

ESTUDIO DE LA PINTABILIDAD DE PELÍCULAS DE NANOCOMPUESTOS POLIPROPILENO/TALCO

STUDY OF PAINTABILITY OF POLYPROPYLENE/TALC NANOCOMPOSITES

Tomás Amaya¹, Luciana Castillo², Silvia Barbosa²

(1) Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Ingeniería Química, Av. Alem 1253, Buenos Aires - Argentina

(2) Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Cno. La Carrindanga km. 7, Buenos Aires - Argentina
(e-mail: tomasamaya.t@gmail.com)

Recibido: 30/12/2015 - Evaluado: 08/03/2016 - Aceptado: 05/05/2016

RESUMEN

En este trabajo se propone la inclusión de partículas minerales en películas a base de polipropileno (PP) para incrementar su pintabilidad. Para tales efectos, se aplicaron diferentes clases de pinturas comerciales en aerosol sobre películas de nanocompuestos a base de PP conteniendo 0, 1 y 5% p/p de talco. El grado de cubrimiento y homogeneidad de las pinturas sobre las películas se observó mediante microscopía óptica, en tanto que la adhesión de la pintura a la superficie polimérica se evaluó mediante ensayos bajo norma ASTM. De todas las pinturas analizadas, los mejores resultados de adhesión se obtuvieron con los aerosoles para plásticos y acrílicos. Sin embargo, la presencia de las nanopartículas de talco indujo mejoras en la adhesión pintura-película para el caso de los aerosoles que no son apropiados para aplicar sobre superficies plásticas, tal es el caso de los de secado rápido y para melamina.

ABSTRACT

In this work the incorporation of mineral particles in films based on polypropylene (PP) to increase their paintability, is proposed. For this purpose, several kinds of commercial spray paints were applied on nanocomposite films based on PP containing 0, 1 and 5% w/w of talc. The coating degree and homogeneity of the paints on the films was observed by optical microscopy, meanwhile the paint adhesion to the polymeric surface was evaluated using ASTM standard tests. From all analyzed paints, the best adhesion results were obtained with sprays for plastics and acrylics. However, the presence of talc nanoparticles induced improvements on paint-film adhesion for spray paints that are not suitable for application on plastic surfaces, such as quick dry and melamine paints.

Palabras clave: poliolefina, partículas minerales, pinturas, ensayos de adhesión
Keywords: polyolefin, mineral particles, paintings, adhesion test

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las poliolefinas desempeñan un rol muy importante en el campo de las aplicaciones debido a sus propiedades específicas, producción masiva y bajo costo. Entre las poliolefinas más utilizadas, el polipropileno (PP) ha experimentado un importante crecimiento en las últimas seis décadas, siendo su estudio motivo de interés tanto en el nivel académico como industrial (Karian, 2003; Maier & Calafut, 1998). Las razones que fundamentan su éxito se basan en su gran versatilidad, excelente resistencia química, alta estabilidad térmica, facilidad de procesamiento, bajo costo y reciclabilidad (Moore, 1996). Además de estas propiedades, el PP es usado en componentes de automóviles y aviones así como también en productos diarios como recipientes, envases, carcasas de electrodomésticos, entre otros. Sin embargo, las superficies de esta poliolefina presentan baja energía superficial (30 mJ m^{-2}) dado su naturaleza hidrofóbica determinada por las cadenas constituidas por átomos de carbono e hidrógeno (Novák & Florián, 2001). Por lo tanto, la ausencia de grupos polares se traduce en un obstáculo para la permanencia de pinturas o tintas sobre su superficie debido a la baja adhesión que presentan con la superficie polimérica (Yoon, 1998; Ernst *et al.*, 2005; Burnett & Thielmann, 2007; Bylik *et al.*, 2004). Este aspecto negativo restringe drásticamente las aplicaciones en campos en donde se requiere que el material sea apto para la impresión o el espalmado de pinturas con fines protectores o decorativos, como es el caso del envasado de productos. Por otra parte, la morfología como así también las condiciones de procesamiento del polímero influyen sobre la adhesión de la pintura (Preshilla *et al.*, 2005; Drews *et al.*, 2000). Otro factor que contribuye a la pobre pintabilidad y printabilidad es el carácter semicristalino del PP. De esta manera, la presencia de cristales constituye una barrera física a la adhesión de las pinturas y tintas e impide la penetración de las moléculas de pigmentos (Ahmed, 1982).

