilizante en los nanocompuestos antes mencionados, se sustituyó el PP-f-AM<sub>Com</sub> por el PP-f-AM<sub>Lab</sub> y se comparó el comportamiento reológico de éstos con el de los mismos nanocompuestos de PP pero en ausencia de mPE. En la figura 6 se reporta la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) para los nanocompuestos de PP sin y con mPE y preparados con los dos tipos de agentes compatibilizantes.

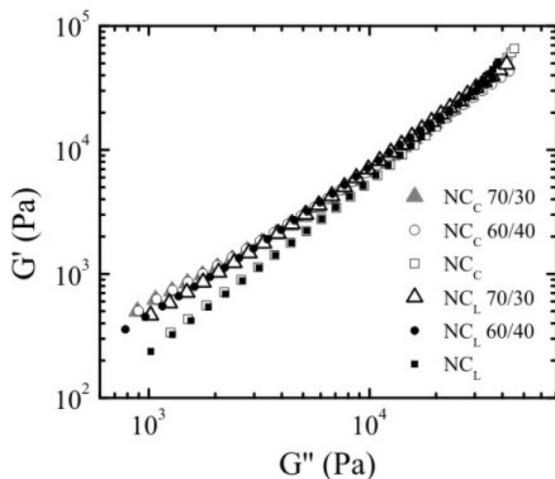


**Figura 6.** Curvas de fluidez de los nanocompuestos preparados con el agente compatibilizante comercial y con el obtenido en el laboratorio, a 180 °C.

Los nanocompuestos en los que se empleó el agente compatibilizante preparado en el laboratorio muestran el mismo comportamiento no newtoniano. Por otra parte, la adición de mPE produce una disminución de la viscosidad del compuesto, cuando se compara con los nanocompuestos de PP sin fase dispersa elastomérica, tanto comercial como de laboratorio (NC<sub>C</sub> y NC<sub>L</sub>, respectivamente). La menor viscosidad de este polietileno, producto de sus características moleculares, conduce a una disminución de la viscosidad incluso por debajo del nanocompuesto de PP con ambos tipos de compatibilizantes. La figura 6 muestra que, en casi todos los casos, el comportamiento general de estas pro-

propiedades reológicas no es muy diferente para los nanocompuestos preparados con uno u otro agente compatibilizante y a su vez son invariables con la composición cuando se emplea el agente compatibilizante comercial específicamente. Múltiples efectos, relacionados con la viscosidad de los sistemas y la dispersión de la arcilla, podrían estar incidiendo en este comportamiento.

En la figura 7 se reportan las curvas de  $G'$  vs.  $G''$  para los nanocompuestos de PP sin y con mPE y preparados con los dos tipos de agentes compatibilizantes. Es notorio, que al igual que en el caso de los nanocompuestos compatibilizados con el agente comercial, los nanocompuestos preparados con el PP funcionalizado en el laboratorio presentan el comportamiento no – terminal típico de estos materiales. Este comportamiento pseudosólido antes explicado se hace evidente a través de los valores de la pendiente de  $\log G'$  vs.  $\log G''$  mostrados en la tabla 4. Se observa que los valores de la pendiente de los nanocompuestos con presencia de una fase minoritaria elastomérica son menores que los correspondientes a los nanocompuestos  $NC_C$  y  $NC_L$  en cada caso, y estos, a su vez, inferiores al valor de la matriz de PP puro compatibilizada.



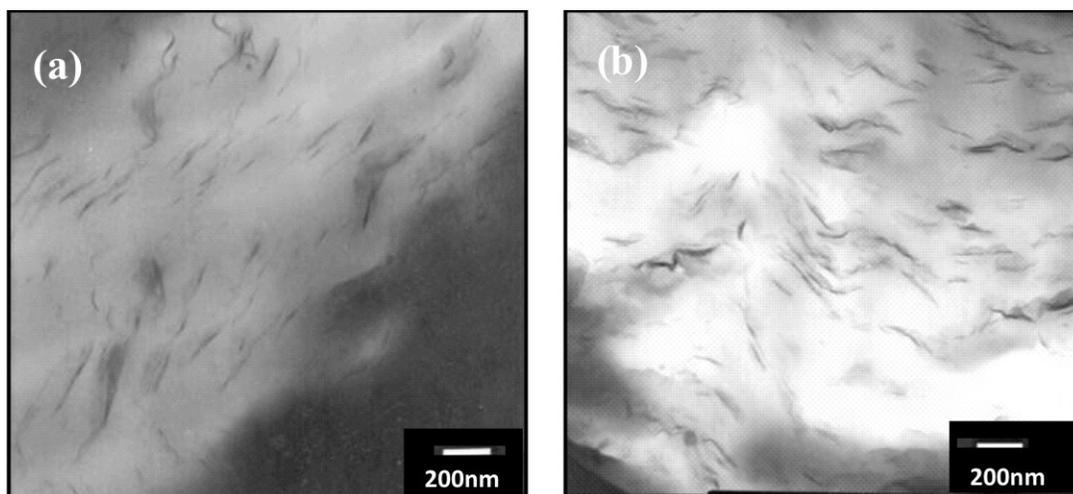
**Figura 7.** Diagramas Cole-Cole modificados de los nanocompuestos preparados con el agente compatibilizante comercial y con el obtenido en el laboratorio.

