

Desenvolvimento de Materiais à Base de Poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos

Ana L. N. Silva, Marisa C. G. Rocha
Instituto Politécnico, UERJ

Maria José O. C. Guimarães
Escola de Química, DPO, UFRJ

Humberto Lovisi
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Fernanda M. B. Coutinho e Luiz C. Santa Maria
Departamento de Processos Industriais, IQ, UERJ

Resumo: O presente trabalho teve por objetivo avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de sistemas à base de poliolefinas (PP e HDPE) e copolímero metalocênico de etileno/1-octeno (EOC), produzido pela Dow Chemical. Foi também investigada a atuação de um copolímero metalocênico de propileno/1-octeno (POC), sintetizado em laboratório, como agente compatibilizante da mistura PP/EOC. Os resultados mostraram que a adição de teores específicos de EOC ao HDPE e PP pode levar à produção de materiais com boas propriedades mecânicas. Os dados obtidos também revelaram que o copolímero POC pode ser usado como agente compatibilizante das misturas PP/EOC.

Palavras-chaves: *Copolímeros metalocênicos, poliolefinas, misturas poliméricas, propriedades.*

Development of Materials Based on Polyolefins and Metallocene Elastomers

Abstract: The aim of this work was to evaluate the mechanical, thermal and morphological properties of systems based on polyolefins (PP and HDPE) and ethylene/1-octene metallocene copolymer (EOC), produced by Dow Chemical. The effect of a propylene/1-octene metallocene copolymer (POC), obtained in the laboratory was also investigated as a compatibilizer agent for the PP/EOC blend. The results showed that the addition of certain contents of EOC to PP and HDPE may carry the production of materials with good mechanical properties. The data obtained also revealed that the POC copolymer can be used as compatibilizer agent of the PP/EOC blends.

Keywords: *Metallocene copolymers, polyolefins, polymer blends, properties.*

Introdução

Os processos de polimerização via tecnologia metalocênica vêm revolucionando a indústria de poliolefinas, especialmente os mercados de polietileno (PE) e polipropileno (PP). O impacto causado por essa nova geração de catalisadores só é comparável à descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta nos

anos 50. Atualmente, a polimerização de α -olefinas com catalisadores metalocênicos está sendo intensamente investigada em todo o mundo, tanto em centros de pesquisa, como em universidades e principalmente em grandes empresas, como a Dow Chemical, Exxon, Mobil, Hoechst, dentre outras^[1-10].

Os sistemas metalocênicos são, por definição, catalisadores do tipo Ziegler-Natta e, para que seu

Autor para correspondência: *Fernanda M. B. Coutinho, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, Bl.J, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fern@ima.ufrj.br*

emprego seja vantajoso em relação aos sistemas Ziegler-Natta convencionais, o processo de polimerização desses sistemas deve ser mais econômico e mais eficiente, ou seja, esses catalisadores devem ser mais ativos e mais específicos, capazes de levar à produção de novos materiais para novas aplicações e, conseqüentemente, novos mercados^[2-4].

Os catalisadores à base de metalocenos, também chamados de catalisadores de sítio único, realizam a polimerização de α -olefinas com vantagens. Reduzem os ciclos de polimerização, elevam a produtividade e geram polímeros com algumas propriedades melhoradas, tais como estabilidade dimensional, resistência térmica e transparência. Como nesses sistemas catalíticos os sítios ativos são equivalentes em reatividade, consegue-se obter polímeros com estreita distribuição de peso molecular e alto grau de uniformidade na estrutura da cadeia polimérica (ramificações e distribuição do comonômero). Essas características permitem o maior controle das propriedades físicas (mecânicas, térmicas, elétricas, óticas e reológicas) do produto final^[5].

