

MATERIALES COMPUESTOS DE POLIESTIRENO-ARCILLA, UTILIZANDO POLIESTIRENOS FUNCIONALIZADOS COMO COMPATIBILIZANTES

Orlando Laredo^{*1}, M. A. Uresti², M. Tellez³

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. -laso80@yahoo.com.mx¹, -
muresti@servidor.unam.mx², -mtellez@servidor.unam.mx³*

Al estudiar materiales compuestos de PS- Montmorillonita sódica, se ha encontrado que tienen excelentes propiedades térmicas, de barrera y mecánicas. Sin embargo, para mejorar la dispersión de la arcilla en el PS se utilizan agentes compatibilizantes. En este trabajo se estudio el efecto de cinco poliestirenos funcionalizados, utilizados como agentes compatibilizantes, sobre las propiedades mecánicas y la morfología de mezclas PS-Montmorillonita. Estos fueron PS-Aminado, PS-Carboxilado, PS-Anhidrido maléico, PS-Sulfonado y PS-Succinilado. Se estudiaron mezclas con contenido de arcillas de 3, 4.5 y 6% en peso. Estos materiales se prepararon en un mezclador de laboratorio CSI MAX MIXING EXTRUDER y posteriormente se inyectaron. Las pruebas mecánicas se corrieron en una maquina universal Syntech. Los más altos valores en el Módulo de Young, se observaron en el nivel de carga más bajo de arcilla cuando se utilizó PS-Aminado como compatibilizante. Espectroscopia de absorción infrarroja (FTIR), se utilizó para observar la compatibilidad de las mezclas. La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por microscopía de transmisión electrónica (TEM) y difracción de rayos X para ver el grado de exfoliación de la arcilla.

INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales que consisten de polímeros cargados con partículas ultrafinas cuya dimensión se encuentra en el rango de unos cuantos nanómetros (normalmente 1 a 10 nm). Para un efectivo reforzamiento las partículas de la fase dispersa deben ser pequeñas y uniformemente distribuidas a través de la matriz. Este reforzamiento a nanoescala es el que provoca un incremento en las propiedades del material. Estos nuevos materiales tecnológicos ofrecen propiedades físicas y químicas únicas que no se encuentran en materiales convencionales (microcompuestos), debido principalmente a su gran área interfacial, estos nanohíbridos o nanocompuestos pueden funcionar como una alternativa de bajo costo, pero además presentan propiedades superiores comparadas con el polímero puro o con sus microcompuestos, las propiedades que se mejoran son: fortaleza, rigidez, estabilidad térmica y dimensional, resistencia química, propiedades de barrera, entre otras.^{1,2,3}

Las mezclas de termoplásticos con arcilla han tenido mucho estudio debido a que éstas normalmente no son compatibles, pero cuando se logra obtener un nanocompuesto, se logra también un considerable aumento

en sus propiedades (principalmente mecánicas y ópticas). Se ha establecido que la dispersión y el arreglo de la arcilla en el polímero determinan las propiedades del material final. Sin embargo no se conocen bien los niveles de dispersión de arcilla (intercalado, exfoliado), necesarios para una propiedad de particular interés. Se asume que la exfoliación de la arcilla se prefiere ya que es donde se ha encontrado un mayor incremento en las propiedades de los nanocompuestos.^{4,5,6}

La MMT es la arcilla comúnmente usada para la formación de nanocompuestos, sin embargo, otros tipos de arcilla como caolín, vermiculita, entre otras pueden también utilizarse dependiendo de las propiedades que se requieran para el producto final, el área superficial y la capacidad de intercambio iónico las caracteriza.^{7,8,9}

En este trabajo se utilizó arcilla MMTNa Para reforzar la matriz del PS. Como el reforzamiento depende del nivel de interacción entre estos dos compuestos, se utilizaron 5 diferentes agentes compatibilizantes para mejorar dicha interacción. Ésta fue investigada, se examinó su morfología, las propiedades mecánicas y se hizo un análisis correlacionándolas.