Por otra parte, es de esperarse que la calidad de la exfoliación en los nanocompuestos con mPE compatibilizados con el agente preparado en laboratorio sea inferior a sus homólogos compatibilizados con el agente comercial, ya que los valores de la pendiente de estos últimos, al ser ligeramente menores, evidencian un comportamiento pseudosólido más notorio. Así mismo, en los nanocompuestos compatibilizados tanto con el agente comercial como con el preparado en el laboratorio, no han de esperarse diferencias notorias en exfoliación según el contenido de fase dispersa, ya que los valores de la pendiente no cambian significativamente con la composición. Esto es verificado a través del análisis morfológico de estos sistemas.

### Evaluación de la dispersión de la nanoarcilla en los nanocompuestos

En la figura 8 se observa la morfología de los nanocompuestos de PP sin la presencia de una fase segunda elastomérica compatibilizados con  $PP-f-AM_{Com}$  y  $PP-f-AM_{Lab}$ . Las líneas oscuras que se ven dispersadas en las micrografías corresponden a las laminillas de silicatos que constituyen la OMMT. En ambas micrografías se puede observar la ausencia de aglomerados importantes y la presencia de estructuras principalmente intercaladas, donde las laminillas se encuentran ligeramente orientadas en la misma dirección. En los nanocompuestos de PP sólo se han obtenido estructuras parcialmente intercaladas/exfoliadas con la utilización de un compatibilizante basado en AM, ya que las interacciones logradas entre el PP y las nanopartículas son débiles, si se comparan con las que exhiben los nanocompuestos de matriz polimérica polar (Wang *et al.* 2006). No se observan diferencias significativas en la dispersión de los nanosilicatos según el tipo de compatibilizante empleado. Era de esperarse que el  $PP-f-AM_{Lab}$ , al tener un grado de funcionalización superior al de tipo comercial, produjera un número más significativo de estructuras exfoliadas. Es posible que la viscosidad un poco más baja de la matriz de PP compatibilizada con el agente preparado en el laboratorio ( $PP/PP-f-AM_{Lab}$ ) haya dificultado una mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, por lo que un mayor grado de funcionalización no fue suficiente para promover un mejor nivel de interacción entre los silicatos y la matriz.

En las figuras 9 y 10 se muestran las micrografías de los nanocompuestos de PP con mPE compatibilizados con  $PP-f-AM_{Com}$  y  $PP-f-AM_{Lab}$ . En los nanocompuestos compatibilizados con  $PP-f-AM_{Com}$  mostrados en la figura 9(a), la OMMT presenta una estructura principalmente intercalada, en las que las laminillas se encuentran ubicadas, aproximadamente, siguiendo la misma dirección. Sin embargo, al aumentar la proporción de mPE (figura 9(b)), las laminillas

