

# Envelhecimento Físico de Sistemas DGEBA/DDM Investigado por Análise Térmica (DSC/DMA)

Izabel C. Riegel, Liane L. Freitas e Dimitrios Samios

**Resumo:** Neste trabalho, estudou-se o efeito do envelhecimento físico nas propriedades térmicas e mecânicas em sistemas diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA)/diaminodifenilmetano (DDM), em função do grau de conversão, induzido pela cura e do tempo de envelhecimento. A cura isotérmica foi realizada em uma etapa a 115°C por diversos tempos e o envelhecimento foi conduzido a 100°C por períodos de 240 a 4320 min. Considerando que o envelhecimento físico acarreta variações estruturais as quais afetam tanto o desempenho mecânico quanto as propriedades termodinâmicas do material, as técnicas de DSC e DMA são complementares. Através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), observou-se que o envelhecimento físico está associado ao pico endotérmico que ocorre na região da transição vítrea e que a entalpia de relaxação, calculada a partir da área deste pico, aumenta gradualmente com o tempo de envelhecimento. Os resultados obtidos por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) mostraram um aumento do módulo elástico  $E'$  com o tempo de envelhecimento. As velocidades de envelhecimento foram obtidas a partir da temperatura do pico endotérmico, a partir do módulo elástico  $E'$  e a partir da temperatura de transição vítrea e resultaram tanto menores quanto maior o grau de conversão da matriz. Os resultados salientam a importância da seleção adequada das condições de cura para que se possam obter as melhores propriedades destes materiais. A importância dos fenômenos observados é considerada, tendo-se em vista a grande utilização e aplicabilidade das resinas epóxi.

**Palavras-chave:** Resinas epóxi, envelhecimento físico, DSC, DMA

## Introdução

As resinas epóxi são amplamente utilizadas comercialmente devido à diversidade de propriedades que podem apresentar em virtude da seleção adequada dos reagentes e processos de cura. Dentre as características mais interessantes estão: inércia química e biológica, boas propriedades adesivas e elétricas bem como estabilidade estrutural e baixa permeabilidade<sup>[1]</sup>. As propriedades desejáveis

destas resinas normalmente aparecem após a cura, sendo que estas podem modificar-se por consequência do transporte, armazenamento e utilização destes materiais. As etapas de cura transformam os reagentes epoxidílicos de baixa massa molar em um material altamente reticulado com estrutura tridimensional, a qual envolve segmentos da resina e do agente de cura (ou endurecedor). Uma das aplicações industriais do sistema DGEBA/DDM curado é na encapsulação de transformadores de for-

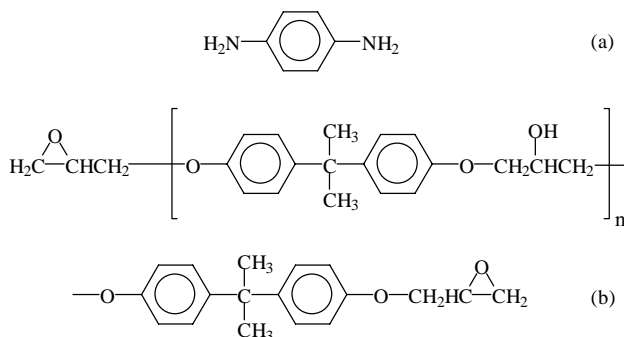
ça a seco, uso de interesse deste trabalho. A encapsulação é um método que visa, principalmente, manter altos níveis de isolamento elétrico entre condutores, conexões, componentes e outras partes elétricas bem como estabilidade estrutural.

O sistema curado DGEBA/DDM constitui um polímero amorfo que se encontra em seu estado vítreo à temperatura ambiente. Os materiais amorfos vítreos, reticulados ou não, podem ser concebidos como líquidos superresfriados<sup>[2]</sup>, os quais possuem excesso termodinâmico de volume e entalpia. O processo que levará estes materiais a, espontaneamente, densificarem-se no sentido de atingirem um estado de equilíbrio metaestável (relaxação estrutural) denomina-se envelhecimento físico e, portanto, ocorrerá em todos os materiais vítreos, quer sejam poliméricos, monoméricos, orgânicos ou inorgânicos<sup>[3,4]</sup>. A influência do envelhecimento físico nas propriedades viscoelásticas das resinas epóxi baseadas no DGEBA foi bastante estudada por McKenna e colaboradores, pois esta resina serve como modelo no estudo das estruturas reticuladas<sup>[5-9]</sup>. A relaxação estrutural é consequência do estado de não equilíbrio do estado vítreo, e a velocidade de ocorrência deste processo depende da temperatura, da pressão e da história do material vítreo. Todas as propriedades que dependem do volume específico (ou do volume livre) se alteram durante este processo e, portanto, o envelhecimento físico possui importância prática na determinação das propriedades de engenharia destes vidros.