2. EXPERIMENTO

2.1 MATERIALES

Los materiales que se utilizaron en la preparación de los diferentes materiales compuestos fueron: Poliestireno comercial (PS 147 F, obtenido de Polímeros Nacionales), 5 diferentes agentes compatibilizantes (PSf): PS-Aminado (PSNH₂), PS-Anhídrido Maleico (PS-AM), PS-Sulfonado (PSSH), PS-Carboxilado (PS-CAR), PS-Succinilado (PS-SUCC), con Mn= 80,000 g/mol y una arcilla tipo Montmorillonita sódica (MMTNa). Estos últimos proporcionados en el laboratorio.

2.2 PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

Los materiales compuestos se obtuvieron mezclando la arcilla con el agente compatibilizante, PS-AM, para hacer un masterbatch, el cual fue diluido con PS, de acuerdo con la concentración (%pp) de arcilla requerid. Esta mezcla se realizó en un extrusor (CSI Max Mixing Extruder, modelo CS-194AV-262), cuyas condiciones de operación variaron según la Tabla 1. La composición de los materiales compuestos se detalla en la Tabla 3.

Para establecer las mejores condiciones de proceso, primero se llevo a cabo un estudio exploratorio para ver el efecto de las diferentes variables de extrusión sobre las propiedades mecánicas de la mezcla Ps/Ps-AM/Arcilla, de acuerdo a un diseño de experimentos Taguchi, el cual se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Diseño de experimentos

EXPERIMENTO	A	B	C	D	E
1	3	-	+	+	-
2	3	+	-	+	-
3	5	+	+	-	+
4	5	-	-	-	+
5	7	-	+	-	+
6	7	+	-	-	+
7	9	+	+	+	-
8	9	-	-	+	-

De donde: los símbolos – y +, significan nivel bajo y nivel alto en las diferentes variables de proceso; 3, 5, 7 y 9 (% peso) son las concentraciones de arcilla; A – E son las variables y se describen en la Tabla 2.

Tabla 2 Variables de Proceso

VARIABLE	SIGNIFICADO
A	Concentración de arcilla (3, 5, 7 y 9% pp)
B	Funcionalización: - PS sin funcionalizar. + PS funcionalizado
C	Temperaturas: Barril Boquilla - 170 190 + 180 210
D	Velocidad de extrusión: - 40 RPM + 60 RPM
E	Número de pasadas: - 2 + 3

Después de extruir los materiales, se peletizaron e inyectaron probetas para evaluar sus propiedades mecánicas, en un molde con dimensiones dadas en la norma D 638, para ello se utilizó un inyector Mínimax Molder modelo CS-183 MMX.

2.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

Se evaluó el Módulo de Young y la deformación de los diferentes compuestos. Las muestras se corrieron en un equipo de pruebas mecánicas (Sintech 1/S), usando un sistema de mordazas planas a una velocidad de 70 mm/min, con una celda de 500 N. Para el estudio exploratorio (mezcla Ps/Ps-AM/Arcilla) la velocidad de prueba fue de 50mm/min.

2.4 CARACTERIZACIÓN

RAYOS X

Los difractogramas de la arcilla y los diferentes compuestos se obtuvieron en un equipo de Difracción de Rayos X (SIEMENS D5000) con K_α-Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Se hicieron películas de todas las muestras con una concentración de arcilla de 6%pp y se barrieron en un intervalo de $2\theta = 2^\circ$ a $2\theta = 15^\circ$.

SEM

Las muestras moldeadas se fracturaron y examinaron en un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM-5900LV).

