

Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia
ISSN: 0120-6230
revista.ingenieria@udea.edu.co
Universidad de Antioquia
Colombia

Gallego, Kelly; López, Betty Lucy; Gartner, Carmiña
Estudio de mezclas de polímeros reciclados para el mejoramiento de sus propiedades
Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 37, julio, 2006, pp. 59-70
Universidad de Antioquia
Medellín, Colombia

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003707

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Revista Facultad de Ingeniería N.º 37. pp. 59-70. Julio, 2006

Estudio de mezclas de polímeros reciclados para el mejoramiento de sus propiedades

*Kelly Gallego[a], Betty Lucy López[a], Carmiña Gartner[b] **

[a]Grupo de Ciencia de los Materiales. Universidad de Antioquia.

[b]Grupo de investigaciones pirometalúrgicas y de materiales —GIPIMME—. Universidad de Antioquia.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

Resumen

El polipropileno (PP) presenta baja resistencia al impacto a bajas temperaturas y es muy sensible a la degradación térmica. De otro lado, el polietilentereftalato (PET) es un polímero muy higroscópico. Uno de los caminos para superar estos inconvenientes consiste en mezclar ambos polímeros logrando su compatibilidad mediante la inserción de grupos funcionales polares en el PP. En la presente investigación se estudió el efecto de la inserción de anhídrido maleico en el PP reciclado para la obtención de una mezcla con PET reciclado. El grado de inserción se cuantificó mediante el índice de carbonilo utilizando espectrofotometría infrarroja con transformadas de Fourier, FTIR. Las mezclas de PP injertado y no injertado con PET reciclado fueron preparadas por reometría de torque y su compatibilidad se analizó por microscopía electrónica, SEM y calorimetría diferencial de barrido, DSC. Se midieron también algunas propiedades de las mezclas como dureza y absorción de agua. Se concluyó que la mejor compatibilidad se presentó en las mezclas preparadas con PP injertado.

---------- *Palabras clave:* PP, PET, anhídrido maleico (AM), copolímeros de injerto, mezclas de polímeros.

Study of blends from recycled polymer for properties improvement

Abstract

Polypropylene (PP) presents low impact resistance at low temperatures and easily undergoes thermal degradation. On the other hand, polyethylene terephtalate (PET) is very hygroscopic. One way to overcome these weaknesses is to blend both polymers trying to reach a good interaction through the insertion of polar functional

* Autor de correspondencia: teléfono +57+4+2105540, fax +57+4+2638282, correo electrónico: cgartner@udea.edu.co (C. Gartner).

groups within the PP backbone chain. In this study, recycled PP was grafted with maleic anhydride (AM), and the insertion was quantified by measuring carbonyl index with a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR). Rheometer blends were prepared using recycled PP (grafted and ungrafted) with recycled PET and their compatibility was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimeter (DSC). Other properties such as hardness and water absorption were also measured. It was concluded that grafting recycled PP made it more compatible with recycled PET.

---------- *Key words:* PP, PET, maleic anhydride (AM), grafting, polymer blends.

Introducción

Las mezclas de polímeros permiten la obtención rápida y económica de nuevos materiales con mejores características que los materiales individuales [1]. El mayor problema de las mezclas poliméricas es la inmiscibilidad intrínseca debida a su poca compatibilidad termodinámica. Se busca entonces mejorar la miscibilidad, intensificando las interacciones entre los polímeros para lograr el reforzamiento de las propiedades.

El PP es uno de los termoplásticos de mayor demanda; es común el mezclarlo con otros polímeros con el fin de mejorar sus propiedades finales, especialmente la resistencia al impacto a bajas temperaturas. Para lograr un material mezclado que posea buenas características, usualmente se insertan grupos funcionales sobre el PP en forma de copolímero de injerto, que permiten mayor interacción con otros polímeros y disminución de la tensión superficial entre las fases de los componentes de una mezcla [2].

Hasta el momento se han realizado muchas investigaciones en cuanto a la inserción de grupos polares sobre el PP y se han utilizado compuestos como metil éster del ácido itacónico, isocianatos, AM, entre otros [3]. Todas estas reacciones de injerto sobre el PP se llevan a cabo por el mecanismo de radicales libres, ya que son más fáciles de realizar a nivel industrial y pueden ocurrir en solución o en fase fundida [4, 5].

