

# Degradação Controlada de Polipropileno

Marisa C.G. Rocha, Fernanda M.B. Coutinho e Stephen Balke

**Resumo:** Polipropileno foi degradado em extrusora, utilizando-se dois peróxidos orgânicos - Lupersol 130 e Lupersol 101 -, que apresentam velocidades de decomposição diferentes, a 20 e 40 rpm. As variáveis de resposta analisadas foram as médias de peso molecular ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_z$ ), a distribuição de peso molecular (MWD) e a viscosidade intrínseca dos polímeros degradados. Foi verificado que a concentração do iniciador é a variável mais importante do processo até uma concentração limite. À medida que a concentração do iniciador aumenta de 0 para 0.50 p/p, ocorre um estreitamento pronunciado da distribuição de peso molecular. Posterior aumento da concentração do iniciador conduz somente a um ligeiro decréscimo da polidispersão. Foi observado também que a polidispersão final, obtida quando Lupersol 101 foi utilizado, é menor do que a obtida quando Lupersol 130 foi utilizado.

**Palavras-chave:** Polipropileno, degradação, extrusão reativa, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butil-peróxi)-hexano, 2,5-di-(butil-peróxi)-hexano-3.

## INTRODUÇÃO

A degradação de polipropileno iniciada por peróxidos orgânicos é um método pós-reator, relativamente novo, flexível, utilizado para a produção de resinas de polipropileno com propriedades pré-determinadas. Neste método, polipropileno e um peróxido orgânico são alimentados a uma extrusora onde a reação de degradação ocorre dando origem a um produto especial com peso molecular mais baixo e distribuição de peso molecular estreita, conhecido como polipropileno com reologia controlada (CRP) [1,3].

O estreitamento da distribuição de peso molecular é decorrente da ação dos radicais peróxi, altamente reativos, nas cadeias de polipropileno. A quebra das cadeias poliméricas é provocada primariamente por radicais gerados pela decomposição de um peróxido adequado e é essencialmente de natureza aleatória.

Esses radicais, abstraem preferencialmente os átomos de hidrogênio terciários da cadeia principal do polipropileno, causando a cisão do polímero [1].

A distribuição de peso molecular estreita é associada com a melhoria de algumas propriedades reológicas como: redução do inchamento do extrusado, redução da fratura no estado fundido e de efeitos de ressonância associados com a tração ao qual o material é submetido na preparação de filmes e fibras [2,4-6]. A importância industrial deste processo tem dado origem a vários estudos visando uma maior compreensão do processo.

A degradação de polipropileno promovida por peróxidos em extrusoras simples ou de rosca dupla tem sido conduzida introduzindo-se peróxidos na extrusora de diferentes maneiras, e só recentemente os efeitos de mistura do polímero com o peróxido têm sido avaliados [7]. Tem sido observado que o índice de fluidez da resina que parece aumentar linearmente com a concentração de peróxido, quando baixas concentrações são utilizadas, tende a um nivelamento em maiores concentrações dependendo da eficiência do peróxido [7]. Um baixo valor da variável adimensional R, definida como a razão entre a velocidade de decomposição do peróxido e a

**Marisa C.G. Rocha e Fernanda M.B. Coutinho**, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cx.P.: 68.525, 21945-900 - Rio de Janeiro, RJ; **Stephen Balke** - University of Toronto, 200 College Street, MS5 1A4 Toronto, Ontario, Canada

velocidade de mistura do peróxido com o polipropileno tem sido indicado como necessário para se obter uma mistura mais uniforme e uma maior eficiência do peróxido [7].

Neste trabalho, polipropileno foi degradado utilizando-se dois peróxidos orgânicos - Lupersol 101 e 130 -, que apresentam velocidades de decomposição diferentes, a 20 e 40 rpm. A velocidade de mistura da resina com os peróxidos foi então variada. As variáveis de resposta analisadas foram as médias de peso molecular ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_z$ ), a distribuição de peso molecular (MWD) e a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  dos produtos de degradação.