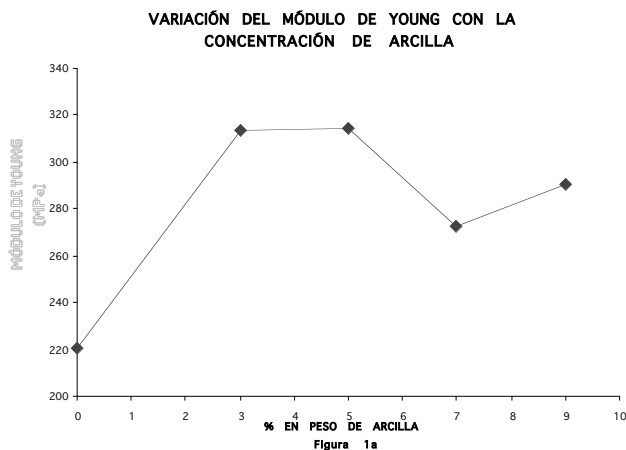
TEM

Para este estudio los especímenes fueron cortados en un ULTRACUT R y examinados en un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL JEM-2010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PRUEBAS MECÁNICAS

Primero se estudió el efecto de la concentración de arcilla y de las diferentes variables de proceso (Tabla 2) sobre las propiedades mecánicas de la mezcla Ps/Ps-Am/MMTNa, Figura 1.



SPM 2005 Memorias del XVIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México.

COMPARACIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG DE LAS VARIABLES B-E EN SUS DIFERENTES NIVELES (BAJO Y ALTO)

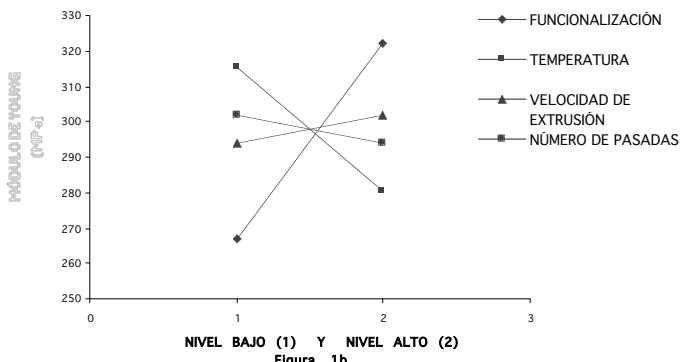


Figura 1 Efecto de la concentración de arcilla y las demás variables sobre el valor de Módulo de Young.

De acuerdo al diseño de experimentos Taguchi, al analizar los efectos de cada variable, encontramos sus mejores condiciones de proceso, basados en el valor del Módulo de Young:

El nivel de arcilla (Variable A) muestra un máximo alrededor de 3-5 %pp de su contenido (Figura 1a). En este intervalo se obtuvieron los valores máximos de Módulo de Young, encontrándose un aumento de alrededor de un 40%. Después de este intervalo el Módulo cae debido a que la arcilla tiene una concentración límite después de la cual las propiedades del sistema disminuyen.

En cuanto a las otras variables (Figura 1b), cuando se utiliza agente compatibilizante (Variable B), se aprecia que el valor del Módulo de Young aumenta, debido a que en este caso se favorece la interacción de la arcilla con el Anhídrido Maléico (AM), con lo cual se obtuvo mayor resistencia en el material.

Por otra parte, la temperatura (Variable C), cuando ésta es menor se tiene mayor viscosidad del sistema, por lo tanto mayores esfuerzos cortantes, un mezclado más eficiente y valores de Módulos de Young más altos.

En el caso de la velocidad de extrusión (Variable D), se observa que este factor no representa un gran efecto sobre el Módulo, al igual que el número de pasadas (Variable E).

Habiendo encontrado las mejores condiciones de proceso, en las cuales se obtiene un Módulo de Young más alto, se procedió a estudiar el efecto de diferentes tipos de compatibilizantes, Poliestirenos funcionalizados (PSf), sobre las propiedades mecánicas de mezclas PS/PSf/MMTNa.

La Tabla 3 muestra la composición de los diferentes materiales sintetizados.

