

# Agentes Compatibilizantes Não Reativos Para Blendas Poliméricas

## I. Síntese de poli (etileno-co-acetato de vinila-g-estireno)

Ailton S. Gomes\*, Ronilson V. Barbosa, Bluma G. Soares

**Resumo** – Poli (etileno-co-acetato de vinila-g-estireno) (EVA-PSty) foi sintetizado a partir de duas reações de graftização diferentes. A primeira envolve a polimerização via radical livre do estireno com poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL) modificado com ácido 2-mercapto-acético (EVAL-SH) como agente de transferência de cadeia. O segundo método é capaz de dar origem a "graft" com peso molecular mais controlado e emprega poliestireno funcionalizado com cloreto de acila terminal (PSty-COCl), preparado através de técnica aniônica. Estes polímeros semi-telequéricos foram esterificados com EVA parcialmente hidrolisado (EVALVA 5%), resultando em 100% de graftização, confirmada por espectroscopia no infravermelho e calorimetria diferencial de varredura.

**Palavras-chave:** reações de graftização, graftização em EVA, EVAL modificado com grupo SH.

### INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas representam hoje um dos capítulos mais fascinantes e rápidos da Ciência de Polímeros. Antes de tudo, elas constituem a melhor resposta tecnológica para gerar "novos" polímeros comerciais de alta performance, a partir de polímeros disponíveis comercialmente.

Poucos pares de polímeros formam blendas totalmente miscíveis, caracterizadas por uma única Tg e homogeneidade das fases na escala de 5-10nm (1). Como exemplo típico de blenda homogênea é citado o par formado por poli(óxido de fenileno) e poli (estireno), cujas propriedades finais são intermediárias entre aquelas dos componentes individuais (2).

A maioria das blendas são, entretanto, imiscíveis, caracterizadas por apresentarem uma morfologia com separação de fase, e são ditas heterogêneas. Apesar disso, elas combinam algumas das características importantes dos constituintes. Quando se consegue uma dispersão da fase de um dos componentes de tamanho próximo a 1  $\mu\text{m}$  (exemplo ABS), uma excelente adesão entre elas e boa resistência a coalescência na temperatura de processamento, estas blendas são chamadas de "compatíveis".

Para se conseguir blendas heterogêneas "compatíveis", vários métodos tem sido empregados. Provavelmente, o método mais popular consiste na maleinização de polímeros e posterior utilização destes materiais modificados como agentes compatibilizantes (3). O produto Kraton FG 1901X, fabricado pela Shell, é um elastômero termoplástico de estireno e butadieno modificado com anidrido maléico e bastante utilizado para compatibilizar "nylons" com poli (propileno). Outros polímeros como EVA e poli (propileno) têm sido também modificados com anidrido maléico.

Outros materiais como peróxidos, silanos e titanatos orgânicos têm sido também empregados como agentes de compatibilização, promovendo reações de transesterificação de policarbonato com poliéster e com acrilatos.

Agentes compatibilizantes não reativos têm sido entretanto os preferidos do ponto de vista prático pois dispensam o controle da reação química que ocorre quando se emprega agentes compatibilizantes reativos. Agentes não reativos são em geral copolímeros em bloco ou graftizados, onde cada componente deve ser compatível com cada um dos homopolímeros da mistura (4). Desta forma, eles se localizam na interface das fases e são capazes de

Ailton S. Gomes\*, Ronilson V. Barbosa, Bluma G. Soares - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. Postal 68525, Rio de Janeiro - RJ., Tel. (021) 270-1035 (enviar correspondência para \*)

promover uma adesão entre elas suficientemente forte para que a morfologia não seja afetada durante o processamento térmico. A localização do agente compatibilizante na interface nem sempre é verificada e depende do peso molecular, da estrutura química e da interação dos copolímeros com os homopolímeros constituintes da mistura.

O problema da compatibilização de dois materiais imiscíveis consiste "apenas" em encontrar o agente compatibilizante adequado e por isto estes "match maker" são os segredos mais bem guardados dos fabricantes de "novos" materiais.

