

Morfologia Co-Contínua na Mistura Poliestireno/Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila

Ana Cristina F. Moreira, Francisco O. Cario Júnior, Bluma G. Soares
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Resumo: Misturas de PS/EVA, preparadas sob diferentes condições numa câmara de mistura interna, foram avaliadas quanto ao grau de continuidade ou co-continuidade de fases. Três técnicas foram empregadas: ensaio de extração seletiva, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). As diferentes temperaturas empregadas no processamento das misturas afetam substancialmente a faixa de co-continuidade e o ponto de percolação. Pôde-se observar que temperaturas mais altas de processamento acarretam num estreitamento da faixa de co-continuidade. As misturas PS/EVA na composição 60/40 %vol apresentaram uma morfologia do tipo co-continua, independente da temperatura empregada no processamento ou do tipo de EVA. Na composição complementar, PS/EVA (40/60 % vol), a morfologia passa a ser dependente tanto da temperatura de processamento como do tipo de EVA empregado. As morfologias obtidas por SEM confirmaram os resultados obtidos nos ensaios de extração seletiva. A técnica de DMTA mostrou ser uma boa alternativa para correlacionar estrutura molecular e morfologia.

Palavras-chave: *Morfologia co-continua, mistura, propriedades dinâmico-mecânicas.*

Continuous Morphology in Polystyrene/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends

Abstract: Polystyrene/ethylene – vinyl acetate (EVA) copolymer blends were prepared in an internal mixer with the purpose of investigating the cocontinuous range. The effect of the processing temperature and the chemical composition of the EVA component was studied by scanning electron microscopy (SEM), selective extraction experiments and dynamic mechanical analyses (DMTA). A decrease of mixing temperature and an increase of vinyl acetate content in the EVA component resulted in a shift of the percolation threshold of dispersed PS to lower concentrations. The range where cocontinuous structure can be found depends upon the processing temperature and the EVA nature. The results obtained from selective extraction experiments are in agreement with those obtained from SEM. The changes in phase morphology with the composition and temperature processing was also confirmed by DMTA results.

Keywords: *Polymer blends, polystyrene, EVA copolymer, co-continuity.*

Introdução

A mistura de dois ou mais polímeros tem sido uma das fontes mais interessantes para a formação de novos materiais poliméricos. Na sua grande maioria, as misturas poliméricas são imiscíveis, e portanto, apresentam estrutura morfológica multifásica. Este tipo de mistura pode apresentar diferentes estruturas morfológicas que dependem basicamente da composição da mistura, da tensão interfacial, das condições de processamento e das propriedades reológicas dos seus

componentes. Normalmente, observa-se uma morfologia do tipo fase dispersa/matriz, quando um dos polímeros encontra-se em baixa concentração^[1,2]. Com o aumento da fase em menor concentração (fase dispersa), as partículas tornam-se muito próximas e começam a coalescer, alcançando o ponto de percolação. Acima desta concentração, maiores teores do componente em menor concentração são incorporados à estrutura em percolação até o momento em que ambos os componentes da mistura fazem parte de uma única estrutura. Esta estrutura morfológica é chamada de co-continua,

Autor para correspondência: Bluma G. Soares, IMA/UFRJ, Caixa Postal 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: bluma@ima.ufrj.br

onde cada fase apresenta-se de forma contínua e entrelaçada^[3-5].

Diversas relações matemáticas têm sido propostas para estimar o ponto de inversão de fase, baseadas na razão de torque^[4-6] ou na razão de viscosidade entre os componentes da mistura^[7-9]. De acordo com estas teorias e relações matemáticas, quando a razão de viscosidade entre os componentes é diferente de um, o componente de menor viscosidade encapsula o componente de maior viscosidade e torna-se a fase contínua da mistura. Todas estas teorias predizem que a morfologia do tipo co-contínua é alcançada em um único valor de concentração. Entretanto, vários resultados experimentais têm mostrado que este tipo de morfologia não é formado em uma única fração volumétrica, mas sim, em uma faixa de composição^[10-14]. A faixa de co-continuidade depende da tensão interfacial^[11-13], da elasticidade dos componentes no estado fundido e também das condições de processamento^[15].

Misturas poliméricas com estrutura co-contínua encontram diversas aplicações, como materiais com propriedades de barreira, compósitos condutores e materiais com modificadores de resistência ao impacto^[16-17].

O objetivo deste trabalho é avaliar a faixa de composição polimérica na qual a mistura de PS/EVA alcança a co-continuidade e como esta composição pode ser influenciada pela temperatura de processamento e pelo teor de acetato de vinila no EVA.

O EVA foi escolhido como um dos componentes desta mistura devido às suas características especiais. Ele promove uma excelente processabilidade ao material polimérico. Além disso, o EVA pode ser obtido com diferentes teores de acetato de vinila (VA), o que diferenciará o grau de cristalinidade e suas características elastoplásticas.

A avaliação morfológica de misturas poliméricas é feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Contudo, outras técnicas mais simples e de maior abordagem podem ser empregadas para indicar o grau de continuidade e co-continuidade das fases poliméricas através de correlações com a morfologia observada por SEM. Dentre elas, destaca-se a utilização da técnica de extração seletiva de uma das fases, inicialmente empregada por Favis et al^[18,19], e mais recentemente, a técnica de DMTA^[16], empregada mais freqüentemente para avaliação de transições primárias e secundárias de polímeros, entre outros fatores.

