

**A NATUREZA DAS SUBSTÂNCIAS DE REFERÊNCIA NA AVALIAÇÃO DE MASSAS MOLARES DE RESINAS PBLH POR MEIO DE CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO E OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR****Marta Ferreira Koyama Takahashi, Mauro de Lima**Instituto de Aeronáutica e Espaço - CTA - Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50 - 12228-904 - São José dos Campos - SP  
**Wagner Luiz Polito**

Instituto de Química de São Carlos - USP - Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 - 13560-250 - São Carlos - SP

Recebido em 15/8/96; aceito em 13/11/96

**THE NATURE OF STANDARDS IN THE EVALUATION OF MOLAR MASS OF PBLH RESINS BY MEANS OF SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY AND VAPOR PRESSURE OSMOMETRY. The SEC and VPO behaviour of hydroxyl-terminated polybutadiene resins was investigated using toluene as solvent and polybutadiene and polystyrene as standards. The results show that molar mass obtained depend on the nature of the standards used in the calibration, specially in SEC analysis.**

**Keywords: hydroxyl-terminated polybutadiene; molar mass determination; calibration.**

**INTRODUÇÃO**

Resinas polibutadiênicas líquidas hidroxiladas (PBLH), inicialmente desenvolvidas como aglutinantes para a fabricação de propelentes, apresentam hoje uma variedade de aplicações como selantes, revestimentos, elastômeros, espumas, entre outras<sup>1</sup>. Para uma utilização adequada das resinas PBLH é necessário conhecer, entre outras características, suas massas molares médias e suas distribuições de massas molares (DMM).

Massas molares médias podem ser determinadas por várias técnicas: osmometria de membrana, espalhamento de luz, ultracentrifugação, cromatografia de exclusão por tamanho, osmometria de pressão de vapor, sendo as duas últimas as mais usadas.

Osmometria de pressão de vapor (VPO) é uma técnica diferencial termoeletrônica de determinação de massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ). A base deste método é a medida da pequena diferença de temperatura resultante da transferência de uma massa entre gotas de solvente puro e da solução do polímero, mantida na atmosfera do vapor, que é proporcional ao número de moles do soluto por unidade de massa da amostra<sup>2</sup>.

VPO é um método bastante utilizado para determinação de massas molares na faixa de 100 a 20000 daltons, devido à facilidade de medida e ao fato de se poder usar várias temperaturas e solventes. Há porém necessidade de padronização do aparelho (osmômetro) com uma amostra (padrão) de massa molar conhecida.

A cromatografia de exclusão por tamanho, SEC, é um método de fracionamento em coluna. É de consenso geral que a separação por SEC ocorre devido às diferenças de tamanho das moléculas em solução, porém há discordância quanto ao modo como essa separação ocorre<sup>3-6</sup>.

A teoria da exclusão por tamanho, proposta por Flodin<sup>4</sup>, considera que há um equilíbrio entre a fase móvel e a estacionária, contida numa matriz porosa, e a distribuição de moléculas entre as duas fases é governada por difusão, a qual é limitada pelo volume de poros acessíveis à molécula. Desse modo o volume de eluição é função apenas do tamanho efetivo das moléculas, sendo que as interações polímero-gel e polímero-solvente não são consideradas<sup>3,4</sup>.

A difusão restrita, proposta por Acker<sup>4</sup>, considera significativo o tempo necessário para a molécula se difundir para o interior do poro e sair; comparativamente ao tempo de permanência da amostra nas vizinhanças do gel. Assim o volume de eluição é determinado pela velocidade de difusão através da

fase estacionária contida na matriz. Também são desprezíveis as interações gel-polímero-solvente<sup>3,4</sup>.

A teoria termodinâmica, proposta por Vries<sup>4</sup>, considera relevante as variações de energia livre envolvidas no processo de transferência de soluto da fase móvel para a estacionária. Quando há somente variação de entropia, ocorre a exclusão por tamanho. Quando há variação de entalpia, ocorrem interações polímero-gel e/ou polímero-solvente. Pode ocorrer partição, devido à afinidade do polímero pela fase estacionária e matriz porosa considerada como um todo, ou pode ocorrer adsorção, devido à afinidade do polímero somente pela matriz<sup>4,5,7</sup>.