La modificación del PP con monómeros polares busca la compatibilización de una mezcla con un polímero polar como poliamida, PA o poliéster como el PET. Las mezclas más investigadas en las dos décadas anteriores fueron las de PP-PA. Las investigaciones sobre las mezclas PP-PET han mostrado que se presentan problemas entre las interfases [6, 7]; por este motivo se ha discutido profusamente sobre los efectos de la compatibilización en las características morfológicas y mecánicas de las mezclas inmiscibles. También se ha investigado cómo el tamaño y la forma de las partículas en la fase dispersa afectan las características de la mezcla final [8].

La mayoría de los trabajos realizados anteriormente con estas mezclas han utilizado materiales poliméricos vírgenes, pero es factible el estudio de estas mismas reacciones utilizando materiales reciclados para observar la viabilidad del proceso. De esta forma se abre la posibilidad de reutilizar estos materiales y de prolongar su vida útil, con lo que se pueden lograr beneficios, económicos, ambientales y sociales para implementar de esta manera un manejo más armonioso de estos plásticos de gran consumo.

Parte experimental

Los materiales reciclados utilizados fueron provistos por Industrias Estra S. A. PP homopolímero, con un índice de fluidez (MFI) de 12 g/min, (según la norma ASTM D1238, 230 °C y 2,16 kg) y PET de botellas con una temperatura de fusión entre 236-245 ºC.

Para la reacción de injerto se utilizaron anhídrido maleico (AM) como agente que suministra grupos funcionales y peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción por radicales libres, ambos de grado analítico.

Reacción de injerto del PP

La reacción del PP con AM se llevó a cabo en estado fundido, usando un reactor cilíndrico de acero inoxidable y una placa de calentamiento con agitación magnética a 35 r. p. m. y temperatura de 180 ºC. Las variables observadas para optimizar la reacción de injerto ("graft") fueron las concentraciones de peróxido y AM y el tiempo de reacción, como se ilustra en la tabla 1. Para todos los casos se utilizaron 5 g de PP previamente fundido y mezclado con el AM durante 10 min, hasta obtener una dispersión uniforme; posteriormente se agregó el peróxido, momento en el que se empezó a medir el tiempo de reacción [1].

Una vez transcurrido el tiempo estipulado para la reacción según el diseño experimental, el producto obtenido se lavó con xileno para remover las cantidades de iniciador y AM que no reaccionaron, así como también el AM que hubiese

sufrido una reacción de polimerización. El PP copolimerizado con AM (PP-g-AM) se precipitó con acetona y se secó a 60 ºC.

Posteriormente se prepararon películas por prensado con el fin de analizar el grado de inserción por espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier, FTIR. De los datos obtenidos a partir de este estudio se obtuvieron las condiciones de reacción que mostraron mayor rendimiento: 6,1% de AM, 0,5 % de peróxido de benzoilo y 780 s.

Tabla 1 Diseño experimental para optimizar las variables de la reacción entre el PP y el AM

Muestra	*Peróxido* *%*	*AM* *%*	*Tiempo de reacción* *Segundos*	*Grado de inserción de AM* *%*
1A	0,90	4,10	900	0,8168
2A	0,90	8,10	900	1,2600
2B	1,50	8,10	900	0,5168
3A	0,90	4,10	1.500	0,6370
3B	1.50	4.10	1.500	0,5066
4A	0,90	8,10	1.500	0,2923
4B	1,50	8,10	1.500	0,7084
5A	0,40	6,10	1.200	0,5781
5B	2,00	6,10	1.200	0,8113
6A	1,20	2,20	1.200	0,2624
6B	1,20	10,0	1.200	0,4722
7A	1,20	6,10	1.080	1,1091
7B	1,20	6,10	1.320	1,0722
8A	1,20	6,10	1.200	2,1471
8B	1,20	6,10	1.200	0,7351
9A	1,20	6,10	1.200	0,5303
9B	0,50	6,10	360	1,1606
10A	0,50	10,0	360	1,1205
10B	0,50	6,10	600	1.2998
11A	0,50	10,0	600	2,5670
11B	0,50	6,10	780	2,8720
12A	0,50	10,0	780	1,5399

Determinación del grado de inserción de AM en el PP

Cada muestra de PP-g-AM fue analizada por FTIR para medir el índice de carbonilo, con el fin de optimizar las condiciones de reacción. Se pesaron muestras de 0,5 g del material con el fin de elaborar películas en una plancha de calentamiento SPECAC, utilizando 5 t de presión y 200 ºC de temperatura, por un tiempo de 2 min. Posteriormente se enfriaron por 10 min en un sistema de refrigeración con agua. Los espectros por transmisión de las películas resultantes fueron obtenidos en un espectrofotómetro FTIR, marca

Perkin Elmer Spectrum One, para un corrido de 16 barridos y sensibilidad de 1 cm^{-1}.