Experimental

Materiais - Poliestireno comercial (PS, MFI = 6 g/10 min, fornecido pela EDN) e dois tipos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA18, teor de acetato de vinila (VA) = 18 %, MFI = 2 g/10min, fornecido pela Petroquímica Triunfo e EVA28, teor de VA = 28 %, MFI = 25 g/10min, fornecido pela Politeño) foram empregados neste estudo.

Mistura - Todas as misturas foram preparadas em um misturador interno Haake (Rheomix-600), empregando rotores do tipo 'roller' a uma velocidade de 60 rpm. Quatro sistemas foram estudados combinando misturas de PS/EVA18 e PS/EVA28 em duas temperaturas de processamento, 160 °C e 200 °C. As amostras foram moldadas por compressão, nas mesmas condições de processamento.

Extração seletiva / Cálculo da continuidade das fases - O grau de continuidade de cada fase foi obtido pelo ensaio de extração seletiva. A fase de PS foi seletivamente extraída com metil-etil-cetona (MEK) por quatro dias à temperatura ambiente. Este procedimento foi suficiente para remover completamente a fração solúvel, uma vez que, a amostra foi levada até peso constante e a massa perdida correspondia à fração em peso de PS. A fase de EVA não pode ser extraída seletivamente porque o solvente que pode extrair o EVA (tolueno à quente) também dissolve a fase de PS. Após a extração com MEK, o pedaço da amostra que não foi destruído foi retirado do solvente, seco e pesado.

Microscopia - A morfologia das diferentes misturas foi observada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol (modelo JSM-5300). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, submetidas ao ataque de solvente (MEK) para retirar a fase de PS e recobertas com ouro antes de serem analisadas.

DMTA - Amostras retangulares (2 x 10 x 25 mm) foram preparadas por compressão e submetidas à análise de DMTA, MK-III da Rheometric Scientifics, no modo de flexão. Curvas de módulo de armazenamento (E') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) foram obtidas em função da temperatura. As condições de ensaio empregadas foram: freqüência de 1 Hz e velocidade de aquecimento de 2 °C / min.

Resultados e Discussão

A extração seletiva de PS com MEK foi empregada para todas as misturas de PS/EVA. O objetivo

deste experimento é observar os efeitos da temperatura de mistura e o teor de VA no EVA, no grau de continuidade das fases de PS e EVA.

Favis et al^[18,19] observaram que, através de testes de extração seletiva, pode-se obter tanto o ponto de percolação como a faixa de co-continuidade de misturas poliméricas heterogêneas. Em nossos ensaios, a MEK foi empregada como solvente seletivo para o PS. Quando o PS está completamente disperso na matriz de EVA, o solvente não pode chegar até os domínios de PS e nenhum material é extraído. Para esta condição, assume-se que o PS está 0 % contínuo. Aumentando a fração volumétrica do PS, a fase dispersa começa a coalescer e então apresenta um certo grau de continuidade. Este grau corresponde à quantidade de PS que pode ser extraída pelo solvente. Quando ambas as fases são contínuas, o solvente pode então dissolver toda a fase de PS sem causar destruição do corpo de prova. Após uma certa composição, a fase de PS começa a se tornar a única fase contínua e sua extração com MEK causa a destruição do corpo de prova e então uma solução leitosa é obtida.

A Figura 1 mostra a dependência do grau de continuidade com a composição, para as misturas PS/EVA. Partindo de pequenas concentrações de PS (matriz de EVA), observa-se um aumento no grau de continuidade com o aumento da composição de PS (fenômeno de percolação). Após a região de co-continuidade tem-se a inversão de fase, e então, a morfologia apresentada passa a ser uma matriz de PS com o EVA presente na forma contínua ou dispersa.

As misturas preparadas a 160 °C mostraram uma ampla faixa de co-continuidade. Quando as mesmas misturas são processadas a 200 °C, a faixa de co-continuidade torna-se mais estreita e ainda observa-se um deslocamento do ponto de percolação para maiores teores do componente em menor concentração.

A influência do teor de VA (EVA18 ou EVA28) foi mais pronunciada nas misturas com baixo teor de PS, ou seja, quando o EVA forma a matriz. Este efeito também pode ser observado na Figura 1. Nesta região, o ponto de percolação (quando o PS disperso começa a coalescer e demonstrar algum grau de continuidade) é deslocado para menores teores de PS quando é empregado o EVA28 como matriz. Este efeito foi mais significativo nas misturas processadas a 200 °C.