## PARTE EXPERIMENTAL

Uma extrusora simples "Deltaplast Modelo D40:150:24", com uma razão L/D de 24:1 e diâmetro igual a 1,5 polegadas foi utilizada como reator. Esta extrusora possui 5 (cinco) zonas de controle de temperatura e cada zona é equipada com sistemas de aquecimento e ventilação. Dois transdutores de pressão medem a pressão do material fundido. Um transdutor de pressão (Dynisco - Modelo PT 462E 5M - 6/18") é localizado na extremidade do parafuso e o outro (Dynisco Modelo TPT 432A - 5M - 6/18") que é uma combinação de transdutor de pressão e termopar é localizado entre a placa interruptora e o molde. A faixa de pressão é de 0 a 34,5 MPa. Ambos os transdutores de pressão são conectados a mostradores com saídas auxiliares (0 a 5V e 0 a 10V) para leitura de pressão.

Polipropileno comercial (Profax 6631, Himont) foi utilizado em todo o trabalho experimental. Os iniciadores 2,5-dimetil - 2,5-di(t-butil-peróxi)-hexano (Lupersol 101) e 2,5-dimetil - 2,5-dimetil - 2,5-di(t-butil-peróxi)-hexano-3 (Lupersol 130), (Pennwalt), foram introduzidos na porta de alimentação da extrusora em concentrações de 0,1, 0,5 e 0,9% p/p, utilizando-se uma bomba de injeção "Sage-355" calibrada antes de ser acoplada à extrusora.

As reações foram efetuadas a 190 °C, sob atmosfera de argônio, a 20 e 40 rpm. A concentração de peróxido foi variada aleatoriamente a fim de evitar erros sistemáticos. Os produtos obtidos foram imersos em um banho de água e gelo ("quenching") para evitar posterior degradação.

As médias de peso molecular, a distribuição de peso molecular e os dados de viscosidade intrínseca foram obtidos utilizando-se um cromatógrafo a alta temperatura (Waters 150 °C), equipado com um detector de índice de refração e um detector viscosimétrico, em triclorobenzeno a 145 °C, a um fluxo de 1 ml/min.

Três colunas de leito misto, (PL-Gel 10  $\mu$ m "mixed" 30 cm), conectadas em série foram utilizadas. Para evitar

degradação térmica, um antioxidante (BHT, 0.20% p/p), foi adicionado a cada amostra antes da injeção no cromatógrafo. Análises em duplicata de todas as amostras foram efetuadas. Os dados foram analisados usando um programa de computador desenvolvido por Balke e colaboradores [8].

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Variáveis de resposta: exatidão e reprodutibilidade

No programa de computador utilizado, que foi adaptado para análise da amostra em questão, as ordenadas da distribuição de peso molecular são obtidas através da Equação 1 [9]:

$$W_n(t) = W(t) / \int_0^{\infty} W(t) dt \quad (1)$$

onde  $W(t)$  é a altura correspondente aos vários tempos de retenção, e  $W(t) dt$  é a área total do cromatograma.

Como os cromatogramas normalizados possuem área unitária, eles são frequentemente utilizados para inspecionar variações de amostra para amostra, já que o efeito da concentração injetada na forma e na área dos picos cromatográficos é eliminado [9].

A abscissa da distribuição de peso molecular mais conveniente para os dados obtidos pela cromatografia de exclusão de tamanho é o logaritmo do peso molecular ( $\log M$ ). A ordenada da distribuição molecular, simbolizada por  $W_n(\log M)$  é calculada pela Equação 2 [10]:

$$W_n(\log M) = -W_n(t) dt/d \log M \quad (2)$$

onde  $W_n(\log M) d/\log M$  é a fração ponderal de polímero com  $\log(\text{peso molecular})$  entre  $\log M + d \log M$ .

O  $\log M$  foi calculado através da curva de calibração (Equação 3), que requer a construção de quatro outras curvas de calibração [9]:

$$\log M_i = \log J_i - \log [\eta]_i \quad (3)$$

onde  $J_i$  é um parâmetro de tamanho molecular e  $[\eta]_i$  é a viscosidade intrínseca local.