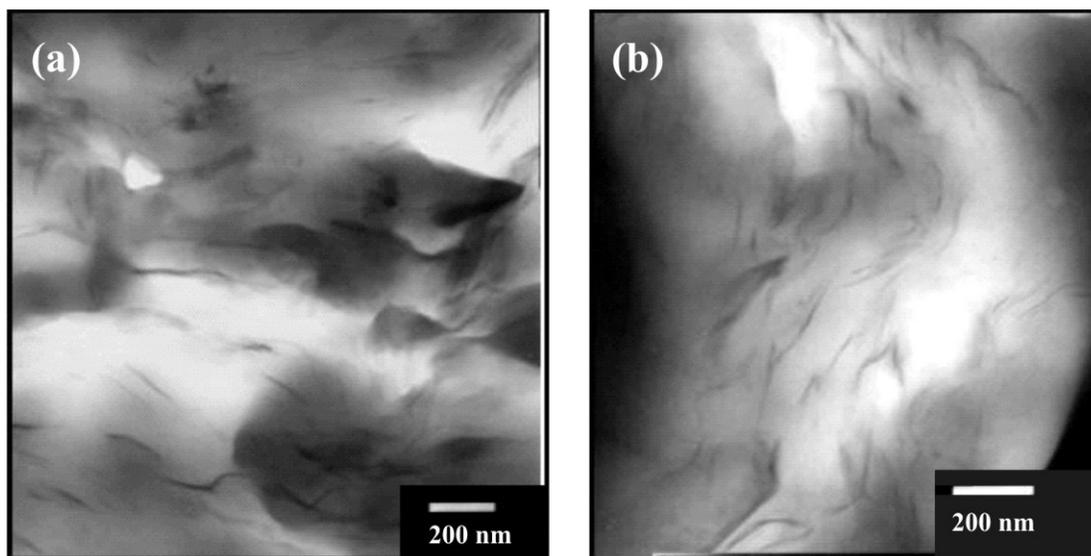


**Figura 8.** Micrografías de los nanocompuestos de PP preparados con: (a) PP-f-AM<sub>Com</sub> y (b) PP-f-AM<sub>Lab</sub>.

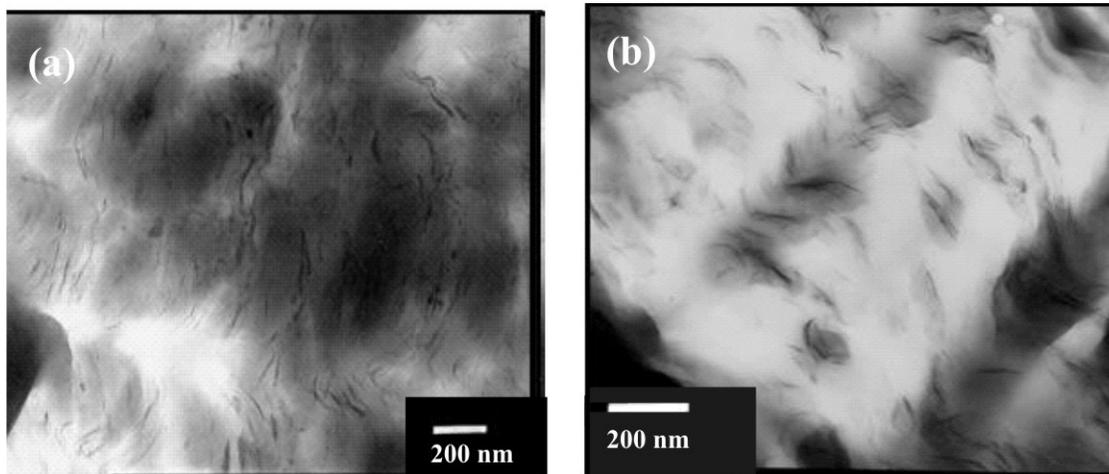
se muestran ligeramente alineadas con una distancia entre ellas menor que la que se observa en la figura 9(a), donde se ubican más separadas unas de otras. Aún cuando desde el punto de vista reológico no se establecieron diferencias notorias en la viscosidad de los nanocompuestos con la composición de mPE, es posible que la mayor viscosidad del sistema constituido por la mezcla análoga con menor contenido de polietileno, haya contribuido a una dispersión ligeramente mejor de las nanopartículas, aunque este ligero mayor grado de exfoliación obtenido no haya sido suficiente para tener un efecto significativo en el comportamiento reológico y la viscosidad final del nanocompuesto. El comportamiento pseudosólido de los nanocompuestos se mantuvo invariable con el contenido de fase minoritaria, por lo que no se esperaban cambios significativos en exfoliación. Esto demuestra que la información obtenida a partir

del comportamiento pseudosólido con la proporción de la fase minoritaria, no es suficiente para predecir la calidad de la dispersión.

