



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

da Silva, Paulo S. R. C.; Tavares, Maria I. B.
Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica – Obtenção
e Caracterização
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 23, núm. 5, 2013, pp. 644-648
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47028880013>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica – Obtenção e Caracterização

Paulo S. R. C. da Silva, Maria I. B. Tavares
Instituto de Macromoléculas Profª Eloisa Mano, UFRJ

Resumo: Neste trabalho foram preparados e avaliados nanocompósitos de poliestireno de alto impacto (HIPS) e nanoargila. Três tipos de argila montmorilonita modificadas com sal quaternário de amônio (OMMT), denominadas de S4, S7 e B8, e uma argila sódica NT-25 foram empregadas para a obtenção dos nanomateriais. A inserção da argila organofílica no HIPS foi feita por intercalação por solução visto que este processo permite boa dispersão da argila na matriz polimérica devido ao intumescimento desta no solvente. Este intumescimento foi avaliado segundo a metodologia de Foster, e o solvente mais adequado para estas argilas foi o clorofórmio. Os nanomateriais obtidos foram caracterizados por difração de raios X e ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-BC), por meio de relaxometria, via determinação do tempo de relaxação spin-rede dos núcleos de hidrogênio da matriz polimérica. Pelos resultados obtidos concluiu-se que os nanomateriais formados eram mistos, ou seja, parte apresentava-se intercalada e parte esfoliada. Além disso, a proporção nanoargila que produziu nanocompósitos com maior grau de esfoliação foi a de 2%.

Palavras-chave: Nanotecnologia, poliestireno, montmorilonita, HIPS, RMN-BC, barreira de gás, inchamento Foster.

Obtaining and Characterization of HIPS Nanocomposites in Montmorillonite

Abstract: Nanocomposites based on high-impact polystyrene and nanoclay were prepared and evaluated. Three types of montmorillonite clay modified with quaternary ammonium salt (organically modified montmorillonite - OMMT), designated S4, S7 and B8, and sodium clay (NT-25) were used to obtain the nanomaterials. The insertion of the organophilic clay in HIPS was done by solution intercalation because this process permits good dispersion of the clay in the polymer matrix due to its swelling in the solvent. This swelling was evaluated according to the Foster's method and the most suitable solvent for these clays was chloroform. The nanomaterials obtained were characterized by X-ray diffraction and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), by means of relaxometry, by determining the spin-lattice relaxation time of the hydrogen nuclei in the polymer matrix. The results obtained indicate that the nanomaterials formed were mixed, i.e., part was intercalated and part was exfoliated. Additionally, the proportion of nanoclay that produced nanocomposites with the highest degree of exfoliation was 2%.

Keywords: Nanotechnology, polystyrene, montmorillonite, HIPS, LF-NMR, gas barrier, Foster swelling.

Introdução

Nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de materiais que tem despertado o interesse de pesquisas na comunidade científica. Esses materiais apresentam o polímero atuando como matriz e uma carga, que possua ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, como fase. Uma das cargas mais estudadas são as argilas, devido à diversidade de argilas e possibilidade de tratamento de organofiliação da mesma, que gera mais afinidade entre matriz e fase^[1,2].

A organofiliação da argila, ou seja, a troca dos cátions interlamelares da argila, normalmente sódio, por cátions orgânicos resultantes de tratamento químico com sais quaternários de amônio, resulta na mudança do caráter hidrofílico para organofílico da argila. Este tratamento gera maior interação entre a matriz e a fase propiciando melhor dispersão da carga e consequentemente, um bom nanomaterial^[3-5].

Na produção de nanocompósitos polímero/argila, dois tipos de estrutura podem ser obtidos. A intercalação das moléculas de polímero nas galerias da argila, ou ainda a dispersão de camadas individuais da argila, esfoliação. Materiais com dispersão de argila podem ser produzidos via polimerização *in situ*, incorporação no fundido, tecnologia sol-gel e intercalação por solução^[2,6,7].

O processo de intercalação por solução se apresenta como um meio de produção promissor para materiais lamelares nanoestruturados devido à capacidade de inchamento das lamelas das argilas pelo solvente, o que propicia a permeação das moléculas do polímero pela galeria, gerando materiais intercalados ou esfoliados^[8,9].