Os sistemas metalocênicos são complexos de metais de transição, como zircônio e titânio, com o ânion ciclopentadienila, capazes de produzir polímeros de etileno lineares com distribuições de peso molecular (DPM) e de composição (DC) muito estreita. Tais características os diferenciam dos polímeros produzidos com os sistemas catalíticos Ziegler-Natta convencionais^[5].

Sistemas metalocênicos homogêneos versus sistemas metalocênicos heterogêneos

Os catalisadores metalocênicos homogêneos são adequados a processos em solução, que constituem uma pequena parcela da produção mundial de polietileno e possuem participação desprezível na produção de polipropileno. Entretanto, a utilização dos catalisadores metalocênicos homogêneos nos processos de produção de poliolefinas em lama ou em leito fluidizado provoca sérios problemas operacionais devido à incrustação do polímero nas partes internas do reator (*fouling*), ao aumento da viscosidade do meio reacional, bem como à produção excessiva de partículas finas de polímero.

A heterogeneização do catalisador, de um modo geral, provoca importantes modificações no seu comportamento catalítico. A atividade catalítica dos sistemas metalocênicos homogêneos é geralmente maior

que a observada em sistemas metalocênicos heterogêneos, pois em sistemas homogêneos, os sítios ativos estão totalmente disponíveis para a reação, enquanto que a fixação direta do composto metalocênico em um suporte pode levar à redução de sua atividade devido à desativação parcial e/ou ocorrência de reações indesejáveis entre o composto metalocênico e alguns sítios ácidos da superfície do suporte. Em contrapartida, ao se heterogeneizar o catalisador, consegue-se o controle da morfologia do polímero, possibilitando a obtenção de um material com características adequadas de densidade aparente, estreita distribuição de tamanhos de partícula e pequena quantidade de finos^[2,11,12].

Os metalocenos podem ser usados na polimerização de um número quase ilimitado de monômeros, com grande versatilidade na formação de copolímeros. Atualmente, as poliolefinas, PE e PP, tanto homopolímeros, como copolímeros, são os produtos obtidos com metalocenos em estágio mais avançado de desenvolvimento tecnológico^[13].

A Dow Chemical e a Exxon foram os primeiros produtores a lançarem no mercado linhas novas de copolímeros etilênicos metalocênicos. A Figura 1 mostra os catalisadores metalocênicos utilizados respectivamente pela Dow e pela Exxon^[13].

Os catalisadores da Dow têm a capacidade de controlar com grande precisão o teor e a distribuição de ramificações de cadeias curta e longa. A introdução de ramificações de cadeia longa nos copolímeros etilênicos foi uma solução conseguida pelos técnicos da Dow para reduzir a viscosidade e a dificuldade de processamento desses copolímeros. As ramificações de cadeia longa são representadas pelo Índice Dow de Reologia (DRI),

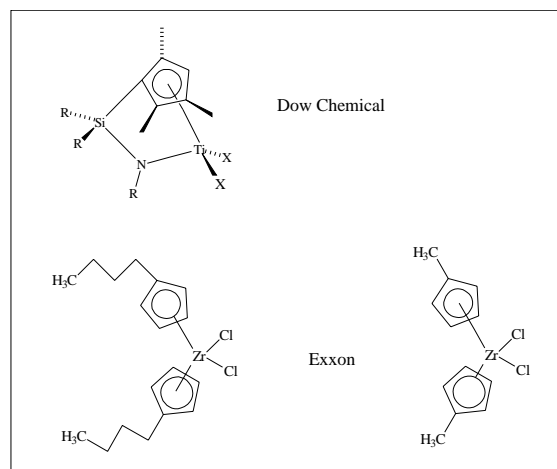


Figura 1. Catalisadores metalocênicos produzidos pela Dow e pela Exxon^[13]

quanto maior for o valor desse índice, maior é a concentração dessas ramificações no material^[13]. Esses novos copolímeros etilênicos, modificados pela natureza das ramificações de cadeia longa e o arranjo das ramificações de cadeia curta na macromolécula, quando em misturas físicas com as poliolefinas PE e PP produzem materiais facilmente processáveis com propriedades programadas para aplicações específicas^[14-18].