De acordo com a literatura, as estruturas co-contínuas formadas por estruturas alongadas não são estruturas estáveis e podem sofrer alterações devido à

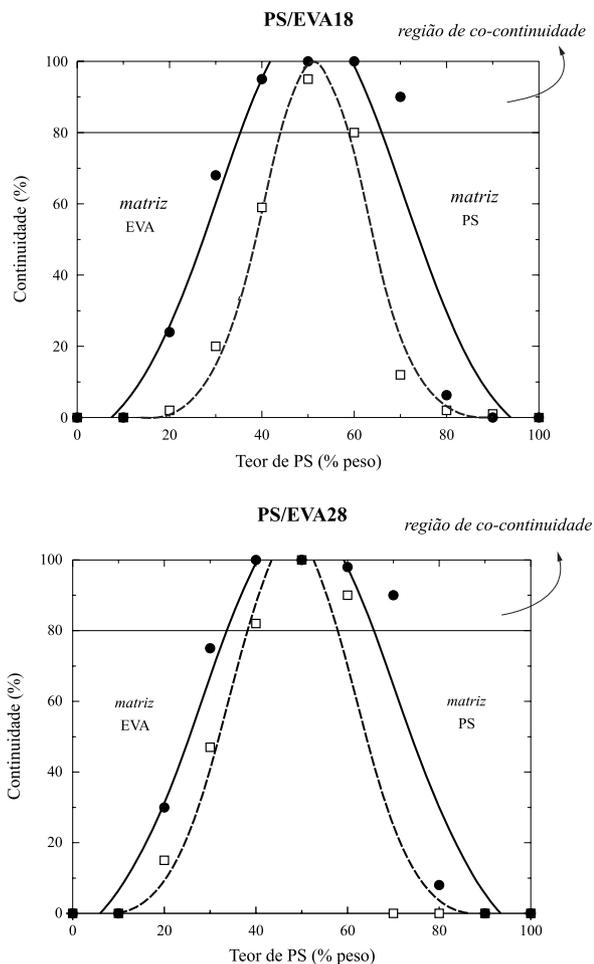
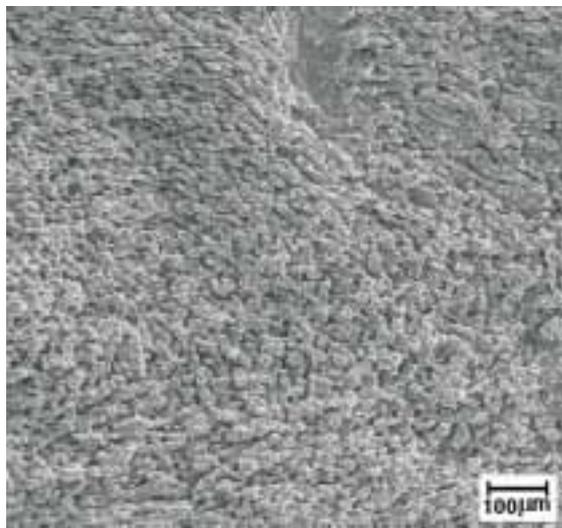


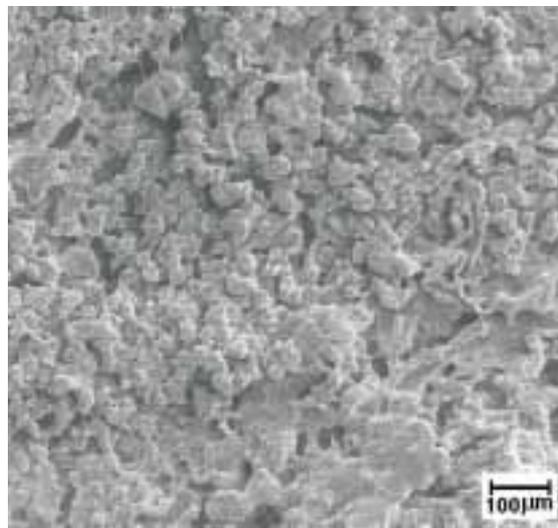
Figura 1. Grau de continuidade das fases PS e EVA nas misturas PS/EVA, em função da composição, misturas processadas a (—) 160 °C e (- - -) 200 °C

tensão interfacial^[14]. A área interfacial tende a reduzir quando uma mistura é mantida a altas temperaturas, resultando em efeitos contraditórios: aumento do tamanho da fase co-contínua ou destruição da estrutura co-contínua para formar a estrutura fase dispersa / matriz. As análises de SEM permitiram observar o efeito de aumento do tamanho de fase das misturas, sem contudo alterar a sua estrutura co-contínua. A Figura 2 apresenta a morfologia das misturas PS/EVA18 e PS/EVA28 na composição 60/40 % volume, processadas a 160 °C e 200 °C. As áreas escuras correspondem à fase de PS que foi seletivamente extraída com MEK. As misturas processadas a 160 °C mostraram morfologias do tipo co-contínua, assim como já havia indicado os ensaios de extração seletiva (Figuras 2a e 2b).