Elaboración de las mezclas PP-PET

Por reometría de torque se prepararon cinco mezclas con las siguientes composiciones en porcentaje de PP-g-AM-PET 20/80, 40/60, 60/40,80/20 y la mezcla de PP no funcionalizado de PP/PET 60/40. Estas mezclas se realizaron en un reómetro marca Haake Record 90 Fisons, rotor tipo Roller; las condiciones de mezclado fueron: 40 r. p. m., 280 ºC y un tiempo de residencia de 300 s. Se realizaron también otras mezclas con diferentes composiciones y con PP no funcionalizado utilizando para ello una extrusora mezcladora de laboratorio, LME, de Atlas Electric Devices. Estas últimas mezclas se utilizaron para medir propiedades relativas como dureza y absorción de agua.

Caracterización de las mezclas

Las morfologías de las mezclas PP-g-AM-PET fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio EO 5900LV de barrido eléctrico bajo un voltaje de 10 kV y una distancia de 10 mm.

También se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo TA Instruments modelo 2910. Las condiciones para los ensayos fueron: borrados de la historia térmica hasta 300 °C, isoterma por 5 minutos y enfriamiento súbito ("quenching") hasta -100 °C. Las curvas de calentamiento a 10°C/min se obtuvieron después de este tratamiento térmico.

Las medidas de dureza fueron realizadas según la norma ASTM D 2240, en un durómetro Shore-D marca HPSD.

Las pruebas de absorción de agua se realizaron bajo la norma ASTM D-570 y las probetas analizadas se obtuvieron por compresión de 10 t por 2 min y calentamiento a 270 °C por 5 min. Las probetas fueron sumergidas en agua destilada durante 24 h y luego se medió el porcentaje de agua absorbida por diferencia de peso.

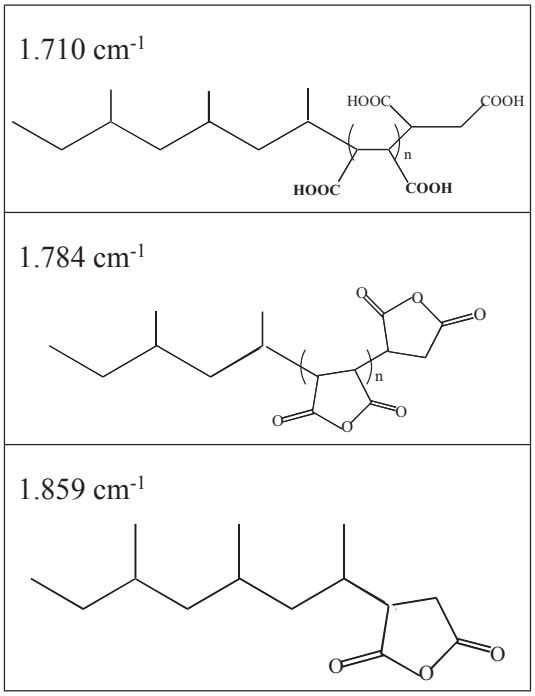
Resultados y discusión

Cuantificación del índice de carbonilo

Las absorciones atribuibles al carbonilo fueron: 1.710 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos carboxílicos que se han insertado en forma de ácido sobre el PP y las de 1.782 y 1.864 cm^{-1} que son asignadas a los grupos carbonílicos que se injertan en forma de anillo de cinco miembros en el PP, estas correlaciones se resumen en la tabla 2.

En la figura 1 se ilustran los espectros de absorción para algunas de las muestras de PP-g-AM en los que se puede observar la presencia de las bandas de transmitancia en 1.460 y 1.377 cm^{-1}, debidas a las vibraciones de extensión de los grupos CH_2 asimétricas y simétricas respectivamente y en 1.164cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de flexión de los grupos CH_3 característicos del PP, además de las debidas a los grupos carbonilo.