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do envelhecimento físico nas propriedades térmicas e mecânicas de uma série de sistemas DGEBA/DDM, submetidos a diferentes processos de cura e envelhecimento, por meio de duas técnicas de análise térmica: DSC e DMA. A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a velocidade de envelhecimento para os diferentes sistemas.

## Experimental

Os reagentes utilizados (Figura 1) foram a resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e a diamina aromática tetrafuncional, 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM). Estes foram misturados estequiometricamente (2:1) e homogeneizados a 90°C, sob vigorosa agitação. Após este procedimen-



**Figura 1.** Estrutura química dos reagentes: (a) diaminodifenilmetano (DDM); (b) diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA).

to, que originou um líquido viscoso e transparente, a mistura reacional foi conduzida à cura isotérmica a 115°C por diversos tempos ( $t_c$ ). Cada tempo de cura utilizado gera um sistema com determinado grau de conversão<sup>[10]</sup>. Após, cada espécie foi envelhecida a 100°C ( $T_a$ ) por períodos que variaram de 240 a 4320 minutos ( $t_a$ ). A seleção da temperatura de 100°C ocorreu após a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos sistemas não envelhecidos e deu-se devido a esta ser inferior à temperatura de transição vítrea de todos os sistemas.

Para os experimentos de DSC, a mistura reacional foi curada e envelhecida diretamente em cápsulas apropriadas. Estes foram realizados em um equipamento *Perkin-Elmer*, modelo DSC-4, com taxa de aquecimento de  $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  em um intervalo de temperatura de 40 a 250°C.

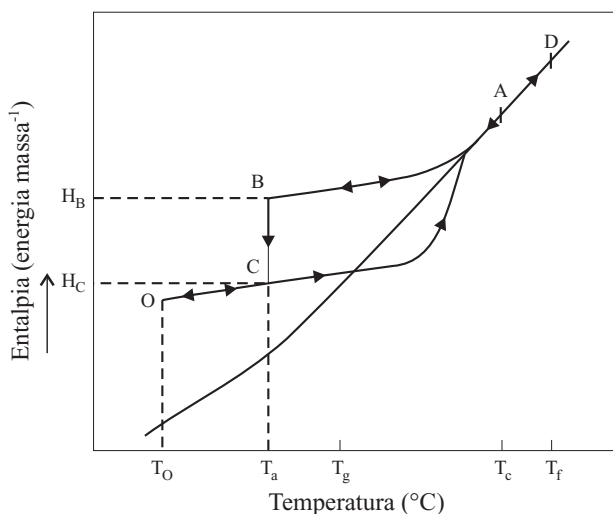
Para os experimentos de DMA, os reagentes foram homogeneizados diretamente em molde de alumínio (8 x 4 x 1 mm), no qual foram submetidos aos processos de cura e envelhecimento. As medidas de DMA foram realizadas em um analisador dinâmico-mecânico, PL-DMTA, fabricado pela *Polymer Laboratories*, no modo flexão, nas frequências de 0,1; 1,0 e 10 Hz. A taxa de aquecimento foi de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  em um intervalo de temperatura de  $-150^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio.

## Resultados e Discussão

### Evento Endotérmico

Devido às relaxações estruturais decorrentes do processo de envelhecimento físico, a entalpia do sistema amorfo diminui e, conseqüentemente a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) relacionada com o pro-

