

En las micrografías de la figura 7.10 se puede ver que el espesor de la piel aumenta a medida que aumenta el contenido de EVOH en la formulación.³⁸⁻⁴⁰ Este fenómeno puede explicarse por la migración del copolímero (EVOH), cuya viscosidad es menor que la del PP hacia las capas exteriores de la pieza. Ya que el material que está en contacto con las paredes del molde sufre una mayor tensión de cizalla, la viscosidad de la mezcla fundida disminuye en las capas externas y permite la movilidad del polímero con menor viscosidad.

Al variar la composición del material en las capas externas de la pieza también varía su conductividad térmica, de modo que la piel se enfría con más rapidez y se produce una fractura en el fundido respecto a la zona del núcleo. Este fenómeno está abundantemente referenciado en otras mezclas de polímeros.^{38,41}

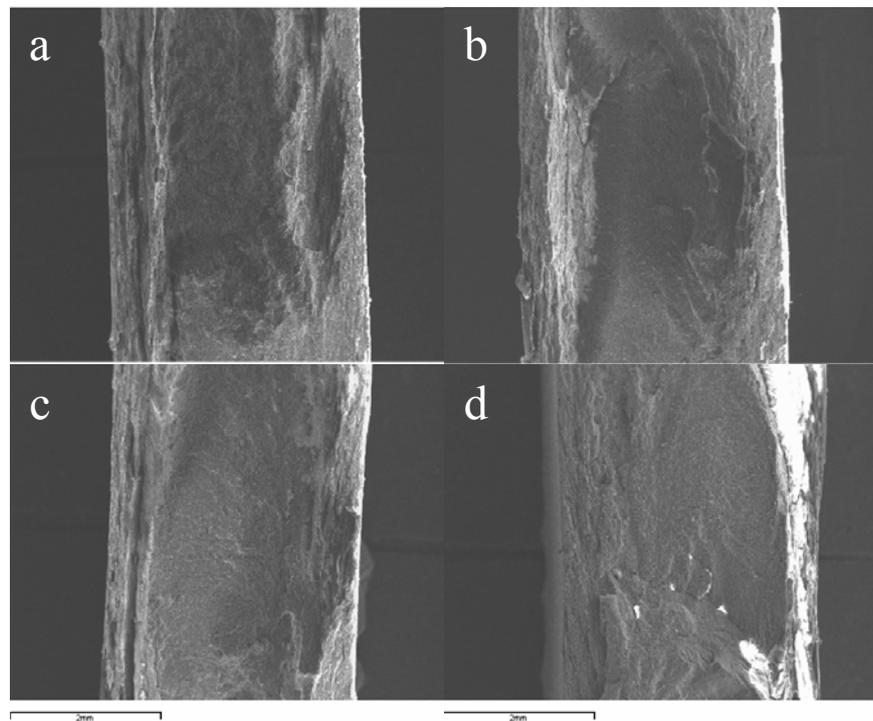


Figura 7.11. Micrografía SEM (x20) de probetas inyectadas mezcla 70/30 compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero de sodio (a) 70/30/5, (b) 70/30/10, (c) 70/30/15, (d) 70/30/20

En la figura 7.11 podemos ver el efecto del compatibilizante sobre la morfología piel-núcleo de las piezas. El ionómero afecta al espesor de la piel y la anchura de la región del núcleo aumenta con la compatibilización.⁴²⁻⁴⁵ A medida que aumenta la cantidad de compatibilizante disminuye el espesor de la piel, ya que aumenta la adhesión entre el PP y el EVOH y disminuye el tamaño de las partículas de EVOH.

Si se comparan las superficies de fractura de la zona central de las piezas (núcleo) sin compatibilizar y compatibilizadas se observan diferencias claras en lo que a rugosidad superficial se refiere, lo que implica que el nivel de adhesión cambia claramente como consecuencia de la compatibilización. Como se comprobó anteriormente midiendo el índice de fluidez de las muestras ternarias, la viscosidad en fundido del material aumenta al añadir el ionómero y por tanto dificulta más la migración del EVOH a capas exteriores. Esto indica nuevamente la validez del ionómero de sodio como compatibilizante, ya que disminuye la morfología piel-núcleo que afecta negativamente a las propiedades de las piezas inyectadas.

7.2.2. Morfología de filmes obtenidos por extrusión y estirados unidireccionalmente.

A continuación analizaremos la morfología de las superficies de fractura de los filmes obtenidos por extrusión. Estudiaremos únicamente el efecto del ionómero de sodio, ya que como se observó en el caso de las probetas inyectadas se obtienen idénticas morfologías para los dos ionómeros. Se escogió el ionómero de sodio porque con él se obtuvieron mejores resultados en las propiedades estudiadas previamente.

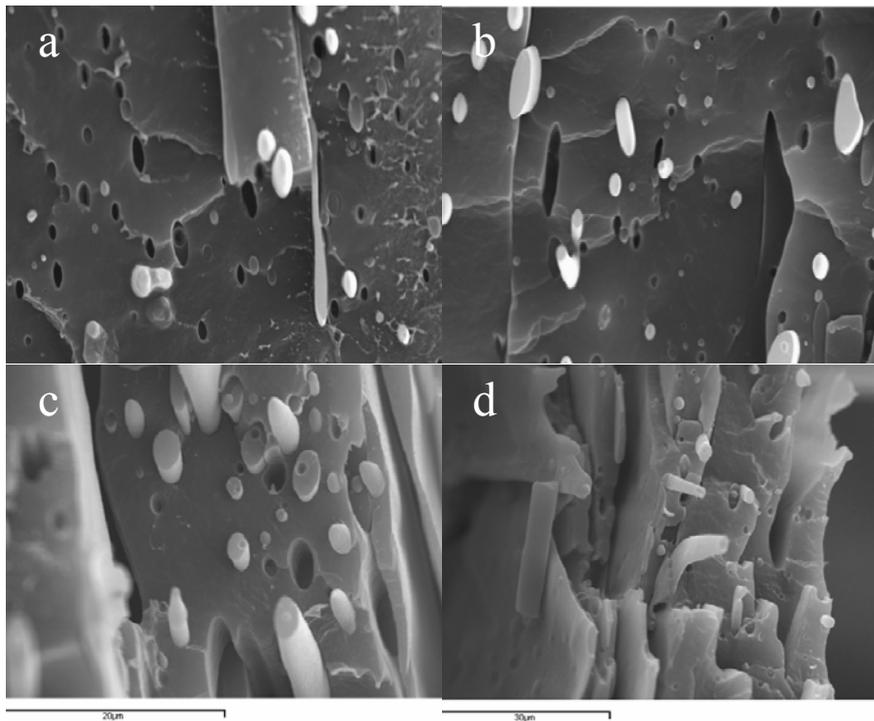


Figura 7.12. Micrografías SEM (x3000) de filmes extruídos de las mezclas binarias PP/EVOH: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40

