

Mistura Polipropileno/Poliestireno: Um Exemplo da Relação Processamento-Estrutura-Propriedade no Ensino de Polímeros

Ricardo V. B. Oliveira, Creusa I. Ferreira, Luciano J. F. Peixoto, Otávio Bianchi, Patricia A. Silva, Renan Demori, Rodrigo P. Silva, Vinicius B. Veronese
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil

Resumo: As misturas ou blendas poliméricas continuam, apesar de seu longo estudo, a ser foco de pesquisas em diferentes áreas. A mistura de polipropileno e poliestireno é uma das mais estudadas principalmente pelo baixo custo e relevância tecnológica destes materiais. Neste trabalho, os alunos da disciplina Processamento de Polímeros I (PG24) no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT-UFRGS), realizaram em aula todo o processamento dos polímeros (polipropileno e poliestireno) e a produção das misturas poliméricas. A seguir, cada aluno ficou responsável por realizar um tipo de caracterização, que incluía a preparação das amostras, a análise em si e a discussão dos resultados da referida análise. Subsequentemente, os resultados foram confrontados em aula, onde se buscou as correlações existentes. E por fim, todos os alunos fizeram a revisão deste artigo, incluindo sugestões e críticas. Como esperado, a mistura de polipropileno e poliestireno forma uma blenda imiscível. Além disso, o processamento afetou as características dos polímeros, induzindo redução de massa molar e, como reflexo, redução de suas propriedades físicas. Na mistura PP/PS a separação de fase produziu domínios de PS da ordem de micra, com fraca adesão à matriz, o que explica essa perda de propriedades mecânicas.

Palavras-chave: *Blenda, poliestireno, polipropileno.*

Polypropylene/Polystyrene Blend: An Example of the Processing-Structure-Property Relationship in the Education of Polymers

Abstract: Polymer blends remain an important research topic in different areas, in spite of innumerable studies over the years. In particular, mixtures of polypropylene and polystyrene are among the most studied, mainly owing to their low cost and technological relevance. In this work, the students enrolled in the discipline Polymer Processing I (PG24) in the Materials Science Graduate Program (PGCIMAT-UFRGS) produced blends of polypropylene and polystyrene, where all polymer processing steps were performed during lab classes. Then, each student undertook a characterization procedure with a specific technique, which included samples preparation, the analysis itself and discussion of the results. Subsequently, the results were confronted in the classroom, where we sought the correlations. Finally, all students reviewed this article, including suggestions and criticisms. As expected, the mixture of polystyrene and polypropylene formed an immiscible blend. Furthermore, the processing affected the characteristics of the polymers, leading to a reduction in molecular weight, and as a result a drop in its physical properties. In the PP/PS mixtures, phase separation produced PS domains with micrometers in size, and low adhesion to the PP matrix, which explains the loss of mechanical properties.

Keywords: *Blend, polystyrene, polypropylene.*

Introdução

As misturas ou blendas poliméricas continuam, apesar de seu longo estudo, a ser foco de pesquisas em diferentes áreas. Nesta área, a mistura de polipropileno e poliestireno é uma das mais estudadas principalmente pelo baixo custo e relevância tecnológica destes materiais¹⁻⁷.

Por outro lado, a compreensão das relações processamento-estrutura-propriedade em misturas poliméricas de sistemas conhecido pode ser, e frequentemente é utilizado para explicar os comportamentos observados em sistemas poliméricos mais complexos. Neste contexto o ensino dos conceitos fundamentais de polímeros, incluindo a sua mistura, é de extrema importância.

Neste trabalho, os alunos da disciplina Processamento de Polímeros I (PG24) no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), realizaram em aula todo o processamento dos polímeros (polipropileno e poliestireno) e a produção das misturas poliméricas destes materiais. Após, cada aluno ficou responsável por realizar um tipo de caracterização, que incluía a preparação das amostras, a análise em si e a discussão dos resultados da referida análise. Subsequentemente,

os resultados foram confrontados em aula, onde buscou-se as correlações existentes. E por fim, todos os alunos fizeram a revisão deste artigo, incluindo sugestões e críticas. O artigo que se segue tem uma contribuição mínima do professor, que ficou responsável apenas pela revisão final, em busca principalmente por erros gramaticais.

Material e Métodos

Materiais

Neste trabalho, foram utilizados um polipropileno (PP) de extrusão (Braskem S/A, com MFI = 3,5 g/10 min) e um poliestireno (PS) de uso geral (Innova, MFI = 3,9 g/10 min), sendo processados sem purificação prévia.