Inúmeros copolímeros capazes de serem utilizados como agentes de compatibilização têm sido sintetizados e caracterizados por nosso grupo de pesquisa nos últimos dez anos (5). Entre eles, destaca-se a síntese de poli (metacrilato de metila-g-metacrilato de hexadecila) (6), poli (uretana-g-metacrilato de metila) (7), poli (butadieno hidroxilado-g-metacrilato de metila) (8), poli (metacrilato de metila-g-ácido 12-hidroxi-esteárico) (9), poli (óxido de etileno-b-metacrilato de metila) (10), poli (metacrilato de metila-g-óxido de propileno) (11) e poli ( $\alpha$ -metilestireno-b-estireno) (12).

O trabalho a ser apresentado a seguir envolve estudos preliminares relacionados com a síntese e caracterização do poli (etileno-co-acetato de vinila-g-estireno) (EVA-g-PSty), que será utilizado como agente de compatibilização em misturas de EVA e poliestireno. O efeito da adição de tais copolímeros em misturas de EVA/PSty será discutido em trabalho posterior.

Reações de graftização de estireno em cadeias de EVA podem ser efetuadas de várias maneiras, valendo-se da presença de grupos acetato ao longo da cadeia polimérica de EVA. Através de reações conhecidas da química orgânica, estes grupos podem ser transformados em centros ativos capazes de iniciar a polimerização do estireno ou ainda reagir com poli (estireno) funcionalizado. As principais técnicas de obtenção de tais copolímeros registradas na literatura incluem a reação de graftização a partir de radicais livres gerados por irradiação (13) (graftização "from") ou ainda através da incorporação de ligações duplas, utilizando reações de transesterificação com metacrilato de metila. Seguida de polimerização de estireno em presença de AIBN (14) (graftização "through"). Ambas as técnicas mencionadas dão origem a cadeias graftizadas de peso molecular e distribuição de peso molecular não controlados e, como já discutido anteriormente, o controle dos segmentos dos copolímeros em bloco ou graftizados é fundamental para que sejam eficientes como agente de compatibilização.

Neste trabalho, foram desenvolvidas duas rotas sintéticas de obtenção do (EVA-g-PSty). A primeira envolve reações de polimerização de estireno via radical livre em presença de EVA hidrolisado, modificado com grupo SH como agente de transferência de cadeia. A segunda rota consiste na preparação do poliestireno com grupo acila terminal, através de técnicas aniônicas e posterior reação de esterificação com EVA hidrolisado.

## EXPERIMENTAL

### *Materiais*

EVA HM-150 (cedido pela Politeo S. A.), contendo 20% de acetato de vinila, foi dissolvido em tolueno e hidrolisado com solução metanólica de NaOH a 10% segundo técnica descrita na literatura (15). Estireno foi lavado com solução aquosa a 20% de NaOH, seco com  $\text{CaCl}_2$  durante 24 horas e, em seguida, bi-distilado a vácuo, na presença de  $\text{CaH}_2$ . Azo-bis-isobutironitrila (AIBN) foi recristalizada de mistura metanol/água (1:1). Ácido 2-mercaptoacético (AMA) foi destilado a vácuo e guardado sob nitrogênio. n-Butil-lítio, em solução de n-hexano, foi dosado com N-pivaloil-o-toluidina (16). Tolueno usado nas polimerizações aniônicas, foi seco sob  $\text{CaH}_2$ . Fosgênio foi preparado a partir de tetracloreto de carbono e guardado em solução de tolueno (17).

Os copolímeros obtidos foram analisados em espectrofotômetro de infravermelho Nicolet 740 e calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer, modelo DSC-2.

Os pesos moleculares dos polímeros foram determinados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), sendo utilizado cromatógrafo líquido Waters 610 equipado com detector refratométrico Waters 410 e colunas ultrastyrigel (2 lineares e 1 de 500 Å). O cálculo do peso molecular foi efetuado a partir de curva de calibração construída com padrões de poliestireno.

### *Preparação de EVAL modificado com ácido mercaptoacético (EVAL-SH)*

Em balão equipado com aparelhagem de Dean-Stark, foram adicionados 4,0g ( $25,6 \times 10^{-3}$  mol de OH) de EVAL. 60ml de tolueno e 4,0g ( $43,0 \times 10^{-3}$  mol) de AMA. O sistema foi aquecido sob refluxo durante 5 horas e o material polimérico resultante foi precipitado em metanol, lavado várias vezes com metanol, seco em dessecador a vácuo e guardado sob nitrogênio.