Debido a que la escasa adhesión de las pinturas representa una limitación en las aplicaciones del PP, el interés por mejorar su pintabilidad y printabilidad ha motivado al sector académico a buscar una solución, analizando distintas alternativas. Una de las opciones es el tratamiento superficial del polímero que permite mejorar el nivel de adhesión de las pinturas (Sancaktar & Sunthonpagasit, 2004). El método más importante desde el punto de vista industrial es el tratamiento con llama. Sin embargo, la eficiencia de la activación de la superficie polimérica depende de las condiciones del proceso tales como la composición del gas, la distancia al quemador y tiempo de residencia (Gerbassi *et al.*, 1994; Pijpers & Meier, 2001). Métodos sencillos como ensayos con vapor se utilizan a menudo para la adhesión de pinturas en la industria automotriz. Generalmente, cada productor de automóviles tiene sus propias normas, que dependen de los diferentes requerimientos de calidad (Thomas, 1990).

Otros métodos reportados en la literatura para incrementar la pintabilidad del PP son las modificaciones químicas, que incluyen reacciones superficiales, funcionalización, copolimerización, polimerizaciones de injerto, descarga en corona y tratamientos con radiación gamma y con plasma (Morra *et al.*, 1990; Nihlstrand *et al.*, 1997a; Nihlstrand *et al.*, 1997b; Mühlhan & Nowack, 1998; Carrino *et al.*, 2002). Sin embargo, estos tratamientos presentan grandes desventajas como lo son sus elevados costos, gran complejidad en la aplicación y las preocupaciones medioambientales asociadas a su empleo. Como consecuencia, existe una necesidad de hallar una alternativa que permita incrementar la pintabilidad y printabilidad del polipropileno. Dada la versatilidad que presenta el PP de que su estructura y propiedades finales puedan ser modificadas para satisfacer una determinada aplicación, la incorporación de rellenos podría ser una opción interesante para aumentar la capacidad superficial de retención de pinturas y tintas de este polímero. Si bien la influencia de la incorporación de partículas minerales en matrices de PP ha sido ampliamente estudiada en lo que respecta a las propiedades físicas, mecánicas y térmicas (Castillo *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015; Wang & He, 2015), los efectos de las mismas sobre la pintabilidad de los compuestos aún no han sido ampliamente estudiados.

El objetivo de este trabajo es estudiar la pintabilidad de películas de nanocompuestos PP/talco, sin la aplicación de tratamientos superficiales previos. En tal sentido, se emplearon películas sopladas a escala banco de polipropileno conteniendo 0, 1 y 5% en peso de nanopartículas de talco. Se pintaron especímenes de cada una de las películas con distintas pinturas comerciales en aerosol y posteriormente se evaluó la adhesión de la

pintura a la superficie polimérica mediante ensayos bajo norma. Además se realizó un análisis del grado de cubrimiento y de homogeneidad de las pinturas sobre las películas sopladas mediante microscopía óptica.

METODOLOGÍA

Materiales

Se emplearon películas previamente sopladas a escala banco de nanocompuestos a base de polipropileno conteniendo distintas concentraciones (0, 1 y 5% p/p) de talco australiano (A). Las partículas minerales tienen un elevado grado de pureza (98%) y presentan un tamaño de partícula promedio de $5,9 \pm 3,8 \mu\text{m}$ (Castillo *et al.*, 2011).