Mistura no estado fundido

Os polímeros puros e as misturas poliméricas foram processados no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla

co-rotante (Haake Rheomex PTW16/25). Os processamentos dos materiais foram conduzidos com um perfil de temperatura de 150-170-190-230 °C (direção funil-matriz), a uma rotação de 90 RPM, sendo por fim granulados. Após esta etapa, os grânulos foram secos em estufa a vácuo por 2 horas a 60 °C e depois injetados em uma injetora Battenfeld Plus 350 com perfil de temperatura de 180 a 230 °C e temperatura do molde de 60 °C, produzindo corpos de prova do tipo I (gravatas), segundo a norma ASTM D638.

Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As massas moleculares média ponderal (M_w) e numérica (M_n) e as polidispersividades dos poliestirenos foram determinadas através de cromatografia de permeação de gel utilizando um cromatógrafo Waters 410 com detector de índice de refração diferencial. O fluxo de solvente (tetraidrofurano) e a temperatura foram mantidos constantes em 1,0 mL/min e 40 °C, respectivamente. Foram utilizados padrões de massa molares de poliestireno monodisperso nessas análises.

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D3417 em um equipamento Q20 da marca TA Instruments. Os experimentos foram executados a uma taxa de aquecimento 20 °C/min, sob atmosfera de N₂ (50 mL/min), na faixa de -50 a 250 °C. Na realização das análises foram utilizadas amostras de cerca de 10 mg, previamente pesadas em balança analítica e acondicionadas em panelinhas de alumínio fechadas.

Os valores de cristalinidade (X_c) dos polímeros em estudo e da mistura PP/PS foram determinados usando um valor de calor de fusão (ΔH^0) de 209 J.g⁻¹[8] para o PP 100% cristalino, conforme a equação 1, onde ΔH^p é a entalpia de fusão do material 100% cristalino, ΔH_f = entalpia de fusão das amostras e a fração mássica da mistura.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^0} \times 100 \quad (1)$$

Os resultados obtidos dos ensaios térmicos forneceram os valores de cristalinidade e temperatura de transição térmica para as amostras, e o termograma para todas as misturas desenvolvidas.

Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada para os polímeros puros e misturas em um equipamento modelo Q50 da TA Instruments, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (60 mL/min) em uma rampa de aquecimento de 20 até 600 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Primeiramente as amostras foram fraturadas criogenicamente e após receberam um recobrimento de ouro para melhor conduzir os elétrons, sendo que a observação foi realizada na superfície de fratura. Para se visualizar melhor a dispersão dos polímeros, a fase PS foi removida de algumas misturas (após a fratura criogênica) pela imersão em clorofórmio por 4 horas. O equipamento utilizado foi um JEOL JSM 6060. Os diâmetros das fases dispersas forma medidos utilizando-se o software livre UTHSCSA ImageTool Versão 2.00 alpha.

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios foram realizados no equipamento da TA Instruments modelo Q800 localizado no Instituto de Química da UFRGS em corpos de prova com geometria retangular de 35,8 x 12,4 x 3,3 mm³. Os experimentos foram executados no modo *dualcantilever* de

-30 a 125 °C a uma taxa de 3 °C/min com frequência de 1 Hz. O módulo de armazenamento (E' , correspondente à resposta elástica à deformação) foi avaliado a 0, 25 e 125 °C e a temperatura de transição vítrea (T_g) através do máximo do pico de $\tan \delta$ (razão módulo de perda/módulo de armazenamento correspondente à ocorrência de transições de mobilidade molecular).

Resistência a tração

Os corpos de prova moldados por injeção foram acondicionados pelo menos por 48 horas em condições controladas (23 ± 1 °C, 50% UR), e após foram ensaiados utilizando uma Máquina de Ensaio Universal (EMIC), com capacidade de 50 kN. Este ensaio foi executado, a temperatura ambiente, baseado na norma ASTM D638, onde foram ensaiados pelo menos cinco corpos de prova (tipo I), de cada um dos diferentes sistemas em estudo, com uma velocidade da travessa de 50 mm/min.

Resultados e Discussão

Inicialmente, avaliou-se o efeito do processamento sobre o PS. Para tanto o polímero foi analisado por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), antes e após o processo de extrusão. Nesta análise, as macromoléculas de massas moleculares menores levam mais tempo para eluir pela coluna, visto que percorrem um maior caminho entre os poros da coluna. Na Figura 1 é mostrada uma curva típica obtida em um experimento de SEC, no qual são observados os tempos que as macromoléculas de poliestireno levam para deixar a coluna e passar pelo detector.