cesso de relaxação aumenta. O trabalho pioneiro de Ophir<sup>[11]</sup> e colaboradores relacionou a relaxação de entalpia às mudanças nas propriedades mecânicas de estruturas epóxi, por consequência do envelhecimento em temperaturas abaixo da  $T_g$ . Este trabalho foi um dos primeiros a atribuir aos processos de relaxação as mudanças nas propriedades das resinas epóxi. Algumas interpretações errôneas, relativas a este fenômeno, ocorreram antes deste trabalho. Esta confusão originou-se devido à presença de inhomogeneidades nas matrizes poliméricas reticuladas. Desta forma, Kreibich e Schmid<sup>[12]</sup> atribuíram o pico endotérmico apresentado pelas amostras envelhecidas à separação de fase entre regiões de alta e baixa densidades de reticulação. A posição e intensidade do pico endotérmico dependem das condições de envelhecimento, isto é, temperatura e tempo. A extensão dos processos de relaxação entálpica em resinas parcialmente curadas depende do grau de conversão e, subseqüentemente, da densidade de reticulação da matriz polimérica. A Figura 2 demonstra esquematicamente como o valor de  $\Delta H$  comporta-se em função da temperatura, de acordo com a história térmica executada neste trabalho. As amostras encapsuladas, já curadas, foram resfriadas até a temperatura de envelhecimento  $T_a$  (100°C)- segmento AB- mantidas em  $T_a$  por um tempo  $t_a$ - segmento BC- e depois resfriadas até  $T_0$  (40°C), temperatura inicial do experimento de DSC- segmento CO- dando-se início ao aquecimento a 10°C/min ( $\phi$ ) até  $T_f$  (250°C), tempera-



**Figura 2.** Diagrama esquemático da evolução da entalpia durante uma história térmica incluindo um envelhecimento isotérmico a  $T_a$  (caminho ABCOCD).

tura final- segmento OD. O valor de  $\Delta H$  pode ser calculado segundo a equação<sup>[13]</sup>:

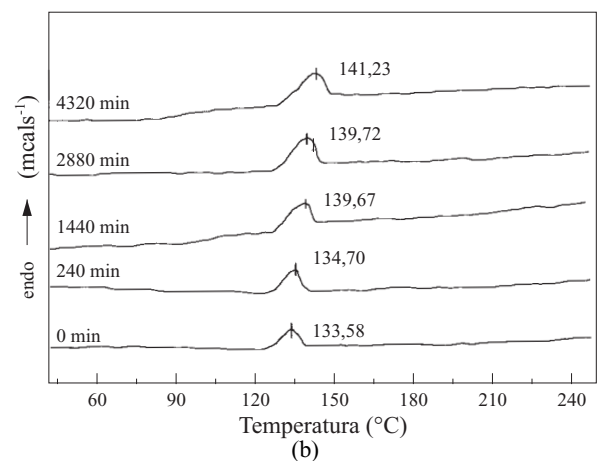
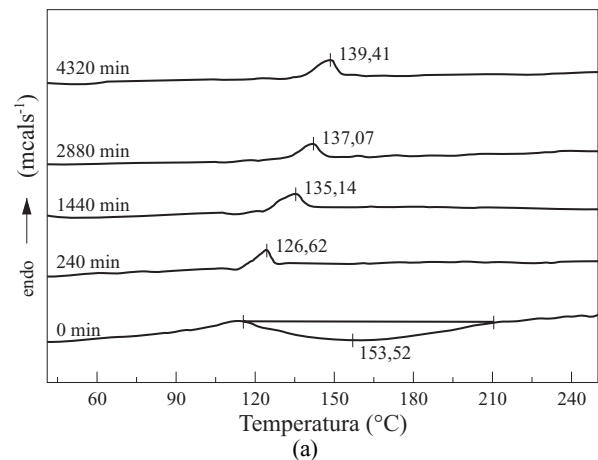
$$\Delta H = H_B(T_a, t_a) - H_C(T_a, t_a) \quad (1)$$

e também por,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_0} C_p(env) dT - \int_{T_1}^{T_0} C_p(ref) dT \quad (2)$$

onde  $C_p(env)$  e  $C_p(ref)$  são as capacidades caloríficas da amostra envelhecida e da referência, respectivamente.

As curvas DSC das amostras curadas a 45 e 90 min estão apresentadas na Figura 3. Observa-se que a amostra curada durante 45 min (Figura 3a) e não submetida ao envelhecimento ( $t_a=0$  min) apresenta a ocorrência de um evento exotérmico que se relaciona à entalpia residual de cura, responsável pela complementação do processo de reticulação. No entanto, após o envelhecimento,



**Figura 3.** Curvas DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C por (a) 45 min e (b) 90 min e envelhecido a 100°C durante os tempos indicados.  $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

todos os sistemas mostram a ocorrência de um evento endotérmico, que denota a relaxação de entalpia ocorrida. O mesmo comportamento apresentado pelo sistema curado por 45 min foi encontrado nas amostras curadas por 20 e 30 min. Todos os sistemas curados a 90 min (Figura 3b) e também os curados a 60 min, envelhecidos e não envelhecidos, mostram a ocorrência do pico endotérmico, evidenciando que os tempos de cura de 60 e 90 min levam este sistema reacional à sua completa conversão, na temperatura de cura utilizada ( $T_c = 115^\circ\text{C}$ ). Imediatamente após os processos de cura e envelhecimento, as temperaturas de transição vítrea destes sistemas foram determinadas por DMA, devido à sobreposição do pico endotérmico à região da transição vítrea.