Se utilizaron diferentes clases de pinturas comerciales en aerosol Krylon (Sherwin Williams): plástico y acrílico (PyA), melamina (M) y rápido secado (RS). Para poder hacer un análisis comparativo, se eligió el color negro para todas las pinturas estudiadas.

Espesor

Se empleó un tornillo micrométrico (Starrett, $\pm 0.01 \text{ mm}$) para medir el espesor de las películas antes y después de ser pintadas. Para cada una de las películas y clase de pintura aplicada, se determinó el espesor en cinco puntos diferentes y se reportó el valor promedio junto a la desviación estándar.

Pintado

A partir de cada una de las películas sopladas con distintas concentraciones de talco, se cortaron tres especímenes de $5 \times 5 \text{ cm}$ por cada pintura comercial analizada. Previo a que las películas sean pintadas, el aerosol se agitó en forma circular durante dos minutos, asegurando de que no queden sedimentos acumulados en la parte inferior del aerosol. Para lograr un cubrimiento total y homogéneo, la pintura en aerosol se aplicó sobre las películas de manera directa y uniforme, en franjas horizontales, de izquierda a derecha y desde arriba hacia abajo, evitando que queden espacios intermedios sin pintar. La atomización se llevó a cabo manteniendo siempre el aerosol vertical, conservando la misma distancia a las películas en todas las muestras (20 cm), con igual ángulo de aplicación respecto de la superficie a pintar (90°), ejerciendo la misma intensidad de fuerza para presionar el actuador del aerosol y durante el mismo tiempo (5 s). Por lo tanto, estas condiciones aseguraron la similitud del proceso de pintado para todas las muestras. Las películas una vez pintadas se dejaron secar durante 24 horas para luego ser analizadas.

Microscopía óptica

Para observar el grado de cubrimiento y homogeneidad de las pinturas sobre la superficie de las películas, se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada Karl Zeiss en el modo de reflexión. Las muestras se recorrieron en toda su extensión y se capturaron imágenes en distintas zonas con diferentes magnificaciones.

Medición de color

El color de las películas pintadas se determinó en un colorímetro Ultrascan XE, midiendo los parámetros L, a y b de la escala Hunter, con iluminante D65 y observador a 10° . Para cada una de las pinturas aplicadas sobre las películas, se realizaron seis mediciones de color, reportándose el valor promedio y la desviación estándar para cada uno de los parámetros estudiados.

Test de adhesión de la pintura

Para determinar cualitativamente la adhesión de las diferentes pinturas a la superficie de las películas, se realizó el ensayo bajo la norma ASTM D 3359-02 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test" (ASTM, http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/)

2002). Esta determinación consiste en realizar una cuadrícula con un objeto cortante sobre las películas pintadas, trazando seis líneas verticales y horizontales, separadas 2 mm entre sí. Posteriormente, se coloca una cinta adhesiva transparente sobre la cuadrícula, y después de 90 s, se remueve rápidamente la cinta, tratando de realizar este movimiento con un ángulo de 180° respecto de la superficie. Se realizaron 4 ensayos sobre cada espécimen pintado, obteniéndose de esta manera 12 resultados de adhesión para cada clase de pintura y formulación de la película soplada, en tanto que en el trabajo se reportó un valor representativo del ensayo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las diferencias macroscópicas entre las distintas pinturas comerciales aplicadas sobre las películas de nanocompuestos a base de PP/talco son el brillo y la textura. La pintura para melamina (M) produjo un recubrimiento de acabado mate y resultó ser más áspero al tacto que la de rápido secado (RS) y la de plástico y acrílico (PyA). Esta última, en cambio, presentó una textura mucho más suave, además de ser más brillante. En la Tabla 1 se muestran los valores de los espesores de las películas, antes y después de aplicarles la capa de pintura.

Tabla 1: Espesores de las películas antes y después de ser pintadas.