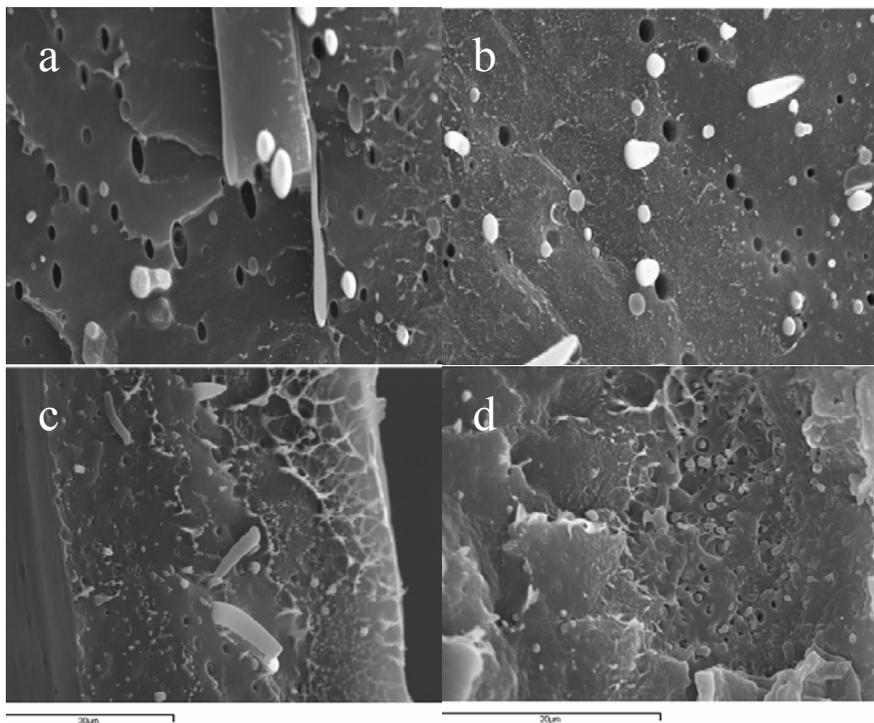


Figura 7.13. Micrografías SEM (x3000) de los filmes con 10% de EVOH compatibilizados con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 90/10/0, (b) 90/10/2, (c) 90/10/5, (d) 90/10/10

La figura 7.12 muestra las superficies de fractura resultantes al criogenizar en nitrógeno líquido los filmes obtenidos a partir de la extrusión de las mezclas binarias. En las figuras se puede ver que los materiales son claramente bifásicos y que al igual que en los casos anteriores el EVOH está disperso en la matriz de PP. La fase dispersa está formada por partículas alargadas debido al proceso de estiramiento en la dirección máquina que sufren los filmes.

Como era de esperar, el tamaño de los dominios de EVOH aumenta con la concentración de copolímero en las mezclas.

Las estructuras dispersas son arrancadas de la matriz durante la fractura sin dejar restos de partículas ni en la superficie de la matriz de PP, ni en la superficie de las partículas arrancadas, lo que es claro indicativo de la mala adhesión interfacial entre los componentes de la mezcla.

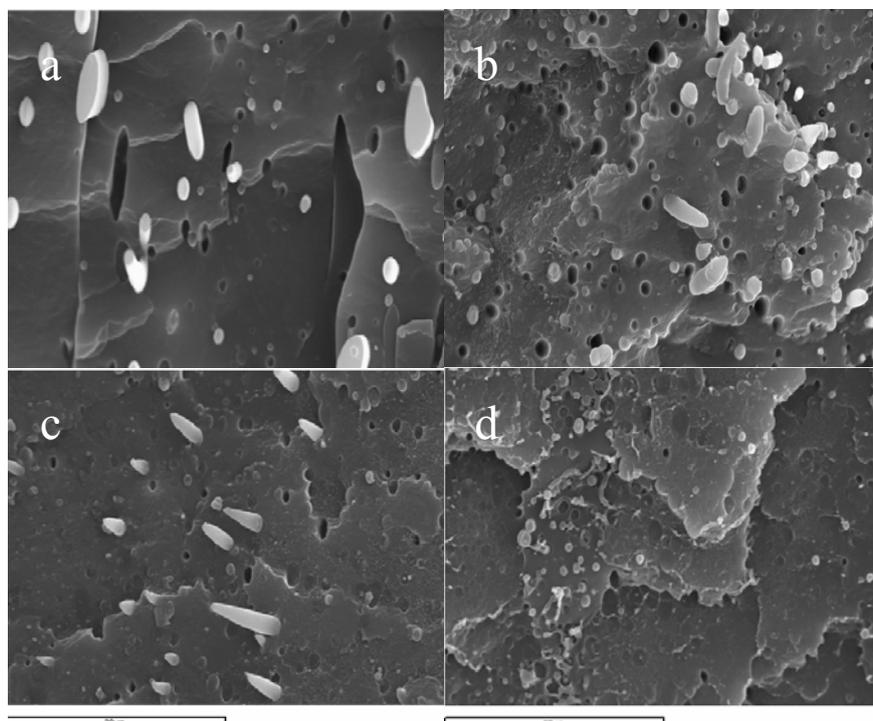


Figura 7.14. Micrografías SEM (x 3000) de los filmes con 20% de EVOH compatibilizados con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 80/20/0, (b) 80/20/10, (c) 80/20/15, (d) 80/20/20

Si observamos la figura 7.13, donde se muestra la morfología de los filmes extruídos con la mezcla 90/10 compatibilizada con distintas cantidades de ionómero, al igual que en los casos estudiados anteriormente, podemos ver que el efecto del compatibilizante, aún en pequeñas cantidades, provoca la disminución en el tamaño de las partículas de EVOH y mejora la dispersión del mismo en la matriz de PP. Da la sensación de que las partículas son más cortas, en realidad lo que se observa es que al presentar mayor adhesión entre los dos componentes las partículas de EVOH no se despegan en la fractura y rompen unidas a la matriz. Cantidades de ionómero mayores al 5% no aportan un cambio significativo en la morfología con respecto a las anteriores.

