



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Soares Alves, Tatianny; Barbosa, Renata; Hecker de Carvalho, Laura; Canedo, Eduardo Luis
Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 24, núm. 3, -, 2014, pp. 307-313
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47031155006>

- 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

Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica

Tatianny Soares Alves, Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí

Laura Hecker de Carvalho
Universidade Federal de Campina Grande

Eduardo Luis Canedo
Instituto de Tecnologia de Pernambuco

Resumo: A inflamabilidade de nanocompósitos com três tipos de polipropileno (homo e copolímeros) contendo 5% de argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A), 5 e 15% de polipropileno enxertado com anidrido maleico como agente compatibilizante e 0, 0,5 e 1% de *cis*-13-docosenamida (Erucamida) como agente co-intercalante foi estudada através do teste de queima horizontal UL94HB. Concentrados foram preparados em misturador interno e diluídos com a matriz de polipropileno em extrusora de dupla rosca corrotacional com diferentes configurações de rosca e velocidades rotação de 240 e 480 rpm. Os resultados indicaram aumento da velocidade de queima dos compósitos quando comparados às das matrizes e que a velocidade de queima não foi afetada pelas condições de processamento. Em todos os casos, foi observado durante o ensaio uma redução da emissão de fumaça, ausência de gotejamento de material e a formação de uma camada carbonácea, levando à preservação da estrutura interna da amostra.

Palavras-chave: Polipropileno, compósitos, processamento, inflamabilidade.

Flammability of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites

Abstract: The flammabilities of nanocomposites made with three polypropylene grades (homo and copolymers) with 5 wt % of organoclay (Cloisite 20A), 5 or 15 wt % of maleated polypropylene as compatibilizer, and 0, 0.5 or 1 wt % of *cis*-13-docosenamide (Erucamide) as co-intercalant, were studied using the horizontal burning test UL94HB. Masterbatches prepared in an internal mixer were diluted in the polypropylene matrix using a corotating twin-screw extruder, with different screw configurations and operating at 240 or 480 rpm. Results indicate that the high burning rate of the composites was not affected by the processing conditions. For all formulations was observed a significant reduction in smoke release, lack of dripping and the formation of a char surface layer, that protected the core of the samples.

Keywords: Polypropylene, nanocomposites, processing, flammability.

Introdução

Os polímeros têm muitas aplicações na construção civil e nas indústrias de transporte terrestre e aéreo onde o comportamento de materiais expostos ao fogo é crucial, tanto para a segurança pessoal, quanto para as propriedades dos materiais^[1]. Como a maioria dos produtos orgânicos, os polímeros são inflamáveis e durante o aquecimento há a liberação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis em presença do fogo^[2]. Em algumas aplicações, evitar a combustão é fundamental, o que tem incentivado o desenvolvimento de formulações capazes de retardar a combustão e a velocidade de propagação da chama (reduzindo a probabilidade de combustão durante a fase de iniciação do fogo) e/ou reduzir a emissão de fumaça. Pelas crescentes exigências das normas de segurança, em algumas aplicações, a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de alguns polímeros^[3]. Resistência ao fogo, retardamento de chama ou características autoextinguíveis podem ser definidas como uma baixa

velocidade de queima quando em contato com a fonte de calor e a rápida supressão da chama quando esta fonte é removida. Na literatura são encontrados relatos sobre o efeito positivo do uso de argilas organofílicas na resistência ao fogo de sistemas híbridos polímero/argila^[4-6]. Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila^[7]. Assim, sem o oxigênio, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa^[8]. A inflamabilidade é melhorada devido às nanopartículas de argila organofílica formarem uma camada termicamente isolante que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a

chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão^[8,9]. Em 1976, no Japão, Unitika Ltda relatou pela primeira vez o potencial das propriedades retardantes de chama de silicatos em camadas em nanocompósitos de poliamida 6, porém não foram apresentados os detalhes desse estudo. Apenas em 1997, Gilman et al. investigaram e reportaram em detalhes as propriedades retardantes de chama de nanocompósitos PA6/silicatos em camadas. Barbosa^[10] estudou as propriedades retardantes de chama em nanocompósitos de PE/argilas organofílicas e observou atraso de 17% na velocidade de queima em relação ao PE puro. De acordo com aquele estudo, a ocorrência de uma estrutura multicamada de silicato-resíduo carbonáceo melhora a ação isolante e, consequentemente, diminui o escape dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. Benson e Nangia^[11] propuseram explicar a oxidação das cadeias poliméricas e consideraram a existência de dois mecanismos. O primeiro, a baixas temperaturas, envolve a oxidação nas cadeias através da geração dos radicais livres reação com o oxigênio do ar e formação de hidroperóxidos e de espécies oxigenadas que reagem entre si e com as cadeias poliméricas, gerando produtos de baixa massa molar. O segundo, a altas temperaturas, envolve a perda de hidrogênio. Em condições normais de combustão, o primeiro processo prevalece e subsequentemente ocorre a degradação oxidativa e a formação de produtos voláteis. Por outro lado, o segundo mecanismo prevalece para nanocompósitos, quando ocorre a aromatização de moléculas orgânicas e a redução da taxa de oxidação, indicado pela formação da camada carbonácea. Nos microcompósitos, a volatilização ocorre por conta do fraco contato entre a argila e o polímero, ocorrendo com isso um colapso na estrutura. Este presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito das condições de processamento e da utilização de agentes co-intercalantes no desempenho sob de compósitos sujeitos à queima horizontal.

Experimental

Materiais

Foram utilizados três tipos de polipropileno fornecidos pela Braskem: homopolímero PPH301, copolímero estatístico (randômico) RP347 e copolímero heterofásico (de impacto) CP284R, com índices de fluidez de 10, 10 e 14 dg/min, respectivamente, medidos a 230 °C com um peso de 2,16 kg de acordo com a norma ASTM D1238.

Foi utilizada como carga a montmorilonita organicamente modificada, Cloisite 20A, fornecida pela Southern Clay Products.

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno funcionalizado (enxertado com anidrido maleico) fornecido pela Chemtura, sob o nome comercial de Polybond 3200, com 1,0% de anidrido maleico (nominal) e índice de fluidez de 115 dg/min (ASTM D1238, 190 °C/2,16 kg). A *cis*-13-docosenamida (erucamida), de nome comercial Armoslip E Powder, fornecida pela AkzoNobel, foi utilizada como agente co-intercalante. A erucamida é amplamente utilizada na indústria de processamento de polímeros como

lubrificante; no presente estudo foi utilizada como co-intercalante, de acordo com estudos realizados por Ratnayake et al.^[12] e Alves et al.^[13].

Métodos

Preparação dos compósitos

Concentrados contendo PP-g-MA (Polybond 3200), argila organofílica (Cloisite 20A) e erucamida foram preparados em misturador interno Haake Rheomix 3000 operado em velocidade de 60 rpm por 7 minutos, a 190 °C com rotores de alta intensidade (tipo “roller”). Os compósitos foram obtidos por diluição dos concentrados nas matrizes de polipropileno (homo e copolímeros) em extrusora de dupla rosca corrotacional modular, marca NZ Philpolymer, modelo SJ-20, com diâmetro de 22 mm, L/D = 38, com duas diferentes configurações de rosca:

- R1: com duas seções de mistura intensiva formadas por blocos de malaxagem;
- R2: com uma seção de mistura intensiva formada por blocos de malaxagem e uma seção de mistura extensiva formada por elementos de tipo ZME.

Em seguida os compósitos foram moldados por injeção sob a forma de corpos de prova para ensaios inflamabilidade, segundo as dimensões da norma UL-94HB^[14]. A temperatura de injeção foi de 200 °C, em todas as zonas, com tempo de resfriamento de 25 s e temperatura do molde de 20 °C.

Na Tabela 1 consta a composição dos concentrados e dos compósitos resultantes. Na Tabela 2 está apresentado o significado dos códigos utilizados para os compósitos.

Tabela 1. Composição de concentrados e compósitos (% em massa).

Código	Concentrado (%)			Compósito (%)			
	M	A	E	P	M	A	E
K1	50,0	50,0	0	90,0	5,0	5,0	0
K2	75,0	25,0	0	80,0	15,0	5,0	0
K3	47,6	47,6	4,8	89,5	5,0	5,0	0,5
K4	71,4	23,8	4,8	79,0	15,0	5,0	1,0

K: concentrado – P: matriz de polipropileno (homo ou copolímero) – M: compatibilizante Polybond 3200 – A: argila organofílica Cloisite 20A – E: erucamida.

Tabela 2. Formulação dos compósitos.

