

## Study of the heterogenous crystallization of polypropylene with various coupling agents

Gladys Ronca<sup>1</sup>, Leni Márquez<sup>1</sup> y Carmen Albano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000 Caracas 1080, Venezuela. Fax 906 3932, Telf. 906 3930-31. E-mail: gronca@usb.ve

<sup>2</sup>Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

### Abstract

In this work the nucleating effect on the crystallization of polypropylene (PP) of certain pigments of common use, like phtalocianine and quinacridone treated or not with various coupling agents, has been studied and compared with that of talc and sodium benzoate. Such effect has been assessed by DSC, light microscopy, electron microscopy and tensile tests. It was confirmed that the increase in crystallization temperature is related to the average distance between the nuclei, been phtalocianine and quinacridone not treated those which have caused the highest shift in crystallization temperature. For those additives treated with coupling agents, no additional increase in crystallization temperature or changes in polymer morphology were observed, indicating thus that the chemical nature of the surface of the nucleating agent is not an important factor to explain their nucleating activity. The use of coupling agents has improved, to some extent, the mechanical properties of PP mixed with talc, followed by sodium benzoate, but not for those mixed with phtalocianine or quinacridone.

**Key words:** Heterogeneous nucleation, coupling agents, polypropylene.

## Estudio de la cristalización heterogénea del polipropileno en presencia de agentes de acoplamiento

### Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto nucleativo de ciertos pigmentos de uso común, como la ftalocianina azul y la quinacridona tratados o no con diversos agentes de acoplamiento, en la cristalización del polipropileno (PP) y se les comparó con otros agentes nucleantes de uso generalizado como son el talco y el benzoato de sodio. Dicho efecto nucleativo se evaluó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía de luz, microscopía electrónica y ensayos de tracción. Se confirmó que el aumento en la temperatura de cristalización depende de la distancia promedio entre los núcleos, siendo la ftalocianina azul y la quinacridona sin tratar las que causaron mayor corrimiento. Para aquellos aditivos tratados no se observó, en general, un corrimiento significativo adicional en la temperatura de cristalización, ni cambios en la morfología; siendo este fenómeno indicativo de que la naturaleza química de la superficie del agente nucleante no pareciera ser un factor determinante para explicar su actividad nucleativa. El uso de los agentes de acoplamiento mejoró, en mayor grado, las propiedades mecánicas del PP cargado con talco seguido del benzoato de sodio, pero no afectó significativamente las del polipropileno con ftalocianina o quinacridona.

**Palabras clave:** Nucleación heterogénea, agentes de acoplamiento, polipropileno.

## Introducción

La introducción de materiales sólidos cristalinos a los polímeros fundidos usualmente afecta la fase fundida modificando, en consecuencia, al proceso nucleativo. Los efectos macroscópicos de tales modificaciones pueden observarse en la velocidad de cristalización y en las propiedades estructurales de la muestra solidificada. Desde el punto de vista práctico, la función más importante de un agente de nucleación es el aumento en la temperatura de cristalización del polímero ( $T_c$ ) sin una reducción sustancial en sus propiedades mecánicas. Un gran número de agentes de nucleación han sido estudiados [1,2] para diversos polímeros, sin embargo, en la mayoría de los casos, los parámetros que hacen que un núcleo sea efectivo se desconocen. Beck [3] consideró que la estructura química tanto de la partícula nucleante como de la matriz polimérica es el factor más importante. Otros autores [4,5] consideran que la morfología de la superficie juega un papel importante. A pesar de que Binsbergen [6] excluyó la epitaxis como el mecanismo más importante para la nucleación heterogénea, Wittman y Lotz [7,8] reportan una buena correlación cristalográfica entre varias poliolefinas y substratos orgánicos nucleantes, sugiriendo entonces la importancia de la epitaxis como mecanismo nucleante. Vesely y Ronca [9], en su trabajo de difracción electrónica de la interfase polímero-nucleante, también sugieren una nucleación epitaxial entre diversas poliolefinas y varios agentes nucleantes inorgánicos. Barham [10] reportó que las partículas de talco pueden formar un núcleo al aumentar localmente el punto de fusión del PHB. En algunas publicaciones sobre la relación entre la energía de superficie y la habilidad nucleante de un compuesto hay resultados controversiales [11,12].