El mismo comportamiento observamos en los filmes con 20% de EVOH, que podemos ver en la figura 7.14, donde es necesario un 10% de compatibilizante para obtener una morfología acorde a una mezcla bien compatibilizada.

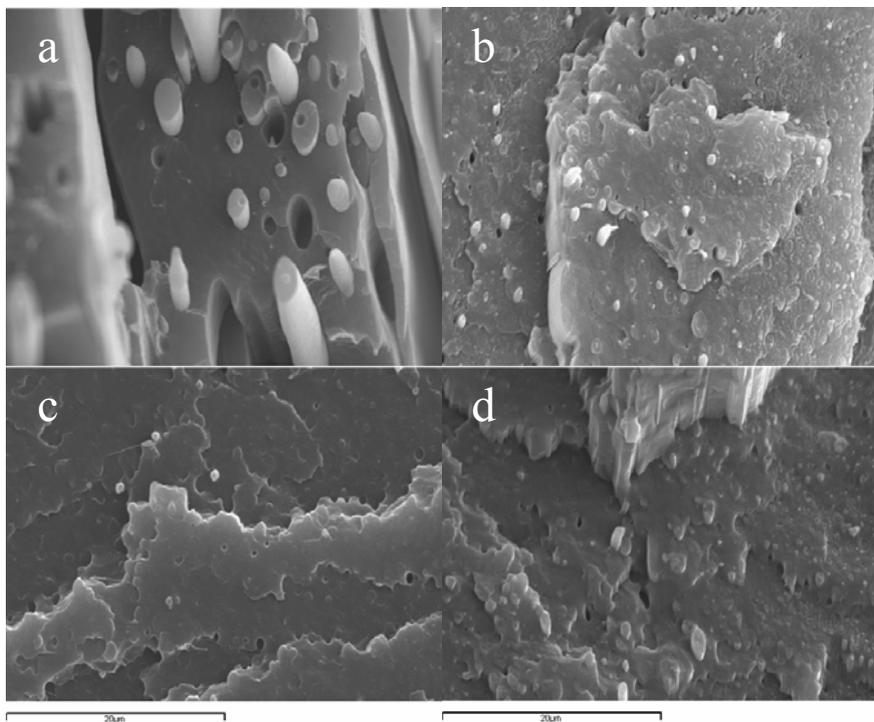


Figura 7.15. Micrografías SEM (x3000) de los filmes con 30% de EVOH compatibilizados con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 70/30/0, (b) 70/20/10, (c) 70/30/15, (d) 70/30/20

En los filmes con 30% y 40% de EVOH (figuras 7.15 y 7.16) es necesario añadir al menos un 15% de ionómero para conseguir un efecto en la morfología similar a la de los filmes 90/10 y 80/20 compatibilizados con un 5% y un 10% de ionómero sodio respectivamente.

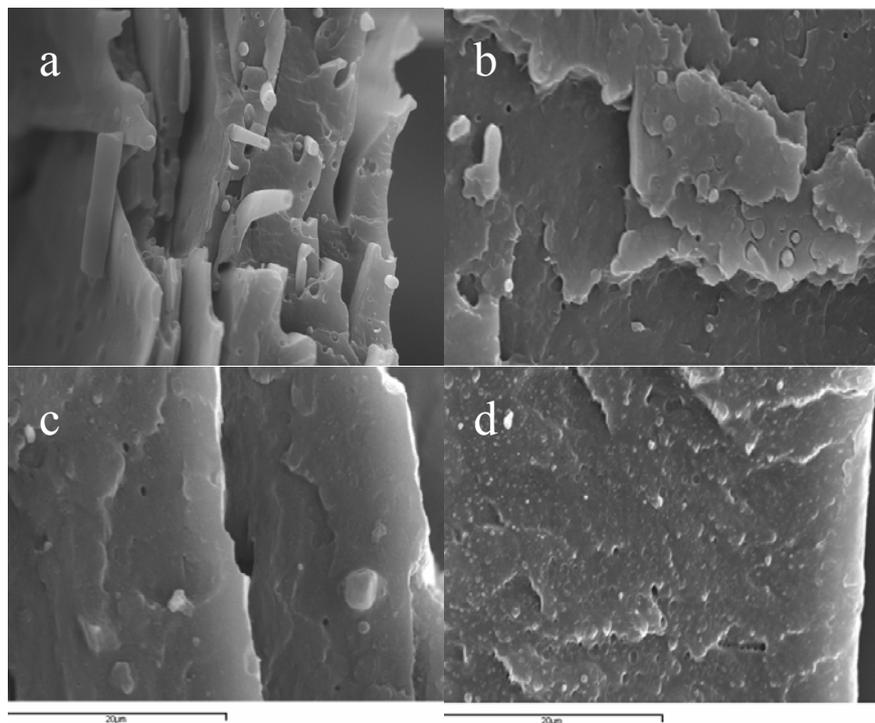


Figura 7.16. Micrografías SEM (x3000) de los filmes con 40% de EVOH compatibilizados con distintos porcentajes de sodio: (a) 60/40/0, (b) 60/40/10, (c) 60/40/15, (d) 60/40/20

7.2.3. Efecto de la velocidad de estiramiento en la morfología de los filmes obtenidos por extrusión.

Al igual que en el caso de las propiedades mecánicas vamos a ver el efecto que tiene sobre la morfología la velocidad de estiramiento de los filmes extruídos.⁴⁶ Se estudiaron las superficies criofracturadas de filmes 80/20/10 PP/EVOH/ionómero de sodio preparados con distintas velocidades de estiramiento: 3,5; 4,5; 5,5 y 6,5 rpm.

En la figura 7.17 pueden verse las micrografías correspondientes a cada una de las velocidades.