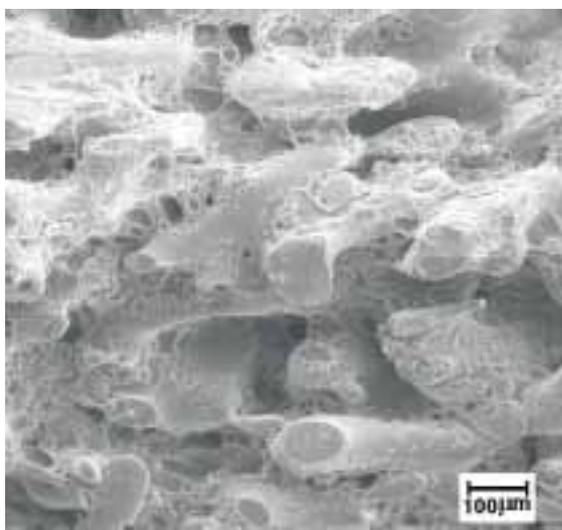
As mesmas misturas, processadas a 200 °C, mostraram também a morfologia co-contínua, entretanto



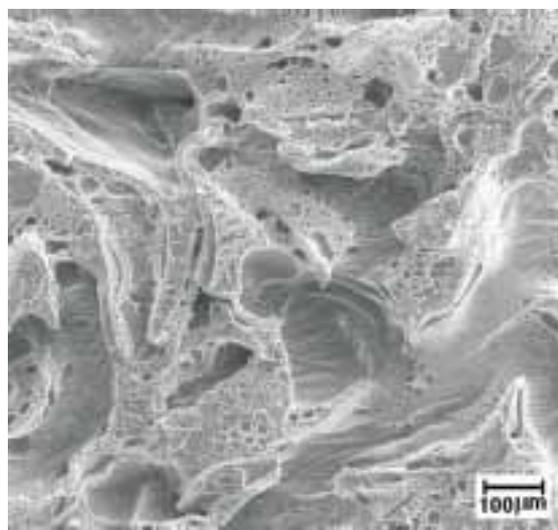
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2. Micrografias das misturas PS/EVA (60/40 % vol): (a) PS/EVA18 e (b) PS/EVA28 processadas a 160 °C; (c) PS/EVA18 e (d) PS/EVA28 processadas a 200 °C

o tamanho das fases aumentou substancialmente (veja Figuras 2c e 2d). A coalescência em misturas poliméricas com morfologia do tipo co-contínua, submetidas à têmpera em altas temperaturas, já foi reportada na literatura^[12-14], e pode ser favorecida pela tensão interfacial entre os componentes da mistura imiscível e também pela redução da viscosidade durante o processamento e moldagem a altas temperaturas^[13,15,20,21]. Nesta composição, aquela composta com EVA28 mostrou um efeito maior de coalescência.

As morfologias das misturas PS/EVA (40/60 % vol) também foram avaliadas como função da temperatura de processamento (Figura 3). Nesta compo-

sição, o PS constitui o componente em menor concentração e pôde-se observar a mudança do tipo de morfologia de co-contínua para dispersão/matriz com o aumento de temperatura. A mistura PS/EVA28 (40/60 %vol) apresentou uma morfologia do tipo co-contínua quando processada e moldada a 160 °C (Figura 3b). Estes resultados estão em concordância com os ensaios de extração seletiva.

A mistura PS/EVA18 (40/60 % vol) também apresentou uma morfologia do tipo co-contínua quando processada a 160 °C (Figura 3a). Entretanto, pôde-se observar alguns buracos dentro da fase de EVA, que estão relacionados à alguma fração de PS sob forma