Sistema	Polímero	Argila	Modificadores	
			PP-g-MA	Erucamida
HP/05M/5A	PPH 301	5%	5%	0
HP/15M/5A	PPH 301	5%	15%	0
HP/05M/5A/½E	PPH 301	5%	5%	0,5%
HP/15M/5A/1E	PPH 301	5%	15%	1,0%
RP/05M/5A	RP 347	5%	5%	0
RP/15M/5A	RP 347	5%	15%	0
RP/05M/5A/½E	RP 347	5%	5%	0,5%
RP/15M/5A/1E	RP 347	5%	15%	1,0%
CP/05M/5A	CP 284R	5%	5%	0
CP/15M/5A	CP 284R	5%	15%	0
CP/05M/5A/½E	CP 284R	5%	5%	0,5%
CP/15M/5A/1E	CP 284R	5%	15%	1,0%

Teste de inflamabilidade horizontal

Os testes de queima na posição horizontal visam determinar a taxa de queima (mm/min) dos materiais, de acordo com a norma UL-94HB^[14]. O cálculo da velocidade de queima é realizado através da seguinte equação:

$$V = \frac{60L}{t} \quad (1)$$

onde V é a taxa de queima em mm/min, L é o comprimento danificado no corpo de prova (75 mm) e t é o tempo necessário para que 75 mm do corpo de prova seja danificado. Para a realização dos ensaios foram utilizados corpos de prova injetados com dimensões de $125 \pm 5 \text{ mm} \times 12,75 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos compósitos após a queima foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétron de 15 kV, em equipamento Shimadzu modelo SSX-550.

Resultados e Discussão

A estrutura dos híbridos investigados foi estudada por difração de raios x e microscopia eletrônica de transmissão por Alves^[15] em sua tese de doutorado. Os resultados desse estudo revelaram a presença de estruturas intercaladas, com um significativo grau de esfoliação, qualificando os híbridos obtidos como *nanocompósitos*.

Nas Figuras de 1 a 3 pode ser observado o comportamento sob queima das matrizes poliméricas e dos compósitos contendo argila organofílica e compatibilizante processados sob configuração de rosca R1.

Na Tabela 3 estão as velocidades de queima medidas de acordo com a norma para todos os casos estudados. Na Figura 4 constam os resultados em forma gráfica.

Observou-se que, para todas as matrizes de polipropileno puro, em todas as condições de processamento, ocorreu um gotejamento contínuo, com formação de fios de material, maior emissão de fumaça e liberação de fuligem e velocidade média de queima de 26,0 mm/min. Para os compósitos PP/ PP-g-MA/C20A, independente do teor de compatibilizante, velocidade de processamento ou tipo de matriz polimérica houve um aumento considerável da taxa de queima de até 100%, com valores, em média, de 50 mm/min, o que não permitiu a estes compósitos obterem classificação segundo a norma UL-94 HB^[14], onde a velocidade máxima de queima é 40 mm/min.

Entretanto, durante a realização do ensaio, foi possível constatar um comportamento diferenciado para todos os sistemas híbridos investigados: nenhuma das amostras de nanocompósito apresentou gotejamento, mantendo-se parcialmente inteira e com a estrutura retorcida, mas com uma camada de cor preta formada ao longo da faixa da amostra em contato com a chama. A ausência de gotejamento pode ser atribuída à formação de uma camada protetora rica em argila^[7]. Os compósitos contendo o agente erucamida apresentaram comportamento semelhante aos demais apenas na presença de PP-g-MA, não apresentando gotejamento durante o teste e com as amostras retorcendo-se durante o avanço da frente de queima. A velocidade de queima foi mantida em valores superiores ao da matriz polimérica e semelhantes aos dos demais compósitos. Na literatura não foram encontrados trabalhos avaliando o efeito da erucamida no comportamento de queima de compósitos poliméricos.

Testes de queima também foram realizados com amostras dos concentrados, como ilustrado na Figura 5.