O processamento de polímeros pode, muitas vezes, ocasionar na redução de massa molecular e aumento da polidispersividade. Assim, a degradação termomecânica contribui significativamente no surgimento de radicais livres que por reações de recombinações acabam gerando um polímero mais polidisperso. Em muitos casos, as reações de recombinação desses radicais são tão intensas que acarretam no surgimento de estruturas gelificadas, como é o caso frequentemente observado em polietilenos de baixa densidade altamente polidispersos[9]. O efeito do processamento no PS não causou quebras significativas e nem grande aumento de sua polidispersão. As massas moleculares numéricas médias passaram de 200.000 g.mol⁻¹ para 190.000 g.mol⁻¹ após a extrusão e injeção. Este resultado é devido, principalmente, ao processamento imposto às macromoléculas, o qual não induziu uma grande degradação termomecânica, principalmente devido aos elementos de rosca utilizados no processo de extrusão.

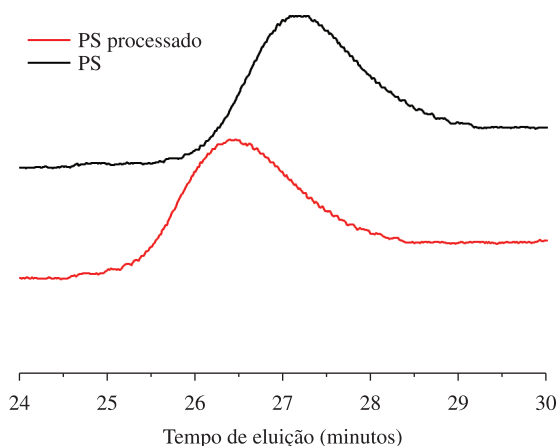


Figura 1. Curvas de tempo de eluição obtidas por SEC para as amostras de PS.

Com relação ao polipropileno, a influência do processamento foi avaliada por DSC. A Figura 2 demonstra a diminuição da temperatura de fusão do PP virgem (172 °C) em relação ao PP Processado (168 °C) e a mistura PP/PS (163 °C), indicando que o processamento, com ou sem um componente amorfo, causa enfraquecimento das energias de ligações entre as moléculas do PP.

Na Tabela 1, observa-se o aumento da cristalinidade do PP virgem (34%) com relação à mistura PP/PS (39%) e ao PP processado (47%), pois durante o processamento ocorrem rupturas de cadeias poliméricas que facilitam o empacotamento das mesmas e a formação de cristais durante o resfriamento do material, como sugerido por Rathi et al.^[4]. Na mistura PP/PS, este efeito não é tão acentuado quanto no PP processado, pois o empacotamento e formação de cristais são dificultados pela incorporação do PS, fase amorfa da mistura, principalmente devido ao impedimento estérico do anel aromático do PS.

Estas cadeias menores que facilitam o empacotamento dos polímeros também explicam o fato das temperaturas de cristalinidade (T_c) do PP Processado e da mistura PP/PS (ambos 114 °C) serem maiores que a do PP Virgem (111 °C), ou seja, cristais menores iniciam a sua nucleação com maior facilidade.

Ainda na Tabela 1, encontram-se as temperaturas de transição vítrea dos polímeros, onde observa-se que a T_g do PS processado (+98°C) é maior que a T_g do PP processado (-4 °C) e a do PP virgem (-1 °C), devido à presença do anel aromático na unidade estrutural do PS, o qual apresenta forte energia de ligação diminuindo a mobilidade do polímero amorfo. Já a mistura PP/PS (70/30) apresenta duas transições vítreas (-6 e +111 °C), a menor referente ao PP e a maior referente ao PS, sugerindo que os dois polímeros são imiscíveis, o que será mais discutido posteriormente nas análises de MEV e DMA.

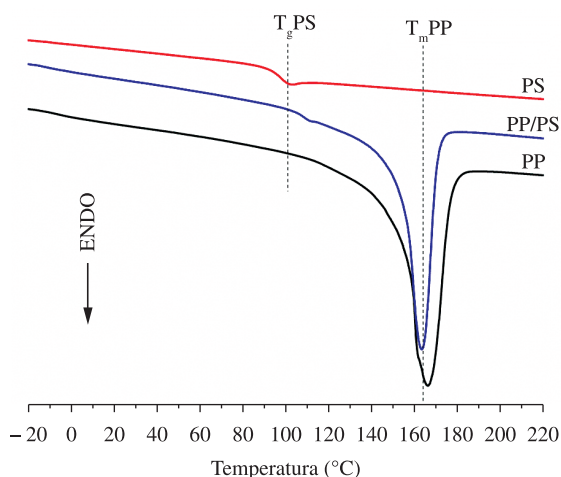


Figura 2. Termogramas de DSC do PP, PS e da mistura PP/PS (70/30).