Tabla 2. Correlación para las bandas de absorción PP-g-AM



La intensidad de estas bandas se utilizó para la determinación del grado de inserción de AM por medio del índice de carbonilo. Este índice relaciona las alturas de las bandas asignadas a los grupos carbonílicos provenientes de la reacción de injerto: h1.784 y h1.710 con la altura de la banda asignada a la absorción de los grupos CH_2 que se presenta en 1.460 cm^{-1} y la cual es invariable para el PP. Se utilizó la siguiente relación:

$$IC = \frac{(h_{1784} + h_{1710})}{h_{1460}}$$

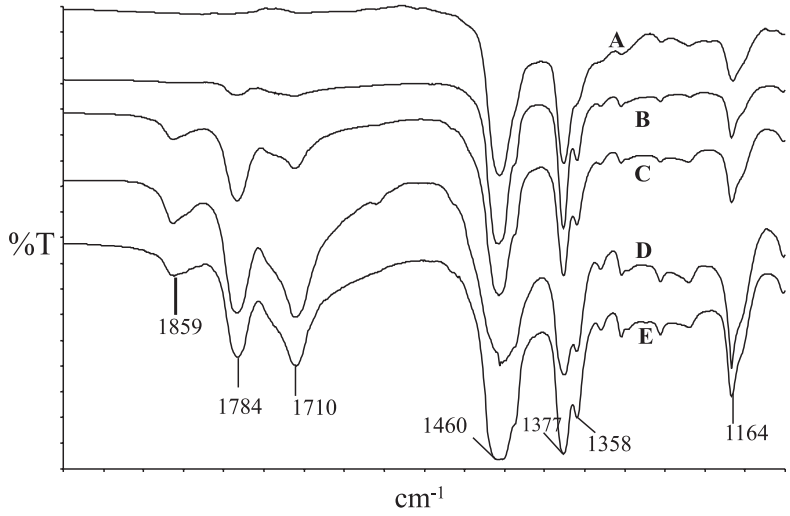


Figura 1 Comparación de los espectros de PP con mayor grado de inserción de AM en el rango entre 1.850 y 1.100 cm^{-1}: A. PP sin reaccionar; B. Muestra 4A; C. Muestra 12A; D. Muestra 11A; E. Muestra 11B

En la figura 2 se muestran las gráficas de cada variable estudiada en función del porcentaje de injerto de AM.

Con el aumento en la concentración de AM se observa un máximo en el porcentaje de injerto para una concentración de 6,1% de AM (tabla 1 y figura *2*). Este comportamiento puede atribuirse a la polimerización del AM consigo mismo, reacción que se ve favorecida por las condiciones de reacción utilizadas; esta situación genera una reacción de competencia entre las cadenas de macrorradicales de PP y los radicales de AM por las moléculas de anhídrido iniciales.

Al relacionar la concentración de peróxido se observa incremento en la inserción de AM con el aumento de la concentración de peróxido; sin embargo, cuando la concentración de peróxido es mayor de 1,2%, no hay aumento en la cantidad de AM injertado, al permanecer constantes la concentración de AM y el tiempo de reacción.

También se observa un descenso en el porcentaje de injerto al incrementar los tiempos de reacción. Estas dos situaciones pueden ser explicadas por la degradación térmica que sufre el PP (escisión β). Los radicales generados por el peróxido pueden abstraer los átomos de hidrógeno terciarios de las cadenas de PP que conducen a la formación de los macrorradicales. Estos pueden experimentar la escisión β generando cadenas nuevas de PP de pesos moleculares más bajos, cadenas pequeñas con un radical terminal o insaturaciones entre las cadenas (figura 3). Estos procesos dan lugar a que la reacción de inserción ocurra en los nuevos sitios reactivos y no en la cadena principal de PP, obteniéndose así menores porcentajes de injerto [5].