As ordenadas da distribuição de peso molecular tem sido utilizadas nos estudos de modelagem cinética dos

processos de extrusão reativa, no lugar das médias de peso molecular, uma vez que neste caso a concentração de moléculas que o refratômetro diferencial não detecta é muito pequena para afetar a concentração de moléculas detectadas. Como o detetor viscosimétrico é mais sensível a moléculas com alto peso molecular, seria esperado obter-se resultados de  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_z$  mais reprodutíveis, embora problemas relacionados com a determinação de  $\bar{M}_n$  aparentemente continuarem a existir. De qualquer forma, embora tendo-se tentado durante o desenvolvimento do método de análise a obtenção de uma reprodutibilidade aceitável, a exatidão absoluta permanece em aberto.

Outro problema associado com a cromatografia de exclusão de tamanho em altas temperaturas é a falta de reprodutibilidade causada pela degradação térmica que ocorre tanto durante a preparação da amostra como durante o transporte pela coluna cromatográfica. Foi adicionado antioxidante às amostras com o objetivo de minimizar este problema [11].

A reprodutibilidade dos cromatogramas normalizados pode ser analisada na Figura 1, que apresenta o coeficiente de variação obtido para  $W_n(t)$  para as três amostras de PP-6631 analisadas. Como pode ser verificado os resultados são bastante precisos.

A reprodutibilidade é melhor que 5%, exceto nos extremos do cromatograma.

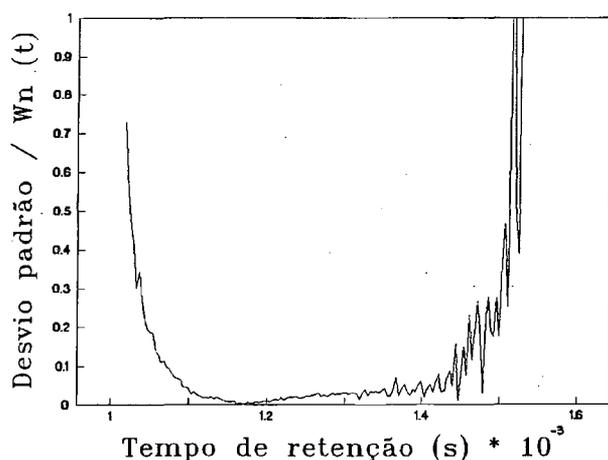


Figura 1 - Reprodutibilidade dos cromatogramas normalizados

Aparentemente, os resultados da distribuição de peso molecular parecem igualmente reprodutíveis. O coeficiente de variação de  $W_n(\log M)$  ainda não pode ser calculado, uma vez que a média das ordenadas da distribuição de peso molecular tem que ser calculadas no mesmo tempo de retenção, o que requer interpolação dos dados. Um programa de computador está sendo adaptado para essa finalidade.

As médias de peso molecular apresentaram em geral coeficiente de variação menor que 5%, entretanto, em alguns casos esse coeficiente ficou em torno de 10%, devido provavelmente a erros mínimos de concentração que provocam erros relativamente altos na determinação da viscosidade intrínseca local.

### Efeito da natureza e da concentração do iniciador

Neste estudo foram utilizados dois iniciadores com velocidades de decomposição diferentes: Lupersol 130 e Lupersol 101. Na temperatura de reação, 190 C, os tempos de meia vida desses iniciadores são respectivamente 1 min. 45s e 12s.

O efeito da concentração de ambos os iniciadores na distribuição de peso molecular do polímero de partida (PP-6631) esta representado nas Figuras 2 a 5.

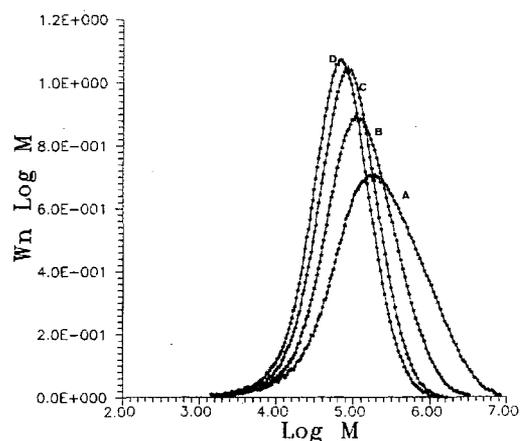


Figura 2 - Efeito da concentração do iniciador na distribuição de peso molecular do polímero degradado (Lupersol 101, 20 rpm). Curvas A, B, C e D correspondem a 0,00; 0,10; 0,50 e 0,90% p/p do iniciador