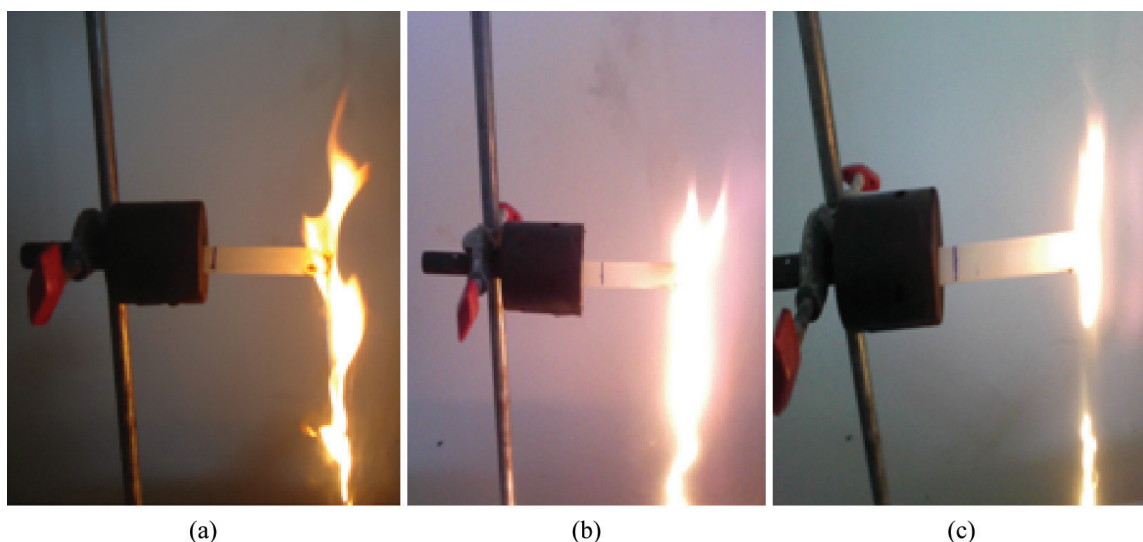


Figura 1. Teste de inflamabilidade horizontal: (a) matriz de polipropileno homopolímero (PPH 301); (b) matriz de copolímero estatístico (RP 347) e (c) matriz de copolímero heterofásico (CP 284R).

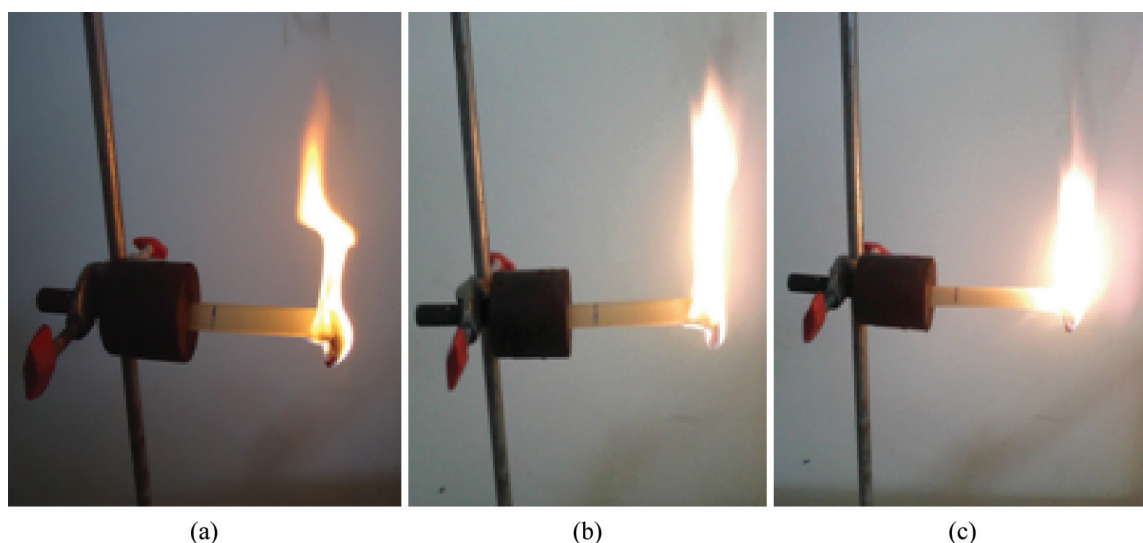


Figura 2. Teste de inflamabilidade horizontal dos nanocompósitos a base de homopolímero processados sob velocidade de rosca de 240rpm: (a) HP/05M/5A; (b) RP/05M/5A e (c) CP/05M/5A.