En general, parece que la variable de mayor peso en la actividad nucleante de un compuesto es la naturaleza de la interfase polímero-nucleante. Por ello, algunos investigadores han estudiado el efecto de añadir agentes de acoplamiento a los polímeros cargados con la idea de incrementar la adhesión polímero-carga. Garton, Kim *et al.* [13,14] trabajaron con polipropileno cargado con mica tratada con silano y con hidrocarburos clorados y concluyeron que esos agentes de acoplamiento reducen la habilidad nu-

cleante de la mica. Turturro, Brown *et al.* [15] utilizaron el PET cargado con sílica tratada con trimetilclorosilano o sin tratar y reportaron que a bajas concentraciones del nucleante, el aumento en la temperatura de cristalización es mayor con la sílica tratada debido a la interacción de sus radicales hidróxilos libres con el trimetilclorosilano. Sin embargo, a altas concentraciones del nucleante, tratado o no, se presenta una disminución en la temperatura de cristalización que atribuyeron a una inhibición que ejerce el nucleante en el transporte de los segmentos poliméricos al lugar de cristalización.

En un trabajo reciente de Mitsubishi *et al.* [16], en el cual el polipropileno fue cargado con  $\text{CaCO}_3$  a diferentes concentraciones y su superficie modificada con alquilfosfatos, se reporta un descenso de dos grados en la temperatura de cristalización del polímero tratado para todas las concentraciones de nucleantes estudiadas. Este fenómeno lo explican por la presencia de la capa de fosfato que recubre el carbonato, la cual reduce el movimiento interactivo de la cadena polimérica con la partícula, restringiendo su rápida cristalización.

El objetivo del presente trabajo es el de estudiar el efecto de algunos agentes nucleantes tratados o no con diversos agentes de acoplamiento sobre la temperatura de cristalización, densidad de nucleación y crecimiento esferulítico del polipropileno. La explicación del mecanismo está basada en trabajos anteriores [9, 17] con diversos polímeros y se verifica y amplía en este trabajo.

## Parte Experimental

### Materiales

El polipropileno isotáctico utilizado es de grado comercial (GMX43 de la ICI,  $T_f = 166.6^\circ\text{C}$  y  $T_c = 114.3^\circ\text{C}$ ). Los agentes nucleantes se utilizaron tal y como se recibieron, siendo estos el talco (Venezolana de Talco, KVT-302), benzoato de sodio (Merck, Proanálisis), ftalocianina azul (C.A. Venezolana de Pigmentos F180, estructura alfa y F283 estructura beta) y quinacridona (Merck, estructura cis y trans). Los agentes de acoplamiento empleados fueron el TTS (isopropiltrisosteatoiltitanato Kenrich Petr. Inc.) y los silanos A-174 y A-1120 de la Unión Carbide (gamma-metacri-

xipropil-trimetoxisilano y N-betaminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano).

### Dispersiones

Los compuestos polímero-nucleante fueron preparados mediante mezclado mecánico de determinadas cantidades del agente en el polímero a 185°C y a concentraciones de 0.5, 1, 5 y 10% en peso del nucleante. La homogeneidad de la dispersión se verificó mediante microscopía de luz polarizada y se encontró comparable con aquella obtenida mediante un mezclador Brabender.

### Análisis térmico (DSC)

Para estudiar la cristalización del polímero con y sin agente de nucleación, se utilizó un DSC Perkin Elmer (modelo 2) conectado a un analizador de datos (TADS). La temperatura registrada fue calibrada utilizando la temperatura de fusión del Indio, la reproducibilidad de las exotermas medidas fue de  $\pm 0.5^\circ$ . Sin embargo, para aquellas concentraciones del nucleante inferiores al 1%, la reproducibilidad fue de  $2^\circ$ . Las muestras a analizar fueron calentadas  $20^\circ$  por encima de la temperatura de fusión del polímero y mantenidas a esa temperatura durante 5 minutos, con el objeto de "borrar" la morfología previa en las muestras. El polímero fue entonces enfriado a  $5^\circ/\text{min}$  hasta completar el proceso de cristalización. Se evaluó el efecto del contenido de nucleante con base en el corrimiento de la temperatura de cristalización del polímero mezclado comparada con la del material puro.