A afinidade entre o intercalante presente na argila e o solvente em estudo pode ser avaliada pelo experimento de inchamento desenvolvido por Foster (1953), quando empregada a intercalação por solução, permitindo

observar grau de inchamento da argila num determinado solvente. O grau de inchamento da argila é um importante parâmetro a ser observado na intercalação por solução para a seleção da argila e do solvente a serem utilizados com o polímero na preparação do nanocompósito^[10,11].

O Poliestireno de alto impacto, High Impact PolyStyrene - HIPS, é um polímero obtido pela inserção de cadeias de polibutadieno por mistura ou via polimerização *in situ* nas cadeias do poliestireno, na proporção de até 15%, podendo ser chamado de blenda ou copolímero, respectivamente. A presença do butadieno na matriz do poliestireno confere ao material a propriedade de absorção de impacto^[12].

O HIPS, assim como a maioria dos polímeros, apresenta baixa propriedade de barreira quando comparados aos materiais cerâmicos. Esta propriedade se refere à permeação de gases ou vapores pela membrana polimérica. Estudos demonstram que a inserção da argila dispersa na matriz polimérica age como uma barreira, o que aumenta o tempo de permeação dos gases, melhorando esta propriedade^[9].

A intercalação e/ou esfoliação da argila tem sido comumente avaliada pelas técnicas tradicionais, tais como microscopias, difração de raios X, entre outras, todavia, a técnica de ressonância magnética nuclear de baixo campo, RMN-BC, apresenta a vantagem de analisar a amostra como um todo e tem se apresentado como uma alternativa às técnicas tradicionais^[13].

A RMN-BC permite determinar o tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio (T_1H) das amostras, são feitas determinações deste parâmetro para as amostras dos materiais iniciais e com as nanocargas e se avalia as alterações desses tempos de relaxação em face do comportamento das amostras. O aumento do tempo de relaxação dos nanomateriais, no caso das nanocargas serem argilas, é um indicio de que as cadeias do polímero estão com menor mobilidade molecular, com relação aos movimentos de rotação e translação, o que permite concluir que se obteve uma nanoestrutura intercalada. A diminuição do tempo de relaxação sugere uma nanoestrutura em que as cadeias poliméricas apresentam maior liberdade de movimentação e estão livres em torno das lamelas das argilas e a presença de metais paramagnéticos na estrutura da argila auxilia o processo de relaxação, o que pode ser atribuído a nanoestrutura esfoliada^[14].

O objetivo principal deste trabalho foi a preparação de nanocompósitos de HIPS e montmorilonita organofílica via intercalação por solução e a caracterização dos mesmos por DRX e principalmente por RMNBC.

Experimental

Materiais

O HIPS foi doado pela INNOVA SA e, na sua composição contém 5% de polibutadieno, determinada por RMN de hidrogênio em solução.

As argilas organofílicas Viscogel S4, S7 e B8 foram recebidas da Bentec, que possuem os intercalantes sal de dimetilamônio bis(alquil graxo hidrogenado), sal graxo de amônio dimetilbenzil hidrogenado, sal de dimetilamônio

bis(alquil graxo hidrogenado) 2-propanol(10%), respectivamente. A argila sódica NT-25 foi recebida da União Nordeste.

A seleção das nanocargas foi feita de acordo com o grau de espaçamento interlamelar da argila em contato com o solvente, este foi determinado por meio da técnica de inchamento de Foster^[11].

Inchamento de Foster

Em uma proveta contendo 1 grama de argila foram adicionados 50 mL de solvente, a leitura do volume ocupado pela argila foi feita imediatamente, esta leitura se refere a molhabilidade da argila pelo solvente. Uma nova leitura foi realizada após 24 horas, esta se refere à interação entre o intercalante e o solvente. Após foi feita uma agitação mecânica desta dispersão com um bastão de vidro, por 3 minutos e após 24 horas realizou-se uma nova leitura do volume ocupado, este se refere à interação do intercalante da argila somado a ação do cisalhamento, gerado pela agitação mecânica. Todas as medidas, para cada argila, foram realizadas em triplicata.

Seleção das nanocargas

A argila sódica e as argilas organofílicas foram avaliadas segundo a técnica de Foster para determinar quais argilas apresentariam maior interação com o solvente e conseqüentemente maior grau de inchamento. Os volumes obtidos foram normalizados, para serem avaliados em percentagem e não mais em volume e as percentagens foram qualificadas segundo a metodologia proposta por Foster, os valores obtidos estão relacionados na Tabela 1. Considerou-se para o teste as seguintes condições: não-inchamento (menor ou igual a 2 mL/g), baixo (3 a 5 mL/g), médio (6 a 8 mL/g) e alto inchamento (acima de 8 mL/g). As duas argilas que apresentaram maior grau de inchamento foram Viscogel S4 e Viscogel S7 contendo nos surfactantes cadeias de C-8 e C-16, respectivamente, sendo então selecionadas para a preparação dos nanocompósitos.