### *Preparação de EVA-g-PSty via radical livre*

Em ampola de vidro foram adicionados 1,0g ( $2,47 \times 10^{-3}$  mol de SH) de EVAL-SH. 0,1g ( $0,61 \times 10^{-3}$  mol) de AIBN. 7,9g (0,076 mol) de estireno e 5ml de tolueno. As ampolas foram degasadas três vezes, seladas e colocadas em banho termostático a 60°C durante 48 horas. O material polimérico obtido foi isolado por precipitação em metanol, sendo o copolímero graftizado isolado através de extração com acetona durante 5 horas.

### *Preparação de EVA-g-PSty a partir de poliestireno funcionalizado*

Em balão de 500ml, equipado com dispositivo para entrada de nitrogênio e previamente flambado sob corrente contínua de nitrogênio, foram adicionados 200 ml de to-

lueno, n-butil-lítio e estireno. Após três horas de reação à temperatura ambiente, foi adicionada solução de fosgênio numa quantidade duas vezes maior do que a necessária para reagir com as espécies propagantes. Em seguida, foi adicionada quantidade pré-estabelecida de EVALVA 5% em solução de tolueno e piridina seca. Foi adaptada aparelhagem para refluxo e o sistema foi aquecido durante 48 horas. Terminada a reação, foi adicionado anidrido acético em excesso e o aquecimento foi mantido por mais três horas. O material foi, então, isolado através de precipitação em metanol e fracionado através de extração com acetona durante 5 horas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Síntese de (Eva-g-PSty) a partir de EVAL modificado com ácido 2-mercapto-acético

Compostos contendo grupo mercaptan (SH) são muito conhecidos como agentes de transferência de cadeia em reações via radicais livres e tem sido muito empregados na síntese de polímeros funcionalizados (18). Quando tais grupos estão localizados ao longo de uma cadeia polimérica, a transferência do hidrogênio gera novos centros ativos que então iniciam a polimerização de um segundo monômero, dando origem a polímeros grafitizados. Este é o caso da reação de grafitização em cadeias de poli (metacrilato de glicidila) modificado com grupo SH (19).

Neste trabalho, EVAL foi esterificado com ácido 2-mercapto-acético (EVAL-SH) e este novo polímero foi empregado como agente de transferência em polimerização de estireno iniciada por AIBN. O esquema total desta rota sintética é mostrado na Figura 1.

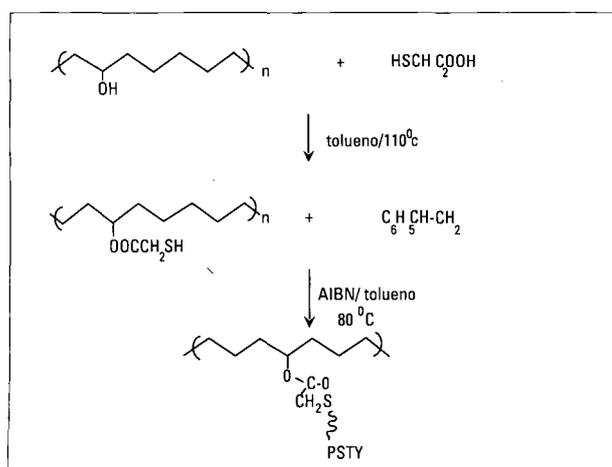


Fig. 1 - Síntese de EVA-g-PSty via radical livre.

As condições de preparação do EVAL-SH e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

O peso final apresentado consiste do material insolúvel em metanol. Pelo aumento de peso em relação ao EVAL inicialmente utilizado pode-se confirmar a reação de esterificação. A Figura 2 apresenta os espectros no infravermelho

do EVAL antes e após a reação de esterificação, onde se observa o aparecimento de absorção a  $1737\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao grupo carbonila de ester e o desaparecimento da absorção característica de hidroxila de álcool a  $3100-3600\text{cm}^{-1}$ .