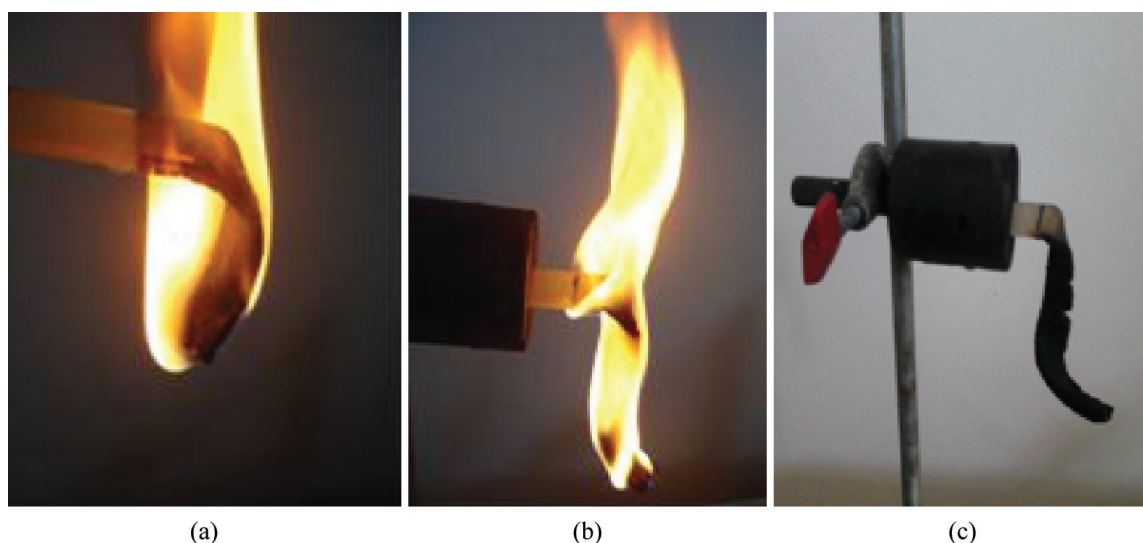


Figura 3. Teste de inflamabilidade horizontal da amostra do sistema HP/05M/5A processado sob velocidade de rosca de 240 rpm nas etapas intermediária (a); (b) final e (c) após a interrupção do teste de inflamabilidade horizontal.

A velocidade de queima observada foi baixa, o que era esperado uma vez que o concentrado não contém matrizes de polipropileno homo ou copolímeros. Com o aumento do teor de compatibilizante as amostras apresentaram uma maior velocidade de queima e níveis mais pronunciados de estrutura retorcida. Assim como nos compósitos, as amostras dos concentrados após a queima apresentaram, na superfície, uma camada carbonácea, impedindo o gotejamento de material e redução da emissão de fumaça.

Zanetti et al.^[16] avaliaram compósitos PP/argila com e sem retardantes de chama como o decabromodifenila. Os autores observaram os sistemas através do teste do calorímetro de cone e da norma UL-94 HB^[14]. Os sistemas contendo retardantes de chama mostraram-se eficientes

em ambos os testes, enquanto o sistema sem retardantes falharam no teste UL-94 HB^[14]. Estudos realizados por Morgan & Gilman^[17], em sistemas PP/PP-g-MA/argila, indicaram redução do tempo de ignição e o processo de degradação térmica. Essas reduções foram atribuídas à formação da camada protetora rica em argila. Barbosa^[18] avaliou sistemas PE/argila sob diferentes condições de processamento e observou o aumento da velocidade de queima dos sistemas em comparação a matriz de PE provavelmente devido a um efeito catalítico da argila, sem interferência do perfil de rosca ou velocidade de processamento. Rodrigues^[19] avaliando sistemas de PP, também pelo teste de inflamabilidade horizontal, com diferentes percentuais de argila e distintas condições de

Tabela 3. Velocidade de queima das matrizes, concentrados e compósitos.