### Impregnación

Una vez seleccionada la concentración óptima, o de "saturación", de los agentes nucleantes utilizados, se procedió a impregnarlos con diversos agentes de acoplamiento y subsecuentemente se prepararon mezclas de polímero con el agente nucleante tratado a dicha concentración. Posteriormente, esas mezclas fueron sometidas al proceso de cristalización descrito anteriormente.

El proceso de impregnación consistió en añadir a los agentes nucleantes los diversos agentes de acoplamiento a concentraciones de 0.25, 0.5, y 0.75% del nucleante, y mezclarlos mecánicamente en un rotavapor por espacio de 20 minutos, para obtener una homogeneización

de los productos. Para el caso del benzoato de sodio no se pudieron preparar las concentraciones de 0.75% de TTS y A-1 120 ya que estas mezclas no presentaron homogeneidad. Para confirmar la impregnación de las partículas, se utilizó un analizador de rayos X acoplado a un microscopio electrónico marca Hitachi S-500, determinándose los porcentajes de los elementos característicos de los agentes de acoplamiento presentes en tales partículas.

### Ensayos de tracción

En un mezclador tipo sigma se prepararon mezclas de polímeros con diferentes nucleantes tratados o no, que posteriormente serán moldeadas para obtener las probetas de tracción e impacto. Las pruebas de tracción se realizaron en una máquina de Ensayos Universales Instron y las de impacto en una máquina Zwick de ensayos Izod.

### Morfología

Para detectar el efecto que ejercen los diversos agentes nucleantes tratados o no sobre la morfología del polímero, se tomaron micrografías de secciones muy delgadas (4-6  $\mu\text{m}$ ) de las mezclas ensayadas en el DSC con un microscopio de luz polarizada marca Reichert-Jung.

## Resultados y Discusión

Como se observa en la Figura 1, la temperatura de cristalización del PP nucleado depende de la concentración del agente nucleante, y aumenta al aumentar el contenido de éste. Puede inferirse también que aquellas muestras con contenidos similares de nucleante, pero de diferentes agentes de nucleación, presentan un comportamiento similar en cuanto a su cristalización y la variación en la temperatura de cristalización es muy marcada hasta un 1%. Por encima de ese valor, el aumento en la concentración del nucleante tiene un efecto menor en la temperatura de cristalización. Tomando en cuenta este efecto de "saturación", las mezclas de polímero con agente nucleante tratado fueron preparadas a la concentración de 1% del nucleante.

De la Tabla 1 puede inferirse que, tanto el talco como el benzoato de sodio actúan efectivamente como agentes de nucleación con un des-

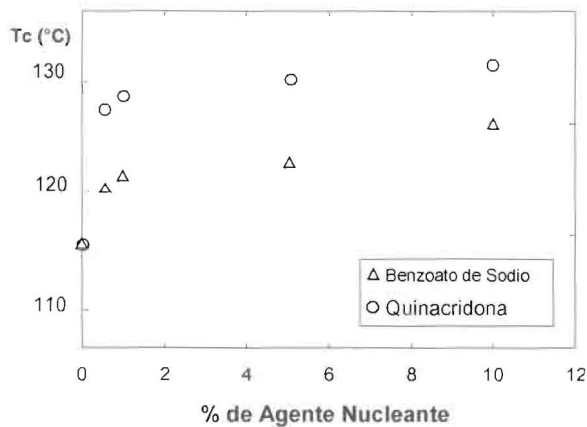


Figura 1. Variación de la temperatura máxima de cristalización del polipropileno ( $T_c$ , °C) con el contenido de agente nucleante.

plazamiento en la temperatura de cristalización del polímero de aproximadamente 12 grados, tal y como se reportó en trabajos anteriores [17].