A introdução no mercado desses novos catalisadores metalocênicos abriu um vasto campo para pesquisa e desenvolvimento de novos materiais com propriedades melhoradas. Diante desse novo desafio, o nosso Grupo de Pesquisa em síntese, processamento e caracterização de polímeros, constituído por pesquisadores do IMA/UFRJ, EQ/UFRJ e IPRJ/UERJ, começou a atuar em dois grandes temas de pesquisa:

- Síntese e avaliação do desempenho de copolímeros de propileno/1-octeno metalocênicos na compatibilização de misturas à base de polipropileno e copolímero etileno/1-octeno; e
- Preparação e caracterização de misturas físicas à base de poliolefinas (PE e PP) e copolímeros de etileno/1-octeno.

Neste trabalho apresentamos alguns resultados relativos a esses dois temas de pesquisa, em andamento em nosso Grupo.

Experimental

Síntese do copolímero propileno/1-octeno

O poli(propileno-co-1-octeno) (POC) foi produzido a 55°C, em meio toluênico, em reator Büchi pressurizado, usando 6 µmol do catalisador Me₂Si(2-etil, 4-fenil, 1-indenil)₂ZrCl₂, suportado em sílica. A sílica foi pré-tratada com metilaluminoxano (MAO) e, em seguida, o catalisador foi impregnado

Tabela 1. Propriedades do copolímero propileno/1-octeno (POC)^[19]

Propriedades	
Mw	170.000
Mw/Mn	2,1
% em peso do comonômero*	17
Densidade (g/cm ³)	0,882

* Determinado por análise de RMN – ¹³C

nessa sílica, produzindo o sistema catalítico metaloceno/SiO₂/MAO. A razão molar de Al e Zr foi de Al/Zr=500. A concentração de 1-octeno na alimentação da polimerização foi de 14 % molar. A Tabela 1 mostra as propriedades do copolímero propileno/octeno (POC) sintetizado no laboratório^[19].

Preparação das misturas físicas

A Tabela 2 apresenta as especificações dos polímeros comerciais utilizados nas misturas poliméricas. As misturas HDPE/EOC e PP/EOC foram processadas em *extrusora monorosca Wortex (L-D=32)* a 230°C e 50 rpm e 220°C e 80 rpm, respectivamente, utilizando percentagem mássica de EOC de 5% e 20%. As misturas PP/EOC, na composição com 30 %, em peso, de EOC foram compatibilizadas com 2% do poli(propileno-co-1-octeno) (POC) foram processadas em misturador HAAKE a 190°C e 70 rpm, durante 5 min.

Caracterização

As misturas foram caracterizadas quanto às propriedades de tração em equipamento Instron (25°C e 55% de umidade relativa) de acordo com a norma ASTM D882, utilizando velocidade de estiramento de 50 cm/min.

A resistência ao impacto foi avaliada segundo a norma ASTM D 256 em temperatura ambiente. A resistência ao impacto dos materiais foi determinada utilizando o método Izod com entalhe e corpos de prova obtidos por processo de injeção.

As propriedades térmicas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) na faixa de temperatura de 0°C a 150°C para as misturas HDPE/EOC e de 0°C a 250°C para as misturas PP/EOC. O comportamento de fusão e cristalização dos polímeros puros e das suas misturas foi avaliado sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando o calor de fusão do PE e PP 100% cristalino de 293 J/g e 209J/g, respectivamente.