	Espesores (μm)					
	Películas sin pintar			Películas pintadas		
	PP	PP + 1% A	PP + 5% A	PP	PP + 1% A	PP + 5% A
PyA	61 \pm 1 ^a	51 \pm 6 ^a	56 \pm 7 ^a	79 \pm 3 ^a	82 \pm 4 ^a	74 \pm 9 ^a
RS	60 \pm 1 ^a	55 \pm 7 ^a	54 \pm 6 ^a	70 \pm 1 ^b	73 \pm 2 ^b	61 \pm 7 ^{a,b}
M	62 \pm 1 ^a	44 \pm 5 ^a	39 \pm 5 ^b	70 \pm 1 ^b	67 \pm 7 ^b	52 \pm 6 ^b

Los valores reportados corresponden al promedio \pm desviación estándar. Los valores dentro de una misma columna seguidos de letras diferentes son significativamente diferentes entre sí ($p < 0,05$).

La pintura para plástico y acrílico produjo un recubrimiento de mayor espesor que las pinturas restantes, en tanto que la capa producida por la de rápido secado presentó el menor espesor. Esta observación puede atribuirse al tipo de pintura, a su consistencia y a la aplicación para la que cada pintura es desarrollada.

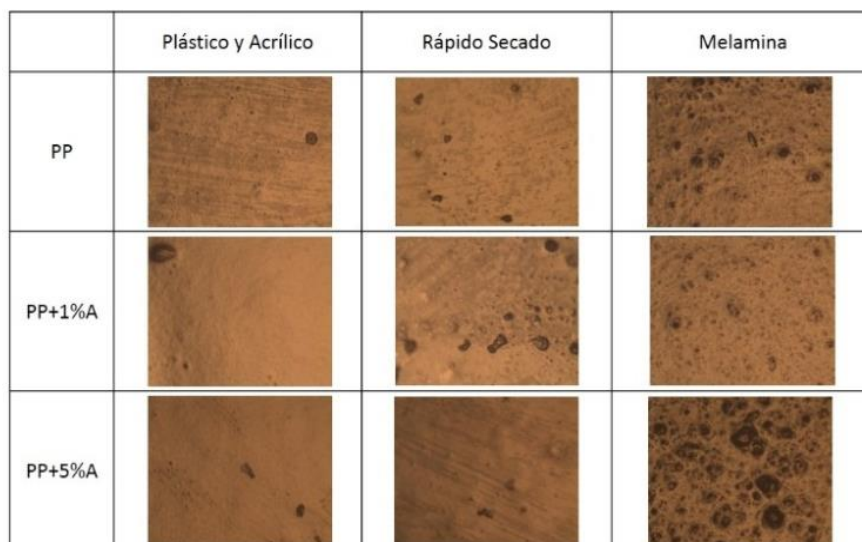


Fig. 1: Micrografías ópticas (16X) de las películas pintadas.

La Fig. 1 exhibe las micrografías ópticas correspondientes a las películas pintadas con las diferentes clases de aerosoles. Todas las formulaciones recubiertas con la pintura para melamina presentaron superficies con

irregularidades, que denotan un relieve diferencial. Este resultado condice con la observación macroscópica de la película pintada. En el caso de la pintura RS, se observa una menor cantidad de irregularidades comparada con las que se visualizaron en el caso de la pintura M. Respecto del aerosol PyA, se observa un recubrimiento prácticamente sin imperfecciones, lo que está de acuerdo con la superficie lisa y suave de las películas luego de ser pintadas.

Los parámetros de color de las películas recubiertas con cada una de las pinturas se presentan en la Tabla 2. No se observan diferencias significativas para ninguno de los parámetros considerados, independientemente de la concentración de talco en la película y de la pintura estudiada.

Tabla 2: Parámetros de color para las películas pintadas.