### TABELA 1 - CONDIÇÕES REACIONAIS DE PREPARAÇÃO DO EVAL-SH

EVAL totalmente hidrolisado:	4,0g ( $25,6 \times 10^{-3}$ mol de OH)
ácido mercapto-acético:	4,0g ( $43,0 \times 10^{-3}$ mol)
Tolueno:	60ml
peso final do material insolúvel em metanol:	4,91g
teor de incorporação de AMA por gravimetria:	0,91g ( $12,13 \times 10^{-3}$ mol)
percentagem de incorporação:	47,4%
composição total do EVAL-SH:	etileno: 80%
	álcool vinílico: 10,5%
	2-mercapto-acetato de vinila: 9,5%

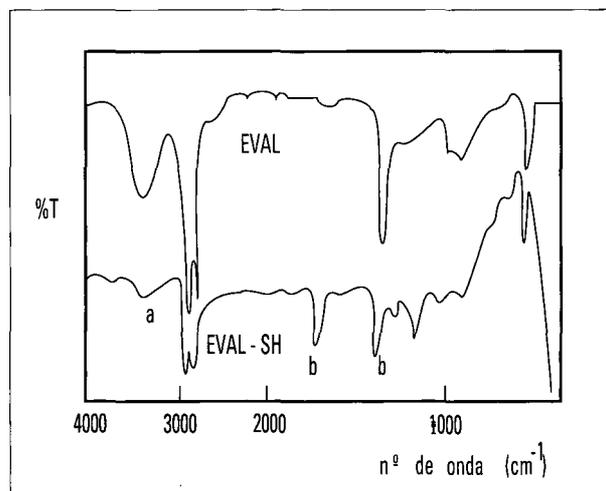


Fig. 2 - Análise através de espectroscopia no infravermelho de EVAL e EVAL-SH.

EVAL-SH foi então utilizado como agente de transferência na polimerização do estireno. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2. O material polimérico após extração com acetona durante 5 horas, forneceu um material insolúvel cuja quantidade foi bem maior do que a quantidade de EVAL-SH inicialmente utilizada, indicando que parte deste material corresponde ao copolímero grafitizado. Pelo aumento de peso da fração considera-se uma percentagem de incorporação de estireno de 53%. A análise de infravermelho das frações solúvel e insolúvel em acetona apresentada na Figura 3, confirma a presença de copolímero grafitizado na porção insolúvel é constituída praticamente de poliestireno puro.

Para a determinação do teor de grafitização, o material insolúvel em acetona foi hidrolisado e o poliestireno isolado foi analisado por SEC. O teor de grafitização pode então ser calculado a partir da expressão:

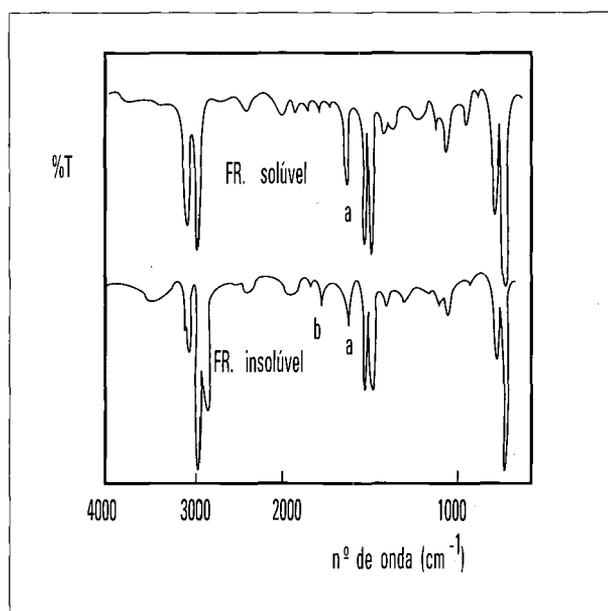
$$\% \text{ de graftização} = \frac{m}{Mn. [SH]} \times 100 = \frac{(4,18)(100)}{(9000)(0,00247)} = 18,8\%$$