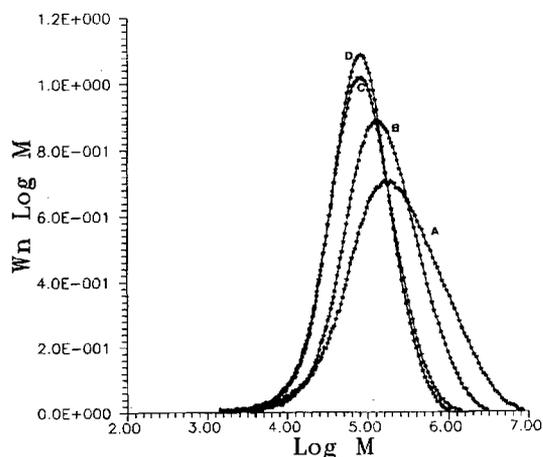
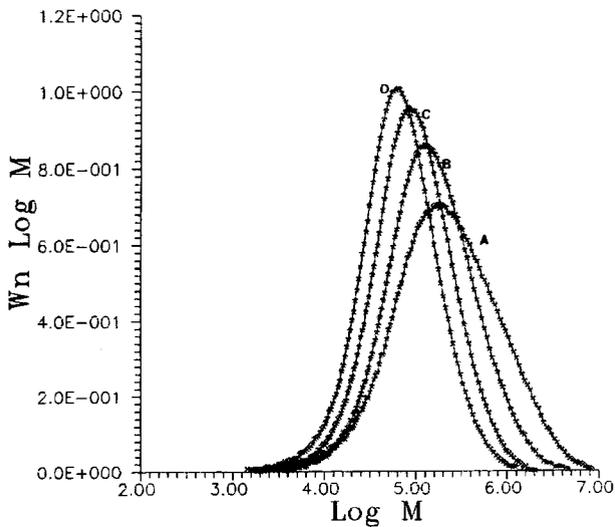
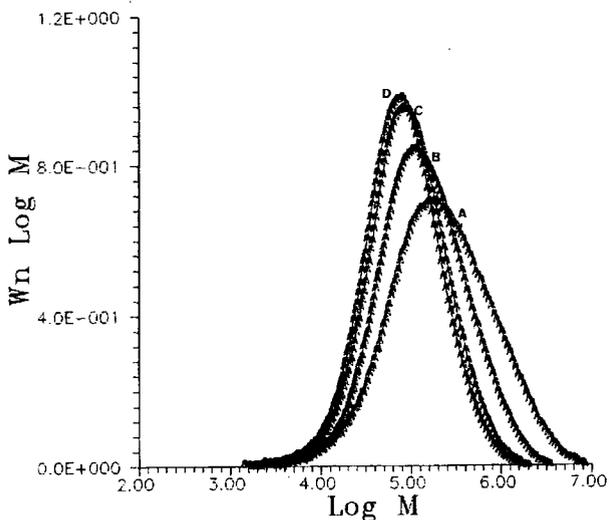


Figura 3 - Efeito da concentração do iniciador na distribuição de peso molecular do polímero degradado (Lupersol 101, 40 rpm). Curvas A, B, C e D correspondem a 0,00; 0,10; 0,50 e 0,90% p/p do iniciador



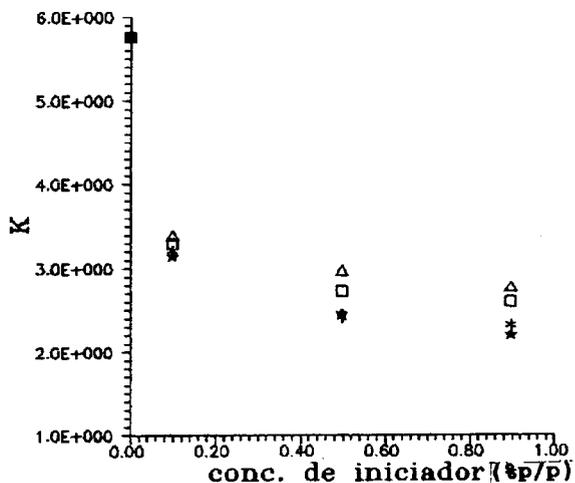
**Figura 4** - Efeito da concentração do iniciador na distribuição de peso molecular do polímero degradado (Lupersol 130, 20 rpm). Curvas A, B, C e D correspondem a 0,00; 0,10; 0,50 e 0,90% p/p do iniciador