#### Entalpia de Relaxação x Tempo de Envelhecimento

Determinou-se a temperatura em que ocorre o máximo do pico endotérmico ( $T_t$ ) através das curvas DSC (Figura 3) e calculou-se a área do pico, ou seja, a entalpia de relaxação ( $\Delta H / \text{cal.g}^{-1}$ ). Os dados são apresentados na Tabela 1, onde podemos observar o aumento de  $\Delta H$  com o tempo de envelhecimento.

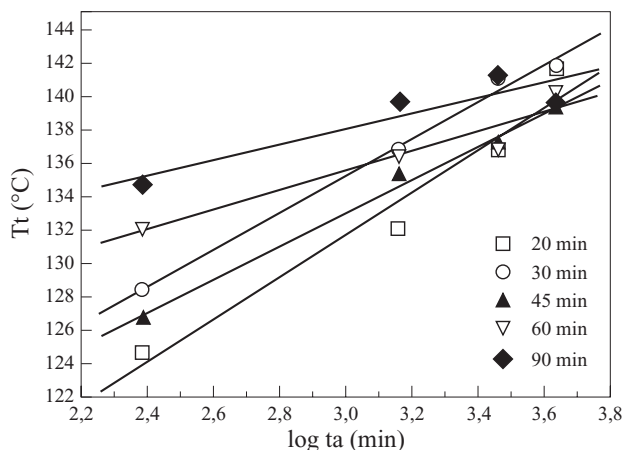
A Figura 4 mostra a evolução da temperatura de ocorrência do máximo do pico endotérmico,  $T_t$ , em função do logaritmo do tempo de envelhecimento,  $\log t_a$ . Nesta figura, pode-se observar a relação linear entre  $T_t$  e  $\log t_a$ . As inclinações das retas, segundo ajuste linear, demonstra claramente que o aumento de  $T_t$  ocorre mais acentuadamente quanto menor o tempo de cura, isto é, o efeito de  $t_a$  em  $T_t$  é maior nos sistemas curados durante menores tempos. Ainda, o aumento do tempo de envelhecimento causa uma aproximação dos valores de  $T_t$  a qual sugere a tendência do sistema em alcançar seu estado de equilíbrio intrínseco.

**Tabela 1.** Entalpia de Relaxação ( $\Delta H/\text{cal g}^{-1}$ ).

$t_a^{(a)}$ (min) →	240	1440	2880	4320
$t_c^{(b)}$ (min) ↓				
20	1,6	1,7	1,7	1,8
30	1,6	1,6	1,7	1,9
45	0,9	1,0	1,0	1,1
60	0,9	1,1	1,1	1,2
90	1,0	1,1	1,4	1,5

<sup>(a)</sup>  $t_a$  é o tempo de envelhecimento a  $100^\circ\text{C}$ ;

<sup>(b)</sup>  $t_c$  é o tempo de cura a  $115^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.** Temperatura do pico endotérmico ( $T_t$ ) versus logaritmo do tempo de envelhecimento, para diferentes tempos de cura a  $115^\circ\text{C}$ .

O processo de relaxação estrutural origina um decréscimo simultâneo do volume livre e da mobilidade segmental, a medida que o sistema tenta alcançar seu estado de equilíbrio. A mobilidade segmental dos termorrígidos pode refletir os movimentos dos segmentos da cadeia e dos finais de cadeia das regiões reticuladas, podendo também relacionar-se com o movimento de segmentos não totalmente reagidos, sendo que estes movimentos tornam-se mais dificultados com o aumento do grau de conversão da matriz<sup>[2,14]</sup>.