Como se puede apreciar en las micrografías a medida que aumenta la velocidad de estiramiento se produce un mayor alargamiento de las partículas de EVOH. Cabe destacar que a la velocidad de 6,5 rpm se aprecian además de partículas de EVOH muy alargadas, otras de tamaño mucho menor, esto puede deberse a que a esa velocidad de estiramiento algunas de las partículas alargadas de EVOH han roto, lo que explicaría porque cuando se estudió el efecto de la velocidad sobre las propiedades mecánicas se vió que en general a la velocidad de 6,5 rpm, se producía un descenso en el valor del módulo y de los valores de deformación a la rotura.

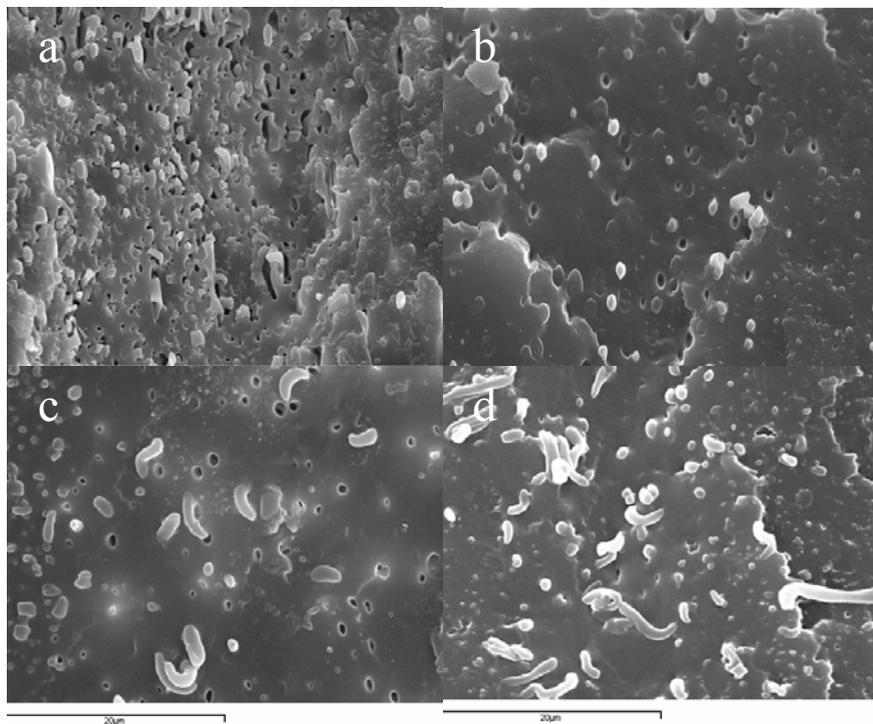


Figura 7.17. Micrografías SEM (x3000) del film 80/20/10 PP/EVOH/ionómero Na⁺ con distintas velocidades de estiramiento: (a) 3,5 rpm, (b) 4,5 rpm, (c) 5,5 rpm, (d) 6,5 rpm

La Fig. 7.18 muestra que el efecto del estiramiento sobre las partículas de EVOH es más acusado en la zona central del filme que en las zonas laterales. Esto sugiere diferencias de morfología entre la piel y el núcleo, como en el caso de las probetas inyectadas. Durante el estiramiento del film las moléculas del fundido son

orientadas en dirección máquina. A la salida de la extrusora el material sale a 210°C y los rodillos de estiramiento están a 70°C. Es por tanto lógico pensar que debido al gradiente de temperaturas, en la zona de la piel se produce una menor orientación de las moléculas del material, por la menor temperatura y la menor viscosidad del material. En el núcleo la temperatura es mayor y la viscosidad del material permite que las fibras se orienten más y por más tiempo. Por ello en los laterales las fibras son más cortas y están menos orientadas que en el núcleo.

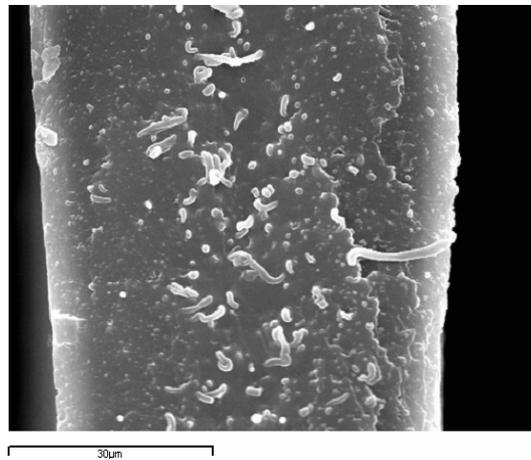


Figura 7.18. Micrografía SEM (x1500) de los filmes 80/20/10 PP/EVOH/ionómero Na⁺ a velocidad de estiramiento de 6,5 rpm

Otro efecto que explica la diferente morfología entre la piel y el núcleo de los filmes obtenidos por extrusión es la rotura de partículas de EVOH debido a un estiramiento en frío, esto explicaría porque algunas partículas de la piel son más cortas. En el núcleo y debido a la mayor temperatura, las partículas de EVOH pueden estirar más fácilmente. De todas maneras, este efecto tiene menos importancia que el anterior, ya que a 70°C todavía nos encontramos por encima de la temperatura de transición vítrea del EVOH y por tanto las moléculas de EVOH tienen mucha movilidad todavía.

7.2.4. Morfología de filmes obtenidos mediante moldeo por compresión

Los filmes obtenidos mediante moldeo por compresión fueron criogenizados y posteriormente fracturados antes de examinar su morfología mediante SEM. Al igual que en el caso de los filmes obtenidos por extrusión, se estudiará el efecto del ionómero de sodio en la morfología de las mezclas.

En la figura 7.19 (a), (c), (e) y (g) se pueden observar las micrografías correspondientes a las mezclas binarias 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 PP/EVOH, respectivamente, donde se puede ver la influencia del porcentaje de EVOH en la morfología de los filmes. Los huecos en las superficies evidencian la falta de interacción entre los componentes de las mezclas. En todas ellas se observa la presencia de una dispersión de partículas de EVOH por toda la matriz de PP, indicando una clara separación de fases. Las partículas dispersas presentan una forma globular o esférica bien definida ¹⁵ debido al moldeo por compresión de los filmes, en el cual las partículas de EVOH no están sometidas a ningún tipo de orientación, al contrario que en los casos de los filmes obtenidos por extrusión y de las probetas inyectadas, vistos hasta ahora.