Dawkins e Hemming<sup>3,8</sup>, estudando a separação de poliestireno sobre gel de poliestireno reticulado em solvente teta, ou mau solvente, propuseram que o mecanismo de separação envolvia exclusão por tamanho e interações entre gel-soluto (partição e/ou adsorção). A existência ou não de interações é determinada pela polaridade do solvente e do polímero e pelos parâmetros de solubilidade dos mesmos.

A técnica SEC fornece as diversas massas molares médias ( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$ ,  $\overline{M}_v$ ), a polidispersão (D) e também a curva de distribuição de massas molares (DMM) representada pela curva de SEC, o que pode ser considerado o grande mérito desta técnica. Para isso é necessário que seja feita uma padronização, que estabeleça uma relação entre o volume (ou tempo) de eluição e a massa molar eluída.

**PADRONIZAÇÃO**

Há um número de parâmetros que afetam significativamente as medidas de VPO, tais como tamanho da gota, pureza do solvente, volatilidade do soluto, a constância do fator de padronização (K).

O cálculo da massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ) por VPO requer uma padronização do osmômetro usando compostos puros, de massas molares conhecidas. Normalmente substâncias de massa molar de 200 à 600 são usadas e massas molares até 20000 são calculadas considerando constante o fator de padronização (K) sobre todo o intervalo de massa molar<sup>2</sup>.

Bersted<sup>9</sup> e outros autores<sup>10-11</sup> verificaram que K é constante somente sob certas combinações de circunstâncias e depende da massa molar da amostra. Os autores recomendam utilizar uma amostra padrão com massa molar próxima a da amostra a ser determinada, ou estabelecer a dependência de K com a massa molar da amostra padrão sobre todo o intervalo de massa molar de interesse.

O melhor método de padronização em SEC é a utilização de amostras padrão monodispersas, de massas molares (MM) bem definidas e de mesma natureza química da amostra, de modo a construir uma curva de padronização log MM em função do volume ou tempo de retenção<sup>12</sup>. Essa curva é específica para uma dada condição de operação (coluna, temperatura, solvente, velocidade de eluição).

A limitação desse método está na dificuldade de preparar amostras padrão com distribuição estreita de massa molar (DMM) de todos os polímeros já desenvolvidos. O método funciona bem quando a amostra é poliestireno (PS) pois as amostras padrão PS são disponíveis com baixa DMM e numa vasta faixa de massas molares.

Na tentativa de se obter uma curva de padronização geral, vários métodos foram propostos, em que o comprimento de cadeia estendida<sup>13</sup>, o volume molecular, o volume hidrodinâmico<sup>14</sup> e a dimensão do polímero não perturbado<sup>15</sup>; surgem como parâmetros de padronização universal, além da utilização de amostras padrão de DMM larga.

Na prática, porém, o usual é utilizar uma curva de padronização obtida com amostras padrão de poliestireno para outras amostras poliméricas, apesar das diferenças estruturais e conformacionais existentes entre os polímeros. Com isso obtém-se massas molares médias da amostra, equivalentes em poliestireno. Deve-se ter em mente que esses valores não são absolutos embora possam ser correlacionados com outros dados e informações, permitindo muitas vezes prever características e/ou comportamentos dos polímeros durante o processamento e, também, dos produtos finais.

Os fabricantes de resinas PBLH<sup>16-17</sup> usualmente fornecem a obtida por VPO. Muitas aplicações, especialmente na área aeroespacial, requerem também conhecimento da DMM dessas resinas, o que somente a técnica SEC pode fornecer.

Este trabalho relata a investigação<sup>18</sup> do efeito da natureza das amostras padrão de poliestireno (PS) e de polibutadieno (PB) na determinação da massa molar numérica média ( $\overline{Mn}$ ) de resinas PBLH por SEC e VPO.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

Tolueno (grau espectroscópico-Nuclear), resinas PBLH: procedência Arco (R45M), e procedência Petroflex (Liquiflex - vários lotes), amostras padrão: poliestireno (PS) (Waters Associates) e polibutadieno (PB) (Polymer Laboratories) de massas molares nominais conhecidas.

### Equipamentos

Osmômetro Wescan Modelo 233, Sistema Cromatográfico HP1084B, equipado com detector de índice de refração e acoplado ao Sistema de Automação VDC 3361B, (03) colunas de ultrastryagel (Waters Associates) com tamanhos de poros de 500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> Å, mantidas à temperatura ambiente.