**Figura 5** - Efeito da concentração do iniciador na distribuição de peso molecular do polímero degradado (Lupersol 130, 40 rpm). Curvas A, B, C e D correspondem a 0,00; 0,10; 0,50 e 0,90% p/p

À medida que a concentração do iniciador aumenta de 0 para 0,5% p/p, ocorre um estreitamento pronunciado da distribuição de peso molecular decorrente da degradação intensa da cauda de alto peso molecular (Figuras 2, 3, 4 e 5).

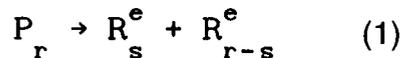
O aumento posterior da concentração do iniciador conduz somente a um ligeiro decréscimo da polidispersão. Observa-se também que a polidispersão final obtida com Lupersol 101 foi menor do que a obtida quando Lupersol 130 foi utilizado (Figura 6).



**Figura 6** - Variação da polidispersão (K) com a concentração do iniciador: (\*) 101, 20 rpm; (★) 101, 40 rpm; (□) 130, 20 rpm; (△) 130, 40 rpm.

### Mecanismo da degradação de polipropileno promovida por peróxido [12]

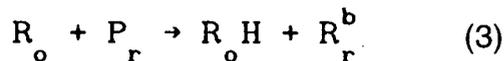
Degradação térmica:



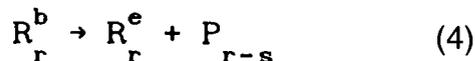
Decomposição do iniciador:



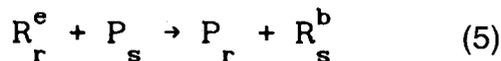
Abstração de hidrogênio por um radical primário:



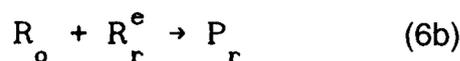
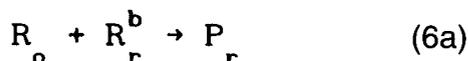
Cisão da cadeia (cisão B):



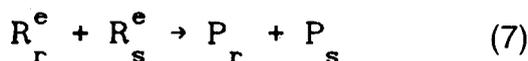
Transferência de cadeia:



Terminação por combinação com radical primário:



Terminação por desproporcionamento:



Onde:

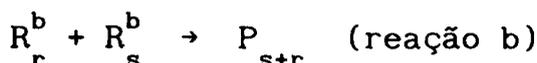
R = radical primário

P<sub>r</sub> = molécula polimérica com comprimento de cadeia r

R<sub>r</sub><sup>i</sup> = molécula polimérica com um sítio ativo  
(i = b - sítio ativo localizado na cadeia principal; e  
i = e - sítio ativo localizado no terminal da cadeia)

Outros mecanismos de terminação são também possíveis, devido à recombinação dos macro-radicaís levando à formação de cadeias não-lineares com pontos de ramificação tri- ou tetra-funcionais [12].

As seguintes reações de terminação:



poderão levar a formação de moléculas ramificadas ou com ligações cruzadas [12]. Quando concentrações baixas de peróxido são utilizadas, a terminação bimolecular pode ser negligenciada devido à baixa concentração e ao tempo de vida curto dos radicaís poliméricos [12]. Quando concentrações elevadas de iniciador e temperaturas baixas são utilizadas pode haver formação de ligações cruzadas e ramificações longas [12].