La falta de adhesión que tiene lugar entre los componentes de la mezcla se pone de manifiesto en la falta de restos que muestran tanto la superficie de las partículas como los huecos dejados por éstas durante el proceso de fractura. Por otro lado, los diferentes tamaños de los glóbulos de EVOH arrancados de la matriz durante el proceso de crio fractura evidencian la mala dispersión del copolímero en la matriz de PP. El tamaño de las partículas de EVOH aumenta al aumentar el porcentaje de EVOH en la mezcla, al igual que en el caso de los filmes por extrusión y las probetas inyectadas, esto se puede relacionar con el importante descenso en la ductilidad de las muestras al

aumentar la cantidad de EVOH, observado en el estudio de las propiedades mecánicas de estos filmes.

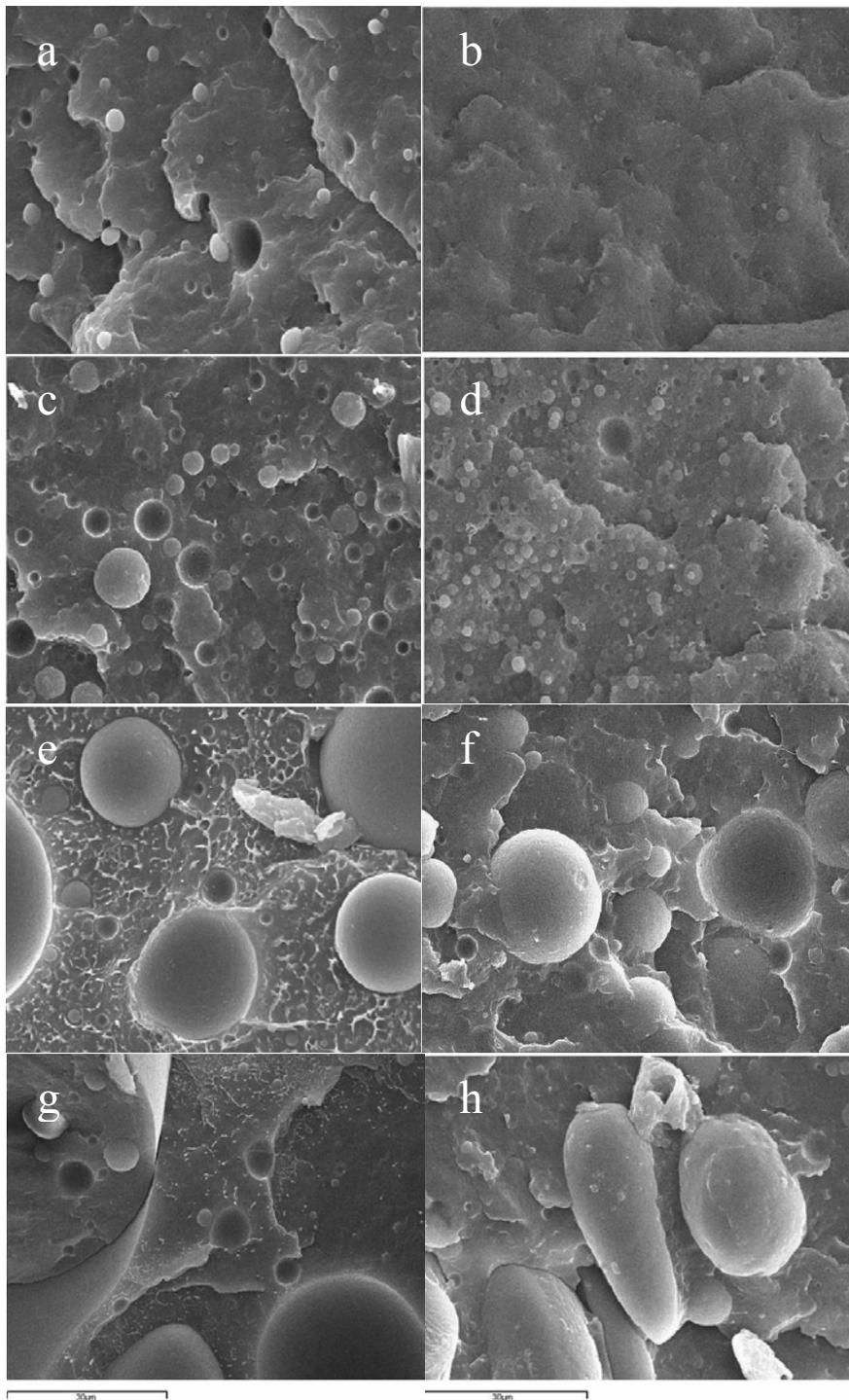


Figura 7.19. Micrografías SEM ($\times 1500$) de los filmes PP/EVOH obtenidos por compresión y de los filmes compatibilizados con un 10% de ionómero sodio: (a) 90/10, (b) 90/10/10, (c) 80/20, (d) 80/20/10, (e) 70/30, (f) 70/30/10, (g) 60/40, (h) 60/40/10

Las micrografías de la derecha (Fig. 7.19 (b), (d), (f) y (h)), corresponden a los filmes compatibilizados con un 10% de ionómero de sodio, la adhesión interfacial aumenta y existen menor número de huecos debido a las partículas de EVOH arrancadas de la matriz de PP.

Para las mezclas 90/10/10 y 80/20/10 se observa una mejor distribución de las partículas de EVOH incrustadas en la matriz, con un tamaño medio ligeramente inferior, lo que sugiere un mayor grado de adhesión entre el polipropileno y el copolímero. En el caso de las mezclas con 30 y 40% de EVOH es necesario añadir un porcentaje más alto de ionómero sodio para observar en la morfología el efecto de la compatibilización.