Tabela 1. Propriedades térmicas dos polímeros e mistura.

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PP	-1	111	172	70,4	34
PP Processado	-4	114	168	97,8	47
PP/PS	-6/111	114	163	82,2	39
PS	101	-	-	-	-
PS Processado	98	-	-	-	-

O comportamento dos materiais durante a análise termogravimétrica (TGA) está demonstrado na Figura 3. Para o PP/PS temos a formação de duas fases, uma cristalina e outra amorfa.

O desenvolvimento de inúmeras pesquisas com foco na melhoria das propriedades de blendas poliméricas imiscíveis se deve às pobres interações interfaciais entre os polímeros da blenda, principalmente do ponto de vista termodinâmico. A principal estratégia é o uso de um modificador adequado e que aumente a adesão e diminua a tensão interfacial presente nas blendas imiscíveis^[10].

A Tabela 2 demonstra que o início da perda de massa (T_o) pela blenda começa ocorrer em uma temperatura menor que a dos polímeros puros. A temperatura na máxima taxa de degradação (T_{max}) para as amostras de PP, PS e PP/PS são de 443 °C, 440 °C e 432 °C respectivamente.

As micrografias de MEV mostram as superfícies de fratura criogênica da blenda PP/PS 70/30 (Figura 4). As regiões escuras indicam os domínios do PP enquanto as regiões claras (regiões circulares e indicadas por setas) indicam os domínios do PS.

Como pode ser observado nas Figura 4a, b, os domínios do PS (fase dispersa) demonstram uma baixa adesão ao PP (fase contínua), com um comportamento heterogêneo, pelo fato da blenda ser imiscível, como já indicado pelas análises de DSC.

Nas Figura 4c, d, pode ser visualizado que há uma orientação da direção dos vazios de solubilização, indicando o sentido do fluxo de injeção, não apresentando uma geometria esférica, mas sim, com uma aparência mais alongada e deformada. O diâmetro médio da fase dispersa é de aproximadamente 4 µm (Figura 4c).

A morfologia da blenda binária em estudo consiste na dispersão das gotas do PS no PP. Segundo Omonov et al.^[11], que utilizaram PS como fase contínua e PP como fase dispersa na proporção PS/PP (80/20), demonstram que a presença de compatibilizante pode aumentar a adesão entre as fases. Wang et al.^[12] avaliaram a mudança morfológica da blenda em função da variação da concentração de PS e o efeito do cisalhamento. Os autores demonstraram que aumentando a concentração de PS, as partículas deformadas tornam-se maiores e tendem a uma aparência mais grosseira.

O tipo de morfologia não muda com o efeito do cisalhamento e o diâmetro médio da fase dispersa decresce durante todo o fluxo quando a blenda não é compatibilizada. Mas quando a mistura é compatibilizada, o diâmetro médio da fase dispersa muda somente para maiores tensões de cisalhamento^[12].

A Figura 5 e a Tabela 3 mostram os resultados de módulo de armazenamento para os polímeros virgens e os mesmos após a extrusão. Avaliando-se apenas o efeito do processamento no valor de módulo de armazenamento, a mudança observada se torna mais acentuada quando avaliada em baixas temperaturas. No caso do PP extrusado, na temperatura avaliada de 0 °C, a diferença no módulo é de 3,2% menor comparado ao PP virgem, nas demais temperaturas avaliadas, a 25 °C há uma queda de 3% e 125 °C, o módulo cai 2,7%, concluindo que ocorreu degradação do PP extrusado durante seu processamento, mas não alterou de forma significativa os valores de módulo.

No caso do PS extrusado, a 0 °C, a diferença é de apenas 5,6%, a 25 °C ficou em 6,3% e a 125 °C, 5%. No caso do PS, ocorreu cisão de cadeia e o valor de módulo manteve-se constante ao longo da análise, até o valor de sua T_g , na qual de módulo cai drasticamente. O PS possui valor de módulo superior, devido a sua natureza mais rígida.