Imediatamente após a primeira varredura de DSC ( $40^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ ), onde foram determinados os valores de  $\Delta H$  e  $T_t$ , as amostras foram mantidas na temperatura final por 10 min, resfriadas rapidamente e, então, foi realizada uma nova corrida nas mesmas condições da anterior. Nesta segunda varredura foi possível determinar o valor da  $T_g$  para todas as amostras, não sendo observado nenhum evento térmico quer seja endo ou exotérmico, sendo que os valores encontrados são muito próximos (Tabela 2). Isto demonstra que o processo executado neste trabalho não envolveu degradação ou modificação quí-

**Tabela 2.** Temperaturas de Transição Vítrea,  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ), determinadas por DSC, segunda varredura.

$t_a^{(a)}$ (min) →	0	240	1440	2880	4320
$t_c^{(b)}$ (min) ↓					
20	162,0	158,6	159,5	160,8	158,2
30	159,3	164,8	162,7	162,4	161,0
45	162,4	164,5	162,2	160,1	159,7
60	162,3	162,9	163,4	161,0	160,5
90	161,7	162,0	163,2	162,6	158,1

<sup>(a)</sup>  $t_a$  é o tempo de envelhecimento a  $100^\circ\text{C}$ ;

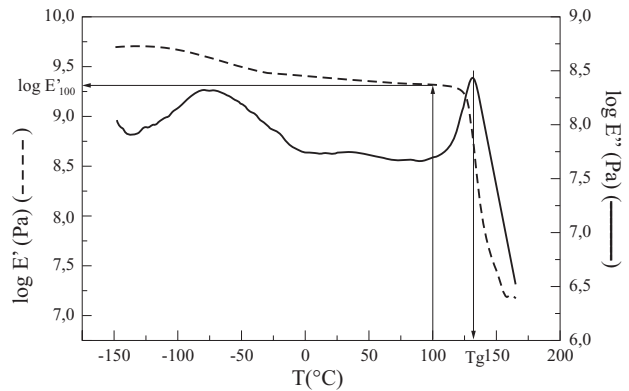
<sup>(b)</sup>  $t_c$  é o tempo de cura a  $115^\circ\text{C}$ .

mica, somente acomodações estruturais, pois o aquecimento das amostras acima da sua  $T_g$  apagou a história térmica, levando todas as amostras a virtualmente o mesmo valor de  $T_g$ , independente dos tempos e temperaturas de cura e envelhecimento inicialmente utilizados.

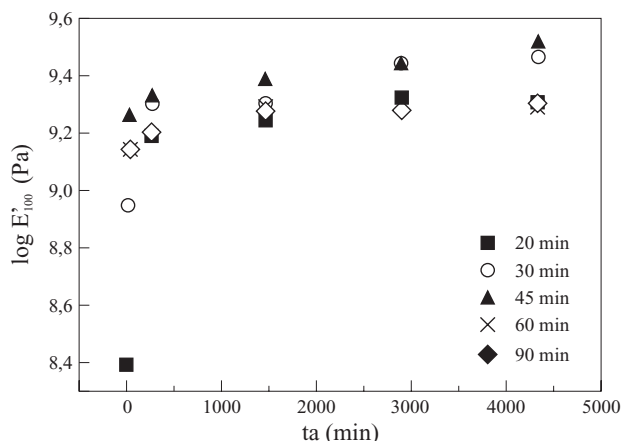
### Módulo Dinâmico de Armazenamento

Neste estudo, foi monitorado o valor da componente real do módulo dinâmico,  $E'$  (módulo de armazenamento), a  $100^\circ\text{C}$  (temperatura de envelhecimento), pois sabe-se que as mudanças esperadas para esta propriedade encontram-se localizadas em torno da  $T_a$ <sup>[2,14,15,16]</sup> (Figura 5). Esta localização de efeitos deve-se ao fato de cada sistema possuir um espectro de relaxação, sendo que cada mecanismo associado a este espectro relaciona-se a uma certa escala de movimento e a um certo tempo, os quais são dependentes da temperatura em que o sistema se encontra. A uma dada temperatura de envelhecimento físico, cada mecanismo de relaxação está inserido em um dos três grupos seguintes: (1) elementos relacionados a movimentos de larga escala espacial que estão praticamente imobilizados devido às restrições do ambiente e, portanto, não participam do processo de envelhecimento; (2) elementos relacionados a movimentos de média escala espacial que estão impedidos pelas vizinhanças mas, mesmo assim, podem mover-se participando do envelhecimento e (3) elementos relacionados a movimentos de curta ou curtíssima escala, que encontram-se totalmente livres e estão em um estado de equilíbrio local. Elementos do grupo dois rearranjam-se no envelhecimento na tentativa de atingir seu estado de equilíbrio, levando a impedimentos produzidos por seus próprios movimentos, enquanto que os elementos dos grupos um e três, mantêm-se essencialmente inalterados: este constitui o processo de envelhecimento.