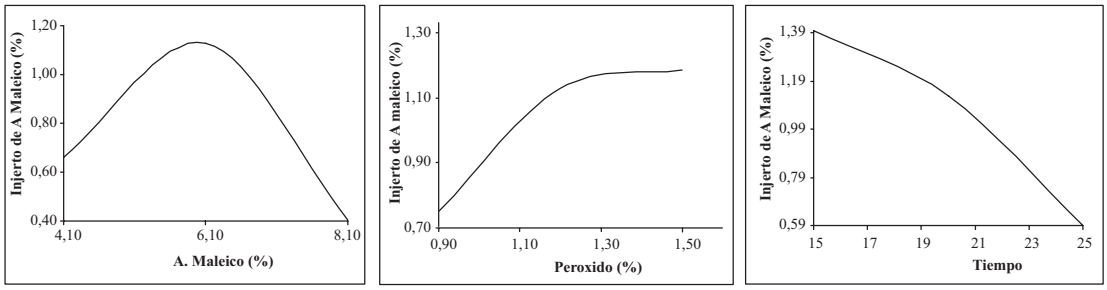


Figura 2 Variación de % de injerto de AM. (a) % de peróxido. (b) Tiempo (min). (c) % de AM



Macro-radical de PP *Ruptura β* *Radical de menor tamaño*

Figura 3 Esquema de la reacción de escisión β debida a la descomposición térmica del PP

Preparación de las mezclas

Como puede observarse en la figura 4, la mezcla 3 preparada a partir de PP-g-AM requiere mayor torque inicial, que la mezcla de la misma composición y que se preparó con PP sin reaccionar. Este comportamiento puede atribuirse a mayor viscosidad de fundido y por tanto a un mayor peso molecular, debido posiblemente a la formación del copolímero de injerto PP-g-AM-PET; este copolímero no puede formarse con el PP sin injertar, cuya mezcla presenta el menor torque inicial.

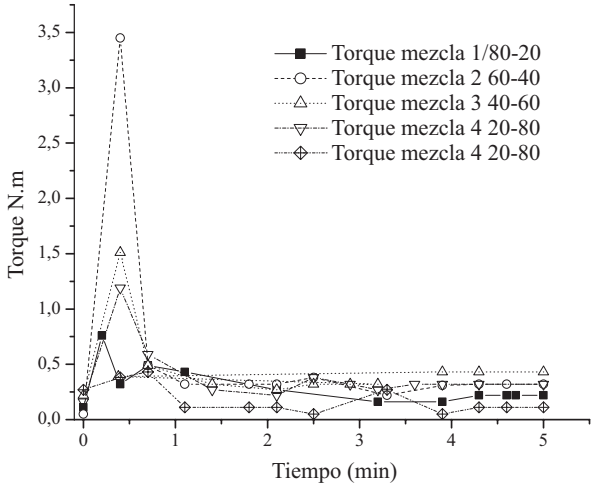
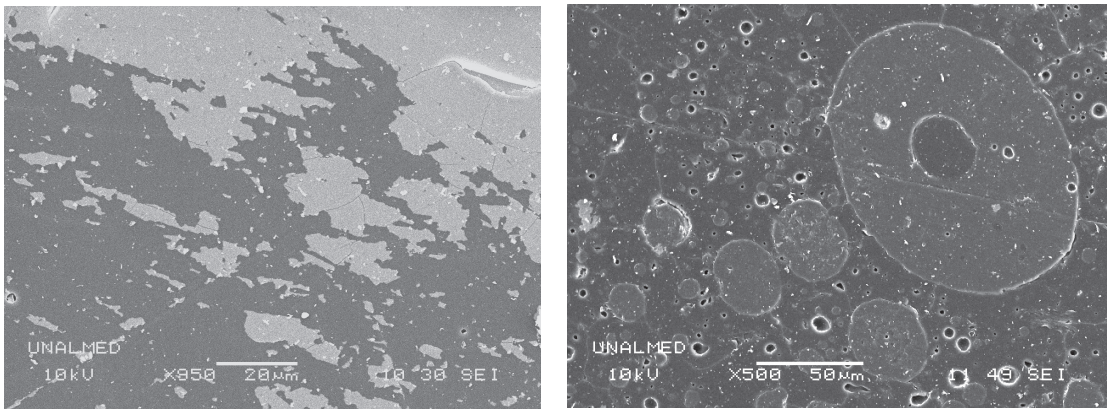