	L	a	b
PyA			
PP	18,4±0,2 ^a	0,02±0,01 ^a	-0,6±0,0 ^a
PP + 1% A	19,3±1,1 ^b	0,03±0,01 ^a	-0,5±0,1 ^a
PP + 5% A	17,5±0,8 ^a	0,02±0,01 ^a	-0,6±0,0 ^a
RS			
PP	16,6±0,8 ^a	0,03±0,00 ^a	-0,6±0,1 ^a
PP + 1% A	17,8±1,7 ^{a,b}	0,03±0,01 ^a	-0,6±0,0 ^a
PP + 5% A	19,6±1,3 ^b	0,03±0,01 ^a	-0,5±0,1 ^a
M			
PP	18,3±0,8 ^a	0,03±0,01 ^a	-0,6±0,0 ^a
PP + 1% A	18,6±0,4 ^a	0,02±0,01 ^a	-0,5±0,1 ^a
PP + 5% A	19,2±0,3 ^a	0,04±0,01 ^a	-0,5±0,1 ^a

Los valores reportados corresponden al promedio ± desviación estándar. Los valores dentro de una misma columna seguidos de letras diferentes son significativamente diferentes entre sí ($p < 0,05$).

En este trabajo, el grado de adhesión se determinó de forma cualitativa según la norma ASTM D 3359-02. En la Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos del test estandarizado para todas las películas y pinturas comerciales analizadas. Cabe resaltar que lo que se presenta en esta figura es el resto de la pintura adherida en la cinta luego de dicho ensayo.

En el caso de la pintura para plástico y acrílico, el grado de adhesión con la superficie de la película de PP es muy bueno. De acuerdo a la norma empleada, el resultado obtenido para esta pintura revela que la adhesión se clasifica de grado "5B", asociada a 0% de área de pintura removida luego del ensayo, observándose que los bordes del corte están completamente lisos y ninguna de las esquinas de la cuadrícula se ha desprendido. Particularmente, este resultado era esperable debido a que la formulación de la pintura está desarrollada para pintar superficies plásticas y acrílicas. Si se analiza la influencia de la concentración de las nanopartículas de talco en el grado de adhesión de esta pintura para las películas de nanocompuestos, no se observan cambios significativos. Este es un aspecto positivo debido a que las partículas minerales no alteran la adhesión película-pintura.

Considerando la pintura de secado rápido, la adhesión sobre la película de PP es pobre y, según la norma, se clasificaría de grado "0B" donde se observa un porcentaje de área de pintura removida mayor al 65%. Sin embargo, con el incremento de la concentración de talco en las películas se visualiza una mejora en esta propiedad, alcanzando un porcentaje de adhesión de alrededor del 30% para las formulaciones con 5% p/p de partículas minerales. Asimismo, en el caso de las películas con pintura para melamina se observa un grado de adhesión "0B" para todas las formulaciones, aunque con el incremento del porcentaje de talco se detecta un incipiente aumento de la adherencia de la pintura a la superficie.

Trabajos previos han demostrado que el grado de adhesión de las pinturas sobre sustratos a base de materiales compuestos depende del sistema partícula-polímero. En tal sentido, Thumrson *et al.* (2011) reportaron que la presencia de carbonato de calcio mejoró la pintabilidad de mezclas de PP y polietilentereftalato (PET) reciclados. Además, el grado de adhesión de la pintura se incrementó con el contenido de las partículas en el compuesto. Sin embargo, otros autores han demostrado que la adhesión de la pintura en mezclas de PP y poli(etileno-covinil acetato) se reduce notoriamente con el aumento de la concentración tanto de piedra caliza molida como de dióxido de titanio (Novák & Florián, 1994). Por otra parte, además de depender de la concentración de las partículas, el tamaño de las mismas influye sobre la pintabilidad de los compuestos poliméricos. Así, Wong *et al.* (1999) demostraron que la adhesión de las pinturas sobre mezclas a base de PP y un modificador de impacto etileno-buteno se redujo cuando el tamaño de partícula de la wollastonita aumenta.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, es importante destacar que la presencia de las partículas de talco en las películas de nanocompuestos a base de PP indujo mejoras en la adhesión pintura-película para el caso de aerosoles comerciales que no son apropiados para aplicar sobre superficies plásticas, tal es el caso de los de secado rápido y para melamina. Este comportamiento puede justificarse teniendo en cuenta que el talco es anfifílico con un mayor carácter hidrofóbico en su superficie basal. Así entonces, a mayor concentración de talco, mayor afinidad con pinturas cuyo solvente es oleoso, como las utilizadas en este trabajo.