A mesma técnica foi utilizada para selecionar o solvente a ser empregado, tendo sido avaliados o clorofórmio e o diclorometano, por serem solventes para o HIPS. O maior percentual de inchamento gerado nas argilas, 58%, foi escolhido como critério para seleção do solvente, sendo este o clorofórmio, como relacionado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores em percentual de Inchamento de Foster em clorofórmio (a) e diclorometano (b) separados por estágios e classificação por grau de inchamento.

Argila	Estágio I (%)	Estágio II (%)	Estágio III (%)	Grau de Inchamento
aNT25	2	2	2	Nulo
aS7	12	40	58	Alto
aS4	10	28	38	Alto
aB8	10	20	28	Alto
bNT25	2	2	2	Nulo
bS7	8	34	52	Alto
bS4	10	22	32	Alto
bB8	10	26	36	Alto

Preparação dos filmes de HIPS e dos nanocompósitos

Visando aumentar a área superficial de contato com o solvente e favorecer a solubilização o HIPS foi previamente triturado em moinho de facas e peneirado até obter um pó com 30 meshes. Composições de 1, 3, 5, 7 e 10% de p/v de HIPS/clorofórmio foram preparadas em erlenmeyer sob agitação magnética e aquecimento a 40 °C por 24 horas com refluxo, em seguida foi vertida a solução numa placa de petri. O solvente foi evaporado em estufa a 50 °C por 24 horas formando o filme polimérico. A composição de 5% foi escolhida para a preparação dos nanocompósitos devido não serem percebidos grumos, ou seja, melhor homogeneidade e apresentar a maior concentração de massa polimérica.

Os nanocompósitos foram preparados em solução com 5% de massa total com composições de 1, 2, 3 e 5% de carga onde a solução sofreu agitação magnética e aquecimento a 40 °C por 20 horas em refluxo; em paralelo a carga foi dispersa no solvente e posteriormente vertida na solução de polímero por mais 4 horas, completando 24 horas de agitação magnética e aquecimento da solução de polímero. Este material foi vertido numa placa de petri e colocado em estufa para evaporação solvente por 24 horas a 40 °C para formação de filme polimérico. As amostras foram codificadas de acordo com as suas composições, como observado na Tabela 2.

Caracterização do HIPS

O HIPS escolhido com matriz polimérica foi caracterizado estruturalmente por RMN de alto campo em solução observando os núcleos de Hidrogênio (¹H) e Carbono-13 (¹³C). Pelo espectro de RMN de carbono-13 por meio do sinal do carbono-1 do estireno, localizado em 145 ppm, foi observada a microestrutura do polímero, visto que este carbono apresenta microestrutura primária (tríades). Pelo desdobramento e intensidade dos sinais deste carbono foi detectado que o polímero apresenta microestrutura heterotática, porém com predominância da forma sindiotática (rr); visto que o sinal localizado em 145 ppm, referente a forma sindioática, possui maior intensidade em comparação com as formas heterotática (mr) e isotática (mm).

Por meio da análise do espectro de hidrogênio determinou-se o teor de butadieno presente no HIPS, pela relação dos sinais dos núcleos de hidrogênio da dupla ligação do butadieno, centrado em 5.4 ppm, e do anel

aromático do estireno, centrado em 7 ppm. O resultado mostrou que o teor de butadieno é 5%.

Análise de raios X

Os materiais foram caracterizados por DRX empregando um difratômetro XRD 6000, Shimadzu, equipado com filtro de níquel $Cu\alpha$ ($\gamma = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 40 KV e 30 mA, e os dados foram adquiridos em 2θ a velocidade de 2 graus por minuto.

Análise por RMN-BC

As análises de RMN de baixo campo magnético^[8] foram realizadas para se determinar o tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede (T_1H), em um equipamento de RMN Resonance Maran Ultra 23 MHz. Para tanto foi empregada a sequência de pulso inversão-recuperação ($180^\circ-\tau-90^\circ$). As amostras foram colocadas em um tubo de 18 mm, tendo como frequência de observação do núcleo de ¹H 23 MHz, a faixa de intervalo do tempo de espera (τ) entre os pulsos de 90 e 180° variou de 0,1-10.000 ms e o intervalo de reciclo aplicado ao final da sequência de pulso foi 5s.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos materiais iniciais e dos nanocompósitos nas diferentes proporções.