Por otra parte, la morfología de la nanoarcilla en los nanocompuestos preparados con PP-f-AM<sub>Lab</sub> presenta estructuras intercaladas principalmente, con algunos pequeños aglomerados en ciertos casos, como puede observarse en las figuras 10 (a) y 10 (b). Así mismo, no se observan diferencias significativas en intercalación con el contenido de fase minoritaria. Desde el punto de vista de la calidad del agente compatibilizante empleado, se tiene que las diferencias entre el grado de funcionalización del PP funcionalizado comercial y el del PP funcionalizado en laboratorio no se ven reflejadas en la morfología adoptada por las nanopartículas. Aún cuando el PP-f-AM<sub>Lab</sub> presentó un grado de



**Figura 9.** Micrografías de los nanocompuestos de PP preparados con PP-f-AM<sub>Com</sub> y mPE como fase polimérica minoritaria en diferentes proporciones: (a) 30% y (b) 40%.



**Figura 10.** Micrografías de los nanocompuestos de PP preparados con PP-f-AM<sub>Lab</sub> y mPE como fase polimérica minoritaria en diferentes proporciones: (a) 30% y (b) 40%.

funcionalización superior al del PP-f-AM<sub>Com</sub>, la presencia del primero no fue efectiva en propiciar mayor cantidad de estructuras exfoliadas. Como se mencionó antes, puede ser que el efecto de un mayor grado de funcionalización del agente compatibilizante se halle contrarrestado por el asociado a la menor viscosidad de la matriz compatibilizada (PP/PP-f-AM<sub>Lab</sub>). Por tanto, las diferencias en el nivel de intercalación/exfoliación obtenido con uno u otro compatibilizante no son significativas.

#### Evaluación de la morfología de la fase minoritaria en los nanocompuestos

La morfología de la fase dispersa polimérica está determinada por el contenido, tamaño, forma, distribución y dispersión de las partículas en la matriz polimérica (Liang & Li, 2000). La morfología de los nanocompuestos desarrollados con 30% de mPE y PP-f-AM<sub>Com</sub> y PP-f-AM<sub>Lab</sub> como agentes compatibilizantes se muestra en la figura 11. Como se observa, la fase dispersa de mPE está constituida por partículas ligeramente esféricas de diversos tamaños. Algunos autores han reportado tamaños promedio de partícula de 0,1 y 0,3  $\mu\text{m}$  de diámetro en mezclas de PP como matriz y copolímeros de etileno - 1-octeno (Premphet & Paecharoenchai, 2002), mientras que otros han obtenido tamaños superiores, en el rango de 1,3 a 2  $\mu\text{m}$  de diámetro (Kontopoulou *et al.* 2003), los cuales son dimensiones más similares a las obtenidas en los sistemas aquí desarrollados y que se muestran en la tabla 5.

Aun cuando en los nanocompuestos desarrollados el objetivo principal del compatibilizante es mejorar las interacciones entre el PP y la nanocarga, su presencia también pudo afectar a la fase dispersa. Como se observa en la figura 11 b y en la tabla 5, los nanocompuestos compatibilizados con

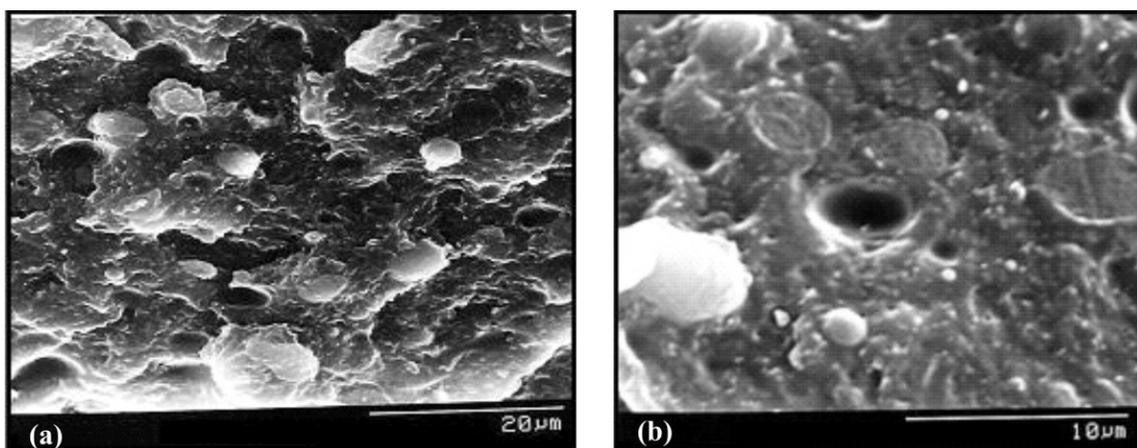
PP-f-AM<sub>Lab</sub> muestran un tamaño de partícula ligeramente inferior que los nanocompuestos con PP-f-AM<sub>Com</sub>, lo cual puede ser debido a la menor viscosidad de la matriz de NC<sub>L</sub> y a la relación de viscosidades un poco más cercana a 1 que poseen estos nanocompuestos. En las mezclas de PP como fase mayoritaria se ha determinado que, cuando el tamaño de partícula de la fase elastomérica es pequeño, se obtienen mezclas más tenaces y dúctiles que cuando los tamaños de partícula son grandes.