O nível de compatibilidade/miscibilidade das misturas foi determinado em analisador termodinâmico mecânico (DMTA), MK II, em uma faixa de temperatura de -80°C a 70°C para as misturas PP/POC/EOC, de -60°C a 200°C para as misturas PP/EOC e de -120°C a 20°C para as misturas HDPE/EOC. Para todos os sistemas analisados os valores de tanδ foram avaliados a uma frequência constante de 1Hz e a uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

Tabela 2. Especificações dos polímeros

Polímero	Produtor	Mw ^(a)	Mw/Mn ^(a)	d a 23°C (g/cm ³) ^(a)	DRI ^(b)	% octeno em peso ^(b)	MFI g/10 min ^(c)
HDPE	Polialden	285.700	3,8	0,93	—	—	0,9
PP	Polibrasil	430.000	9,2	0,92	—	—	2,1
EOC	Dow Chemical	313.000	2,0	0,89	2,2	24	1,0

^(a)Valores obtidos nos laboratórios do IMA/UFRJ; ^(b)Valores fornecidos pelos produtores; ^(c)Valores obtidos nos laboratórios do IPRJ/UERJ

A morfologia dos materiais foi examinada em microscópio eletrônico de varredura Jeol. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e a fase elastomérica (EOC) foi extraída com heptano a 25°C durante 7 dias para as misturas PP/EOC e PP/POC/EOC e com xileno a 60°C por 30 seg para as misturas HDPE/EOC. Em seguida os materiais foram secos e finalmente recobertos com fina camada de ouro e analisados a uma voltagem de 15kV.

Resultados e Discussão

Misturas das poliolefinas PP e PE com EOC

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises de tração e impacto das misturas à base de HDPE/EOC e PP/EOC.

Os resultados mostram que para os sistemas HDPE/EOC houve um aumento na tensão na ruptura com o aumento do teor do elastômero EOC, indicando a existência de adesão interfacial entre as fases. Um comportamento similar nas propriedades de tração também foi encontrado por outros pesquisadores

em sistemas de HDPE modificado com elastômero^[20]. O módulo de Young para as composições estudadas não foi praticamente alterado.

Para os sistemas PP/EOC, também foi observado um comportamento semelhante na tensão na ruptura e no módulo de Young. Na mistura com 5% de EOC, o aumento na tensão foi mais significativo e deve estar relacionado ao fato de que, nesta composição, uma maior interação entre os componentes deve ocorrer^[14].

Os resultados de resistência ao impacto mostram que o sistema HDPE/EOC, com 5%, em peso, do elastômero, apresentou um aumento de 53% no valor de resistência ao impacto em relação ao HDPE puro. Com a adição de 20% do copolímero, a mistura exibiu um comportamento de supertenacificação e não fraturou sob as condições normais de teste. No caso dos sistemas PP/EOC, houve um aumento gradativo da resistência ao impacto com a adição de até 20%, em peso, do copolímero etilênico. A Tabela 4 mostra as propriedades térmicas dos polímeros puros e misturas HDPE/EOC e PP/EOC com 5 e 20%, em peso, do elastômero.

Para os dois sistemas analisados, foi observado que a incorporação do EOC às matrizes do HDPE e

Tabela 3. Propriedades mecânicas do HDPE, PP, HDPE/EOC e PP/EOC

Material	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Resistência ao impacto ^a (J/m)
HDPE	13 ± 1	338 ± 45	297 ± 20
HDPE/EOC (95/5)	16 ± 1	319 ± 27	457 ± 21
HDPE/EOC (80/20)	18 ± 1	330 ± 45	b
PP	21 ± 3	390 ± 26	55 ± 8
PP/EOC (95/5)	32 ± 5	411 ± 26	67 ± 7
PP/EOC (80/20)	27 ± 5	382 ± 25	112 ± 31

^a T = 25°C

^b não fraturou nas condições de teste

Tabela 4. Propriedades físicas do HDPE, EOC e HDPE/EOC

Material	T _M (°C)	T _C (°C)	ΔH _f (J/g)	χ (%)
HDPE	138	114	205	70
HDPE/EOC (95/5)	135	116	200	68
HDPE/EOC (80/20)	137	119	163	56
PP	163	110	93	44
PP/EOC (95/5)	164	111	71	34
PP/EOC (80/20)	162	111	53	25
EOC	60	42	4,7	1,7

PP não altera significativamente as temperaturas de fusão e cristalização das misturas, indicando que a morfologia cristalina desses polímeros é conservada. Como esperado, ocorre um decréscimo da entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos sistemas, devido à diminuição da percentagem mássica dos componentes cristalinos dessas misturas.