Comparando-se os resultados dos polímeros extrusados e da blenda PP/PS 70/30 a fase do PS aumentou a rigidez do sistema

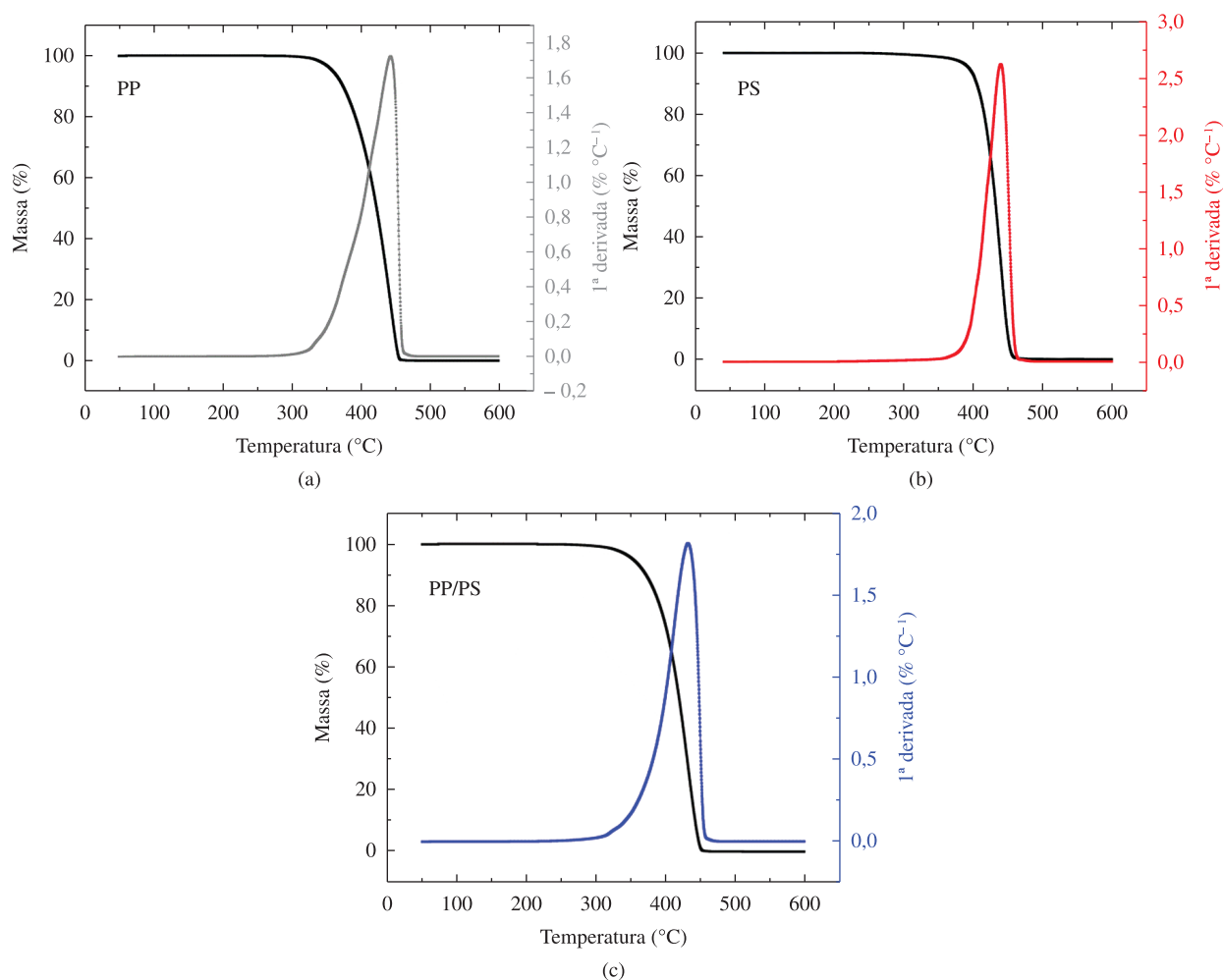


Figura 3. Termogramas de TGA do PP, PS e da mistura PP/PS (70/30).

Tabela 2. Temperaturas de início (T_o), de 50% de perda de massa (T_{50}) e de máxima perda de massa do polímero (T_{max}).

	T_o (°C)	T_{50} (°C)	T_{max} (°C)
PP	304,9	423,0	443,2
PS	296,0	432,0	440,0
PP/PS	292,8	419,2	432,2

observado pelo aumento de 7,8% a 0 °C, 20% a 25 °C e com a temperatura de 125 °C o valor de módulo caiu -25%, proporcionando maior estabilidade termomecânica do PP em temperatura ambiente.