**Tabla 5.** Tamaños de partícula promedio de la fase elastomérica (mPE) dispersa en la matriz de PP.

Sistema	$\eta^*_d / \eta^*_m$ <sup>a</sup>	D <sub>eN</sub> <sup>b</sup>
NC <sub>C</sub> mPE 70/30	0,09	2,5
NC <sub>L</sub> mPE 70/30	0,11	2,1

<sup>a</sup> Relación de viscosidades entre la fase dispersa (d) y la matriz (m)

<sup>b</sup> Diámetro equivalente promedio en número



**Figura 11.** Micrografías de los nanocompuestos de PP con 30% de mPE como fase polimérica dispersa con compatibilizante: (a) PP-f-AM<sub>Com</sub> y (b) PP-f-AM<sub>Lab</sub>.

### Propiedades mecánicas a tracción

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PP con mPE y sus mezclas análogas se reportan en la tabla 6. Se observa que la incorporación de la nanoarcilla a la matriz de PP compatibilizada no conlleva a los resultados deseados para este tipo de nanocompuestos, ya que considerando la desviación obtenida, puede decirse que los valores permanecen invariables ante la presencia de los silicatos de OMMT en la matriz polimérica. Kim *et al.* (2007) obtuvieron propiedades similares en nanocompuestos de PP y reportaron incrementos poco significativos en la resistencia

tensil en presencia de 3% de contenido de arcilla, y atribuyeron la dificultad para lograr verdaderos refuerzos en nanocompuestos de PP a la presencia del PP funcionalizado con AM, es decir, establecieron que aunque este compatibilizante es el responsable de las interacciones que se requieren entre la matriz y las nanopartículas para mejorar las propiedades mecánicas, el mismo también puede propiciar un desempeño mecánico desmejorado, en vista de su menor módulo de Young.

Esta tendencia de los nanocompuestos de PP sin una segunda fase dispersa, en la que no se observa influencia alguna

**Tabla 6.** Propiedades mecánicas de los nanocompuestos y de sus mezclas análogas.

Material	E (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)
PP	1454 ± 95	30 ± 1	32 ± 3
NC <sub>C</sub>	1408 ± 62	29 ± 1	27 ± 3
M 70/30	1053 ± 50	21 ± 1	18 ± 2
M 60/40	802 ± 29	17 ± 1	14 ± 2
NC <sub>C</sub> 70/30	960 ± 69	19 ± 2	17 ± 2
NC <sub>C</sub> 60/40	817 ± 26	16 ± 1	15 ± 1
NC <sub>L</sub> 70/30	1003 ± 51	19 ± 1	16 ± 1
NC <sub>L</sub> 60/40	790 ± 71	14 ± 1	14 ± 1

$\sigma_m$ : Esfuerzo máximo  
 $\sigma_b$ : Esfuerzo de ruptura

de la nanoarcilla sobre las propiedades mecánicas, se halla generalizada en todos los nanocompuestos desarrollados con respecto a sus mezclas, como puede observarse en los resultados reportados en la tabla 6 para los nanocompuestos con arcilla y las mezclas sin arcilla con un 30 y 40% de mPE y PP-f-AM<sub>Com</sub> como agente compatibilizante. Existen varios factores que pueden influir en el hecho de que no se haya alcanzado el nivel de refuerzo estimado en términos de módulo de Young y resistencia tensil. De éstos, la compatibilidad entre la matriz de PP y los silicatos y el nivel de exfoliación de los mismos son los más significativos. Los nanocompuestos preparados con PP-f-AM<sub>Com</sub> como agente compatibilizante presentan estructuras principalmente intercaladas, las cuales no fueron suficientes para que el nivel de refuerzo fuese significativo, por lo que el proceso de dispersión durante el mezclado y el menor grado de funcionalización del compatibilizante comercial empleado pueden ser la causa de que las propiedades mecánicas obtenidas se mantuviesen casi sin cambios.