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de DMTA para as misturas HDPE/EOC e PP/EOC.

A dependência da $\tan \delta$ com a temperatura para os polímeros puros e misturas HDPE/EOC é apresentada na Figura 2. O pico de relaxação γ relacionado à T_g do HDPE aparece em torno de -120°C , e sua intensidade praticamente independe da composição da mistura. O pico de relaxação β relacionado ao EOC sofre acentuadamente a influência da composição da mistura, modificando-se em intensidade e posição entre -50°C e -40°C , indicando um certo grau de interação em nível de região amorfa entre os componentes da mistura.

A Figura 3 mostra que as misturas PP/EOC com 5 e 20% de elastômero apresentaram apenas as duas transições, relativas ao PP: uma relaxação em torno de 10°C e uma relaxação β entre 40°C e 50°C . De acordo com a literatura^[14], a relaxação- α pode ser atribuída ao movimento de cadeia intracristalino e a relaxação- β corresponde à T_g da região amorfa do PP. Apesar de apenas os picos relativos ao PP estarem presentes, não foi entretanto observado deslocamento significativo dessas relaxações em relação ao PP.

As Figuras 4 e 5 apresentam as micrografias dos sistemas HDPE/EOC e PP/EOC, com 5 e 20% de elastômero.

Nos dois sistemas analisados, HDPE/EOC e PP/EOC observa-se separação de fases, com domínios

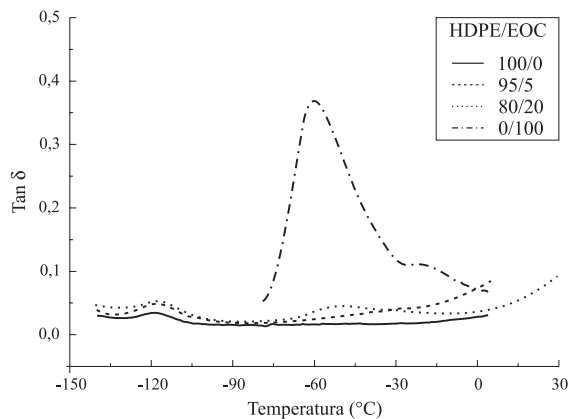


Figura 2. Valores de $\tan \delta$ para os polímeros puros e para os sistemas HDPE/EOC, (a) com 5% e (b) com 20%, em peso, do elastômero

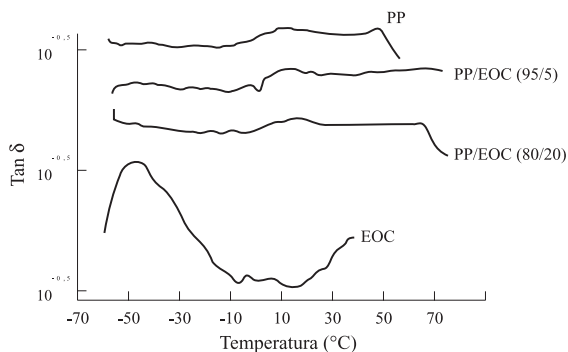


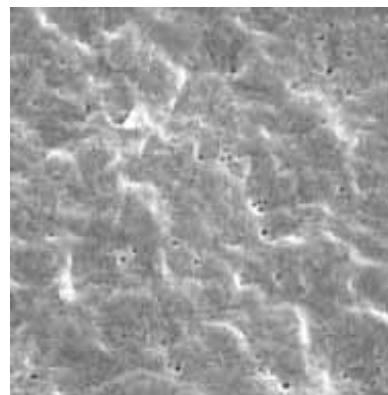
Figura 3. Valores de $\tan \delta$ para os polímeros puros e para os sistemas PP/EOC, (a) com 5% e (b) com 20%, em peso, do elastômero

elastoméricos distribuídos homogeneamente e de forma esférica nas matrizes do HDPE e PP.