Sin embargo, con la ftalocianina y la quinacridona se obtiene un corrimiento de 15 y 18 grados respectivamente, indicando que estos agentes son más efectivos como nucleantes, comparados con el talco o el benzoato de sodio. En cuanto a las diferencias ocasionadas en el corrimiento de la temperatura de cristalización por formas cristalográficas diferentes, tanto para la ftalocianina azul como para la quinacridona, estas son pequeñas y no mayores de un grado a concentraciones del 10%. Si se considera que en el caso de la ftalocianina, la diferencia estriba en la presencia del cloro como sustituyente en uno de los anillos (forma alfa) y en la quinacridona, en la posición cis (forma alfa) o trans (forma beta) de los grupos amino, evidentemente estas modificaciones no influyen sustancialmente en la actividad de los nucleantes, siendo estos los más efectivos. Es importante puntualizar que no debe excluirse la posibilidad de que las impurezas presentes ocasionalmente en el polímero sean capaces de nuclear algunas esferulitas [18]. En una investigación previa, Binsbergen [19] afirmó que los residuos catalíticos presentes en el polímero no juegan un papel importante en la nucleación. En este trabajo se utilizó el polímero de grado comercial con ciertas impurezas capaces, quizás, de nuclear ciertas esferulitas.

Al añadir los diversos agentes nucleantes al polipropileno se observa que éstos alteran signifi-

Tabla 1  
Temperatura máxima de cristalización (°C) del PP a diferentes concentraciones del nucleante

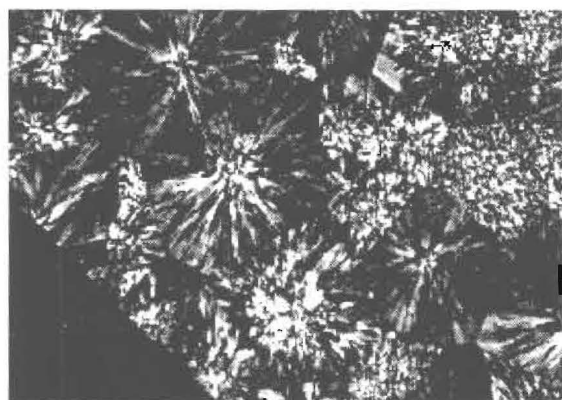
Nucleante	1%	10%
Talco	121.7 (7.4)*	126.4 (12.1)
Benzoato de sodio	122.0 (7.7)	127.0 (12.7)
Ftalocianina azul (alfa)	126.5 (12.2)	129.0 (14.7)
Ftalocianina azul (beta)	125.0 (10.7)	128.4 (14.1)
Quinacridona (cis)	128.1 (13.8)	132.0 (17.7)
Quinacridona (trans)	129.4 (15.1)	132.3 (18.0)

\*Corrimiento en la temperatura de cristalización.

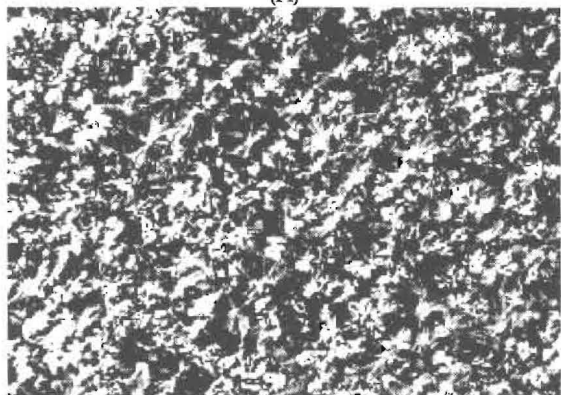
cativamente la morfología de las muestras cristalizadas, tal y como lo demuestra la comparación entre las Figuras 2.a, b y c. La primera muestra al PP sin carga que ha cristalizado completamente. Las esferulitas formadas son relativamente grandes (100-200  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, en la Figura 2b, donde el polímero fue cargado con 0.5% de benzoato de sodio, se observa claramente una disminución dramática del tamaño de las esferulitas, siendo éstas del orden de 30-40  $\mu\text{m}$ .

El mismo efecto del contenido de nucleante en la microestructura del polímero ha sido observado para las muestras de PP cargado con talco. Para el caso de la ftalocianina azul y la quinacridona, a concentraciones de 0.5% el tamaño esferulítico se reduce a 10-20  $\mu\text{m}$  y a concentraciones de 1% el aspecto de las muestras es "granular". Para estos agentes nucleantes el mencionado aspecto granular se alcanza a concentraciones menores que para el talco o benzoato de sodio, de allí que los corrimientos en la temperatura de cristalización a dicha concentración sean mayores.