Por otra parte, la incorporación de una segunda fase de mPE conlleva a una reducción en el módulo de Young y la resistencia tensil, en comparación con la matriz de PP o con el nanocompuesto NC<sub>C</sub>, y a su vez, este valor se hace aún menor cuando se incrementa la proporción del segundo componente en el sistema. Esta reducción en las propiedades mecánicas está relacionada con la estructura de los elastómeros, los cuales, al tener una estructura molecular menos ordenada, contribuyen a incrementar la movilidad de las cadenas de PP haciendo el sistema más flexible y por ende reduciendo su resistencia mecánica (Öksüz & Eroglu, 2005). Resultados similares han sido obtenidos por otros autores (McNally *et al.* 2002; Öksüz & Eroglu, 2005; Ma *et al.* 2005; Huerta-Martínez *et al.* 2005; Ramírez-Vargas *et al.* 2000).

Por otra parte, considerando los resultados de la tabla 6, se tiene que el tipo de agente compatibilizante empleado no influyó sobre las propiedades mecánicas obtenidas. Esto es debido a que las estructuras obtenidas en los nanocompuestos compatibilizados con el PP-f-AM<sub>Lab</sub> son principalmente intercaladas y por ende no aportan un nivel de refuerzo efectivo. Así mismo, el tamaño de partícula ligeramente menor de estos nanocompuestos no es suficiente para promover mejores propiedades mecánicas y por ende, las mismas se mantienen invariables.

## CONCLUSIONES

El proceso de funcionalización del PP con anhídrido maleico llevado a cabo en el laboratorio fue efectivo. El mismo presentó un grado de funcionalización superior al grado de funcionalización del PP funcionalizado con an-

hídrido maleico disponible comercialmente. Así mismo, la reacción de funcionalización trae como consecuencia una significativa reducción del índice de flujo del PP puro. La adición de la arcilla (OMMT) al PP induce un ligero aumento en la viscosidad compleja del mismo cuando se empleó el compatibilizante comercial, mientras que no se observan cambios apreciables en el caso del nanocompuesto compatibilizado con el agente preparado en el laboratorio. Todos los nanocompuestos desarrollados con mPE, compatibilizados con el agente comercial y el agente preparado en el laboratorio, exhibieron un comportamiento reológico no - terminal a bajas frecuencias, con valores de pendiente inferiores a 2. Este fenómeno es interpretado como un comportamiento pseudosólido en el material y es más notorio en los nanocompuestos compatibilizados con el agente comercial. Por otra parte, la morfología de la nanoarcilla en los nanocompuestos de PP sin una fase minoritaria corresponde a estructuras principalmente intercaladas. En el resto de los nanocompuestos desarrollados no existen diferencias significativas en el nivel de intercalación/exfoliación obtenido con uno u otro agente compatibilizante. Así mismo, los nanocompuestos compatibilizados con el agente preparado en el laboratorio muestran un tamaño de partícula promedio de la fase polimérica dispersa inferior al de los nanocompuestos compatibilizados con el agente comercial. En cuanto al comportamiento mecánico, la incorporación de una segunda fase elastomérica a los nanocompuestos de PP conlleva una reducción en las propiedades mecánicas a tracción, siendo esta disminución más significativa cuando se incrementa la proporción del segundo componente. Tales propiedades se mantuvieron invariables ante la presencia de la nanoarcilla en el sistema.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el apoyo financiero a través del proyecto S2-2002000518.

## REFERENCIAS

- AL-MALAIKA, S. (1997). *Reactive Modifiers for Polymer*, Chapman & Hall, Reino Unido.
- DA SILVA, A.L.N., ROCHA, M.C.G., COUTINHO, F.M.B., BRETAS, R.E.S., FARAH, M. (2002). Evaluation of rheological and mechanical behavior of blends based on polypropylene and metallocene elastomers. *Polymer Testing*, 21; 647-652.
- DURMUS, A., KASGOZ, A., MACOSKO, C.W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer*, 48; 4492-4502.