O processo de envelhecimento isotérmico a temperaturas menores que a  $T_g$  ( $T_a < T_g$ ) leva ao retardamento de certos movimentos (grupo dois) cuja escala espacial aumenta com a  $T_a$ . Este, portanto pode ser considerado como um mecanismo de difusão molecular progressivamente retardante, no qual sua amplitude, que é função da temperatura, é gradativamente imobilizada fisicamente. Este efeito localizado indica, então, que elementos específicos de relaxações intermediárias estão envolvidos no processo de envelhecimento físico a



**Figura 5.** Método de obtenção do módulo de armazenamento  $E'$  a  $100^\circ\text{C}$  ( $T_a$ ) e da  $T_g$  dos sistemas DGEBA/DDM via DMA. Curva obtida a  $1,0\text{ Hz}$ .



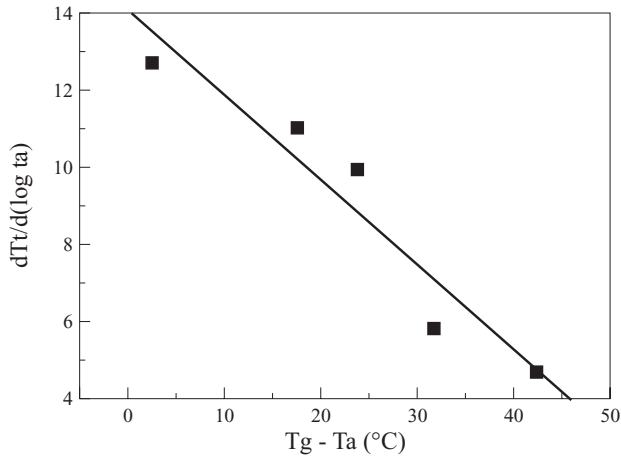
**Figura 6.** Evolução do módulo de armazenamento  $E'$  a  $100^\circ\text{C}$  ( $T_a$ ) do sistema DGEBA/DDM com o tempo de envelhecimento. Tempos de cura ( $t_c$ ) indicados.

uma temperatura particular. Esta localização de efeitos no envelhecimento físico sugere que não será necessário aquecer-se a amostra envelhecida até uma temperatura acima da  $T_g$  para apagá-los. Esta constitui uma característica muito importante do ponto de vista industrial<sup>[16]</sup>.

A Figura 6 mostra os valores de  $\log E'$  a  $100^\circ\text{C}$  ( $T_a$ ) dos sistemas ( $E'_{100}$ ), obtidos a  $1,0\text{ Hz}$ , podendo-se observar uma tendência crescente de  $E'$  com o tempo de envelhecimento, evidenciando um aumento da rigidez do material. O aumento do módulo está associado com a redução espontânea do excesso de volume livre. O mesmo comportamento foi encontrado nas medidas realizadas a  $0,1$  e  $10\text{ Hz}$ .

### Velocidade de Envelhecimento

Neste trabalho, a velocidade de envelhecimento será definida a partir dos valores de  $T_t$  (temperatura do pico endotérmico, via DSC), a partir dos



**Figura 7.** Velocidades de envelhecimento a partir das temperaturas Tt em função de (Tg - Ta).

valores do módulo de armazenamento a 100°C,  $E'_{100}$  e a partir dos valores das temperaturas de transição vítrea dos sistemas determinados por DMA pela inflexão da curva do módulo de perda ( $E''$ ), a 1,0 Hz (Figura 5).