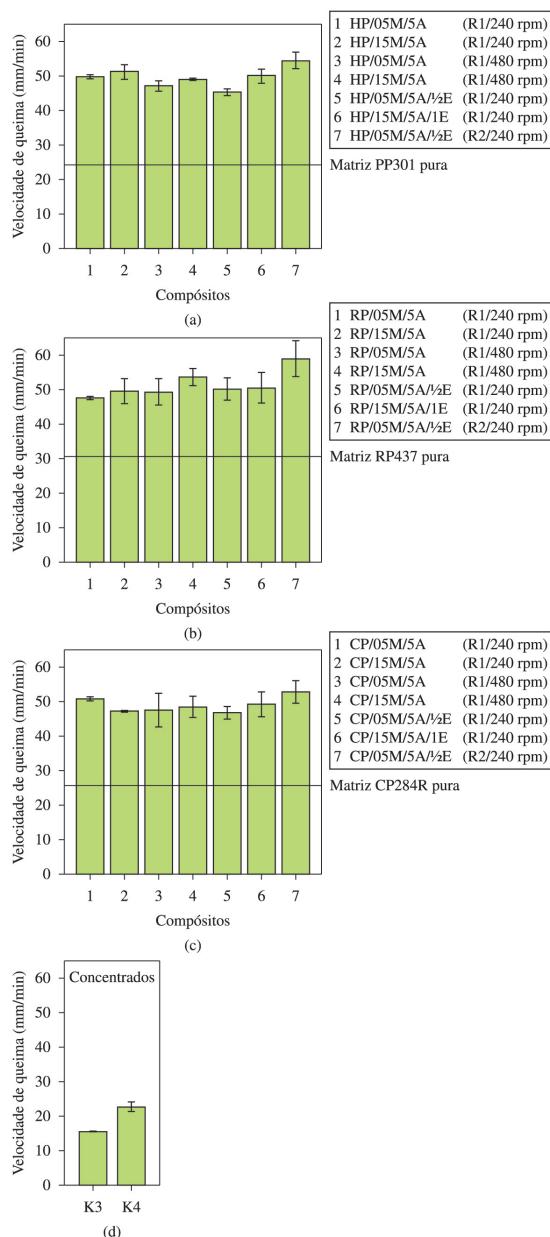
Compósitos	Rosca	N (rpm)	Velocidade de queima (mm/min)
Sistemas sem erucamida			
PPH 301	-	-	24,4 ± 1,0
HP/05M/5A	R1	240	49,8 ± 0,6
HP/15M/5A	R1	240	51,2 ± 2,1
HP/05M/5A	R1	480	47,1 ± 1,5
HP/15M/5A	R1	480	49,1 ± 0,3
RP 347	-	-	30,3 ± 1,6
RP/05M/5A	R1	240	47,4 ± 0,5
RP/15M/5A	R1	240	49,4 ± 3,7
RP/05M/5A	R1	480	49,1 ± 3,8
RP/15M/5A	R1	480	53,6 ± 2,6
CP 284R	-	-	25,6 ± 1,2
CP/05M/5A	R1	240	50,6 ± 0,6
CP/15M/5A	R1	240	47,0 ± 0,3
CP/05M/5A	R1	480	47,4 ± 4,9
CP/15M/5A	R1	480	48,3 ± 3,1
Sistemas com erucamida			
HP/05M/5A/½E	R1	240	45,3 ± 1,0
HP/15M/5A/1E	R1	240	54,5 ± 2,4
RP/05M/5A/½E	R1	240	50,0 ± 3,2
RP/15M/5A/1E	R1	240	58,9 ± 5,2
CP/05M/5A/½E	R1	240	46,6 ± 1,8
CP/15M/5A/1E	R1	240	52,6 ± 3,2
HP/05M/5A/½E	R2	240	50,0 ± 2,0
RP/05M/5A/½E	R2	240	50,4 ± 4,5
CP/05M/5A/½E	R2	240	49,1 ± 3,6
Concentrados			
K3	Mixer	60	15,5 ± 0,1
K4	Mixer	60	22,7 ± 1,4

processamento, não observou variações no processo de queima quando alterados perfis e velocidade de rosca, ou o teor de argila. O autor atribuiu o resultado aos baixos teores de argila (1 e 3 %).

Na Figura 6 é mostrada a formação de uma camada carbonácea desenvolvida ao redor da amostra a base da matriz de copolímero CP 284R, contendo argila e 5% de agente compatibilizante após a finalização do teste. Resultados similares foram obtidos para todos os sistemas híbridos investigados no presente estudo, independente do teor de compatibilizante e co-intercalante.

Por microscopia eletrônica de varredura foi possível confirmar a preservação da região interna do corpo de prova, corroborando com os resultados da literatura, atestando a formação de uma camada carbonácea externa, como observado por Qin et al.^[20] para sistemas com PP/PP-g-MA/Argila organofílica. Em outro trabalho, Qin et al.^[21] observaram que mesmo em sistemas onde a argila não estava bem dispersa, como no caso de microcompósitos, ainda foi possível observar redução na taxa de liberação de calor e maior estabilidade térmica.