Tabla 3 Síntesis de compuestos

Clave de la muestra	Concentración de arcilla (%pp)	PS (g)	PSf (g)	Arcilla (g)
PS	0	20	0	0
PS-ARCILLA 1	3	19.4	0	0.6
PS-ARCILLA 2	4.5	19.1	0	0.9
PS-ARCILLA 3	6	18.8	0	1.2
I _a - I _e	3	17	2.4	0.6
II _a - II _e	4.5	15.5	3.6	0.9
III _a - III _e	6	14	4.8	1.2

Donde los subíndices a, b, c, d y e corresponden a PS-NH₂; PS-AM; PS-SH; PS-SUCC y PS-CAR, respectivamente. I, II y III conciernen a las diferentes concentraciones (3, 4.5 y 6% pp de arcilla), en el mismo orden 1, 2 y 3 para el PS-ARCILLA.

La Tabla 4 muestra los resultados de Módulo de Young (Gpa) de los diferentes compuestos, así como su deformación (%) y las desviaciones estándar de estos resultados. En ésta se pueden ver valores de Módulos más altos en los materiales sintetizados con algún tipo de agente compatibilizantes, a cualquier concentración, comparados con los materiales que no contienen ningún tipo de Poliestireno funcionalizado. También se pueden apreciar deformaciones bajas, características del PS, que es un material rígido.

Tabla no. 4 Resultados de pruebas mecánicas (Módulo y Deformación), y sus desviaciones estándar.

Clave de la muestra	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DEFORMACIÓN (%)
PS	1.795±0.05	2.40±0.220
PS-ARCILLA 1 (3%pp)	1.864±0.05	2.35±0.086
I _a	2.142±0.11	2.33±0.150
I _b	1.938±0.037	2.42±0.094
I _c	2.005±0.114	
I _d	2.024±0.022	2.32±0.087
I _e	1.878±0.049	2.12±0.170
PS-ARCILLA 2 (4.5%pp)	1.804±0.06	2.33±0.060
II _a	2.086±0.035	2.34±0.175
II _b	1.99±0.088	2.48±0.098
II _c	1.984±0.039	2.05±0.550
II _d	2.03±0.037	2.00±0.054
II _e	1.938±0.024	2.16±0.117
PS-ARCILLA 3 (6%pp)	1.875±0.06	2.33±0.088
III _a	2.062±0.12	2.34±0.025
III _b	2.054±0.058	2.42±0.900
III _c	1.98±0.042	2.32±0.055
III _d	1.982±0.043	2.34±0.055
III _e	1.942±0.080	2.16±0.022

En la Tabla 4 se busca evidenciar la influencia del compatibilizante en la mezcla de la matriz polimérica y el compuesto inorgánico. Esta influencia se apreciar mejor en la Figura 2.

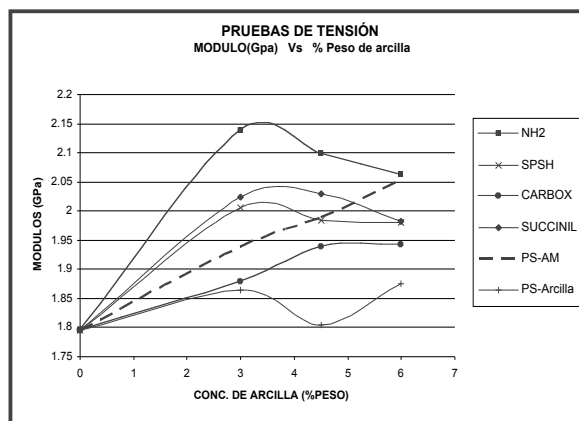


Figura 2 Resultados de pruebas mecánicas de los diferentes compuestos.