Dados da literatura [13] demonstram que o índice de fluidez do polipropileno submetido à degradação promovida pelo peróxido 101, aumenta com a concentração do iniciador até uma concentração limite de 0,4% p/p quando então começa a estabilizar com o aumento posterior da concentração. Este efeito tem sido atribuído à recombinação de radicaís livres que leva à formação de compostos estáveis, que não são capazes de iniciar a degradação, demonstrando que a eficiência da utilização de peróxidos é mais baixa em concentrações altas ou moderadas do iniciador (Reações 6a e 6b do Esquema 1). No caso do Lupersol 130, esta perda de eficiência poderia ser também atribuída ao fato do iniciador não estar totalmente decomposto nas condições de reação empregadas. No caso do Lupersol 101, estimativas do tempo de residência na extrusora (3,3 min. a 40 rpm e 6,0 min. a 20 rpm, concentração de peróxido = 0), efetuadas considerando-se o volume da extrusora, densidade do polímero e a vazão a 190C, demonstram que o peróxido foi totalmente decomposto nas condições do estudo.

Assim sendo, a perda da eficiência da utilização do peróxido poderia ser explicada como decorrente de efeitos de mistura, que favoreceriam a ocorrência de reações por desproporcionamento ou de combinação das espécies primárias.

Aumento de peso molecular, que poderia ser resultante da recombinação de macro-radicaís (Reações 8a e 8b), não foi observado neste estudo.

A Tabela I apresenta as variações correspondentes às médias de peso molecular e da polidispersão K para o caso das reações com o Lupersol 101 e na Tabela II são apresentados os resultados das reações com o Lupersol 130.

**Tabela I** - Efeito da concentração do iniciador - Lupersol 101 - 20 e 40 rpm nas médias de peso molecular e polidispersão do polímero degradado.

20 rpm				
[I] (% p/p)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	K
0	81342	468861	1602304	5,76
0,1	62377	200649	525110	3,22
0,5	49812	120510	249476	2,42
0,9	43602	100987	208325	2,32
40 rpm				
[I] (% p/p)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	K
0	81342	468861	1602304	5,76
0,1	76385	240588	623610	3,15
0,5	46432	114059	241548	2,46
0,9	50402	112666	215155	2,20

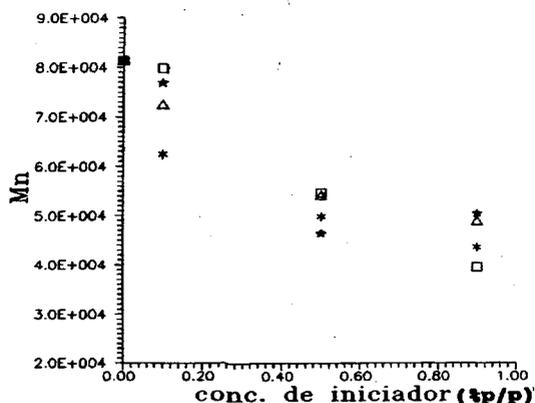
[I] = concentração de peróxido

**Tabela II** - Efeito da concentração do iniciador - Lupersol 130 - 20 e 40 rpm nas médias de peso molecular e polidispersão do polímero degradado.

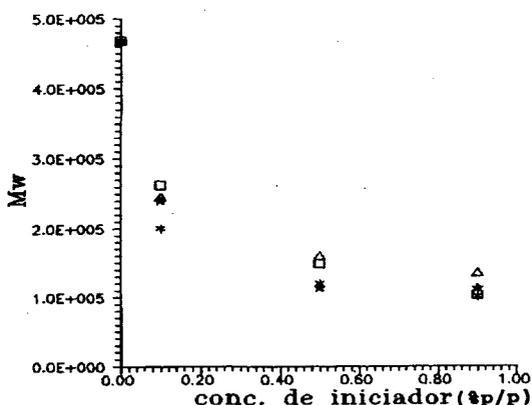
20 rpm				
[I] (% p/p)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	K
0	81342	468861	1602304	5,76
0,1	79747	263032	760273	3,30
0,5	54595	149139	348033	2,73
0,9	39577	102925	238166	2,60
40 rpm				
[I] (% p/p)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	K
0	81342	468861	1602304	5,76
0,1	72477	246234	683879	3,40
0,5	54134	161114	404498	2,98
0,9	48974	136038	352720	2,78

[I] = concentração de peróxido

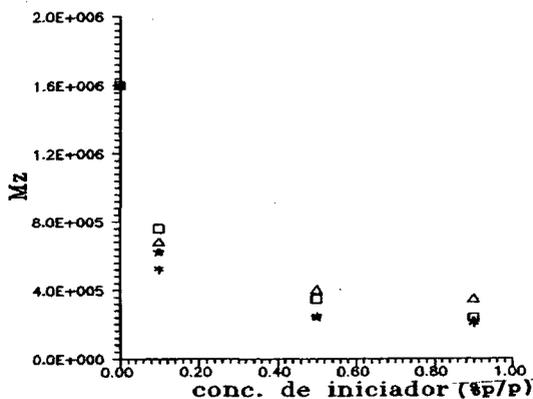
As variações de  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_z$  e da polidispersão K com a concentração do iniciador, em cada caso são apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9.