A Figura 7 apresenta o comportamento da velocidade de envelhecimento considerando os valores de Tt,  $R_{Tt}$ , em função de (Tg-Ta), que é uma medida do afastamento do equilíbrio<sup>[13,14]</sup>.  $R_{Tt}$  é dada pela inclinação das retas da Figura 4:

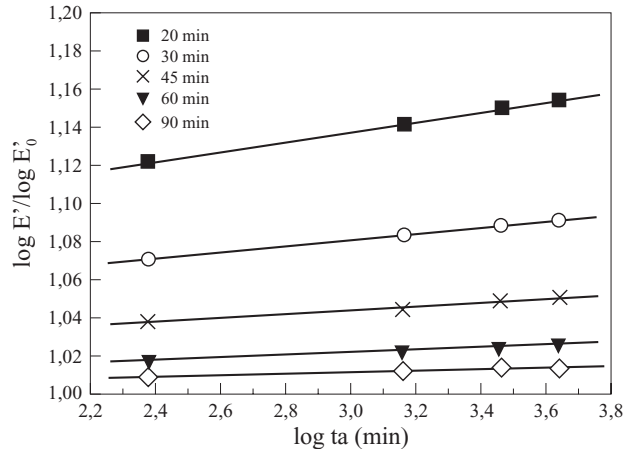
$$Ra_{Tt} = \frac{dTt}{d \log ta} \quad (3)$$

Como pode ser constatado, a velocidade  $R_{Tt}$  diminui linearmente em relação a Tg-Ta. Isto indica que o processo de relaxação estrutural ainda está em evolução, isto é, o processo deverá continuar ocorrendo em sistemas curados por tempos maiores que 90 min, a 115°C.

A Figura 8 apresenta o módulo de armazenamento normalizado em função do logaritmo do tempo de envelhecimento (ta). Esta relação apresenta-se linear.

O módulo de armazenamento normalizado,  $\log E'/\log E'_0$  consiste no módulo de armazenamento,  $E'$  a 100°C, em um tempo de envelhecimento, ta, dividido pelo módulo de armazenamento em ta=0 min,  $E'_0$ . Esta normalização visa atenuar ou, até, eliminar os efeitos associados com o processamento das amostras<sup>[17]</sup>.

A velocidade de envelhecimento a partir do módulo de armazenamento pode ser calculada a partir da inclinação das retas da Figura 8, segundo a equação<sup>[2,17]</sup>:



**Figura 8.** Módulo normalizado em função do tempo de envelhecimento. Tempos de cura indicados.

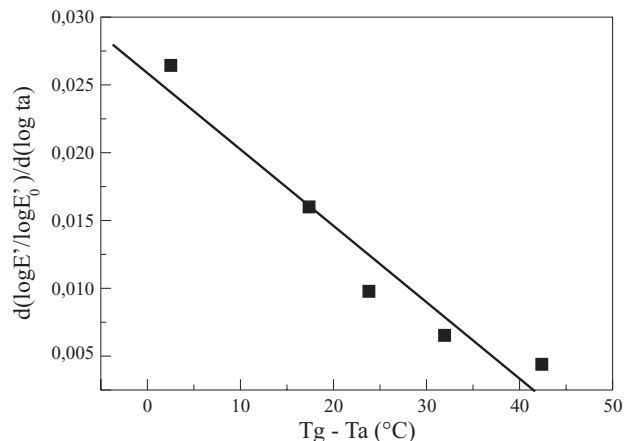
$$Ra_{E'} = \frac{d(\log E'/\log E'_0)}{d(\log ta)} \quad (4)$$

Na Figura 9 estão plotados os valores da velocidade  $Ra_{E'}$  em função de (Tg - Ta). Observa-se nesta figura que, quanto maior o afastamento entre a Ta e a Tg, menor será  $Ra_{E'}$ , segundo ajuste linear.

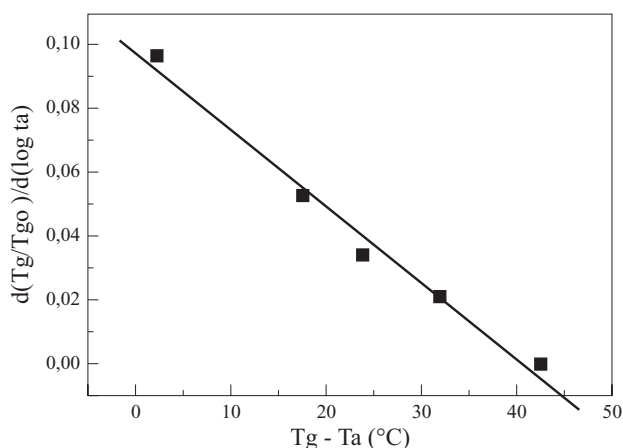
O mesmo procedimento anterior pode ser realizado utilizando-se os valores de Tg. A Tg normalizada consiste na Tg relativa a um tempo de envelhecimento ta, dividida por Tg<sub>0</sub> que é a Tg da amostra a ser envelhecida, ta=0 min. A velocidade  $Ra_{Tg}$  será, portanto:

$$Ra_{Tg} = \frac{d(Tg/Tg_0)}{d(\log ta)} \quad (5)$$

Também neste caso,  $Ra_{Tg}$  e Tg-Ta apresentam uma relação linear.