**TABELA 2 - POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO EM PRESEÇA DE AIBN E EVAL - SH<sup>a</sup>**

	peso g	Mn	Mw	Mw/Mn	PSty %
Insolúvel	5,18	25400	71900	2,83	53
Solúvel	1,79	12200	20900	1,71	23
PSty após hidrólise <sup>b</sup>	4,18	8800	13600	1,55	—

a) EVAL-SH: 1,0g (2,47 x 10<sup>-3</sup> mol SH); estireno: 7,9g (0,076 mol)

b) dados de peso molecular do graft de poliestireno



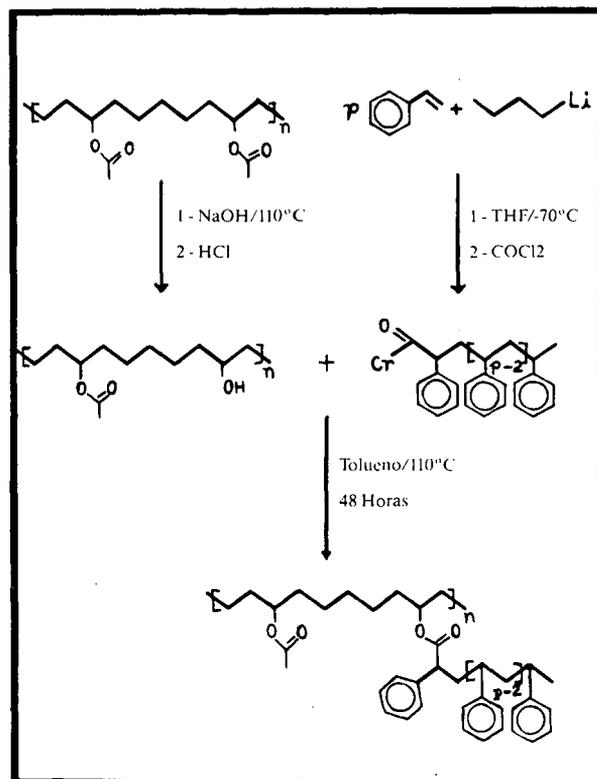
**Fig. 3** - Espectros no infravermelho das frações do copolímero EVA-g-PSty obtidos a partir de EVAL-SH.

#### Preparação de EVA-g-PSty através de poliestireno funcionalizado

A segunda rota sintética escolhida para a preparação do EVA-g-PSty é capaz de fornecer copolímeros com cadeias graftizadas de peso molecular controlado e envolve a utilização de cloreto de ácido do poliestireno carboxilado (PSty-COCl), preparado a partir da reação do ânion vivo de poliestireno com foscênio. O esquema total da síntese é mostrado na Figura 4.

As primeiras tentativas utilizaram a reação de esterificação direta entre EVA 5% hidrolisado (EVALVA 5%) e poliestireno com carboxila terminal. Os resultados, entretanto, não foram animadores. Reações catalisadas por ácido p-toluenossulfônico não resultaram em graftização quando realizadas em solução ou então deram origem a materiais reti-

culados quando realizadas em massa ou solução bastante concentrada. Por outro lado, a utilização de 1,3-diciclo-hexil-carbodiimida (DCC) como agente de esterificação forneceu, após 30 horas de reação, cerca de 30% de copolímero graftizado com um teor de graftização não superior a 10% em relação ao número de hidroxila inicialmente presente.



**Fig. 4** - Preparação de EVA-g-PSty a partir de poliestireno funcionalizado.

Desta forma, resolvemos utilizar o PSty-COCl com diferentes valores de peso molecular e cujas condições de preparação são descritas na Tabela 3. As amostras de poliestireno funcionalizado foram reagidas com EVALVA 5% e o material resultante foi submetido a extração com acetona durante 5 horas.

Na tabela 4 são apresentados os resultados da reação de graftização, onde se observa, em primeiro lugar, um alargamento da distribuição de peso molecular nos copolímeros graftizados quando comparadas a dos poliestirenos de partida. Para reações envolvendo poliestireno de Mn igual a 3600 e 11800, foi observado também um decréscimo nos valores de Mn para os copolímeros graftizados. Como salientado na parte experimental, o peso molecular foi determinado por SEC, a partir de curva padrão de poliestireno em tolueno como solvente. Como EVALVA é pouco solúvel em tolueno, a sua presença na cadeia pode contribuir para o decréscimo do volume hidrodinâmico da macromolécula, resultando em um valor de Mn menor do que o real e, em alguns casos, menor do que o poliestireno de partida.