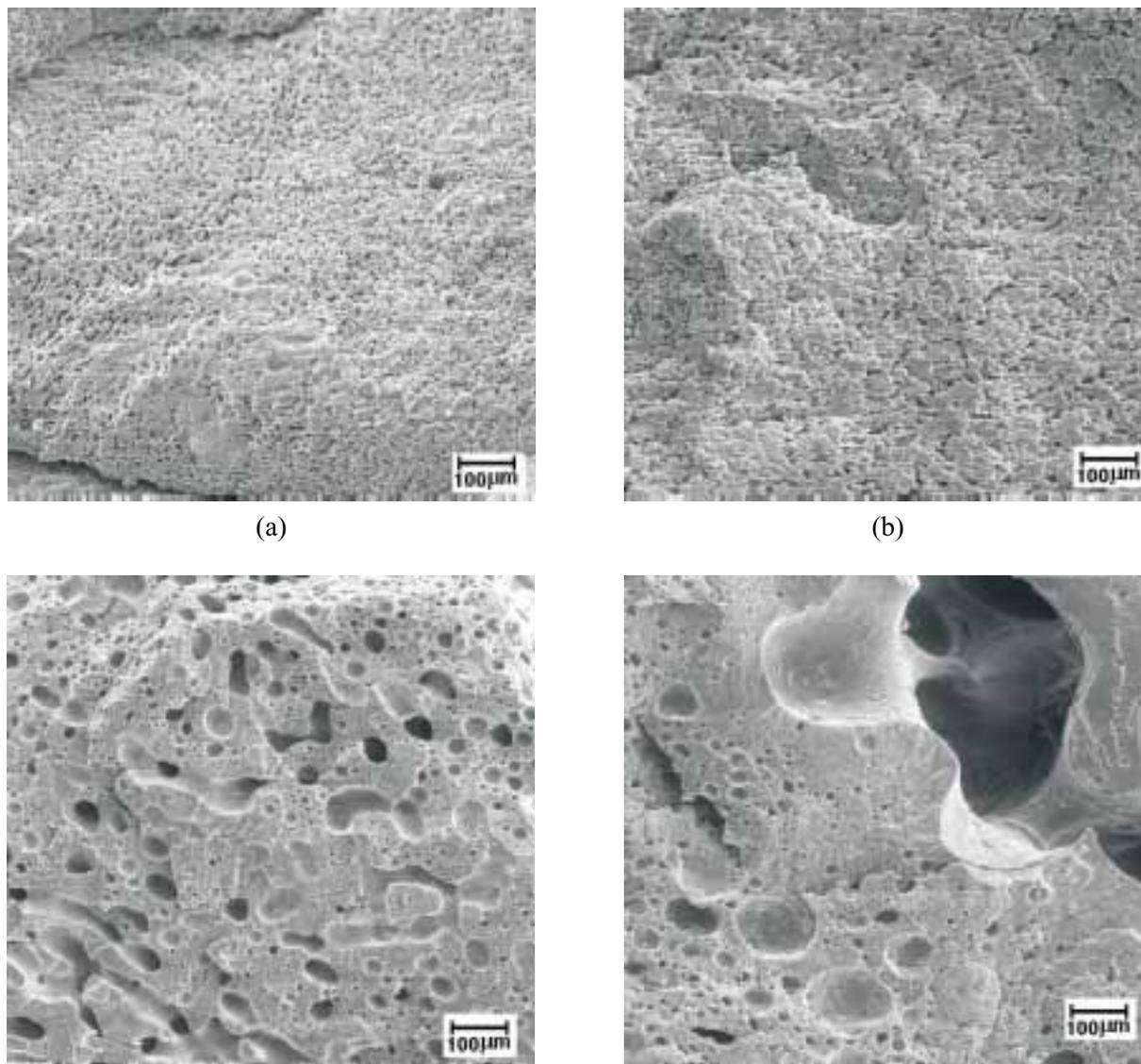


Figura 3. Micrografias das misturas PS/EVA (40/60 % vol): (a) PS/EVA18 e (b) PS/EVA28 processadas a 160 °C; (c) PS/EVA18 e (d) PS/EVA28 processadas a 200 °C

dispersa. Aumentando a temperatura de processamento para 200 °C, ocorreu a ruptura da fase de PS em ambas as misturas (PS/EVA18, Figura 3c e PS/EVA28, Figura 3d) e, então, a morfologia do tipo co-contínua transforma-se numa morfologia do tipo fase dispersa/matriz.

O ensaio de DMTA permite estudar o efeito não só da estrutura molecular como também correlacionar os seus resultados com a morfologia das fases poliméricas. Normalmente, obtêm-se gráficos de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') ou do fator de amortecimento (tangente de perda = $\tan \delta$) como função da temperatura. Entretanto,

é uma característica de todos os dados dinâmico mecânicos que o pico de $\tan \delta$ não apareça no mesmo ponto do módulo de perda. Uma vez que o fator de amortecimento pode ser interpretado matematicamente como sendo a variável que define a taxa de mudança do módulo de elasticidade, ela deve ser utilizada para a determinação de temperaturas de transição^[22]. Em materiais amorfos, o valor de $\tan \delta$ normalmente excede a unidade, indicando que o comportamento viscoso é dominante. A mistura estudada contém um componente semi-cristalino, EVA, e outro completamente amorfo, PS. A Figura 4 apresenta a dependência da $\tan \delta$ com a temperatura para as misturas

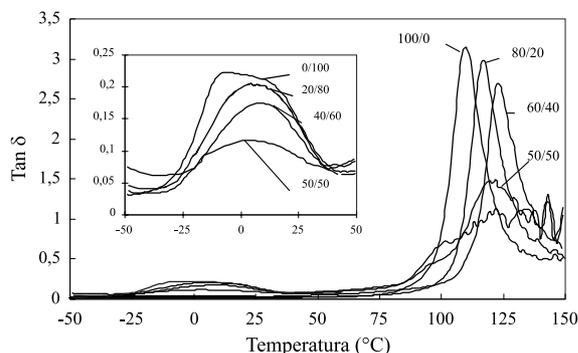


Figura 4. Dependência da $\tan \delta$ com a temperatura para as várias composições da mistura PS/EVA18 processadas a 200 °C

PS/EVA18 obtidas na temperatura de processamento de 200 °C. Como é característico de sistemas incompatíveis^[23] é evidente a presença de dois picos de transição bem distintos: a 110 °C relacionado à temperatura de transição vítrea (T_g) do PS e a, aproximadamente, -1 °C referente à fase amorfa do EVA.