Na literatura, as propriedades antichama de nanocompósitos têm sido descritas através do seguinte


Figura 4. Teste de inflamabilidade horizontal dos nanocompósitos preparados sob diferentes condições de processamento e dos concentrados obtidos em misturador interno.

mecanismo: a formação de uma camada carbonácea rica em argila durante a queima^[22]. O acúmulo de argila na superfície de material pode ser atribuída ou à decomposição da matriz por pirólise e/ou ao transporte das partículas de argila por bolhas formadas durante a degradação da matriz associado ao fluxo de massa fundida do interior para a superfície. A ação da argila é descrita como antagonista ao formar uma barreira e acelerar a ignição da matriz em combustão^[20,23]. Os mecanismos de atuação da argila como agente de bloqueio para propagação de chama em nanocompósitos ainda não foram completamente esclarecidos.

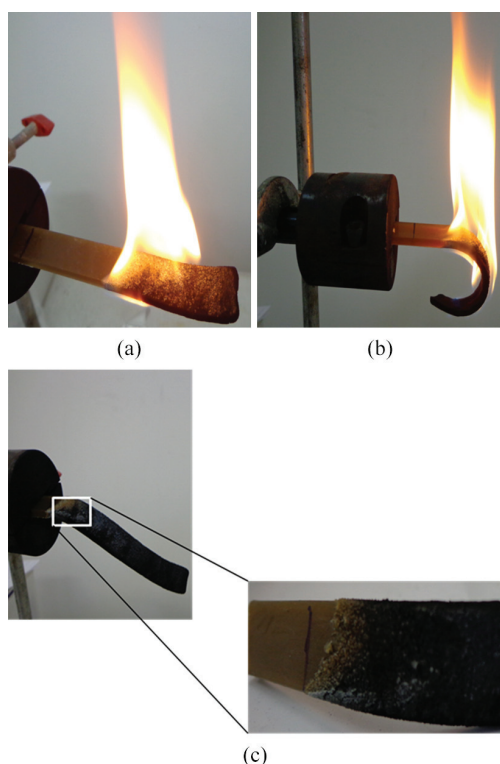


Figura 5. Teste de inflamabilidade dos concentrados K3 (a) e K4 (b) e amostra do concentrado K3 resultante do teste de queima (c).

Conclusões

Os nanocompósitos investigados apresentaram velocidade de queima superior à das matrizes poliméricas, independente do tipo da mesma. As condições de processamento não interferiram no comportamento sob queima. Os concentrados tiveram comportamento semelhante ao dos compósitos, com redução da emissão de fumaça e ausência de gotejamento de material. A ação da argila organofílica é considerada antagônica pois, em que pese a velocidade de queima dos compósitos ter sido maior do que a das matrizes, em todos os casos houve formação de uma camada carbonácea na superfície das amostras de compósito, o que preservou seu interior, enquanto as matrizes puras queimaram completamente e foram destruídas.

Referências Bibliográficas

1. Holmes, M. - *Plast. Addit. Compd.*, **2**, p.18 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S1464-391X\(00\)88819-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1464-391X(00)88819-4)
2. Kiliaris, T. & Papaspyrides, C. D. - *Prog. Polym. Sci.*, **35**, p.902 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>
3. Rabello, M. - “Aditivção de Polímeros”, Artliber Editora Ltda, São Paulo (2000).
4. Tang, Y. & Lewin, M. - *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, p.1986 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.021>