- FERRY, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, EE.UU. s/n.
- GALGALI, G., RAMESH, C., LELE, A. (2001). A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites. *Macromolecules*, 34; 852-858.
- GU, S.Y., REN, J., WANG, Q.F. (2004). Rheology of Poly(Propylene)/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91; 2427-2434.
- GUPTA, R. K. (2000). *Polymer and composite rheology*, Marcel Dekker Inc., EE.UU.
- HUERTA-MARTÍNEZ, B.M., RAMÍREZ-VARGAS, E.F., MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, J., CEDILLO-GARCÍA, R. (2005). Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP – EPx copolymers as a function of EP content. *European Polymer Journal*, 41; 519-525.
- KIM, D.H., FASULO, P.D., RODGERS, W.R., PAUL, D.R. (2007). Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, 48; 5308-5323.
- KONTOPOULOU, M., LIU, Y., AUSTIN, J.R., SCOTT PARENT J. (2007). The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene-propylene rubber/polypropylene blends. *Polymer*, 48; 4520-4528.
- KONTOPOULOU, M., WANG, W., GOPAKUMAR, T.G., CHEUNG, C. (2003). Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene -  $\alpha$  olefin copolymer/polypropylene blends. *Polymer*, 44; 7495-7504.
- KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, E.P. (1997). Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 30; 4097-4102.
- KRYSZEWSKI, M., GALESKI, A. (1984). *Polymer blends: processing, morphology and properties*. Vol. 2, Plenum Press, EE.UU. s/n.
- LIANG, J.Z., LI, R.K.Y. (2000). Rubber Toughening in Polypropylene: A Review. *Journal of Applied Polymer Science*, 77; 409-417.
- MA, X.Y., LIANG, G.Z., LIU, H.L., FEI, J.Y., HUANG, Y. (2005). Novel Intercalated Nanocomposites of Polypropylene / Organic-Rectorite / Polyethylene-oc-  
tene Elastomer: Rheology, Crystallization Kinetics, and Thermal Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 97; 1915-1921.
- MCNALLY, T., MCSHANE, P., NALLY, G.M., MURPHY, W.R., COOK, M., MILLER, A. (2002). Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene 1 – octene copolymer blends. *Polymer*, 43; 3785-3793.
- NACHTIGALL, S.M.B., BAUMHARDT NETO, R., MAULER, R. S. (1999). A Factorial Design Applied to Polypropylene Functionalization With Maleic Anhydride. *Polymer Engineering and Science*, 39; 630-637.
- ÖKSÜZ, M., EROGLU, M. (2005). Effect of the elastomer type on the microstructure and mechanical properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 98; 1445-1450.
- PREMPHET, K., PAECHAROENCHAI, W. (2002). Polypropylene/metallocene ethylene-octene copolymer blends with a bimodal particle size distribution: Mechanical properties and their controlling factors. *Journal of Applied Polymer Science*, 85; 2412-2418.
- RAMÍREZ-VARGAS, E., NAVARRO-RODRÍGUEZ, D., MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F.J., HUERTA-MARTÍNEZ, B.M., LIN, J.S. (2000). Morphological and mechanical properties of polypropylene [PP]/poly(ethylene vinyl acetate) [EVA] blends. I: Homopolymer PP/EVA systems. *Polymer Engineering and Science*, 40; 2241-2250.
- RAY, S., OKAMOTO, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28; 1539-1641.
- ROHLMANN, C.O., FAILLA, M.D., QUINZANI, L.M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene – montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47; 7795-7804.
- SATHE, S.N., SRINIVASA RAO, G.S., DEVI, S. (1994). Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 53; 239-245.
- SCLAVONS, M., FRANQUINET, P., CARLIER, V., VERFAILLIE, G., FALLAIS, I., LEGRAS, R., LAURENT, M., THYRION, F.C. (2000). Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 41; 1989-1999.

- SOLOMON, M.J., ALMUSALLAM, A.S., SEEFELDT, K.F., SOMWANGTHANAROJ, A., VARADAN, P. (2001). Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. *Macromolecules*, 34; 1864-1872.
- SZÁZDI, L., PUKÁNSZKY JR. B., FÖLDES, E., PUKÁNSZKY, B. (2005). Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites. *Polymer*, 46; 8001-8010.
- WANG, K., LIANG, S., DENG, J., YANG, H., ZHANG, Q., FU, Q., DONG, X., WANG, D., HAN, C. (2006). The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 47; 7131-7144.
- WANG, Y., CHEN, F. B., LI, Y.C., WU, K.C. (2004). Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, 35; 111-124.