Pelas análises de DRX verificou-se que na proporção de 1% de argila o pico referente à organização lamelar das argilas, pico d_{001} , foi detectado, o que sugere intercalação ou aglomeração, enquanto que para as outras proporções o pico referente à organização lamelar da argila sofreu deslocamento para ângulos menores, o que sugere a formação de nanocompósito mistos, contendo com parte esfoliada e intercalada. Os valores dos espaçamentos basais das argilas S4 e S7 antes e após serem incorporados aos nanocompósitos estão listados na Tabela 3, confirmando as observações citadas.

Os resultados obtidos pela técnica convencional de DRX foram investigados mais detalhadamente pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo, por meio da determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio (T_1H), tendo em vista que esta espectroscopia é não destrutiva, é rápida e analisa a amostra na sua forma íntegra, sem necessitar de tratamento prévio, informando sobre o comportamento molecular, por meio da modificação na dinâmica molecular dos nanomateriais. A Tabela 4 exhibe os valores do tempo de relaxação spin-rede dos filmes de nanocompósitos de HIPS/Viscogel S4 e HIPS/Viscogel S7.

A Tabela 5 exhibe os valores do tempo de relaxação spin-rede dos filmes de nanocompósitos de HIPS/Viscogel S4, HIPS/Viscogel S7 e o HIPS puro em duas exponenciais.

A análise dos valores de tempo de relaxação spin-rede dos filmes de nanocompósitos a base de HIPS/argila organofílica mostraram que houve um decréscimo destes valores de relaxação para o HIPS, indicando que houve uma interação entre a matriz polimérica e

Tabela 2. Codificação das amostras para identificação de acordo com a Tabela 1.

Polímero	Carga	% de Carga	Código
HIPS	--	---	HIPS0
HIPS	S4	1%	HIPS41
HIPS	S4	2%	HIPS42
HIPS	S4	3%	HIPS43
HIPS	S4	5%	HIPS45
HIPS	S7	1%	HIPS71
HIPS	S7	2%	HIPS72
HIPS	S7	3%	HIPS73
HIPS	S7	5%	HIPS75

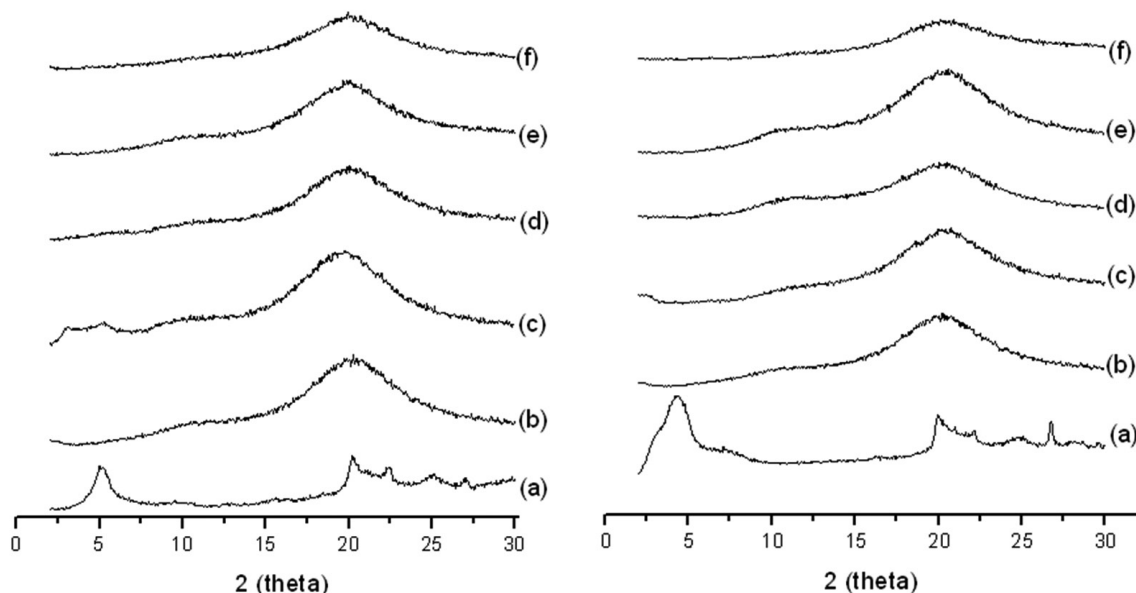


Figura 1. Análise de DRX. (a) Argila (S4 [esquerda], S7 [direita]), (b) HIPS, (c) nano 1%, (d) nano 2%, (e) nano 3% e (f) nano 5%.