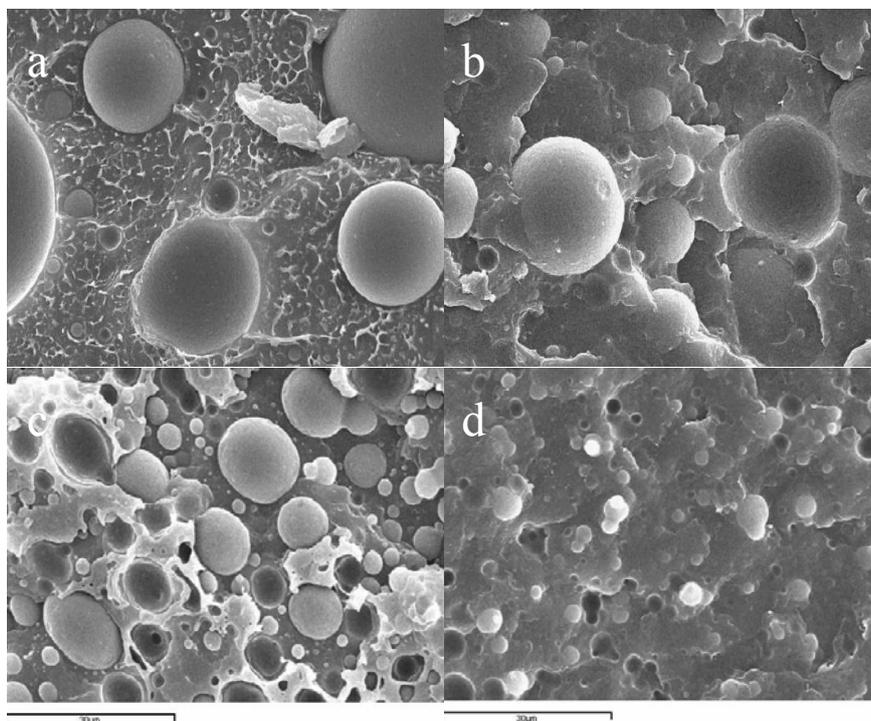


Figura 7.20. Micrografías SEM (x1500) de la mezcla 70/30 PP/EVOH compatibilizada con distintas cantidades de ionómero sodio: (a) 70/30, (b) 70/20/10, (c) 70/30/15, (d) 70/30/20

A continuación se muestra para el caso de los filmes con 30% de EVOH el comportamiento de su morfología al añadirle distintas cantidades de ionómero de sodio. Las micrografías pueden verse en la figura 7.20. Según lo comentado anteriormente, es necesario añadir al menos un 15% e incluso un 20% de compatibilizante para obtener

una disminución en el tamaño de las partículas dispersas de EVOH y una distribución más uniforme del mismo en la matriz de PP, lo que indica una mejora en la adhesión y por tanto una mayor compatibilidad entre ambas fases.

7.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

7.3.1. Parte experimental y resultados

La morfología de las mezclas fue estudiada hasta ahora utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), pero también se estudió por microscopía de fuerza atómica (AFM). La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que puede detectar la variación en altura y por tanto la topografía de la superficie de una muestra. La ventaja de la AFM sobre otras técnicas, como la microscopía electrónica de barrido (SEM) o la microscopía electrónica de transmisión (TEM) es que no se requiere una preparación especial de la muestra, tal como el recubrimiento con metal. Actualmente es una técnica muy utilizada para el estudio de la morfología de mezclas de polímeros.^{14,}

29-30, 47

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (Analizador microtérmico, μ TA 2990-TA Instruments). Para obtener una imagen de la superficie de la muestra por AFM, la punta de la sonda se posiciona sobre el área de interés, en contacto con la superficie, manteniéndose una fuerza constante entre la muestra y la sonda. Se obtuvieron micrografías de AFM en un área de 20x20 μ m con una resolución de 500 pixels. La velocidad de barrido fue de 20 μ m/s.

Las muestras estudiadas por AFM fueron fracturadas criogénicamente a partir de los filmes obtenidos por compresión. Los filmes se colocaron verticalmente sobre el portamuestras para obtener imágenes de la superficie de fractura.

La Fig. 7.21 muestra la topografía de las superficies de las mezclas 90/10 y 80/20 PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con un 10% de ionómero. Las imágenes muestran que las mezclas son claramente bifásicas, y que el EVOH está disperso en la matriz de PP. El tamaño de los dominios de EVOH es mayor en la mezcla 80/20, y con un 10% de ionómero de sodio en ambas mezclas (90/10 y 80/20), el tamaño de las partículas de EVOH disminuye debido al efecto de la compatibilización. Los resultados son similares a los obtenidos por SEM.

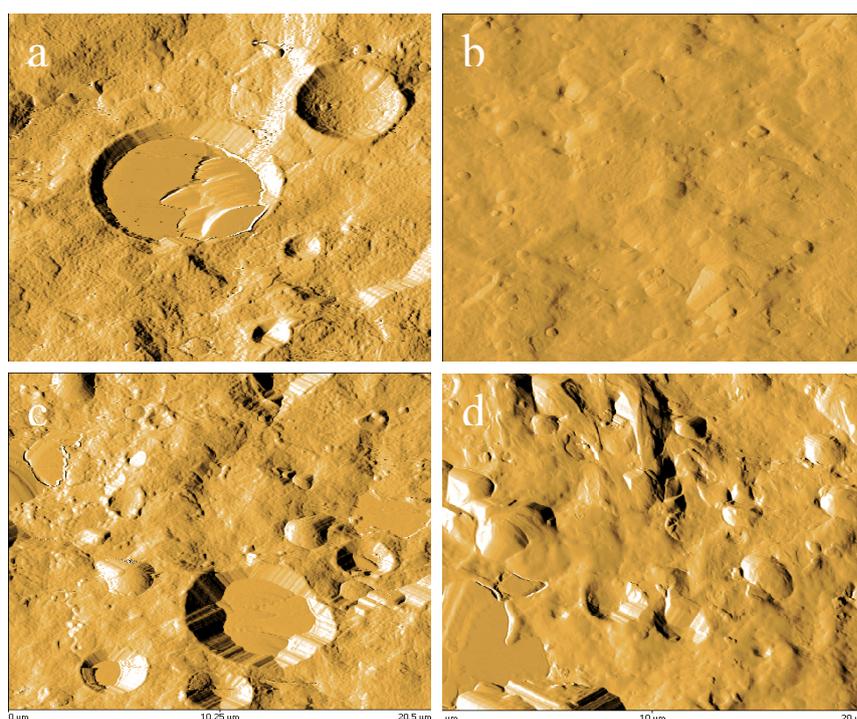


Figura 7.21. Micrografías AFM de las mezclas binarias PP/EVOH y de las mezclas compatibilizadas con un 10% de ionómero sodio; (a) 90/10/0, (b) 90/10/10, (c) 80/20/0, (d) 80/20/10

El software del μ TA permite medir los tamaños de los distintos dominios en las imágenes. Las medias están realizadas a partir de los diámetros de 100 partículas de

EVOH de las micrografías de las distintas mezclas. Los diámetros obtenidos se muestran en la Tabla 7.1 donde pueden ser comparados con los diámetros medidos a partir de las micrografías SEM. Además se adjuntan los intervalos de medida dentro de los que se encuentran los diámetros de las partículas de EVOH de cada mezcla.