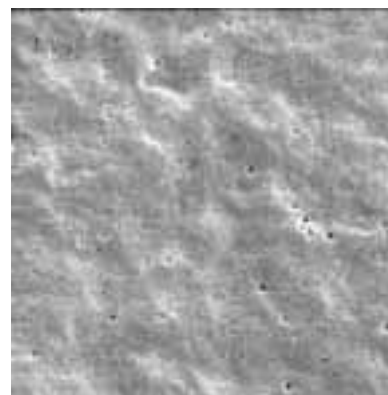
Misturas de PP/EOC compatibilizadas com POC

A Tabela 5 mostra o efeito do copolímero de propileno/1-octeno (POC) na resistência ao impacto da mistura PP/EOC.

Como esperado, a adição do elastômero EOC aumentou a resistência ao impacto do PP, nas temperatu-

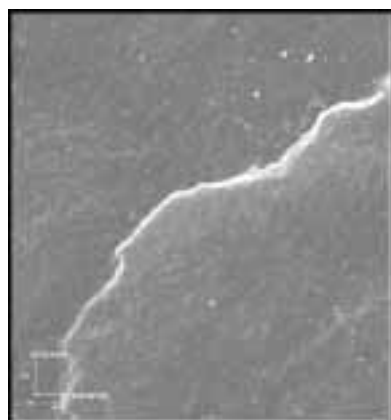


(a)

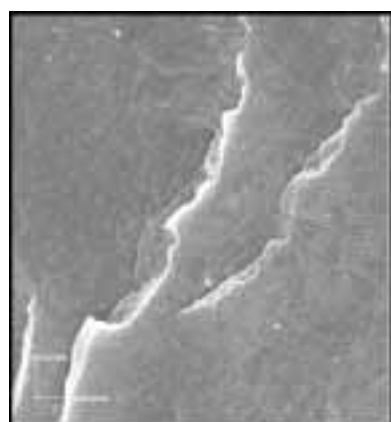


(b)

Figura 4. Micrografias de SEM da mistura HDPE/EOC, (a) com 5% e (b) com 20%, em peso, da fase elastomérica



(a)



(b)

Figura 5. Micrografias de SEM da mistura PP/EOC, (a) com 5% e (b) com 20%, em peso, da fase elastomérica

ras analisadas. Quando o copolímero POC foi adicionado, um material de maior resistência ao impacto foi produzido. Tais resultados indicam que o POC atuou como agente compatibilizante na mistura PP/EOC.

A Figura 6 mostra as curvas de $\tan \delta$ versus temperatura para os polímeros puros, EOC e PP, e para as misturas PP/EOC e PP/POC/EOC. A T_g do PP está em

Tabela 5. Resistência ao impacto do PP e das misturas PP/EOC e PP/POC/EOC

Material	Resistência ao Impacto ^a (J/m)	
	-20°C	25°C
PP (100/0)	23 ± 3	40 ± 2
PP/EOC (70/30)	40 ± 4	140 ± 10
PP/POC/EOC (68/2/30)	52 ± 7	350 ± 24