**TABELA 3 - PREPARAÇÃO DE PSty-COCI ATRAVÉS DE POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA<sup>(a)</sup>**

Exp. n°	[I]	Mn	Mw/Mn	mol de COCl g de polímero x 10 <sup>4</sup>		funcionalização (%)
	x 10 <sup>3</sup> (mol)	x 10 <sup>3</sup>		teórico <sup>(b)</sup>	exp <sup>(c)</sup>	
RG-33.0	13,3	3,6	1,20	2,77	2,43	88
RG-34.0	3,9	11,8	1,18	0,85	0,78	92
RG-35.0	1,3	32,5	1,13	0,30	0,26	87

a) Sty: 0,384 mol; tolueno: 200ml; temperatura ambiente.

b) calculado a partir da equação 1/Mn.

c) determinado por titulação, após hidrólise do grupo COCl.

**TABELA 4 - CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DE EVA-G-PSty ATRAVÉS DE POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA**

Exp. n°	EVALVA n° de OH (mol)	PSty n° de COCl (mol)	Mn	Mw	Mw/Mn
RG-33	0,00438	0,00938	2900	5900	2,03
RG-34	0,00171	0,00295	4200	15900	3,71
RG-35	0,00061	0,00103	58300	154600	2,61

A separação dos copolímeros graftizados do poliestireno puro foi efetuada através de extração com acetona, uma vez que, nestas condições, o PSty é totalmente extraído. Os resultados descritos na Tabela 5 revelam que, para os copolímeros contendo cadeias de PSty de Mn=3600 (RG-33) e Mn=11800 (RG-34), a percentagem da fração insolúvel é próxima do valor teórico, indicando 100% de graftização. Para o copolímero contendo cadeia de PSty de Mn=32500 (RG-35), a extração deu origem a uma fração insolúvel (10%), uma fração semi-solúvel, que foi extraída porém precipitou em acetona a frio (20,2%) e o restante permaneceu solúvel em acetona. Neste caso, a soma das percentagens das frações menos solúveis é inferior ao teórico indicado um teor de graftização menor. Todavia, como as cadeias de PSty possuem um Mn mais elevado, é possível que a fração solúvel em acetona contenha também copolímeros graftizados com alto grau de graftização, o que aumenta a sua solubilização em acetona.

**TABELA 5 - ANÁLISE DAS FRAÇÕES DE EVA-G-PSty OBTIDO A PARTIR DE POLIESTIRENO-COCI**

Exp. n°	peso total de polímero <sup>a</sup>		peso teórico de EVA-g-PSty		frações					
	EVALVA (g)	PSty (g)	(g)	(%) <sup>b</sup>	insol (%)	RIV <sup>c</sup> (%)	semi-sol. (%)	RIV <sup>c</sup> (%)	sol. (%)	RIV <sup>c</sup> (%)
RG-33	7,73	39,93	23,6	50	49	5,3	—	—	51	10,3
RG-34	3,02	39,93	23,2	54	53	7,5	—	—	46	26,8
RG-35	1,08	39,93	21,0	51	10	12,2	20	15,1	70	42,3

a) peso total de material polimérico colocado inicialmente;

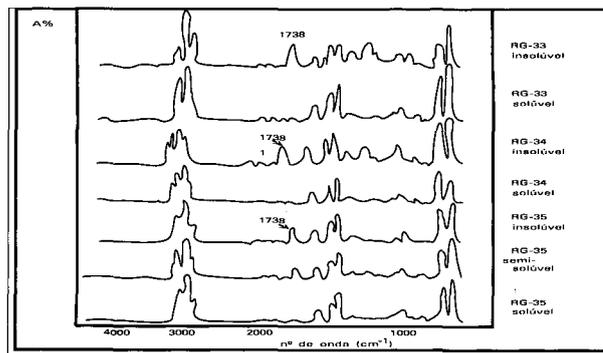
b) peso total de copolímero graftizado se todos os grupos OH tivessem reagidos;

c) razão em peso PSty/EVALVA obtida por infravermelho.