Figura 4 Reometrías de torque de las mezclas PP-G-AM-PET y PP-PET

Morfología de las mezclas

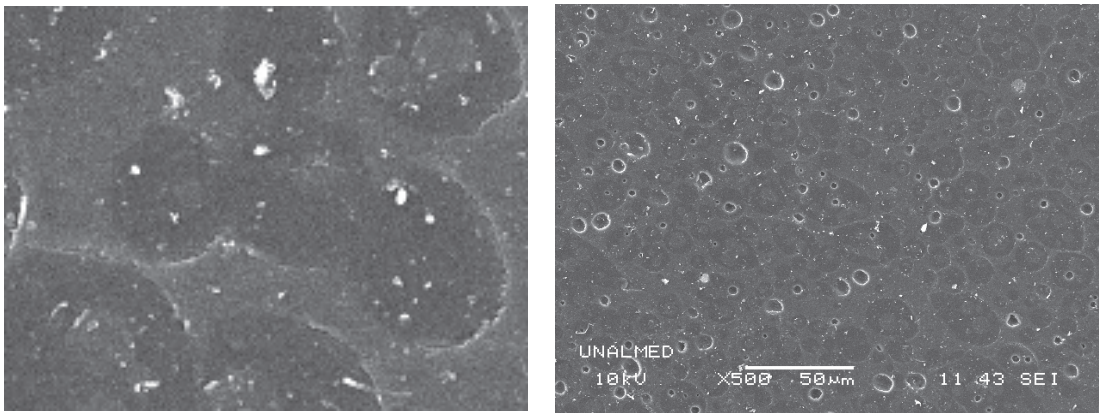
En la figura 5 se muestran las micrografías SEM. Para la mezcla PP-PET, mezcla 5, se observa la inmiscibilidad. En este caso el PP se distribuye en formas esféricas o alargadas e irregulares, de tamaños variables: entre 5,21 y 44,12 µm, que es indicio de dispersión heterogénea, debido a la nula interacción entre los grupos éster polares del PET y los grupos CH_3 no polares del PP. Se observan microfracturas en los límites de las interfases con longitudes variables entre 0,27 y 0,50 µm debido a la débil o casi nula interacción interfacial.



(a) (b)

Figura 5 Micrografías SEM de la mezcla PP-PET 40/60: (a) separación de fases; (b) dispersión heterogénea de PET y poros en el PP.

En la figura 6 se observan las micrografías correspondientes a la mezcla 3 de PP-g-AM-PET 40/60. Las partículas de la mezcla compatibilizada son mucho más pequeñas y presentan fases distribuidas homogéneamente. En esta mezcla es manifiesta la uniformidad de los tamaños (alrededor de 3,39 µm) y formas regulares de la fase dispersa de PET.



(a) (b)

Figura 6 Micrografías SEM para la mezcla 3 PP-g-AM-PET 40/60 (a) Aumento x 7.000 (b) aumento x 1.500

La reacción entre los grupos anhidro (COO^-) del anhídrido maleico injertado en el PP y los grupos éster, (COOR) del PET permiten la disminución de la tensión interfacial de los componentes de las mezclas, debido a la formación de un copolímero in situ (PP-g-co-PET) durante el mezclado en fundido.

Se puede concluir la importancia que tiene el agente compatibilizante o de acople, en la formación de morfologías de forma y tamaño más finas para la fase dispersa, que posibilitan mayor adhesión entre los componentes [6].

Análisis térmico de las mezclas (DSC)

En la tabla 3 se resumen los valores para las transiciones de las mezclas y los polímeros puros.

Tabla 3 Datos de las curvas de DSC las mezclas, el PP y el PET

Muestra	*Transiciones del PP*		*Transiciones del PET*			
	Tm del PP (°C)	*ΔHm (J/g)*	*Tm (°C)*	*ΔHm (J/g)*	*Tc (°C)*	*ΔHc (J/g)*
Mezcla 1 PET/PP-g-AM: 80/20	139,1	8,53	240,9	53,76	–	–
Mezcla 2 PET/PP-g-AM: 60/40	141,7	20,54	229,7 y 239,.1	46,14	–	–
Mezcla 3 PET/PP-g-AM: 40/60	142,6	39,49	228,1 y 238,5	44,46	–	–
Mezcla 4 PET/PP-g-AM: 20/80	129,9 y 138,6	45,23	239,8	16,73	–	–
Mezcla 5 PET/PP: 40/60	137,8	52,5	245,6	55,13	141,9	– 45,6
PET puro	–	–	248,5	73,56	142,2	– 48,6
PP puro	147,5 y 149,8	60,6	–	–	–	–

En la figura 7 se pueden observar los termogramas para los materiales puros y las diferentes mezclas. Se puede observar que la exoterma de cristalización del PET desaparece en todas las mezclas indicando que la nueva fase formada por el copolímero PP-g-co-PET no presenta tendencia a cristalizar durante el calentamiento.