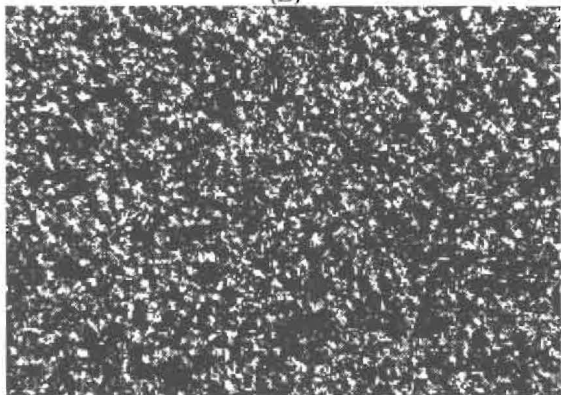
La morfología observada del PP con los diferentes agentes nucleantes es indicativa de que el desplazamiento en la temperatura de cristalización está relacionado con la cantidad de nuevos núcleos que se forman. Comparando la Figura 2a con la 2c, se observa que cuando se alcanza la



(A)



(B)



(C)

100  $\mu\text{m}$ 

Figura 2. Muestras microtómicas de PP y sus compuestos: (A) PP puro, (B) PP + 0.5% benzoato de Sodio y (C) PP+ 10% de benzoato de sodio.

concentración de saturación en el agente nucleante, la morfología correspondiente indica también una saturación de núcleos. Por lo tanto, a mayores concentraciones del nucleante no hay

un corrimiento significativo en la temperatura de cristalización, puesto que no se produce un número apreciable de nuevos núcleos.

Ronca *et al.* [17], en sus investigaciones concluyeron que el aumento en la temperatura de cristalización puede explicarse mediante la densidad de núcleos formados y que, la extensión del corrimiento en la temperatura de cristalización de un polímero heterogéneamente nucleado está relacionado con el número inicial de esferulitas presentes en el polímero puro. Mientras mayor sea el tamaño de las esferulitas inicialmente, mayor será el corrimiento en la temperatura de cristalización debido a la presencia del agente nucleante.

Como se indicó anteriormente, al graficar la temperatura máxima de cristalización con el contenido de nucleante se observó que el cambio más significativo en dicha temperatura ocurre a concentraciones menores que 1%. Los puntos obtenidos experimentalmente se ajustaron a una curva teórica, derivada en un trabajo simultáneo por los autores [20], siendo de la forma:

$$T_{\text{cmax}} = T_{\text{co}} - C / (c + c_0)^{1/12} \quad (1)$$

donde C es una constante,  $c_0$  es la concentración de núcleos presentes en el polímero inicialmente,  $T_{\text{cmax}}$  es la temperatura en el pico de la exoterma medida en el DSC y  $T_{\text{co}}$  la temperatura a la cual comienza la cristalización. La correlación de los datos experimentales con dicha curva para el polipropileno cargado con talco y con benzoato de sodio se muestran en la Figura 3 donde  $T_{\text{co}} = 143^\circ\text{C}$ ,  $c_0 = 0.02\%$  y la constante  $C = 20$ .

Al graficar el diámetro esferulítico promedio con el contenido de agente nucleante (Figura 4), se obtiene un gráfico similar a la Figura 3, pero invertido. Esto indica que el tamaño de las esferulitas y el aumento en la temperatura de cristalización parecieran estar íntimamente relacionados. Se obtuvieron resultados similares tanto para la quinacridona, como para la ftalocianina azul.

Los círculos en la Figura 4 corresponden a la distancia promedio entre las esferulitas a diversas concentraciones de nucleante (escala horizontal superior). Para una concentración de nucleante igual a cero, la nucleación se debe a las heterogeneidades intrínsecas presentes en el polí-

mero y la distancia esferulítica promedio corresponde a 100  $\mu$ , como se dijo anteriormente.

La línea graficada en la figura fue calculada como la distancia promedio para diferentes números de núcleos por unidad de volumen o densidad de nucleación (escala horizontal inferior) de acuerdo con la ecuación:

$$n = 3^{1/2} / 2 (\bar{x} - x_0)^3 \quad (2)$$

donde  $\bar{x}$  es la distancia promedio entre los núcleos y  $x_0$  es la distancia mínima posible dada por el tamaño del núcleo. Esa distancia es de 5  $\mu$  y ha sido medida mediante microscopía electrónica [9] para polipropileno nucleado con talco, allí se observó la partícula en el centro de la esferulita. La escala horizontal ha sido ajustada para obtener la mejor correlación e indica que un 5% de talco genera alrededor de 0.005 núcleos/ $\mu^3$ , y que corresponde al tamaño esferulítico observado de 10  $\mu$ . Es importante señalar que esto es indicativo de que un buen número de partículas de talco no han nucleado al polímero; esas partículas usualmente son de un tamaño menor a 5  $\mu$  y sólo actúan como carga o relleno.