PP/EVOH/Na ⁺	SEM d(μm)	AFM d(μm)
90/10/0	1,56 [0,4-3,5]	2,89 [0,9-7,1]
90/10/10	0,97 [0,4-1,5]	1,25 [0,7-3,1]
80/20/0	3,50 [1,0-8,1]	4,92 [2,5-8,6]
80/20/10	1,77 [1,4-2,3]	1,93 [1,4-2,6]
70/30/5	5,19 [2,3-15,0]	
70/30/10	4,55 [0,3-12,1]	
70/30/15	3,29 [0,4-6,8]	
70/30/20	3,03 [1,1-6,0]	
60/40/0	5,46 [0,9-10,0]	
60/40/10	6,80 [1,1-13,1]	

Tabla 7.1 Diámetro medio (μm) de partículas de EVOH en los filmes PP/EVOH sin compatibilizar y con diferentes cantidades de ionómero Na⁺ medidos por AFM y por SEM

En la tabla se puede ver que las medidas de los diámetros coinciden aproximadamente en ambas técnicas. En las imágenes por AFM se puede ver que los tamaños de los dominios de EVOH aumentan al aumentar el contenido de copolímero en la formulación, y disminuyen cuando se incorpora el ionómero de sodio, al igual que se veía en las imágenes SEM. La adición de ionómero coincide también con una disminución del ancho del intervalo de medida en ambas técnicas, lo que nos indica que las partículas son más uniformes en tamaño, prueba del buen efecto del compatibilizante.

En la figura 7.22 se puede ver la forma esférica de las partículas de EVOH, así como el hueco que dejan en la superficie de la muestra al despegarse durante la fractura criogénica.

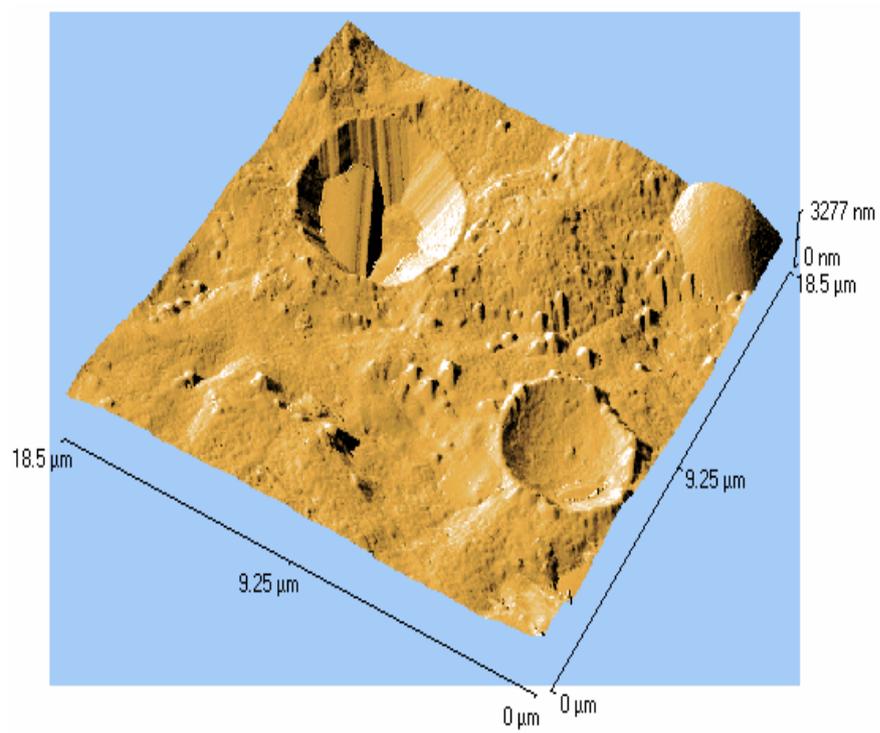


Figura 7.22. Micrografía AFM en 3D de la mezcla 80/20 w/w PP/EVOH

7.4. CONCLUSIONES

La morfología de las probetas inyectadas de las mezclas binarias muestra la fase dispersa EVOH en la matriz de PP. A medida que aumenta la cantidad de copolímero se produce un aumento del tamaño de las partículas de EVOH dispersas y se aprecia la mala adhesión entre ambas fases.

Con la compatibilización la distribución de la fase dispersa (EVOH) se vuelve más homogénea. El tamaño de las partículas dispersas disminuye en el mismo sentido que aumenta la compatibilización y la superficie de fractura se hace progresivamente más cohesiva. Las partículas de EVOH aparecen firmemente enlazadas a la matriz de PP, y eso es un indicativo del aumento de adhesión interfacial como resultado del efecto compatibilizante del ionómero.

En las probetas inyectadas se aprecian diferencias en la morfología entre la piel y el núcleo de las probetas, estas diferencias disminuyen con el grado de compatibilización proporcionado por el ionómero.

En los filmes obtenidos por extrusión al igual que en las probetas inyectadas, la fase dispersa se vuelve más homogénea en las mezclas compatibilizadas. El tamaño de las partículas dispersas decrece con la compatibilización.