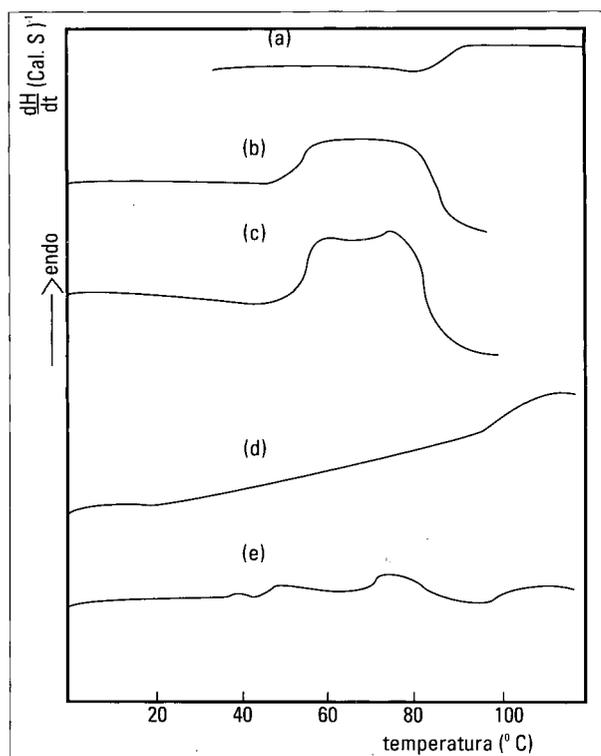
As frações foram submetidas a análise por infravermelho, cujos espectros, apresentados na Figura 5, indicam a presença de copolímeros graftizados nas frações insolúveis. Podemos observar a presença de absorção a 1737cm<sup>-1</sup>, característica de carbonila de éster e a 1601cm<sup>-1</sup> característica de poliestireno. Foram feitas algumas tentativas de análise quantitativa do teor de graftização por espectroscopia no infravermelho, utilizando-se as absorvidades específicas nas frequências a 1737 cm<sup>-1</sup> para o EVA e a 1601cm<sup>-1</sup> para o poliestireno, segundo técnica adaptada da literatura (20). Os valores encontrados da reação PSty/EVA foram entretanto discrepantes, como pode ser visto na Tabela 4 e, por isso, não levados em consideração. Podemos apenas constatar, como esperado, que as frações solúveis em acetona possuem um teor de poliestireno bem maior.

Outro método utilizado para confirmação da reação de graftização foi a análise térmica através de calorimetria de varredura diferencial. Na Figura 6 são apresentados os termogramas de poliestireno (a), EVA HM-150(b), mistura física PSty/EVA na razão 95/5 (c) e dos copolímeros RG-33(d) e RG-34(e) cujos valores de PSty/EVA são respectivamente 13 e 5. Embora o teor de EVA nas amostras de copolímero seja bem maior do que na mistura física, a endoterma de fusão do componente EVA diminui consideravelmente para o RG-33(PSty=3600) e não é detectado na amostra RG-34 (PSty=11800). Estes resultados indicam a presença de graftização na cadeia principal de EVA. O aumento do peso molecular das cadeias graftizadas diminui a chance de formação de segmentos cristalinos nos domínios de EVA.

Considerando os dois métodos de graftização desenvolvidos neste trabalho, conclui-se que aquele envolvendo a reação de PSty-COCI com EVALVA 5% parece ser mais adequado não só por fornecer um teor de graftização mais elevado como também por permitir a preparação de copolímeros com cadeias graftizadas de peso molecular controlado e distribuição estreita de peso molecular. Estes dois últimos requisitos são muito importantes no controle da morfologia de misturas poliméricas contendo agentes de compatibilização. A influência do peso molecular do graft e da sua distribuição nas propriedades mecânicas destes agentes compatibilizantes e nas misturas PSty/EVA será abordada em publicação posterior.