Los resultados obtenidos con los agentes nucleantes tratados (Tabla 2) señalan que la temperatura de cristalización del PP con talco prácticamente no se incrementa con el uso de los silanos ni con el titanato; por el contrario a la concentración de 0.75% del silano A-1120, ésta se ve reducida en hasta 6°C. Esto indica que la presencia de este silano en la superficie del nucleante restringe el transporte de los segmentos poliméricos al frente de cristalización.

Para el caso en el que el PP fue cargado con benzoato de sodio tratado se observa que cuando este nucleante está impregnado con el silano A-174, a una concentración de 0.75%, la temperatura de cristalización aumenta 3°C, indicando una leve mejora en la efectividad del nucleante a la concentración de silano señalada. Este efecto podría atribuirse a una reducción en la energía interfacial ocasionada por la presencia del agente de acoplamiento.

Los resultados de la microscopía electrónica practicada a las muestras de polímeros cargadas con agentes nucleantes tratados, confirmaron la impregnación de los mismos con los diferentes agentes de acoplamiento utilizados.

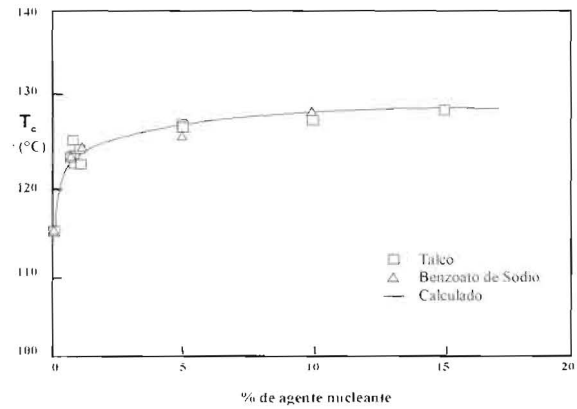


Figura 3. Variación de la temperatura máxima de cristalización del polipropileno ( $T_c$ , °C) con el contenido de talco o benzoato de sodio. Curva teórica calculada utilizando la ecuación 1.

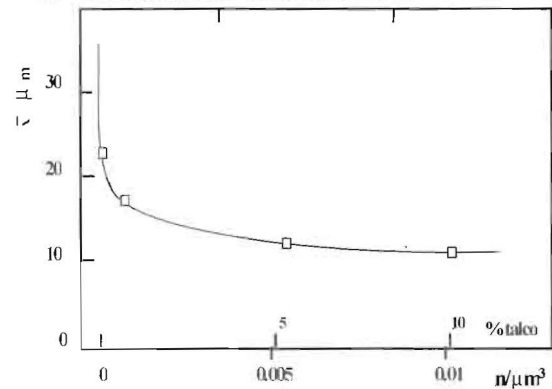


Figura 4. Distancia promedio entre las esferulitas a diferentes contenidos de talco (círculos y escala horizontal interna). Curva calculada a diferentes densidades de nucleación (línea y escala horizontal externa).

Para la ftalocianina azul y la quinacridona tratadas no se observaron variaciones en la temperatura de cristalización del PP que no estuviesen dentro del rango de error de la técnica.

Es importante resaltar que en todas las muestras estudiadas no se observó un cambio apreciable en el grado de cristalinidad obtenido cuando se utilizan los agentes de acoplamiento; las entalpías de cristalización oscilan entre 22 y 24 cal/g para todos los casos, siendo éstas similares a las del polímero puro. Tampoco se observa ningún cambio significativo en la morfología obtenida con respecto a la de aquellas muestras nucleadas sin agentes de acoplamiento, ello es debido a que no se aumenta el número de nuevos núcleos.