### Procedimento

A análise das resinas PBLH por VPO foi conduzida a 50°C. Foram preparadas quatro (04) soluções das amostras padrão de PS,  $\overline{Mn} = 1800$  (PS 1800),  $D=1,06$  e PB,  $\overline{Mn} = 3000$  (PB 3000),  $D=1,03$ , em tolueno, na faixa de 0,1 a 0,8g/L. No osmômetro Wescan 233 o que se mede é uma variação de voltagem a qual é proporcional à diferença de temperatura entre os dois termístores. Assim, a partir destas soluções foram calculadas as variações de voltagem e por extrapolação, a variação de voltagem à diluição infinita,  $(\Delta V/C)_{C \rightarrow 0}$ , para cada amostra padrão e os respectivos fatores de padronização.

Do mesmo modo foram calculadas as  $(\Delta V/C)_{C \rightarrow 0}$  para cada amostra de resina PBLH e a partir desses valores e das constantes de padronização ( $K_{PS}$  e  $K_{PB}$ ) foram determinados os  $\overline{Mn}$  das resinas analisadas.

Na análise das resinas PBLH por SEC, foram utilizadas temperatura ambiente; a fase móvel, tolueno, numa vazão de 1mL/min; soluções a 0,1% (p/v) das amostras padrão e a 0,4% (p/v) das resinas, no mesmo solvente; três (03) injeções de 150µL de cada solução (amostra padrão ou amostra). A partir das curvas de SEC obtidas foram determinados os tempos médios de retenção (tr). Com os dados referentes às amostras padrão foram construídas as curvas de padronização, usadas para determinar as massas molares das resinas PBLH.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 1 estão os valores dos fatores de padronização  $K_{PS}$  e  $K_{PB}$  obtidos com as amostras padrão PS 1800 e PB 3000, que foram usadas na determinação das  $\overline{Mn}$  das resinas PBLH (Tabela 2).

**Tabela 1.** Fatores de padronização por VPO com PS 1800 e PB 3000 como amostra padrão.

| AMOSTRA PADRÃO | $(\Delta V/C)_{C \rightarrow 0}$ (mVL/g) | K    |
|----------------|--|------|
| PS 1800        | 1.48                                     | 2657 |
| PB 3000        | 0.94                                     | 2823 |

**Tabela 2.** Valores de  $\overline{Mn}$  das resinas PBLH obtidos por VPO com amostra padrão PS e PB.

| RESINAS        | $\overline{Mn}$           |                           |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
|                | PS 1800 ( $K_{PS}=2657$ ) | PB 3000 ( $K_{PB}=2823$ ) |
| Liquiflex P    |                           |                           |
| Lt 12/91 tb18  | 2371                      | 2519                      |
| Liquiflex H    |                           |                           |
| Lt 47/91 tb01  | 2070                      | 2199                      |
| Liquiflex 33   | 2865                      | 2769                      |
| Liquiflex 36   | 2607                      | 3044                      |
| Liquiflex 42   | 2772                      | 2945                      |
| R45M Lt 102155 | 2599                      | 2761                      |

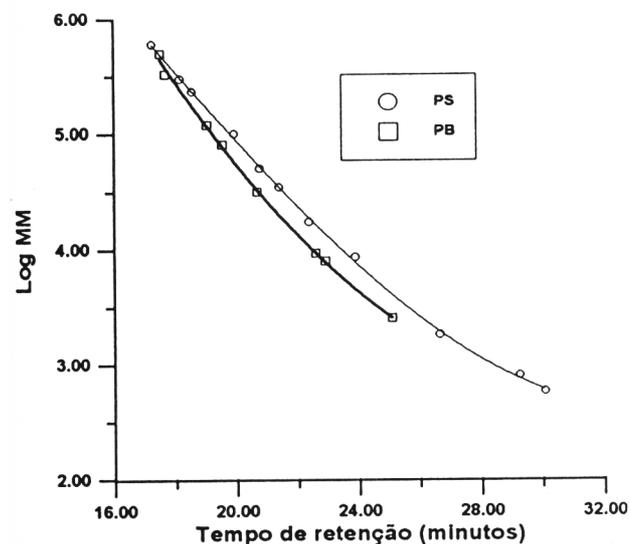
Os valores de  $\overline{Mn}$  por VPO, obtidos a partir da padronização com amostra padrão PB são 6% maiores que os valores obtidos usando PS como amostra padrão. Esta discrepância está dentro da faixa de erro do aparelho, que segundo Kamide e colaboradores<sup>19</sup> pode ser de até 10% e pode conter também uma contribuição devido à diferença de massa molar das amostras padrão PS ( $\overline{Mn} = 1800$ ) e PB ( $\overline{Mn} = 3000$ )<sup>10-11</sup>. Os valores de  $\overline{Mn}$  obtidos não diferem muito dos valores fornecidos pelos fabricantes das resinas PBLH<sup>16-17</sup> ( $\overline{Mn} = 2800$ ). Assim, de um modo geral, pode-se dizer que ambas as amostras padrão podem ser utilizadas na determinação, por VPO, de  $\overline{Mn}$  de resinas PBLH.