	Plástico y Acrílico	Rápido Secado	Melamina
PP			
PP+1%A			
PP+5%A			

Fig. 2: Resultados del ensayo para evaluar el grado de adhesión de las pinturas a las superficies de las películas estudiadas.

CONCLUSIONES

Mediante la observación macroscópica de las películas de nanocompuestos PP/talco pintadas con los distintos aerosoles comerciales, se detectaron diferencias en cuanto al brillo y textura de los recubrimientos resultantes. Particularmente, las formulaciones pintadas con el aerosol para melamina presentaron un acabado mate, siendo ásperas al tacto; mientras que una capa brillante de textura lisa y suave se detectó tanto para las pinturas de plástico y acrílico así como también para las de rápido secado. Estas observaciones se correspondieron con el

análisis microscópico de las superficies pintadas. En tal sentido, los recubrimientos obtenidos con la pintura para melamina presentaron irregularidades, que denotaron un relieve diferencial, correspondiéndose con la textura áspera observada. Respecto de los aerosoles de rápido secado y para plástico y acrílico, si bien se detectaron irregularidades, mayoritariamente para el primero de ellos, la cantidad de las mismas fue mucho menor comparada con la de la pintura para melamina, lo que concuerda con la superficie lisa y suave de las películas luego de ser pintadas. Dependiendo de la clase de pintura, los espesores de los recubrimientos variaron, detectándose el mayor valor para la pintura para plásticos y acrílicos, en tanto que la de rápido secado produjo el menor espesor. En cuanto al color de las películas, no se observaron diferencias significativas para ninguno de los parámetros, independientemente de la formulación y de la pintura estudiada. El grado de adhesión de las pinturas comerciales con la superficie de la película de PP es muy buena, particularmente aquella formulada para plásticos y acrílicos. Por otra parte, la presencia de las partículas minerales no alteró la adherencia de esta pintura para las películas de nanocompuestos. Cabe destacar que las nanopartículas de talco indujeron mejoras en la adhesión superficial de las pinturas que no son apropiadas para aplicar sobre sustratos plásticos, tal es el caso de los aerosoles para melamina y de secado rápido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS), por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Ahmed, M. (1982). *Polypropylene fibre: Science and Technology*. Elsevier Scientific Publications.
2. ASTM D 3359-02. (2002). Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM International.
3. Bilyk, A., Li, S., Gutowski, W.S., Espiritu, M. & Burgar, I. (2004). *Adhesion failure of paints on thermoplastic polyolefin substrates*. En K.L. Mittal (ed.) *Polymer Surface Modification. Relevance to adhesion*. Vol 3 (pp. 379-390): CRC Press, Boston-USA.
4. Burnett, D.J. & Thielmann, F. (2007). Correlation thermodynamic and mechanical adhesion phenomena for thermoplastic polyolefins. *J. Coat. Technol. Res.*, 4, 211-215.
5. Carrino, L., Moroni, G. & Polina, W. (2002). Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesión. *J. Mater. Process. Technol.*, 121, 373-382.
6. Castillo, L.A., Barbosa, S.E., Maiza, P. & Capiati, N.J. (2011). Surface Modifications of Talcs. Effects of Inorganic and Organic Acid Treatments. *J Mater. Sci.*, 46, 2578-2586.
7. Castillo, L., Barbosa, S. & Capiati, N. (2013). Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene. *J. Polym. Res.*, 20, 152-160.
8. Drews, A.R., Mielewski D.F. & Plummer, H.K. (2000). Correlation of Near Surface Morphology of Polypropylene and Paint Adhesion Studied by Grazing Incidence X-Ray Diffraction. *Advances in X-ray Analysis*, 42, 646-652.
9. Ernst, E., Reußner, J., Poelt, P. & Ingolic, E. (2005). Surface stability of polypropylene compounds and paint adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 797-805.
10. Gerbassi, F., Morra, M. & Occhiello, E. (1994). *Polymer Surfaces from Physics to Technology*. Wiley, New York-USA.