Tabla 2  
Temperatura máxima de cristalización (°C) del PP a 1% de agente nucleante impregnado a diversas concentra- ciones de agente de acoplamiento

Polímero + Nucleante		Concentración de agente acoplamiento			
		0	0.25	0.50	0.75
PP + Talco	TTS	121.7	123.0	122.1	119.4
	A-174	121.7	120..3	121.2	122.1
	A-1120	121.7	120.6	118.7	115.6
PP + Benzoato	TTS	122.0	122.0	122.0	-
	A-174	122.0	122.4	121.6	125.3
	A-1120	122.0	122.8	121.7	-
PP + Ftaloc	TTS	126.5	126.8	128.8	127.3
	A-174	126.5	128.0	128.2	127.3
	A-1120	126.5	128.3	128.0	124.7
PP + Quin.	TTS	129.4	130.7	130.5	129.8
	A-174	129.4	130.5	130.5	129.0
	A-1120	129.4	130.7	130.4	129.0

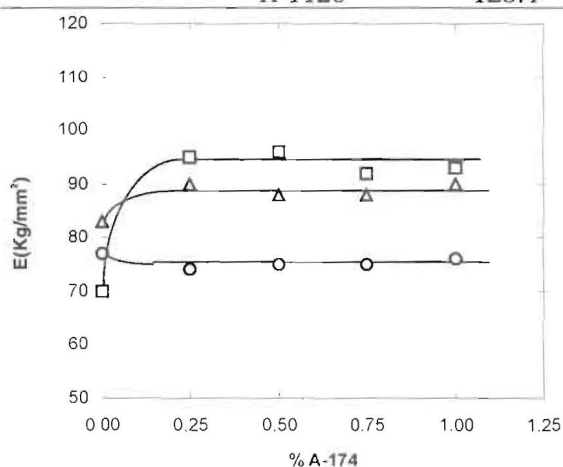


Figura 5. Variación del módulo de Young del Polipropileno cargado al 1% de agente nucleante impregnado con silano A-174.

En cuanto a los ensayos de tracción e impacto realizados al PP cargado con los diferentes agentes nucleantes sin tratar, se observó que el valor experimental del módulo aumenta con la concentración del nucleante hasta un punto a partir del cual se puede considerar constante (10% de carga). La resistencia al impacto y el por-

centaje de elongación a la rotura disminuyen a causa de las cargas rígidas adicionadas, las cuales originan la formación de microhuecos, grietas e imperfecciones que representan puntos débiles en el material polimérico [17].

Para aquellos ensayos realizados al PP cargado con agentes nucleantes tratados, se observó que los agentes de acoplamiento utilizados mejoran en mayor grado las propiedades mecánicas del PP cargado con talco seguido del benzoato de sodio (Figura 5). El incremento en el módulo puede atribuirse a una mejora en la interacción polímero-carga. Sin embargo, se observó que la presencia de los agentes de acoplamiento no afecta las propiedades mecánicas del PP cargado con ftalocianina o quinacridona. En el caso del benzoato de sodio se observa un incremento en el módulo de polímero cuando el nucleante es tratado con Silano A-174 y Titanato TTS, y una disminución de dicho módulo cuando se impregna con el silano A-1120.

El comportamiento atípico del benzoato tratado con A-1120 es indicativo de que, a concentraciones mayores, este silano actúa como

plastificante, debilitándose su interacción con las cadenas poliméricas y como consecuencia de ello el módulo decrece.

Para la ftalocianina azul y la quinacridona no se observaron incrementos significativos en las propiedades mecánicas del PP cargado con dichos nucleantes tratados, lo cual indica una escasa interacción entre el pigmento y los agentes de acoplamiento.

### Conclusiones

La extensión del corrimiento de la temperatura de cristalización de un material polimérico, debido a la presencia de un agente nucleante efectivo, puede explicarse por el decrecimiento de la distancia entre los núcleos formados, siendo este un factor puramente geométrico y no requiere postular, como lo han hecho otros autores [21], un tiempo de inducción menor debido a la formación de los núcleos a mayores temperaturas por la presencia de agentes nucleantes.

Mientras mayor sea el número de nuevos núcleos que puedan introducirse en el polímero, mayor será el corrimiento experimentado en su temperatura de cristalización.