En todos los casos el Módulo de Young aumenta cuando la mezcla tiene una carga de 3% pp de MMT, sin embargo sólo dos compuestos siguen aumentando el valor del Módulo de

Young con el contenido de MMT, el I_b y I_e (PS-AM y PS-CAR), en los otros 3 compatibilizantes el Módulo decrece. Este fenómeno puede ser causa de la agregación de la arcilla. Es decir, la mezcla con los compuestos I_a y I_c (compatibilizantes PS-NH₂ y PS-SH) después del 3% pp de arcilla presentan aglomerados más grandes, que son puntos de fractura y por ello el Módulo cae, el compuesto I_d (PS-SN) tiene este mismo comportamiento después del 4.5% pp de arcilla.

Analizando el Módulo de Young de todas las mezclas al 3% pp de arcilla, se puede observar que la mezcla donde se usa el compatibilizante PS-NH₂, presenta un Módulo más alto que las demás. Lo que se puede explicar porque hay una mejor dispersión de la MMT en la matriz del PS. Además se puede apreciar también que en la mezcla donde no se usa compatibilizante alguno, el Módulo aumenta con el contenido de arcilla, aunque sus valores son más bajos comparado con cualquier mezcla que contiene compatibilizante.

Se puede pensar que en el caso de la mezcla de PS-AM, el Módulo seguirá aumentando con el contenido de arcilla (después del 6%), sin embargo de acuerdo al trabajo hecho para encontrar las condiciones de proceso de todas las mezclas, donde se utilizó PS-AM, se hizo la prueba a mayor contenido de arcilla (7% pp) y el Módulo decrece después de esta concentración.

El aumento en el Módulo de Young de los diferentes compuestos se debe a una buena interacción interfacial entre la MMT y la matriz de PS, favorecida por el uso de compatibilizantes.

Los resultados de las pruebas mecánicas están relacionados con los de caracterización, RX, SEM y TEM, donde

se observa la dispersabilidad de la arcilla en la matriz polimérica.

RAYOS X

La Figura 3 muestra los difractogramas de la arcilla MMT y los diferentes compuestos. Estas curvas son la respuesta a la difracción que sufre el haz de rayos X, que se comporta según la ley de Bragg, con esta ley se puede encontrar la distancia interplanar de las laminas de arcilla, si esta se incrementa quiere decir que hay intercalación y si no presenta ningún pico que hay exfoliación.

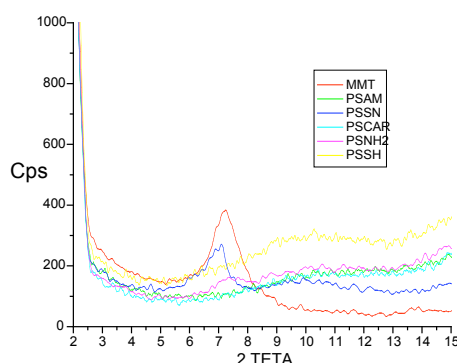


Figura no. 3 Difractogramas de la MMTNa y los diferentes materi

Los aglomerados de un compuesto presentaran una señal en el difractograma, cuya intensidad (tamaño de pico) dependerá del tamaño de los aglomerados, cuando el aglomerado es grande (>10 μ m) la intensidad del pico será grande; cuando disminuye (<10 μ m), la intensidad de pico disminuye a tal grado que la señal se llega a confundir con el ruido del equipo.

En la Figura 3 se puede observar que la curva correspondiente al compuesto III_c tiene muy ensanchado el pico de la MMT y se desplaza mucho hacia arriba, similar al PS, por el contrario la curva del compuesto III_d es muy similar a la curva de la MMT. El comportamiento de estos dos materiales se debe muy probablemente a una mala distribución de la arcilla, así como a la formación de aglomerados grandes.

Por otro lado en el compuesto III_a se observa el pico de la arcilla ensanchado

pero ya muy disminuido, lo que se puede relacionar con una buena dispersión.

Los materiales III_b y III_e presentan curvas muy similares, en donde en el caso de III_e apenas se alcanza a percibir el pico de la MMT, desapareciendo por completo en III_b .