Na Figura 6 e na Tabela 4, é possível visualizar os valores de $\tan \delta$ (relativo a T_g), e conclui-se que o processamento de extrusão não alterou a temperatura de transição vítrea dos polímeros PS e PP.

Na blenda PP/PS 70/30 (Figura 7), é possível visualizar duas transições, uma em torno dos 10 °C (fase do PP) e a outra em torno de 115 °C referente a fase do PS. Concluindo, a blenda PP/PS 70/30 é imiscível como indicado pelas análises anteriores de DSC e MEV.

O efeito do processamento nas propriedades mecânicas do polipropileno pode ser obtido pela comparação do polipropileno virgem (somente injetado) e do processado (extrudado e posteriormente injetado), ambos sem aditivação de antioxidantes com o objetivo de estudar o efeito causado somente no polímero (Tabela 4).

As propriedades mecânicas foram fracamente afetadas pelo reprocessamento, ocorrendo uma pequena diminuição no módulo elástico do material processado. Isto ocorre devido à quebra das cadeias poliméricas pelo cisalhamento que, com a diminuição da massa molecular do material, reduz a rigidez do mesmo. O alongamento na ruptura teve um incremento com o processamento do material devido à diminuição da massa molecular do PP que, ao facilitar a difusão das cadeias – efeito plastificante – aumenta o alongamento do material antes da sua ruptura.

As propriedades mecânicas das blendas poliméricas são determinadas pela contribuição de cada um dos componentes, assim como a morfologia que assumem e a adesão interfacial entre ambos. O alongamento na ruptura e o módulo elástico são indicativos da adesão entre as fases da blenda, uma vez que são propriedades sensíveis à transferência de carga entre os componentes. O módulo elástico (Tabela 4) seguiu a regra das misturas na blenda polimérica, tendo aumento do seu valor em comparação ao PP puro pela adição do componente mais rígido (PS). O mesmo comportamento ocorreu no alongamento na ruptura. Como a regra da mistura considera uma adesão perfeita entre as fases, não se pode afirmar por estas análises se houve ou não boa adesão interfacial entre os componentes.

Por outro lado, a tensão máxima está relacionada com a morfologia, tamanho dos domínios e a homogeneidade da blenda. Tamanhos de partícula menores refletem um incremento na tensão máxima devido à maior transferência de carga entre as fases.