Tabela 3. Espaçamentos basais das argilas e dos nanomateriais.

Amostra	2 θ	Espaçamento (Å)	Amostra	2 θ	Espaçamento (Å)
S4	4,2	21,01	S7	5	17,65
HIPS41	<2,25	>39,21	HIPS71	5,1	17,31
				3,15	28,02
HIPS42	<2	>44	HIPS72	<2	>44
HIPS43	<2	>44	HIPS73	<2	>44
HIPS45	<2	>44	HIPS75	<2	>44

Tabela 4. Valores do tempo de relaxação spin-rede dos filmes de nanocompósitos de HIPS/Viscogel S4 e HIPS/Viscogel S7.

Amostra	HIPS0	HIPS41	HIPS42	HIPS43	HIPS45
T ₁ H (ms)	504	483	463	479	507
Amostra	HIPS0	HIPS71	HIPS72	HIPS73	HIPS75
T ₁ H (ms)	504	503	434	468	449

a argila organofílica. Verificou-se, também, que para os nanomateriais que foram obtidos com a argila S4 apresentaram decréscimo nos valores dos tempos de relaxação quando comparados com o HIPS.

Foi observado que para a proporção de 1% de argila o tempo de relaxação sofreu um decréscimo menor do que para as demais proporções em comparação com o HIPS, demonstrando que para esta composição há um menor grau de esfoliação em comparação as demais. Para a proporção de 2% de argila o decréscimo foi mais acentuado que para as demais proporções, indicando que este material possa ter sofrido um maior grau de esfoliação, visto que os metais presentes na estrutura da argila (ferro, magnésio e silício) agem como agentes de relaxação nuclear, logo as cadeias poliméricas que estão em torno de uma lamela da argila deve ter seu tempo de relaxação diminuído, em face da proximidade das cadeias com os metais presentes na estrutura da argila, o que também é observado em duas exponenciais, na qual se

Tabela 5. Valores do tempo de relaxação spin-rede em duas exponenciais dos filmes de nanocompósitos de HIPS/Viscogel S4 e HIPS/Viscogel S7.

Amostra	T ₁ H (ms) - 2 exponenciais	% - 2 exponenciais
HIPS0	55	15
	661	85
HIPS41	57	18
	684	82
HIPS42	27	13
	601	87
HIPS43	41	16
	654	84
HIPS45	43	15
	692	85
HIPS71	78	21
	761	79
HIPS72	98	28
	738	72
HIPS73	61	21
	713	79
HIPS75	52	18
	644	82

observou uma mudança na mobilidade molecular nos dois domínios, tendo se mantido as proporções para estes domínios. Assim, conclui-se que esta proporção gera um nanocompósito misto, contendo certo grau de esfoliação. Já para as composições contendo 3 e 5% de argila houve uma tendência de aumento do tempo de relaxação em comparação com a proporção de 2% de argila, o que sugere que nestas razões devem ter ocorrido menor grau de esfoliação. Observa-se, ainda, que as proporções dos domínios de mobilidade, quando comparadas as do HIPS puro, não são alteradas, o que se atribui a interação da argila com a matriz como um todo.