**Figura 7**-Variação de  $\bar{M}_n$  com a concentração do iniciador:  
 (\*) 101, 20 rpm; (★) 101, 40 rpm;  
 (□) 130, 20 rpm; (△) 130, 40 rpm.



**Figura 8**-Variação de  $\bar{M}_w$  com a concentração do iniciador:  
 (\*) 101, 20 rpm; (★) 101, 40 rpm;  
 (□) 130, 20 rpm; (△) 130, 40 rpm.



**Figura 9**-Variação de  $\bar{M}_z$  com a concentração do iniciador:  
 (\*) 101, 20 rpm; (★) 101, 40 rpm;  
 (□) 130, 20 rpm; (△) 130, 40 rpm.

Como pode ser visualizado, a polidispersão cai de aproximadamente 6 para 2, no caso das reações com Lupersol 101 e para 3, no caso das reações com Lupersol 130. Pode ser verificado também que a concentração do iniciador é a variável mais importante do processo até uma concentração limite, quando então parece não exercer efeito decisivo nas variáveis de resposta obtidas. Esta mesma conclusão pode ser retirada dos dados de viscosidade intrínseca, apresentados nas Tabelas III e IV.

**TABELA III** - Efeito da concentração do iniciador - Lupersol 101 - 20 e 40 rpm na viscosidade intrínseca.

20 rpm	
[I] (% p/p)	$[\eta]$
0	1,79
0,1	1,07
0,5	0,72
0,9	0,68
40 rpm	
[I] (% p/p)	$[\eta]$
0	1,79
0,1	1,07
0,5	0,87
0,9	0,63

[I] = concentração de peróxido

**TABELA IV** - Efeito da concentração do iniciador - Lupersol 130 - 20 e 40 rpm na viscosidade intrínseca.

20 rpm	
[I] (% p/p)	$[\eta]$
0	1,79
0,1	1,20
0,5	0,96
0,9	0,95
40 rpm	
[I] (% p/p)	$[\eta]$
0	1,79
0,1	1,33
0,5	1,09
0,9	0,89

[I] = concentração de peróxido

## Efeito da variação da rotação do parafuso - Efeitos de mistura

Experimentos de extrusão reativa efetuados com polipropileno e baixas concentrações de Lupersol 101, demonstraram que a variação da rotação do parafuso da extrusora, de 31 rpm a 44 rpm produzia um leve mas significativo efeito nas distribuições de peso molecular e nas médias de peso molecular obtidos [11]. Foi observado que a degradação era menos intensa quando os experimentos eram efetuados a 44 rpm. A mistura mais rápida do iniciador com o polímero deveria conduzir a uma utilização mais eficiente do peróxido e portanto, não explicava este resultado aparentemente anômalo. Uma possibilidade levantada para explicar os dados obtidos foi a ocorrência de uma variação leve da concentração do iniciador quando a rotação do parafuso da extrusora era variada [11]. Efeitos de mistura têm sido recentemente avaliados. Um baixo valor da variável R, definida como a razão entre a velocidade de decomposição do peróxido e a velocidade de mistura do peróxido com o iniciador foi indicado como necessário para evitar efeitos de micro-segregação e macro-segregação que ocorrem em função do método empregado para introduzir os peróxidos na extrusora. Um baixo valor de R, possibilitaria então uma maior eficiência na utilização do peróxido [7].