A Figura 5 mostra a dependência da T_g de ambas a fases com a composição. Para as misturas ricas em PS, a T_g relativa à fase PS apresentou um aumento com o decréscimo no teor de PS, indicando um decréscimo na mobilidade da fase PS. Este fenômeno pode ser explicado da seguinte forma: quando a transição vítrea ocorre na fase PS, a fase EVA está no

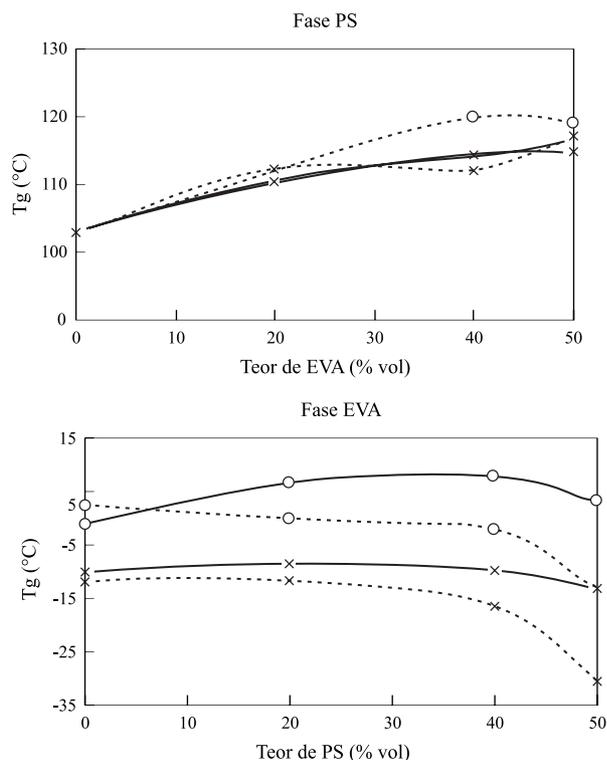


Figura 5. Variação da T_g em função do teor de EVA em misturas processadas a 160°C (—) e a 200°C (- - -), com EVA18 (O) e EVA28 (x)

estado borrachoso e expandida termicamente, originando uma mistura de forma esponjosa (menor volume livre de PS).

Em contrapartida, a fase EVA apresenta uma T_g praticamente constante independente das condições de mistura empregadas, até cerca de 40 % vol. de PS. Deve-se levar em consideração que o pico da $\tan \delta$ para o EVA é relativamente largo e pequeno (Figura 4), típico de materiais semi-cristalinos, o que pode dificultar a obtenção do máximo dessas curvas. Aumentando um pouco mais a concentração de PS, o valor da T_g sofre uma forte queda, sugerindo um aumento da mobilidade das cadeias de EVA como consequência do aumento no volume livre da fase EVA.

Os dados de DMTA permitem avaliar o valor da intensidade máxima da tangente de perda, que depende não só da fração volumétrica de cada fase na mistura mas também da morfologia, como é reportado na literatura^[24]. Outra evidência de que a relaxação é dependente do tipo de morfologia e não apenas da quantidade de cada fase, foi relatado por Khastgir et al.^[16]. Nesse trabalho, os autores conseguiram detectar um pico de $\tan \delta$ relacionado à fase cristalina do PE, em mistura contendo 70% de EVA. Os autores atribuíram esses resultados à presença de uma morfologia do tipo co-continua. De forma semelhante, Guest et al.^[25] estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de PC/ABS, observando uma queda acentuada na intensidade de $\tan \delta$, referente ao pico de T_g do PC, quando a composição deste era de 70%. Os autores sugeriram que a fase PC não estava mais na forma contínua e deste modo contribuía de forma menos significativa para a $\tan \delta$.

Na Figura 6, a intensidade máxima da $\tan \delta$ em cada fase é relacionada ao teor de PS para todas as misturas PS/EVA. É evidente que a intensidade máxima da $\tan \delta$ na fase EVA decresce com o decréscimo do teor de EVA na mistura. Entretanto, este fenômeno não pode ser relacionado apenas à composição, uma vez que, a variação é mais acentuada numa determinada concentração de PS na mistura. Observa-se ainda que, misturas constituídas pelos mesmos componentes, porém processadas a diferentes temperaturas, apresentam uma dependência diferente com a $\tan \delta$. A mudança drástica na intensidade máxima da $\tan \delta$ pode estar relacionada ao ponto de inversão de fase. Para as misturas PS/EVA18, o fenômeno ocorreu em 20 % vol de PS. Efeito similar foi observado para a intensidade máxima da $\tan \delta$ na fase PS. Nesse

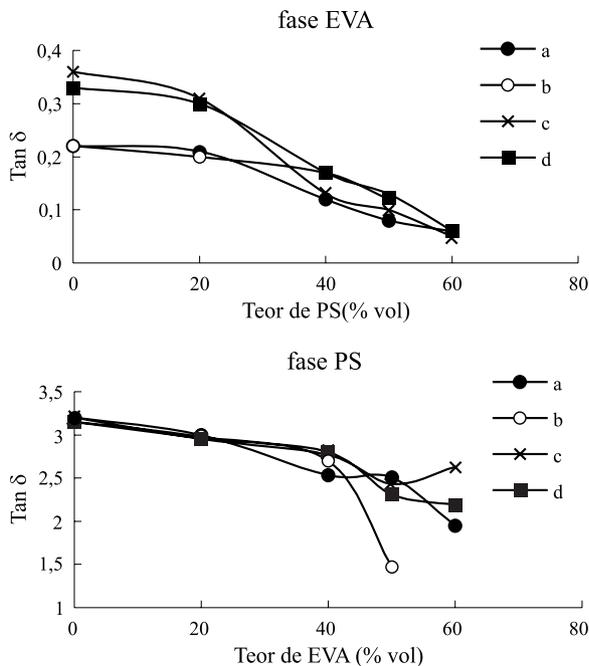


Figura 6. Variação de $\tan \delta$ das misturas PS/EVA em função da composição: PS/EVA18 processadas a (a) 160 °C e (c) 200 °C; PS/EVA28 processadas a (b) 160 °C e (d) 200 °C

caso, a descontinuidade das curvas ocorreu por volta de 40 % vol de EVA, sugerindo que essa fase começa a se tornar contínua.