11. Karian, H.G. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Marcel Dekker, New York-USA.
12. Maier, C. & Calafut, T. (1998). *Polypropylene-The definitive user's guide and databook*. Plastics Design Library, New York-USA.
13. Moore, E. (1996). *Polypropylene Handbook*. Hanser Pub, Munich-Alemania.
14. Morra, M., Occhiello, E., Gila, L. & Garbassi, F. (1990). Surface Dynamics vs. Adhesion in Oxygen Plasma Treated Polyolefins. *J. Adhes.*, *33*, 77-88.
15. Mühlhan, C. & Nowack, H. (1998). Plasma pretreatment of polypropylene for improved adhesive bonding. *Surf. Coat. Tech.*, *98*(1-3), 1107-1111.
16. Nihlstrand, A., Hjertberg, T. & Johansson, K. (1997a). Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 1. Bulk and surface characterization. *Polymer*, *38*, 3581-3589.
17. Nihlstrand, A., Hjertberg, T. & Johansson, K. (1997b). Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 2. Lacquer adhesion and locus of failure. *Polymer*, *38*, 3591-3599.
18. Novák, I. & Florián, S. (1994). Adhesive properties of physically modified poly(propylene). *J. Mater. Sci. Lett.*, *13*, 1211-1212.
19. Novák, I. & Florián, S. (2001). Study of the change in polarity of polypropylene modified in bulk by polar copolymers. *J. Mater. Sci.*, *36*, 4863-4867.
20. Pijpers, A.P. & Meier, R.J. (2001). Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, *121*, 299-313.
21. Preshilla, N., Kishore, A.V.S., Meerman, T. & Jha, R. (2005). Correlation studies of paint adhesion to surface morphology of compatibilized PPE/PA blends. *Microsc. Microanal.*, *11*, 82-83.
22. Sancaktar, E. & Sunthonpagasit, N. (2004). Surface modification of polypropylene for improved adhesion. *Polymer Surface Modification. Relevance to Adhesion*, Volume 3. Edited by K.L. Mittal, CRC Press, Pages 285-324
23. Thomas, G. (1990). Rohstoffrückgewinnung aus gebrauchten Stoßfängern. *Kunststoffe*, *80*, 515-517.
24. Thumsorn, S., Yamada, K., Inoya, H., Leong, Y.W. & Hamada, H. (2011). Paintability of Injection Molded CaCO₃ filled Recycled PET/Recycled PP Blend. *Industrial Engineering Network Conference 2011*, 1191-1194.
25. Wang, L. & He, A. (2015). Microstructure and Thermal Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites with TiCl₄/MgCl₂/Clay Compound Catalyst. *J. Nanomater.*, Article ID 591038, 5 pages.
26. Wang, Q., Liu, B., Huang, C. & Sun, X. (2015). Study of rheological behavior of calcium carbonate-filled polypropylene in dynamic extrusion process. *Polym. Composite.*, *36*(4), 630-634.
27. Wong, T., Barry, C. & Orroth, S. (1999). The Effects of Filler Size on the Properties of Thermoplastic Polyolefin Blends. *J. Vinyl Addit. Techn.*, *5*(4), 235-240.
28. Yoon, T. (1998). Investigation of adhesion between polypropylene/EPDM panels and urethane based paints. *Korean Polym. J.*, *6*, 181-187.