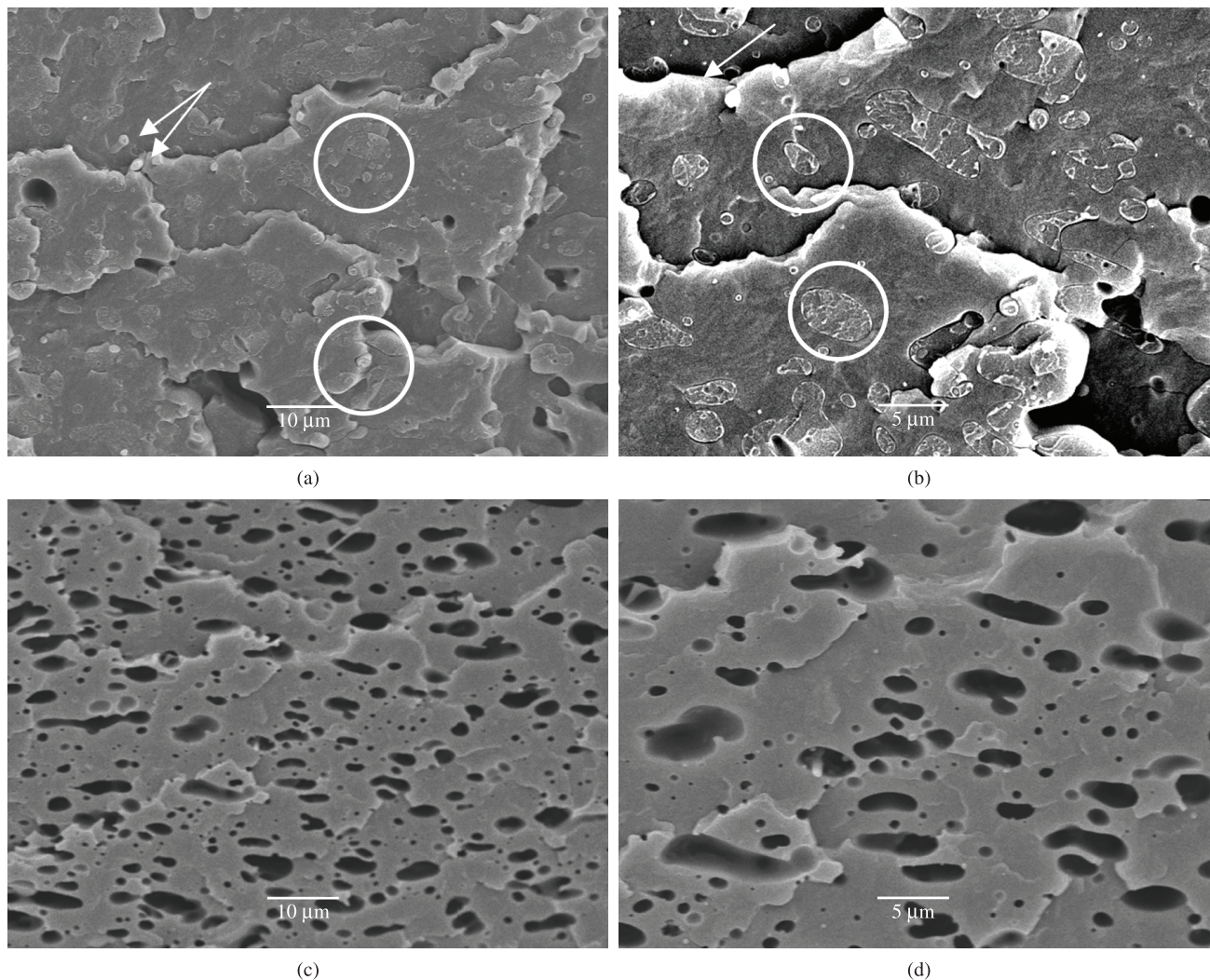


Figura 4. Micrografias de MEV da mistura PP/PS (70/30): (a-b) antes e (c-d) depois da remoção da fase PS por solvente.

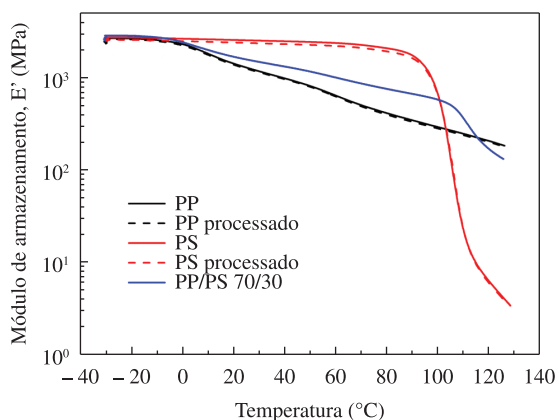


Figura 5. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP, PS (antes e após processamento) e para a mistura PP/PS (70/30).

A tensão máxima não foi modificada pela adição de PS devido à pequena quantidade da fase rígida na blenda que não apresenta boa adesão.

A incompatibilidade entre os componentes é responsável pela perda nas propriedades mecânicas da blenda PP/PS. Neste caso, a tensão interfacial é alta e a adesão é fraca, levando a

Tabela 3. Valores de módulo de armazenamento (E') e T_g para o PP, PS (antes e após processamento) e para a mistura PP/PS (70/30).

Amostra	T_g (°C)	Módulo de armazenamento (MPa)		
		0 °C	25 °C	125 °C
PP	12	2.307	1.291	187
PP processado	13	2.234	1.253	182
PS	108	2.641	2.539	4,4
PS processado	109	2.493	2.380	4,2
PP/PS 70/30	9 / 113	2.422	1.576	135

Tabela 4. Propriedades mecânicas sob tração dos polímeros puros e da mistura.

Amostra	Módulo elástico (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PP	466 ± 24	33,3 ± 0,4	133 ± 24
PP processado	448 ± 19	31,5 ± 0,4	216 ± 65
PS	1.023 ± 11	43,7 ± 1,1	4,1 ± 0,3
PS processado	865 ± 23	42,7 ± 1,5	7,3 ± 0,5
PP/PS	550 ± 32	33,4 ± 0,9	14,2 ± 0,9

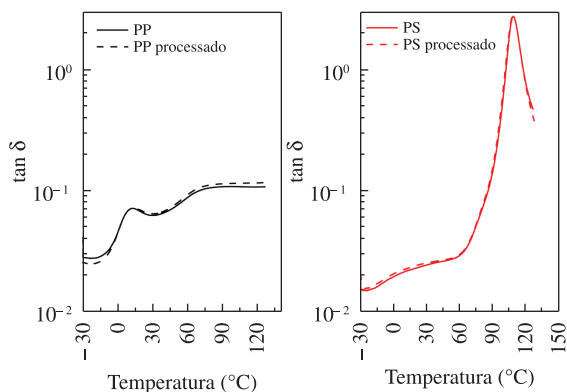


Figura 6. Fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PP e PS (antes e após processamento).