^a T = 25°C

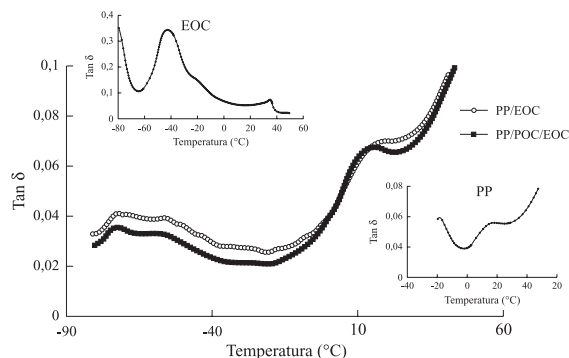
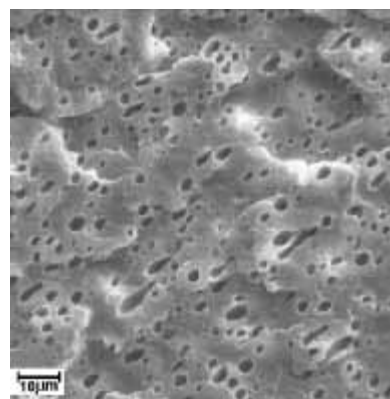


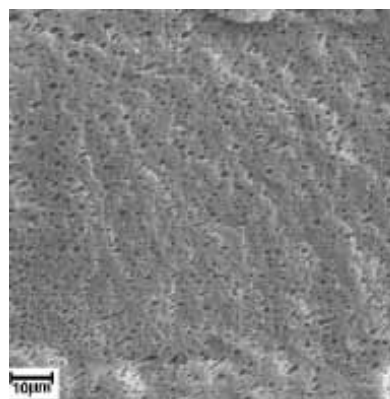
Figura 6. Valores de $\tan \delta$ do EOC, PP e das misturas PP/EOC e PP/POC/EOC

torno de 15°C e a relaxação β do EOC situa-se entre -50°C e -25°C. A Figura 6 mostra que a adição do copolímero POC ocasionou um ligeiro deslocamento do pico relacionado à transição β do EOC para temperaturas um pouco superiores e do pico correspondente à T_g do PP para temperaturas mais baixas. Tal comportamento é uma indicação de que o copolímero POC atuou como agente compatibilizante nas misturas PP/EOC.

As micrografias de SEM para as misturas PP/EOC



(a)



(b)

Figura 7. Micrografias de SEM para as misturas (a) PP/EOC e (b) PP/POC/EOC^[19]

e PP/EOC contendo POC são mostradas na Figura 7. Os domínios elastoméricos do EOC são distribuídos de forma esférica na matriz do PP. A adição de POC à mistura provocou um decréscimo do tamanho médio da partícula, com também uma maior uniformidade (Figura 7-b). Os resultados da análise de SEM corroboram os obtidos por meio das análises de DMTA e de resistência ao impacto, ou seja, o copolímero POC deve atuar como agente compatibilizante nas misturas PP/EOC.

Conclusões

Os trabalhos que vêm sendo desenvolvidos revelam a importância da utilização dos copolímeros metalocênicos para a produção de novos materiais, com propriedades diferenciadas. De um modo geral fica evidenciado que os sistemas à base de HDPE e EOC podem ser produzidos com boas propriedades mecânicas pela incorporação de quantidades específicas do elastômero. Misturas com teores acima de 5% do EOC apresentaram um comportamento de supertenacificação à temperatura ambiente. Os resultados obtidos para esse sistema também mostraram que ocorre algum grau de interdifusão de fases, resultando no aumento da compatibilidade dos componentes da mistura.

Os sistemas PP/EOC devido à boa dispersão da fase elastomérica na matriz de PP levou também à produção de materiais com boas propriedades mecânicas, sendo portanto possível a utilização desses materiais na manufatura de peças para a indústria automotiva.

As boas propriedades observadas para os sistemas HDPE/EOC e PP/EOC deve-se também não apenas à boa dispersão da fase elastomérica do EOC nas matrizes do HDPE e PP, como também ao tamanho médio de partícula inferior a 1,0 μm , que contribui para a obtenção de materiais com propriedades mecânicas desejáveis, especialmente propriedades de impacto^[21].