Los difractogramas de los diferentes compuestos concuerdan con los resultados de pruebas mecánicas, donde en los compuestos III_a , III_c y III_d se ven los picos de arcilla más pronunciados en los difractogramas y sus valores de Módulos de Young más bajos a esta concentración de arcilla (6% pp), no así en los casos de III_b y III_e donde estos tienen los valores de Módulos de Young más altos a esta misma concentración y el pico de la MMT decrece mucho o llega a confundirse con ruido del equipo.

Los picos de la MMT que presentan los compuestos sugieren que el polímero se encuentra intercalado. Sin embargo, cuando la intensidad disminuye significativamente o desaparece como en el caso de III_a y III_e , quiere decir que el número de láminas de arcilla que dan un espaciado d_{001} ha decrecido dramáticamente debido a un incremento en la exfoliación. Si bien la arcilla no está totalmente exfoliada, pero sí tiene indicios de ésta.

SEM

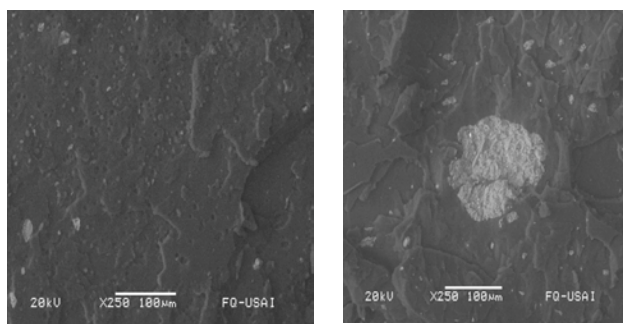
Todos los compuestos suben el valor del Módulo de Young a una concentración de arcilla de 3% pp. Por lo tanto todos deben de tener una distribución de arcilla suficiente para dar el reforzamiento que dio estos resultados.

La diferencia en los Módulos de Young, comparados en todos los materiales concuerda, de la misma manera que en Rayos X, con las

micrografías de SEM. Es aquí donde se puede observar la distribución, dispersión y el tamaño de los aglomerados que en conjunto afectan las propiedades de los materiales.

En la Figura 4 se analizará un material donde se utilizó compatibilizante con el PS-ARCILLA 1 (al 3%pp de arcilla, que no utilizó compatibilizante alguno), en las figuras siguientes se estudiarán todos los demás materiales donde se utilizó compatibilizante, pero siempre se comparará con el compuesto donde no se utilizó. De la Figura 4 a la Figura 6, se estudiarán los compuestos con una concentración de arcilla de 3% pp; de las Figuras 7 y 8, todos los compuestos con una concentración de arcilla de 6%.

En la Figura 4 al comparar los compuestos I_b (PS-AM) y PS-ARCILLA1 (3%pp de arcilla), se observa la importancia de usar el compatibilizante PS-AM (Fig. 4a), donde se ven pequeños aglomerados de arcilla adheridos a la matriz polimérica con tamaños de $1_$ a $10_$, no así en el PS- ARCILLA 1 (Figura 5b) donde se observan aglomerados mayores a $10_$ y un enorme aglomerado de $100_$, que si decimos que son concentradores de esfuerzos y en consecuencia puntos de fractura, este gran tamaño seguramente afecta las propiedades del material.

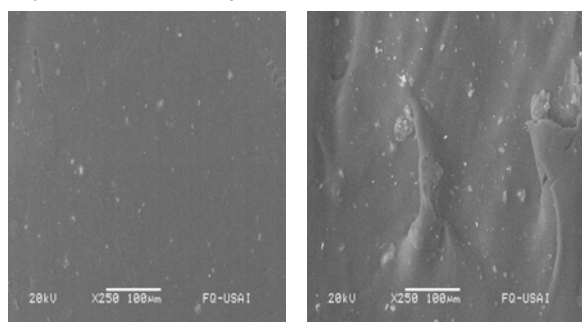


(a)

(b)

Figura 4 Muestra las micrografías a una escala de $100_$ de los compuestos I_b (Figura 4a) y PS-ARCILLA 1 (Figura 4b), donde se puede observar la diferencia en la distribución, dispersión y tamaños de aglomerados de arcilla de los dos compuestos.