Teniendo en cuenta el criterio de misciblidad parcial que consiste en el acercamiento de las temperaturas de fusión (con relación a los materiales individuales) puede atribuirse una mayor miscibilidad a la mezcla 3 (PP-g-AM-PET 40/60) la cual mostró en la micrografía SEM, la mayor compatibilidad entre las fases.

Las entalpías de fusión son menores en las mezclas, debido a la disminución de la cristalinidad, puesto que el proceso de compatibilización generó la formación del copolímero. Para el caso de la mezcla 5, realizada con PP no injertado, no se observa cambio apreciable en los calores de transición de sus componentes en relación con los componentes puros, lo que indica que no hay interacción entre ellos.

Medidas de la absorción de agua y dureza

En la tabla 4 se muestran los porcentajes relativos de la absorción de agua para las mezclas sin compatibilizar y las mezclas compatibilizadas; se puede observar que el porcentaje de agua absorbido por el PET disminuye proporcionalmente con la adición de PP, y además que para las mezclas compatibilizadas se reduce el porcentaje de absorción de agua en mayor proporción que para las mezclas sin compatibilizar (figura 8). Se puede concluir que la permeabilidad al agua es una propiedad que puede incrementarse en una mezcla compatibilizada.

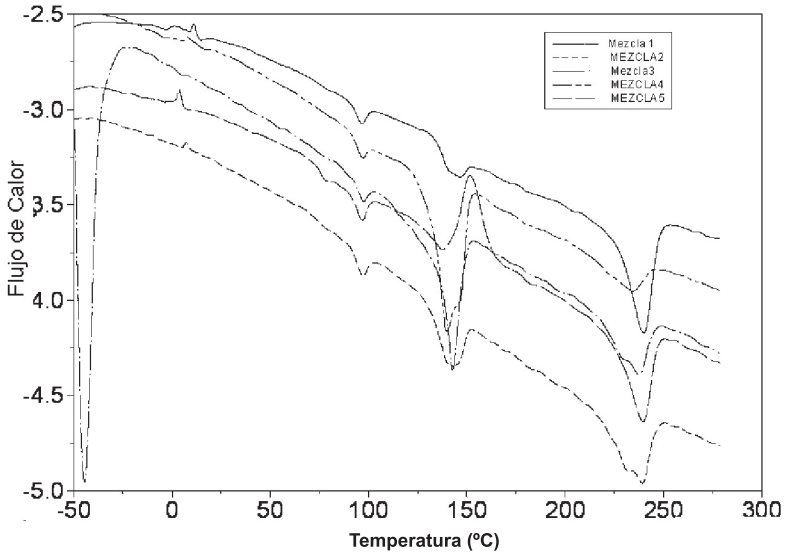


Figura 7 Curvas de fusión comparativas para las mezclas

Tabla 4 Absorción relativa de agua para las mezclas PP-PET y PP-g-AM/PET

PP-PET	***Absorción de agua***	***PP-g-AM-PET***	***Absorción de agua***
% PET	***%***	***% PET***	***%***
20	0,622	20	0,263
40	0,685	40	0,318
60	0,778	60	0,426
80	0,8084	80	0,5703
100	1,3478	100	1,3478

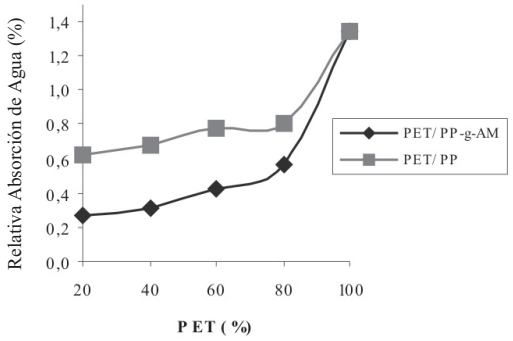


Figura 8 Absorción de agua para las mezclas de PP/PET y PP-g-AM/PET

Las medidas de dureza de las mezclas reportadas en la tabla 5, muestran un continuo decrecimiento a medida que desminuye el porcentaje de PET en cada una de ellas; sin embargo, la dureza para el PP y PET reciclados es mayor individualmente. La dureza de la mezcla sin compatibilizar es menor que la de la muestra compatibilizada indicando que la buena interacción entre los componentes de una mezcla mejora, en cierto grado, su dureza.