**Figura 9.** Velocidades de envelhecimento a partir do módulo de armazenamento normalizado em função de (Tg - Ta).



**Figura 10.** Velocidades de envelhecimento a partir da Tg normalizada em função de (Tg - Ta).

Comparando-se o comportamento das velocidades de envelhecimento definidas segundo as equações 3, 4 e 5, observa-se que todas relacionam-se linearmente com Tg-Ta. Portanto, tanto os valores de Tt, de E' 100 ou de Tg podem ser utilizados para o cálculo da velocidade de envelhecimento a Ta < Tg, pois ambos apresentam a mesma relação com Tg-Ta, indicando o decréscimo linear da velocidade de envelhecimento a medida que aumenta o grau de conversão da matriz e conseqüentemente diminui a mobilidade da rede reticulada.

## Conclusões

A entalpia de relaxação, que apresenta-se como um pico endotérmico nas curvas DSC das amostras envelhecidas, e a temperatura máxima de ocorrência (Tt) aumentam com o tempo de envelhecimento. Este efeito denota o avanço do processo de envelhecimento físico realizado, no qual maiores tempos de envelhecimento levam a relaxações caracterizadas por maiores variações de entalpia.

O módulo de armazenamento E' mostrou-se sensível às condições iniciais de cura dos sistemas epoxidílicos (conversão química) e também às alterações estruturais decorrentes do processo de envelhecimento. O valor do módulo E' a 100°C, E' 100, apresenta uma tendência crescente devido ao processo de envelhecimento, para todos os sistemas estudados, evidenciando um aumento na rigidez do material.

A velocidade do envelhecimento físico definida através da temperatura do pico endotérmico,

através do módulo de armazenamento ou através da temperatura de transição vítrea, decresce na medida que a Tg do sistema inicial aumenta, ou seja, quanto maior o grau de conversão, menor a velocidade, possivelmente devido à menor mobilidade molecular das estruturas mais densamente reticuladas.

## Referências Bibliográficas

1. May, C.A. - "Epoxy Resins: Chemistry and Technology", Marcel Dekker Inc., New York (1988).
2. Wang, X. & Gillham, J.K. - J. Appl. Polym. Sci., 47, p.447 (1993).
3. Struik, L.C.E. - "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", in: Aging, Physical, Vol 1, p.595, H. Mark, N. Bikales, C. Overberger & G. Menges (ed.), John Wiley & Sons, New York (1986).
4. Struik, L.C.E. - "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam (1978).
5. McKenna, G.B. & Lee, A. - Polymer, 29, p.1812 (1988).
6. McKenna, G.B. & Lee, A. - Polymer, 31, p.423 (1990).
7. McKenna, G.B. & G'Sell, C. - Polymer, 33, p.2103 (1992).
8. McKenna, G.B. & Waldron, W.K. - J. Rheol., 39(2), p.471 (1995).
9. McKenna, G.B.; Leterrier, Y. & Schultheisz, C.R. - Polym. Eng. Sci., 35, p.403 (1995).
10. Miranda, M.I.G. & Samios, D. - Eur. Polym. J., 33:3, p.325 (1997).
11. Ophir, Z.H., Emerson, J. A & Wilkes, G.L. - J. Appl. Polym. Sci, 49, p.5032 (1978).
12. Kreibich, U.T. & Schmid, R. - J. Polym. Sci.; Symp., 53, p.177 (1975).
13. Montserrat, S. - J. Appl. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys., 32, p.509 (1994).
14. Venditti, R.A. & Gillham, J.K. - J. Appl. Polym. Sci., 45, p.1501 (1992).
15. Wang, X. & Gillham, J.K. - J. Appl. Polym. Sci., 47, p.425 (1993).
16. Maddox, S.L. & Gillham, J.K. - J. Appl. Polym. Sci., 64, p.55 (1997).
17. Brennan, A.B. & Feller, F. - J. Rheol., 39(2), p.453 (1995).

Recebido: 13/04/99

Aprovado 27/09/99