Na tabela 3 estão os tempos médios de retenção (tr) das amostras padrão PS e PB com os quais foram construídas as curvas de padronização obtidas por SEC e mostradas na figura 1. Com base nas curvas de SEC obtidas para cada resina PBLH e nas curvas de padronização com as amostras padrão PS e PB foram calculadas as massas molares médias ( $\overline{Mn}$  e  $\overline{Mw}$ ) das resinas PBLH bem como a polidispersão (D) (Tabela 4).

Os desvios médios encontrados para cada amostra foram pequenos, estando o maior desvio na faixa de 2.8%, abaixo do

**Tabela 3.** Tempos de retenção médios das amostras padrão PS e PB.

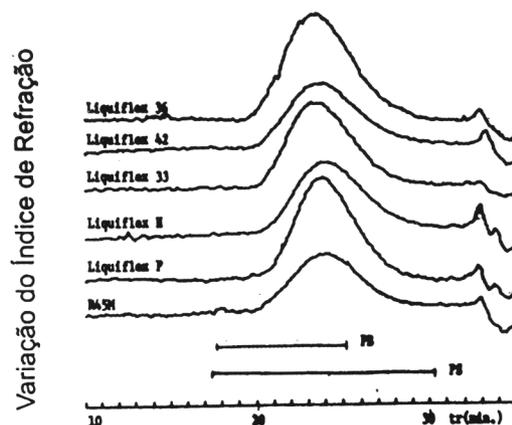
| PS           |       | PB           |       |
|--------------|-------|--------------|-------|
| MM (nominal) | tr    | MM (nominal) | tr    |
| 600000       | 17.25 | 500000       | 17.51 |
| 300000       | 18.17 | 330000       | 17.67 |
| 233000       | 18.56 | 120000       | 19.03 |
| 100000       | 19.92 | 80500        | 19.53 |
| 50000        | 20.76 | 31400        | 20.67 |
| 35000        | 21.39 | 9300         | 22.58 |
| 17500        | 22.37 | 8000         | 22.89 |
| 8500         | 23.88 | 2590         | 25.08 |
| 1800         | 26.64 | —            | —     |
| 800          | 29.24 | —            | —     |
| 580          | 30.06 | —            | —     |



**Figura 1.** Curvas de padronização com amostras padrão PS e PB, obtidas por SEC.

erro aceitável para esta técnica que é de até 10%. Isto indica uma boa repetibilidade do método de análise.

Os resultados médios de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  obtidos a partir da curva de padronização construída com amostras padrão de PS são maiores (cerca de 42%) do que os obtidos com amostras padrão de PB. Apesar da curva de padronização com PS cobrir melhor a faixa de massas molares de resinas PBLH (Figura 2)



**Figura 2.** Curvas de SEC representativas das resinas PBLH.

os valores  $\overline{M}_n$  de calculados a partir da curva de padronização com PB estão mais próximos dos valores fornecidos por VPO especialmente daqueles obtidos com a mesma amostra padrão PB. Isto mostra que em SEC a natureza das amostras padrão é muito importante.

Poliestireno (PS), polibutadieno (PB) e polibutadieno hidroxilado (PBLH) têm estruturas diferentes. A diferença de estrutura entre PBLH e PS é maior do que a observada entre PBLH e PB. No par PBLH e PB a principal diferença está na presença dos grupos hidroxila terminais do PBLH. Esta diferença de estruturas entre as amostras padrão e amostra provoca diferenças nas interações solvente-soluto-gel que ocorrem durante o processo cromatográfico. O solvente (tolueno) e o gel (resina ultrastayragel) foram mantidos constantes, bem como a temperatura e o fluxo de solvente. Assim a variável foi a natureza do soluto (amostra padrão e amostra). As amostras foram sempre resinas PBLH, mas as amostras padrão mudaram, ora PS ora PB.