Tabla 5 Dureza de las mezclas

Mezcla PET/PP-g-AM	*Dureza Shore D*
80/20	70,7
60/40	47,2
40/60	30,1
40/60 PET-PP	41,3
PP reciclado	61,0
PET reciclado	70,0

El copolímero formado tiene varios efectos en la compatibilización de las mezclas, reduce el tamaño de la fase de PET y le da cierto grado de movilidad a las cadenas; esto hace que las mezclas sean menos duras, pero al no ser totalmente miscibles, presentan propiedades intermedias a las de los polímeros individuales.

Conclusiones

Se optimizaron las variables de reacción entre el AM y el PP: tiempo de reacción y concentraciones de AM y peróxido de benzoilo. Se injertó un máximo de 2,87% de AM en el PP, y se encontró que la variable que más afectó el rendimiento de la reacción fue el tiempo, pues largos tiempos de reacción produjeron disminución en el porcentaje de injerto, lo cual se atribuye a la degradación del polímero a través de un mecanismo de escisión β en el PP.

Las morfologías de las mezclas PP-g-AM-PET muestran unas dispersiones de fase mucho más pequeñas y con forma y tamaño homogéneos, lo que indica que existe compatibilización entre el PP-g-AM y el PET. Se observó que la mayor homogeneidad fue obtenida para la mezcla 3 (40/60).

Los termogramas para las mezclas PP-g-AM-PET indicaron que la cristalización de los polímeros se modifica por el copolímero formado. La disminución de las temperaturas de fusión y cristalización del PET y el aumento en la temperatura de fusión del PP señalan que existe interacción entre las fases o compatibilización.

La propiedad de absorción de agua mejora en gran medida con el aumento del contenido de PP para las mezclas con PP injertado, visualizándose así el efecto sinérgico de la compatibilización.

El copolímero formado en la interfase de las mezclas compatibilizadas, tiene varios efectos: reduce el tamaño de la fase de PET y le da cierto grado de movilidad a las cadenas; esto hace que las mezclas presenten menor dureza pero al no ser totalmente miscibles, presentan propiedades intermedias a las de los polímeros individuales. Un comportamiento satisfactorio se puede obtener combinando los porcentajes de las mezclas compatibilizadas, dependiendo del uso final que se le diere a la mezcla.

Se puede concluir que este tipo de mezclas compatibilizadas pueden realizarse de manera satisfactoria con materiales reciclados.

Es recomendable realizar mezclas con PP injertado con otras composiciones, pero cercanas a la composición encontrada experimentalmente como óptima, con el fin de observar el efecto de esta variable. También se deben realizar medidas de impacto con el fin de observar cambios en esta propiedad.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CODI de la Universidad de Antioquia, por la financiación de este proyecto.

Referencias

1. J. M. G. Martínez, J. Taranco, O. Laguna, E. P. Collar. "Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride." *Polymer Engineering and Science*. Vol.11. 1992. pp. 335-

2. M. Y. Pedram, H. R. Vega, B. Quijada. "Melt Funcionalization of polypropylene UIT Methyl Esters of Itaconic Acid". *Polymer*. Vol. 42. 2001. pp. 4751-4758.

3. G. S. Paulo, A. Campos, C. A. Márcia."Grafting of Tetrahydrophthalic and Maleic Anhydride Onto polyolefins in solution". *Chem Soc*. Vol. 15. 2004. pp. 532-540.

4. S. Malaika, W. Kong. "Reactive processing of Polymers: Effect of In Situ Compatibilization on characteristics of blends of Polyethylene Terephtalate and Ethylene-Polypropylene Rubber". *Polymer*. Vol. 46. 2005. pp. 209-228.

5. Y. Li, X. Xiea, B. Guo. "Study on styrene-assisted melt free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene". *Polymer*. Vol. 42. 2001. pp. 3419-3425.

6. M. Saule, S. Navarre, O. Babot. "Chemical Modification of Molten Polypropylene by Thermolysis of Peroxidic Compounds". *Macromolecule*. Vol. 36. 2003. pp. 7469-7476.

7. P. Santos, S. Pezzin. "Mechanical Properties of Polypropylene reinforced with recycled PET fibers". *Journal of Materials Processing* Technology. Vols. 143-144. 2003. pp. 517-520.

8. D. Shi, J. Yang, Z. Yao. "Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting". *Polymer*. Vol. 42. 2001. pp. 5549-5557.