En la Figura 5 se comparan los otros dos compuestos, I_a y I_e (compatibilizantes utilizados: PS-NH₂ y PS-CAR, respectivamente) que dieron buena dispersión en rayos X (aunque los difractogramas sólo fueron tomados a una concentración de 6% pp de arcilla) y que se puede comprobar en SEM. Ambos tienen buena distribución y aglomerados pequeños, comparados con el PS-ÁRCILLA1 (Figura 4b), en estos compuestos se observan mejor distribución de partículas de arcilla en la matriz polimérica con tamaños de aglomerados de aprox. 10₀ y muchos otros de 1₀. En estas micrografías se puede apreciar que definitivamente SEM concuerda con Rayos X pues los mismos tres compuestos que resultaron más dispersos en el análisis de Rayos X (I_a , I_b y I_c), se ven mejor distribuidos en SEM.

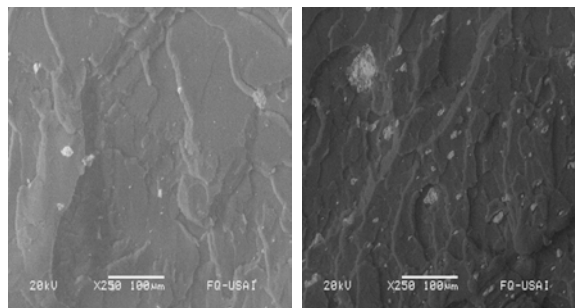


(a) (b)

Figura 5 Muestra las micrografías a 100₀ de los compuestos I_a (Figura 5a) y I_e (Figura 5b), donde junto con el compuesto I_b (Figur 1a) se les puede observar mejor distribución y dispersión de las partículas de arcilla comparada con los demás compuestos.

La Figura 6 muestra los compuestos I_c y I_d (compatibilizantes utilizados: PS-SH y PS-SN, respectivamente) que no tienen una buena distribución de arcilla, aunque el tamaño de sus aglomerados es mucho más pequeño que en el compuesto PS-ARCILLA 1, el compuesto I_c se ve mejor distribuido que el I_d y con menor tamaño de aglomerados, de hecho, el compuesto I_d es el que tiene mayor tamaño de aglomerados entre los compuestos que utilizaron compatibilizantes, lo que concuerda con Rayos X, donde éste

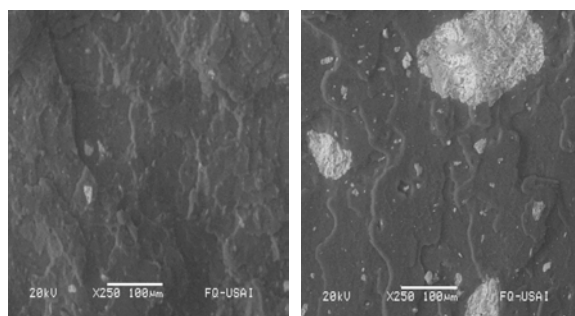
compuesto tiene el pico de la MMT más pronunciado.



(a) (b)

Figura 7 Muestra las micrografías a 100₀ de los compuestos I_c y I_d , donde se puede observar n comparación de los otros compuestos.

Del mismo modo al comparar las micrografías de la Figura 7, donde la concentración de arcilla es del 6% pp, se pueden observar las diferencias de estos compuestos, donde en el compuestos III_b se pueden encontrar partículas del tamaño de nm a diferencia del PS-ARCILLA3 donde se pueden encontrar aglomerados mayores a 100₀.