O perfil das curvas de E' muda substancialmente com a composição. As maiores mudanças ocorreram na faixa de temperatura entre 0 °C e 100 °C. Nessa faixa, a fase amorfa do EVA estava acima de sua temperatura de transição vítrea e o E' decresce com o aumento deste componente na mistura. As diferenças no E' são função da amostra de EVA (EVA18 ou EVA28), porém podem também ser influenciadas pelo tipo de morfologia da mistura.

Para avaliar o efeito da composição no módulo, os valores de E' à temperatura de 80 °C foram relacionados com o teor de EVA, como mostra a Figura 7. Para baixa concentração de EVA (até 20 % vol), todas as misturas apresentaram altos valores de módulo, porque o PS forma a matriz e, a esta temperatura, ele encontra-se na forma sólida, uma vez que, sua T_g está acima de 100 °C. Com o aumento do EVA na mistura, as partículas dispersas começam a crescer devido ao processo de coalescência e a contribuição desta fase começa a se tornar importante para os valores de E' . Então, os valores de E' começam a cair porque, a 80 °C, a fase amorfa do EVA está distante de sua T_g .

As misturas PS/EVA18 processadas a 160 °C,

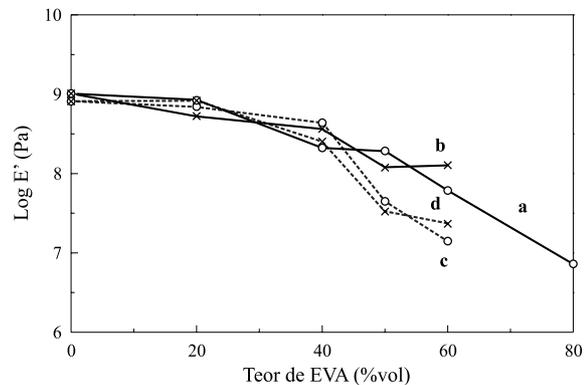


Figura 7. Variação do módulo de armazenamento (E') das misturas PS/EVA em função do teor de EVA: PS/EVA18 (—) processadas a (a) 160 °C e (c) 200 °C e PS/EVA28 (- - -) processadas a (b) 160 °C e (d) 200 °C

apresentaram uma queda nos valores de E' em concentrações acima de 20% vol. de EVA, indicando um aumento na continuidade dessa fase. Entre 40 e 50 % vol, os valores de E' permaneceram constante, sugerindo a formação de uma morfologia do tipo co-contínua. Nessa região, o aumento do teor de EVA não influencia no valor de E' porque a mistura passa a ter características de uma rede física interpenetrante. Após 50 % vol de EVA, o módulo volta a cair porque o EVA passa a formar a matriz da mistura. Estes resultados estão em concordância com os resultados de microscopia. Como observado na Figura 3, a mistura com 60 % vol de EVA apresentou uma fase contínua de EVA (matriz), com o PS presente tanto na forma contínua como na forma dispersa, dentro da fase EVA. O decréscimo no módulo E' para as misturas PS/EVA18 processadas a 200 °C ocorreu em concentrações maiores de EVA (Figura 7 – curva c). Isso indicou que a fase EVA estava dispersa dentro da matriz de PS até teores na faixa de 40 % vol, quando uma rápida mudança no E' foi observada como consequência da continuidade da fase de EVA. Em 60 % vol de EVA, a morfologia foi praticamente caracterizada por uma matriz de EVA com PS disperso, como observado pela micrografia (Figura 3c). Essa morfologia foi responsável pelos baixos valores de E' nesta composição. A diferença entre os valores de módulo observada para as mesmas misturas PS/EVA18 (40/60 % vol) processadas a 160 °C (Figura 7 - curva a) e 200 °C (Figura 7 - curva c) pôde ser atribuída às diferenças morfológicas. A morfologia co-contínua obtida na mistura processada a 160 °C resultou em módulo de maior valor.

As misturas PS/EVA28, processadas a 160 °C mostraram uma variação no E' com 20-30 % vol de

EVA (Figura 7 – curva b). O decréscimo continuou até cerca de 50 % vol onde um patamar foi obtido, indicando uma morfologia do tipo co-contínua, assim como observado na micrografia da Figura 3b. Quando essas misturas passam a ser processadas a 200 °C, o decréscimo no módulo ocorreu com menor teor de EVA do que o observado nas misturas processadas a 160 °C (Figura 7 – curva d).

Em ambas as misturas contendo 40 % vol de PS, aquelas processadas a 200 °C, exibiram menor valor de módulo, indicando uma maior influência do componente EVA nas propriedades. Esse comportamento está em forte concordância com os experimentos de extração, o que sugere que estas misturas processadas a 200 °C apresentam o PS de forma mais dispersa na matriz de EVA.