Os nanocompósitos com Viscogel S7, apresentaram um comportamento semelhante ao dos nanocompósitos com Viscogel S4. A proporção de 1% de nanocarga apresentou tempos de relaxação similares ao do polímero, o que permite dizer que o processo de intercalação deve ter ocorrido em maior proporção, pois quando o polímero está intercalado entre as lamelas da argila ocorre uma diminuição da mobilidade molecular das cadeias poliméricas, gerando um aumento no tempo de relaxação, devido a uma diminuição na mobilidade molecular, o que também pode ser observado em duas exponenciais. Entretanto, deve se descartar a formação de esfoliação, caso contrário o tempo de relaxação diminuiria em relação ao valor encontrado no polímero; como consequência de um alto grau de rigidez molecular das cadeias polimérica, que quando intercaladas entre as lamelas da argila, não possuem alta liberdade rotacional e translacional, comparada às cadeias que estão livres e em torno da lamela da argila. Também foi observado que a para a proporção de 2%, assim como para a argila S4, apresentou um maior grau de esfoliação, o que indica que esta concentração, para este sistema, provavelmente seria a ideal. Com o aumento do percentual de nanocarga para 3% e 5%, os tempos de relaxação tornaram a aumentar o que indica que ocorreu um maior grau intercalação do que esfoliação em comparação com o valor para a razão de 2%, contudo, a proporção de 5% apresenta um maior grau de esfoliação que a razão de 3%. Este aumento pode ocorrer devido a esta argila possuir em seu intercalante anéis aromáticos que estão distribuídos de forma planar, faz com que o espaçamento basal seja menor que para a argila S4, assim a argila S7 pode ter uma menor mobilidade que a argila S4, já que a presença do anel aromático pode, ao invés, de facilitar a introdução das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila causar algum tipo de impedimento. Observou-se ainda que quando os valores foram avaliados em dois domínios as composições com esta argila geraram mudanças no percentual dos domínios de mobilidade e os tempos de relaxação dos domínios sofreram um aumento quando comparados individualmente com o HIPS puro, podendo este ser atribuído a alta afinidade do intercalante da argila com o polímero, como observado no teste de inchamento Foster.

Conclusão

Os filmes de nanocompósitos a base de HIPS e organoargila foram obtidos pelo processo de intercalação via solução e mostram-se com características físicas semelhantes as do polímero convencional, já que foram obtidos nanocompósitos de estrutura mista, ou seja, contendo parte esfoliada e parte intercalada.

Pelas respostas das técnicas de caracterização empregadas foi comprovado que a melhor proporção do sistema, HIPS/argila, no que tange a geração de nanocompósitos com alto grau de esfoliação foi 2%, para

ambas as argilas, sugerindo que o agente intercalante presentes nelas não teve influencia significativa neste processo. A melhor argila foi a S7, que contém 16 átomos de carbono do agente intercalante com anel aromático em sua estrutura. Assim, conclui-se que o objetivo do trabalho foi alcançado com êxito.

Agradecimentos

Ao suporte provido pela CNPq e CAPES

Referências Bibliográficas

1. Dornelas, C. B.; Resende, D. K. & Gomes, A. S. - *Polímeros*, **18**, p.187 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000200017>
2. Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. - *Polímeros*, **21**, p.383 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000062>
3. Tiwari, R. R.; Khilar, K. C. & Natarajan, U. - *Appl. Clay Sci.*, **38**, p.203 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.05.008>
4. Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M. I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, G. A. & Melo, T. J. A. - *Polímeros*, **17**, p.219 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000300011>
5. Rodolfo Junior, A. & Mei, L. H. I. - *Polímeros*, **19**, p.1 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000100006>
6. Hong, S.-I. & Rhim, J.-W. - *Food Sci. Technol.*, **48**, p.43 (2012).
7. Ke, K.; Wang, Y.; Liu, X.-Q.; Cao, J.; Luo, Y.; Yang, W.; Xie, B.-H. & Yang, M.-B. - *Compos. Part B: Eng.*, **43**, p.1425 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.09.007>
8. Leite, I. F.; Malta, O. L.; Raposo, C. M. O.; Canedo, L. E.; Carvalho, L. H. & Silva, S. M. L. - *Polímeros*, **21**, p.195 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000035>
9. Morales, A. R.; Cruz, C. V. M. & Peres, L. - *Polímeros*, **20**, p.39 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000004>
10. Silva, A. R. V. & Ferreira, H. C. - *REMAP*, **3**, p.1 (2008).
11. Foster, M. D. - *Amer. Mineralogist*, **38**, p.994 (1953).
12. De Paoli, M. A. - "Degradação e Estabilização de Polímeros", 2. versão, Chemkeys (2008).
13. Papon, A.; Saalwachter, K.; Schaler, K.; Guy, L.; Lequeux, F. & Montes, H. - *Macromolecules*, **44**, p.913 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/ma102486x>
14. Resende, D. K.; Dornelas, C. B.; Tavares, M. I. B.; Gomes, A. S.; Moreira, L. A.; Cabral, L. M. & Simeoni, L. A. - *Polímeros*, **20**, p.231 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000031>

Enviado: 15/04/12

Reenviado: 03/10/12

Aceito: 23/10/12