O copolímero POC, produzido em nossos laboratórios, pode ser eficientemente usado como agente compatibilizante nas misturas PP/EOC.

Agradecimentos

Ana Lúcia N. Silva agradece o apoio concedido pela FAPERJ (Processos E-26/150-670/99 e E-26/170.302/2000). Os autores agradecem ainda às seguintes instituições e programas de fomento, CAPES, CNPq, PADCT/CNPq, PADCT/FINEP e PRONEX, à Polibrasil Resinas, ao CENPES/PETROBRÁS, pelas análises de impacto e ao DCMM/PUC-Rio (MSc Maria de Fátima S. Lopes), pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Referências Bibliográficas

1. Chang, S. H.; Dong, J. I.; Sung, C. K. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, p.6282 (1986).
2. Pukánszky, B.; Tüdös, F.; Kalló, A.; Bodor, G. - *Polymer*, 30, p.1399 (1989).
3. Utracki, L. A. - *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*, Hanser Publishers, New York (1989).
4. Gupta, A. K.; Ratnam, B. K.; Srinivasan, K. R. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, p.1303 (1992).
5. Wal, A.; Mulder, J. J.; Oderkerk, J.; Gaymans, R. J. - *Polymer*, 26, p. 6781 (1998).
6. Hornsby, P. R.; Premphet, K. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, p.587 (1998).
7. Premphet, K.; Horanont, P. - *Polymer*, 41, p.9283 (2000).
8. Huneault, M. A.; Godfroy, P. G.; Lafleur, P. G. - *Polym. Eng. Sci.*, 6, p.1130 (1999).
9. Marques, M. F. V.; Junior, P. A. C.; Guimarães, M. J. O. C.; Coutinho, F. M. B. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, VII(3), p. 26 (1998).
10. Veja, J. F.; Munõz-Escalona, A.; Santamaria, A.; Munõz, M. E.; Lafuente, P. - *Macromolecules*, 29, p.960 (1996).
11. Burkhardt, J. T.; Brinen, G. G.; Hlatky, W. - *Patente Americana PCT/US94/05636*, 8 de Dezembro (1994).
12. Olabisi, O.; Atiqullah, M.; Kaminsky, W. - *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37, p.3 (1997).
13. Kim, S. Y.; Chung, C. I.; Lai, S. Y.; Hyung, K. S. - *Proceedings SPE-ANTEC-95*, p.1122 (1995).
14. Silva, A. L. N.; Rocha, M. C. G.; Coutinho, F. M. B.; Bretas, R. E. S.; Scuracchio, C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, p.692 (2000).
15. Silva, A. L. N.; Rocha, M. C. G.; Coutinho, F. M. B.; Bretas, R. E. S.; Scuracchio, C. - *Polymer Testing*, 19, p. 363 (2000).
16. Silva, A. L. N.; Rocha, M. C. G.; Coutinho, F. M. B.; Bretas, R. E. S.; Scuracchio, C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, p. 1634 (2001).
17. Guimarães, M. J. O. C.; Coutinho, F. M. B.; Rocha, M. C. G. - *Proceedings of Polym. Process. Soc.*, p. 113 (2000)
18. Guimarães, M. J. O. C.; Coutinho, F. M. B.; Rocha, M. C. G. - *J. Appl. Polym. Sci.* (in press).
19. Lovisi, H.; Coutinho, F. M. B.; Rocha, M. C. G.; Bretas, R. E. S.; Farah, M. - *J. Appl. Polym. Sci.* (em fase de publicação).
20. Yoresafi, A. A.; Ait-Kadi, A.; Roy, C. - *Adv. Polym. Techn.*, 17, p. 127 (1998).
21. Lotti, C.; Correa, C. A.; Canevarolo, S. V., *Mat. Res.*, 3, p. 37 (2000).

Recebido: 08/05/01
Aprovado: 04/10/01