**Fig. 5 - Espectros no infravermelho das frações dos copolímeros obtidos a partir de poliestireno-COCI**



**Fig. 6** - Termogramas de calorimetria diferencial de varredura de poliestireno (a); EVA-HM150 (b); mistura física PSty/EVA (95:5) (c) e copolímeros RG-33 (d) e RG-34 (e).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da Politeno S. A., do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPQ, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro-FAPERJ, e do Conselho de Ensino para Graduados da UFRJ-CEPG.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – MANSON, J. A. and SPERLING, L. H., *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York, (1976).
- 2 – TEYSSIE, PH., "Polymer Blends: From Molecular Structure Through Morphology to Controlled Bulk Properties", *Makromol. Chem., Symp.*, 22, 83 (1988).
- 3 – ANONIMO, "Compatibilizer: The Secret Glue Binding New Alloys", *Plastics Technology*, February, 67, (1989).
- 4 – TEYSSIE, PH., FAYT, R. and JERÔME, R., "Study and Control of Polymer Blends Morphology and Related Properties", *Makromol. Chem., Symp.*, 16, 41 (1988).
- 5 – GOMES, A. S., AKCELROD, L., OLIVEIRA, C. M., FONSECA

- D.M. e GONÇALVES, E. E., "Synthesis and Characterization of Graft Copolymers", III Sempol, Rio de Janeiro, (1982).
- 6 – SOUZA, M. F., "Polimerização em Dispersão de Metacrilato de Metila em Hidrocarbonetos Alifáticos", Tese de Mestrado, IMA, URFJ, (1982).
- 7 – GOMES, A. S. and AKCELROD, L., "Poly(methylmethacrylate-g-urethane) I. Synthesis", *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 24, 2831 (1986); II. Thermal and Mechanical Behavior", *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 24, 2845 (1986).
- 8 – GONÇALVES, E. E. O., "Síntese e Avaliação Tênsil do Poli(butadieno dihidroxilado-g-metacrilato de metila)", Tese de Mestrado, IMA, UFRJ, (1986).
- 9 – FONSECA, D.M.S., "Síntese e Caracterização de Poli(metacrilato de metila-g-ácido 12-hidroxi-esteárico)", Tese de Mestrado, IMA, UFRJ, (1986).
10. GOMES, A. S., MARINHO, J. D. and COUTINHO, F. M. B., "Block Copolymerization. I. Synthesis of Block Copolymers of Poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate by the Ceric Ion Method Using 1,4-Dioxane as Solvent", *J. Polym., Chem. Ed.*, 25, 237 (1987).
- 11 – GOMES, A. S. and OLIVEIRA, C. M. F., "Poly(methyl methacrylate-g-propylene oxide). 1. Synthesis", *Polym. Bull.*, 22, 401 (1989); "2. Thermal Properties", *Polym. Bull.*, 22,407 (1989).
- 12 – GOMES, A. S. and SOARES, B. G., "Poly( $\alpha$ -methylstyrene-b-styrene) by a cations Mechanism", *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 25, 353 (1987).
- 13 – LEI PZIG, L., *Plaste Kautsch*, 21, 647 (1974); *Chem. Abstr.* 82, 31570h (1974)
- 14 – EAGLETON, S. D. and WONALL, R. "Molding Polymeric Materials", patente inglesa nº 696,066 em 9 de setembro de 1964; *Chem. Abstr.* 61 14859f (1964).
- 15 – SORENSON, W. R. and CAMPBELL, T. W., "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, New York, (1968).
- 16 – SULFFERT, J., "Simple Direct Titration of Organolithium Reagents Using n-Pivaloyl-o-toluidine and/or n-Pivaloyl-o-benzylaniline", *J. Org. Chem.*, 54, 509 (1989).
- 17 – VOGEL, A. I., "Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 3 ed., vol. 1, 197 (1985).
- 18 – CHUJO, Y. and YAMASHITA, Y., "Macromonomers" in "Telechelic Polymers: Synthesis and Application", editado por Goethals, E. J., CRC Press, (1989).
- 19 – GLUCKMAN, M. S., KAMPF, M. J., O'BRIEN, J. L., FOX, T. G., "Graft Copolymers from Polymers Having Pendant Mercaptan Group." *J. Polym. Sci.*, 37, 411 (1959).
- 20 – CONLEY, R. T., "Espectroscopia Infraroja", Alhambra, (1972). •