La actividad nucleativa de una carga en particular no parece depender únicamente de la naturaleza química de su superficie, ya que recubriéndola con ciertos agentes de acoplamiento no se altera ni la velocidad de nucleación, ni la cristalinidad del polímero nucleado. Este fenómeno apunta a que las características cristalográficas de la superficie del nucleante gobiernan el proceso nucleativo. En general, los agentes de acoplamiento utilizados mejoran la interacción polímero-carga.

### Agradecimiento

Queremos agradecer al Decanato de Investigación y Desarrollo de la U.S.B., y al CONICIT por prestar su apoyo para la realización de este proyecto

### Referencias Bibliográficas

1. Binsbergen F.L.: "Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins: Part 1. Chemical and physical nature of nucleating agents". *Polymer*, Vol. 11, No 5 (1970) 253-267.
2. Hobbs S.Y.: "Polymer crystallization on morphological templates". *Nature, Phys. Sci.*, Vol. 239, (1972) 28-29
3. Beck H.N. y Ledbetter H.D.: "DTA Study of heterogeneous nucleation of crystallization in polypropylene" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 9, (1965) 2131-2142.
4. Chatterjee A., Price F. y Newman S.: "Heterogeneous nucleation of crystallization of high polymers from the melt. I. Substrate-Induced morphologies". *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 13, (1975) 2369-2383.
5. Hobbs S.Y.: "Row nucleation of isotactic polypropylene on graphite fibres" *Nature, Phys. Sci.*, Vol. 234, (1971) 12-13
6. Binsbergen F.L.: "Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III. Theory and Mechanism" *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, Vol. 11 (1973) 117-135
7. Wittman J.C. y Lotz B.: "Epitaxial crystallization of long chain molecules: Morphological and structural investigations and their applications" *Inst. Phys. Conf. Ser.*, N° 78, (1985), 417-422.
8. Wittman J.C. y Lotz B.: "Electron Crystallography of Organic Molecules" Ed. J. Fryer & D. Dorset, (1991).
9. Vesely D. y Ronca G.: "Electron diffraction studies of polymers" *Inst Phys. Conf. Ser.*, N° 78, (1985) 423-6.
10. Barham P.J.: "Nucleation behaviour of poly-3-hydroxy-butyrate," *J. Mat. Sci.*, Vol. 19, N° 12 (1984) 3826-3834.
11. Koutsky J.A., Walton A.G. y Baer E.: "Nucleation of polymer droplets". *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, N° 4 (1967) 1832-9.
12. Yim A. y St. Pierre L.E.: "The effect of interfacial energy on heterogeneous nucleation in the crystallization of polydimethylsiloxane". *Polymer Letters*, Vol. 8, (1970) 241-245.
13. Garton A., Kim S. y Wiles D., J.: "Chlorinated hydrocarbon coupling agents for Mica-Polypropylene composites" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27, (1982), 1179-1189
14. Garton A., Kim S. y Wiles D.: "Modification of the Interface morphology in Mica-Reinforced



- polypropylene". *J. Polym. Sci. Letters Ed.*, Vol. 20, (1982) 273-278.
15. Turturro G., Brown G.R. y St. Pierre L.E.: "Effects of silica nucleants on the rates of crystallization of PET". *Polymer*, Vol. 25, 9 (1984) 659-663
  16. Mitsubishi K., Ueno S. Kodama S. y Kawasaki H.: "Crystallization behaviour of polypropylene filled with surface-modified calcium carbonate" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 43, (1991) 2043-2049
  17. Ronca G., Márquez L. y Vesely D., Mérida N. y Rozas, M.T.: "Estudio del efecto nucleativo de ciertos aditivos de uso común en la cristalización de polímeros" *Lat. Amer. J. Met. & Mat.*, Vol. 9, N° 1-2 (1989) 58-66.
  18. Price F.P.: "Kinetics of spherulite formation" *J. Polym. Sci., Pt. C*, N° 3, (1963) 117-119.
  19. Binsbergen D.J.: "Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III Theory and Mechanism" *J. Polym. Sci., A-2*, Vol. 11, (1973) 117-135.
  20. Vesely D. y Ronca G., enviado a publicación *J. Appl. Polym. Sci.*
  21. Menczel J. y Varga J.: "Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene. I. Talc as a nucleating agent" *J. Therm. Analysis*, 28, (1983) 161-174.

Recibido el 14 de Julio de 1997

En forma revisada el 11 de Marzo de 1999