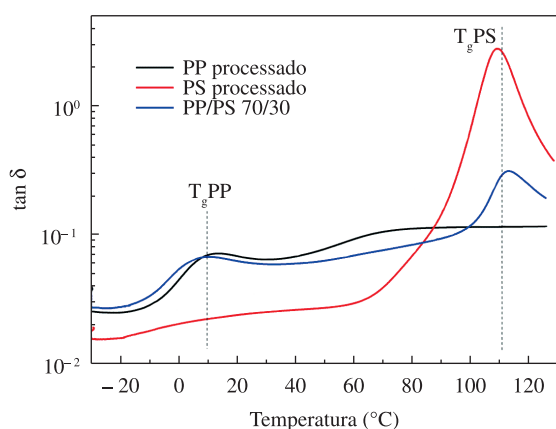


Figura 7. Fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PP, PS (após processamento) e para a mistura PP/PS (70/30).

baixa transferência de tensão na interface. Isto resulta na fratura preferencial na região interfacial quando o material é submetido a uma tensão, ocasionando uma mistura não sinérgica entre os componentes.

Conclusões

Como esperado, a mistura de polipropileno e poliestireno forma uma blenda imiscível. Além disso, o processamento afetou as características dos polímeros, induzindo redução de massa molar e, como reflexo, redução de suas propriedades físicas. Na mistura

PP/PS a separação de fase produziu domínios de PS da ordem de micrometros, com fraca adesão a matriz, o que explica esta perda de propriedades mecânicas. No contexto do ensino, o exercício científico de planejamento experimental, execução de experimentos, entendimento dos resultados e principalmente de análise crítica destes, é de suma importância na carreira iniciante destes jovens pesquisadores.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES e CNPq pela concessão das bolsas de pós-graduação, a FAPERGS/PRONEX/CNPq e FINEP pelo apoio financeiro, e a BRASKEM e Innova pela doação dos materiais.

Referências Bibliográficas

- Hung, C. J.; Chuang, H. Y. & Chang, F. C. - J. Appl. Polym. Sci., **107**, p.831 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.25201>
- Thirtha, V.; Lehman, R. & Nosker, T. - J. Appl. Polym. Sci., **107**, p.3987 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.26650>
- Wu, Y.; Jing, S.; Gu, Q. & Li, B. - J. Appl. Polym. Sci., **119**, p.1970 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.30855>
- Rathi, P.; Huang, T.-M.; Dayal, P. & Kyu, T. - J. Phys. Chem. B, **112**, p.6460 (2008). PMID:18439000. <http://dx.doi.org/10.1021/jp800275p>
- Virgilio, N.; Marc-Aurele, C. & Favis, B.D. - Macromolecules, **42**, p.3405 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/ma802544q>
- Tiwari, R. R. & Paul, D. R. - Polymer, **52**, p.1141 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.019>
- Wang, D.; Li, Y.; Xie, X.-M. & Guo, B.-H. - Polymer, **52**, p.191 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.019>
- Silva, A. L. N.; Rocha, M. C. G.; Guimarães, M. J. O. C.; Lovisi, H.; Coutinho, F. M. B. & Maria, L. C. S. - Polímeros, **11**, p.135 (2001).
- Díaz, M. F.; Barbosa, S. E. & Capiati, N. J. - Polymer, **46**, p.6096 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.098>
- Halimatudahliana, H. I. & Nasir, M. - Polym. Test., **21**, p.163 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00064-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00064-2)
- Omonov, T. S.; Harrats, C.; Moldenaers, P. & Groeninckx, G. - Polymer, **48**, p.5917 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.012>
- Wang, Y.; Xiao, Y.; Zhang, Q.; Gao, X.-L. & Fu, Q. - Polymer, **44**, p.1469 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00011-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00011-9)

Enviado: 24/10/2011

Reenviado: 08/02/2012

Aceito: 05/03/2012