Las diferencias principales en la morfología entre las muestras de film extruídas y las muestras moldeadas por inyección son que los dominios de EVOH son menores en el film que en las otras mezclas. Además la morfología muestra que los dominios de EVOH tienen una distribución uniforme y la misma orientación en el film. Esto podría estar causado por la dirección de estiramiento del film, lo cual se vio que resultaba favorable para mejorar las propiedades mecánicas. La morfología de los filmes muestra que los tamaños de los dominios de EVOH son menores y que hay una mejor

distribución de la fase dispersa en la matriz de PP que en las probetas moldeadas por inyección.

Las micrografías obtenidas para los filmes obtenidos por compresión revelan el mismo comportamiento que las obtenidas para los filmes por extrusión. La principal diferencia es que las partículas de EVOH de los filmes por compresión presentan una forma globular, en vez de la fibrilar que tenían los filmes extruídos. A pesar de los malos resultados obtenidos para las propiedades mecánicas de los filmes fabricados por compresión, vemos que el efecto del compatibilizador si se nota en la morfología.

En las imágenes por AFM también se ve un aumento del tamaño de los dominios de EVOH con el aumento de cantidad de copolímero en las mezclas y una disminución del tamaño de los dominios con la compatibilización. El tamaño de los dominios es similar medido por ambas técnicas: SEM y AFM.

7.5. BIBLIOGRAFÍA

1. S-Y. Lee, S-C. Kim, Polym. Engin. Sci., 37, 463 (1997)
2. J. T. Lindt, A. K. Ghosh, Polym. Eng. Sci., 32, 1802 (1992)
3. B. David, M. Kozlowski, Z. Tadmor, Polym. Eng. Sci. 33, 227 (1993)
4. J. W. Barlow, D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 21, 985 (1981)
5. L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 22, 1165 (1982)
6. H. Vanoeve, J. Colloid Interface Sci. 40, 448 (1972)
7. S. Wu, Polym. Eng. Sci. 27, 334 (1987)
8. C. D. Hen, Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, Cap.1, London (1981)
9. I. C. Sanchez, Polym. Eng. Sci., 24, 598 (1984)
10. R. Fayt, R. Jerome, Ph. Teysie, Macromol. Chem., 187, 837 (1986)
11. G Moglio, R. Palumbo, Polym. Blends, Processing, Morphology and Properties, Plenum Press, New York, 41 (1984)
12. J-H. Yeo, C-H Lee, C-S Park, K-J. Lee, Adv. Polym.Techn., 20, 191 (2001)
13. J. M. Lagarón, E. Jiménez, J. J. Saura, R. Gavara, Polymer 42, 7381 (2001)
14. I. Fisher, J. Zoldan, A. Siegmann, Polym. Compos., 21, 476 (2000)
15. E. Giménez, J.M. Lagarón, J.J. Saura, R. Gavara, Rev. Plást. Moder., 82, 568 (2001)
16. T.W.Son, S.K. Lim, D.W. Lee, E.W. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 73, 1049 (1999)
17. Y. Kim, C-S Ha, T-K Kang, Y. Kim, W.-J. Cho, J. Appl. Polym. Sci., 51, 1453 (1994)
18. S-Y Lee, S-C Kim, Intern. Polymer Proccesing XI ,238, 3, Hanser Publishers, Munich (1996)
19. H. Zhang, R.A. Weiss, J.E. Kuder, D. Cangiano, Polym., 41, 3069 (2000)
20. J. Jang, D-K. Lee, Polymer, 45, 1599 (2004)
21. K.-Y. Choi, S-G. Lee, J.H. Lee, J. Polym. Eng. Sci., 35,1643 (1995)
22. J-M. Huang, H-J. Cheng, J.-S. Wu, F.-C. Chang, J. Appl. Polym. Sci., 89, 1471 (2003)
23. S. Bastida, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, Polymer, 37, 2317 (1996)
24. A. López, P. Hernandez, E. Gimenez, T. Yamamoto, R. Gavara, J. M. Lagarón, J. Appl. Polym. Sci., 96, 2192 (2005)
25. S.H. Park, G.J. Lee, S.S. Im, K.D. Suh, Polym. Engin. Sci., 38, 1420 (1998)
26. S.Y. Lee, S.C. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 68, 1245 (1998)
27. C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, Polymer, 39, 3863 (1998)

28. N.K, Kalfoglou, C.K. Samios, C.P. Papadopoulo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 589 (1998)
29. Z-Z. Yu, M. Lei, Y-C. Ou, G. Yang, G-H. Hu, *J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys.*, 38, 2801 (2000)
30. M.A. López, M. Arroyo, *Rev. Plást. Moder.*, 80, 655 (2000)
31. C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, *Polymer*, 42, 3687 (2001)
32. N. R. Demarquette, M.R. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 75 (1998)
33. J. M. Lagarón, E. Gimenez, B. Altava, V. Del-Valle, R. Gavara, *Macromol. Symp.*, 198, 473 (2003)
34. M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J. Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1763 (2004)
35. Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1753 (1974)
36. J. Bowman, *J. Material Sci.*, 16,151 (1981)
37. M. W. Murphy, K. Thomas, M.J. Bevis, *Plast. Rub. Proces. and Applic.*, 9, 3 (1988)
38. Gordillo A. Influencia de la Inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de polipropileno. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña (Junio 2000)
39. Morhain C., Microestructura y Propiedades Mecánicas de PP con Mg (OH)₂ y Al (OH)₃ Moldeados por inyección, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña (Junio 2001)
40. Vallejo, Nuevos Materiales Compuestos Basados en Termoplásticos y Polímeros Líquido Cristalinos. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad del País Vasco (2001)
41. Y. Z. Meng, S. C. Tjong, *Polym. Comp.*, 19, 1 (1998)
42. Y. Son, R.A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 329 (2001)
43. H.J. O'Donell, D. G. Baird, *Polymer*, 36, 3113 (1995)
44. S. C. Tjong, R. K. Y. Li, Y. Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 521 (1998)
45. Y. Z. Meng, S. C. Tjong, *Polym. Comp.*, 19, 1 (1998)
46. T. Trongsatitkul, D. Aht-Ong, W. Chinsirikul, *Macromol. Symp.*, 216, 265 (2004)
47. M.J. Abad, A. Ares, J. Cano, F.J. Díez, J. López, C. Ramirez, L. Barral, *Recent Res. Devel. Appl. Polym. Sci.*, 1, 221, Research Signpost, India (2002)