Conclusões

As diferentes temperaturas empregadas no processamento das misturas afetam substancialmente a faixa de co-continuidade e o ponto de percolação. Estas misturas são imiscíveis e apresentam uma tensão interfacial relativamente alta. As estruturas alongadas, responsáveis pela morfologia co-contínua, não estão em equilíbrio. Quando a temperatura de processamento/moldagem é mantida elevada, a área interfacial tende a reduzir, resultando em um acréscimo no tamanho da fase co-contínua ou na quebra da estrutura co-contínua para uma do tipo fase dispersa/matriz. Portanto, à alta temperatura de processamento, a faixa de co-continuidade torna-se menor. O efeito da temperatura de processamento e das características da amostra de EVA na faixa de co-continuidade também foi confirmado por SEM.

As misturas PS/EVA18 e PS/EVA28 (60/40 %vol) apresentam uma morfologia do tipo co-contínua, independente da temperatura empregada no processamento. Entretanto, é possível observar através das micrografias, uma maior heterogeneidade em misturas processadas a 200 °C. Como essas misturas apresentam duas fases contínuas, não há influência da temperatura empregada no processamento ou mesmo do tipo do EVA no módulo de armazenamento.

Na composição complementar, PS/EVA (40/60 % vol), dependendo da temperatura de processamento empregada ou da natureza do EVA, a morfologia observada muda de uma estrutura do tipo co-contínua para uma do tipo fase dispersa/matriz, como os en-

saio de extração seletiva e análise por SEM indicaram. Esse fenômeno afeta significativamente o módulo de armazenamento das misturas. As misturas processadas a 160 °C apresentaram um módulo de armazenamento maior, devido à presença da estrutura co-contínua.

Agradecimentos

Os autores do trabalho gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior - CAPES e ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - PADCT pelo apoio financeiro ao projeto.

Referências Bibliográficas

1. Favis, B. D.; Chalifoux, J. P. - *Polymer*, 29, p. 1761 (1988).
2. Favis, B. D.; Therriem, D. - *Polymer*, 32, p. 1474 (1991).
3. Lyngaae – Jorgensen, J.; Utracki, L. A. - *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 48-49, p. 189 (1991).
4. Avgeropoulos, G. N.; Weissert, F. C.; Biddison, P. H.; Böhm, G. G. A. - *Rubber Chem. Technol.*, 49, p. 93 (1975).
5. Mekhilef, N.; Verhoogt, H. - *Polymer*, 37, p. 4069 (1996).
6. Nelson, C. J.; Avgeropoulos, G. N.; Weissert, F. C.; Böhm, G. G. A. - *Angewdte Makromol. Chem.*, 60/61, p. 49 (1977).
7. Jordhamo, G. M.; Manson, J. A.; Sperling, L. H. - *Polym. Eng. Sci.*, 26, p. 517 (1986).
8. Miles, I. S.; Zurek, A. - *Polym. Eng. Sci.*, 28, p. 796 (1988).
9. Utracki, L. A. - *J. Rheol.*, 35, p. 1615 (1991).
10. Verhoogt, H.; van Dam, J.; Boer, A. P. - *Adv. Chem.*, 239, p. 333 (1994).
11. Willemse, R. C.; Boer, A. P.; van Dam, J.; Gotsis, A. D. - *Polymer*, 39, p. 5879 (1998).
12. Veenstra, H.; van Dam, J.; Boer, A. P. - *Polymer*, 40, p. 1119 (1999).
13. Veenstra, H.; van Lent, B. J. J.; van Dam, J.; Boer, A. P. - *Polymer*, 40, p. 6661 (1999).

14. Veenstra, H.; van Dam, J.; Boer, A. P. - *Polymer*, 41, p. 3037 (2000).
15. Veenstra, H.; Verkooijen, P. C. J.; van Lent, B. J. J.; van Dam, J.; Boer, A. P.; Nijhof, A. P. H. J. - *Polymer*, 41, p. 1817 (2000).
16. Ray, I.; Khastgir, D. - *Polymer*, 34, p. 2030 (1993).
17. Mamat, A.; Vu-Khank, T.; Cigana, P.; Favis, B. D. - *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.*, 35, p. 2583 (1997).
18. Mekhilef, N.; Favis, B. D.; Carreau, P. J. - *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 35, p. 293 (1997).
19. Bourry, D.; Favis, B. D. - *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 36, p. 1889 (1998).
20. Yang, L.; Bigio, D.; Smith, T. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, p. 129 (1995).
21. Lee, J.; Han, C. - *Polymer*, 40, p. 6277 (1999).
22. Canevarolo Jr., S. - *ABPol – Boletim 6 (Seção Tecnológica)*, p. 36 (1991).
23. Dawkins, J. V. - “*Dynamic Mechanical Thermal analysis of Polymers and Related Systems*”, Elsevier, New York (1986).
24. Dedecker, K.; Groeninckx, G. - *Polymer*, 39, p. 4993 (1998).
25. Namahata, S.; Guest, M. J.; Aerts, L. M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, p. 311 (1999).

Recebido: 08/01/02

Aprovado: 28/05/02