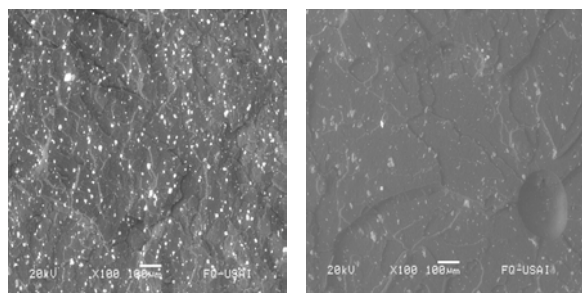


(a) (b)

Figura 7 Muestra las micrografías a 100₀ de los compuestos III_b (Figura 7a) y PS-ARCILLA 3 (Figura 7b). Aquí se puede apreciar la gran diferencia cuando se usa compatibilizante.

En la Figura 8, comparando los otros dos compuestos que dieron mejor resultado en rayos X, III_a y III_e , se observa mejor dispersión de la arcilla, claro que hay que tomar en cuenta que la concentración de arcilla aumentó y es lógico ver más partículas de arcilla dispersas en la matriz del PS, sin embargo es notable la buena adherencia y distribución en estos compuestos, junto con el III_b , que a diferencia de los demás

tienen tamaños de aglomerados homogéneos y no tan grandes ($> 10 \mu$).



(a) (b)
Figura 8 Muestra las micrográficas a 100 \times de los compuestos III_a (Figura 8a) y III_e (Figura 8b), donde se puede observar mejor distribución y dispersión (junto con el III_b) de las partículas de arcilla comparado con los otros compuestos.

4. CONCLUSIONES

Es evidente que cuando se utilizan poliestirenos funcionalizados como compatibilizantes de mezclas, las propiedades mecánicas del PS mejoran. De todos los compuestos, el que utilizó PS-NH₂ como compatibilizante, es el que registró más altos valores de Módulo de Young, incluso al 6% pp de arcilla que fue su valor más bajo, pero más alto que todos los demás compuestos.

Al correlacionar los resultados de pruebas mecánicas con el análisis de la microestructura (Rayos X, SEM y TEM), se comprobó que el compuesto con PS-NH₂ presenta mejor distribución y dispersión en el estudio de Rayos X y SEM y zonas exfoliadas en TEM. Aunque las muestras en Rayos X y TEM sólo fueron hechas a una concentración de arcilla de 6% pp debido al límite de la técnica de Rayos X donde la muestra debe tener un contenido de arcilla mayor a 4% pp para que presente el pico de la MMTNa en los

difractogramas, de lo contrario sólo se registra el ruido del equipo.

Definitivamente a todos los compuestos les hace falta trabajo mecánico, esto se puede ver en SEM y TEM donde se aprecia poca o ninguna homogeneidad en las mezclas con tamaños de partícula muy variados, en algunos compuestos se aprecia que algunos aglomerados se empezaban a separar y en otros no.

Se ha demostrado que la arcilla MMTNa es un buen refuerzo para el PS, aunque ésta no recibió ningún tratamiento, sólo se tamizó a malla 400.

BIBLIOGRAFÍA

1. Li Y.; Ishida H.; *Polymer* 44 (2003) 6571-6577
2. Salahuddin N. & Akelah A. *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 339-345
3. Schmidt D.; Shah D. & Giannelis E. *Mater Sci* 6 (2002) 205-212
4. Alexander M. & Dubois P. *Mater. Sci and eng.* 28 (2000) 1-63
5. Morgan A. & Harris J. *Polymer* 45 (2004) 8695-8703
6. García D.; Picazo O. Merino J. & pastor J. *J. Europ. Polym* 39 (2003) 945-950
7. Wu H.; Tseng C.; & Chang F. *Macromolecules* 34 (2001) 2992-2999
8. Liang Z.; Yin J. y Xu H. *Polymer* 44 (2003) 1391-1399
9. Tjong S.; Meng Y. & Xu Y. *J. Polym Sci.* 40 (2002) 2860-2870.