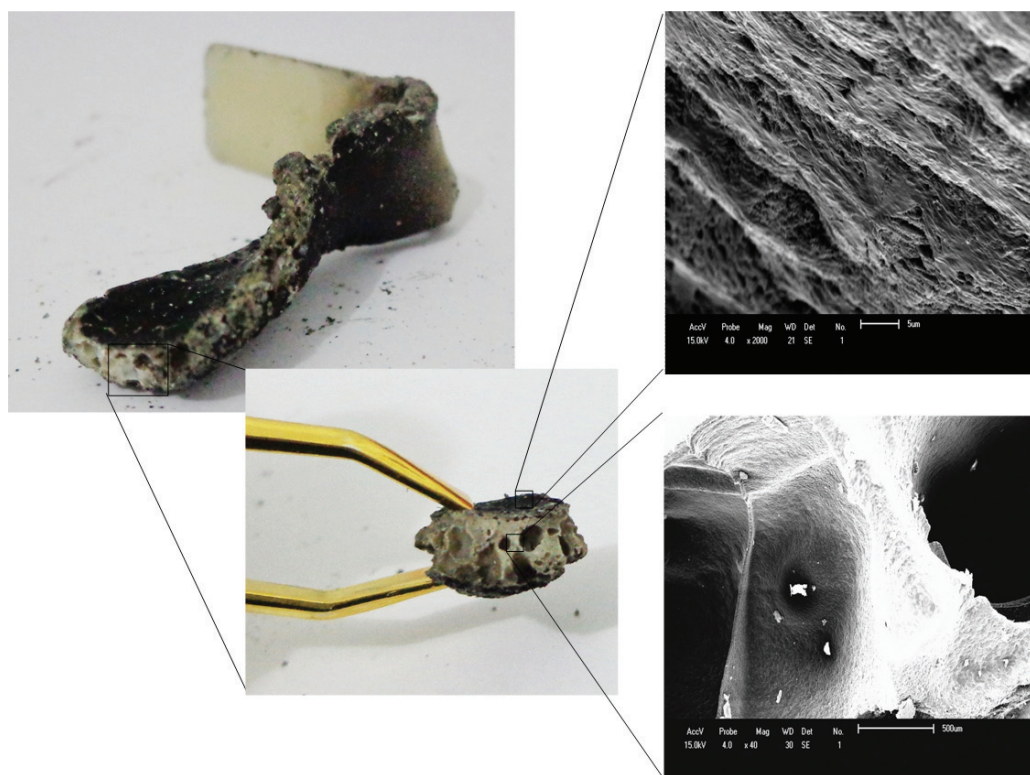


Figura 6. Amostra resultante do teste de inflamabilidade UL-94 HB^[14] e Micrografia de MEV do corpo de prova com argila e 5% de agente compatibilizante. Em destaque a superfície queimada e a região interna preservada do corpo de prova.

5. Samyn, F.; Bourbigot, S.; Jama, C. & Bellayer, S. – Polym. Degrad. Stab., **93**, p.2019 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2008.02.013>
6. Fina, A. & Camino, G. - Polym. Adv. Technol., **22**, p.1147 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/pat.1971>
7. Fina, A.; Cuttica, F. & Camino, G. – Polym. Degrad. Stab., **97**, p.2619 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.07.017>
8. Ray, S. S. & Okamoto, M. - Prog. Polym. Sci., **28**, p.1539 (2003).
9. Hull, T. R. & Stec, A. A. - J. Nanosci. Nanotechnol, **8**, p.1 (2008).
10. Barbosa, R. – “*Efeito de sais quaternários de amônio na organofiliação de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2005).
11. Benson, S. W. & Nangia, P. S. – Acc. Chem. Res., **12**, p.223 (1979). <http://dx.doi.org/10.1021/ar50139a001>
12. Ratnayake, U. N.; Haworth, B. & Hourston, J. - J. Appl. Polym. Sci., **112**, p.320 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.29371>
13. Alves, T. S.; Barbosa, R.; Angrizani, C. C.; Coutinho, M. G.; Carvalho, L. H. & Canedo, E. L. – Polímeros, **23**, p.672 (2013).
14. UL-94 HB – “Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances”, Underwriters Laboratories, Northbrook (2001).
15. Alves, T. S. – “*Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2012).
16. Zanetti, M.; Camino, G.; Canavese, D.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J. & Wilkie, C. A. - Chem. Mater., **14**, p.189 (2002) <http://dx.doi.org/10.1021/cm011124t>
17. Morgan, A. B. & Gilman, J. W. - J. Appl. Polym. Sci., **87**, p.1329 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/app.11884>
18. Barbosa, R. – “*Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno*”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2009).
19. Rodrigues, A. W. B. – “*Organofiliação de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno*”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2009).
20. Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Hu, G. & Yang, M. - Polymer, **46**, p.8386 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.019>
21. Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Feng, M.; Yang, M.; Shu, Z. & Yang, S. - Polym. Degrad. Stab., **85**, p.807 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.03.014>
22. Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B. & Harris Jr, R. - Chem. Mater., **12**, p. 1866 (2000). <http://dx.doi.org/10.1021/cm0001760>
23. Zhao, L.; Li, J.; Guo, S. & Du, Q. - Polymer, **47**, p.2460 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.011>

Enviado: 19/06/13

Reenviado: 02/09/13

Aceito: 09/09/13