Experimentos demonstraram que um aumento linear do índice de fluidez do polipropileno até uma concentração limite de 0,7% p/p, era obtido quando a reação do polipropileno com o Lupersol 130 era efetuado a 210 °C [7]. Um aumento da temperatura para 230 °C, conduziu a uma perda da eficiência do peróxido, atribuída ao aumento da velocidade de decomposição do peróxido, que aparentemente se decompõem antes de se misturar com o polímero fundido. Como os produtos de decomposição podem se recombinar formando produtos estáveis, a eficiência do processo decresce [7]. Neste estudo utilizou-se a temperatura mínima de processamento do polipropileno, 190 °C, de forma a se obter o menor valor de R possível. Os resultados obtidos demonstraram que aparentemente o efeito da variação da velocidade de rotação do parafuso não foi significativo para as reações efetuadas com o Lupersol 101. Demonstraram também que nas reações com o Lupersol 130, o efeito só foi significativo à concentração de 0,9% p/p de peróxido. Neste caso, entretanto, este efeito pode ser explicado devido ao maior tempo de residência na extrusora a 20 rpm, que se torna importante, devido ao baixo tempo de 1/2 vida do Lupersol 130, nestas condições. Para que efeitos de mistura sejam melhor avaliados, pretende-se utilizar um projeto de experimentos para verificar também a presença de efeitos de interação entre as variáveis.

## CONCLUSÃO

A concentração do iniciador foi a variável mais importante do processo até uma concentração limite. À

medida que a concentração foi aumentada de 0 para 0,5 p/p, ocorreu um estreitamento da distribuição de peso molecular. Posterior aumento da concentração do iniciador conduziu somente a um ligeiro decréscimo da polidispersão. A polidispersão final, obtida com Lupersol 101 é menor do que a obtida quando Lupersol 130 foi utilizado;

A variação da velocidade de rotação do parafuso da extrusora aparentemente não exerceu um efeito significativo nas reações efetuadas com o Lupersol 101. Maior degradação, entretanto, ocorreu a 20 rpm quando o polímero foi reagido com Lupersol 130 a uma concentração igual a 0,9% p/p, possivelmente devido ao aumento do tempo de residência da mistura reacional na extrusora; A mistura ineficiente do polímero com o iniciador aparentemente explica a perda de eficiência do Lupersol 101, quando concentrações altas foram utilizadas, uma vez que este peróxido estava totalmente decomposto nas condições de reação.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível devido ao apoio prestado por Raymond Lew, em todas as etapas da parte experimental, e ao suporte financeiro fornecido pela CAPES, CAPES/PDEE.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BROWN, S.B., ORLANDO, C.M. - "Reactive Extrusion" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberg, C.G., Menges, C. (Ed.), John Wiley & Sons, New York (1988).
- [2] SUWANDA, D. - "The reactive extrusion of polypropylene", Master of Applied Science Thesis, Dept. of Chem. Eng. and Appl. Chem., University of Toronto (1987).
- [3] TZOGANAKIS, C., VLACHOPOULOS, J E HAMIELEC, A.E. - Polym. Eng. Sci., 28(3), 170-180 (1988).
- [4] FRITZ, H.G., STOHRER, B. - Int. Polymer Processing 1, 31-41 (1986).
- [5] DORN, M. - Advances in Polymer Technology, 5(2), 87-97 (1985).
- [6] DZIEMIANOWICZ, T.S., COX, W.W. - ANTEC, 540-543 (1985).
- [7] RYU, S.H., GOGOS, C.G., XANTHOS, M. - ANTEC, 879-881 (1989).
- [8] BALKE, S.T. - University of Toronto, Chemical Engineering Department (Comunicação privada).
- [9] LEW, R., SUWANDA, D., BALKE, S.T. - Journal of Applied Polymer Science, 35, 1049-1063 (1988).
- [10] BALKE, S.T. - "Quantitative Column Liquid Chromatography, a Survey of Chemometric Methods"; J. of Chromatography Library, Elsevier, N.Y. (1984).
- [11] SUWANDA, D., LEW, R., BALKE, S.T. - Journal of Applied Polymer Science, 35, 1019-1032 (1988).
- [12] TRIACCA, V.J., GLOOR, P.E., ZHU, S.; HRYMAK, A.N. E HAMIELEC, A.E. - Polym. Eng. Sci., 33(8), 445-454 (1993).

Recebido em: 20/06/94

Aprovado em: 28/09/94