Quando se utiliza PS como amostra padrão as massas molares obtidas ( $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$ ) são na verdade massas molares equivalentes em poliestireno. Elas representam as massas molares de uma amostra de poliestireno que tem a mesma curva de SEC. Em outras palavras o tratamento dos dados considera que as interações solvente-soluto-gel são as mesmas seja quando PS é o soluto ou quando PBLH é o soluto, o que não é verdadeiro.

A mesma suposição é feita quando se trata os dados obtidos usando PB como amostras padrão. Porém nesse caso como as diferenças estruturais entre PB e PBLH são menores esta aproximação torna-se mais aceitável. Grupos hidroxilas podem exercer

**Tabela 4.** Valores médios de  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  e D para resinas PBLH obtidos por SEC com amostras padrão PS e PB.

| RESINAS        | PS               |                  |             | PB               |                  |             |
|----------------|------------------|------------------|-------------|------------------|------------------|-------------|
|                | $\overline{M}_w$ | $\overline{M}_n$ | D           | $\overline{M}_w$ | $\overline{M}_n$ | D           |
| Liquiflex P Lt | 10886 ± 97       | 4975 ± 90        | 2.19 ± 0.03 | 6288 ± 54        | 3024 ± 34        | 2.09 ± 0.03 |
| 12/91 tb18     | (1%)             | (1.8%)           | (1.4%)      | (0.9%)           | (1.1%)           | (1.4%)      |
| Liquiflex H Lt | 9582 ± 50        | 4392 ± 52        | 2.18 ± 0.01 | 5517 ± 28        | 2670 ± 30        | 2.07 ± 0.01 |
| 47/91 tb01     | (0.5%)           | (1.2%)           | (0.6%)      | (0.58%)          | (1.1%)           | (0.6%)      |
| Liquiflex 33   | 12294 ± 125      | 5472 ± 125       | 2.24 ± 0.04 | 7073 ± 88        | 3297 ± 74        | 2.14 ± 0.6  |
|                | (1%)             | (1%)             | (2%)        | (1.2%)           | (2.3%)           | (2.8%)      |
| Liquiflex 36   | 13323 ± 88       | 5481 ± 39        | 2.43 ± 0.02 | 7690 ± 56        | 3308 ± 22        | 2.31 ± 0.02 |
|                | (0.6%)           | (0.7%)           | (1%)        | (0.7%)           | (0.7%)           | (1.3%)      |
| Liquiflex 42   | 11863 ± 59       | 4925 ± 58        | 2.41 ± 0.03 | 6849 ± 41        | 2985 ± 38        | 2.29 ± 0.03 |
|                | (0.5%)           | (1.2%)           | (1.1%)      | (0.6%)           | (1.3%)           | (1.3%)      |
| R45M Lt 102155 | 10932 ± 73       | 4848 ± 65        | 2.25 ± 0.02 | 6278 ± 36        | 2936 ± 38        | 2.13 ± 0.02 |
|                | (0.7%)           | (1.3%)           | (0.7%)      | (0.5%)           | (1.3%)           | (1.9%)      |

OBS.: Os valores entre parênteses são desvios percentuais resultantes de no mínimo três medidas.

**Tabela 5.** Valores médios de  $\overline{M}_n$  de resinas PBLH obtidos por SEC e VPO.

| RESINA                     | VPO     |         | SEC  |      | $\eta$<br>A 25°C<br>(cps) | Ih   |
|----------------------------|---------|---------|------|------|---------------------------|------|
|                            | PB 3000 | PS 1800 | PS   | PB   |                           |      |
| Liquiflex P Lt 12/91 tb 18 | 2520    | 2370    | 4975 | 3025 | 6350                      | 0.70 |
| Liquiflex H Lt 47/91 tb 01 | 2200    | 2070    | 4390 | 2670 | 5700                      | 0.82 |
| Liquiflex 33               | 2770    | 2600    | 5470 | 3300 | 8440                      | 0.66 |
| Liquiflex 36               | 3040    | 2865    | 5480 | 3310 | 9060                      | 0.67 |
| Liquiflex 42               | 2950    | 2770    | 4925 | 2985 | 8540                      | 0.69 |
| R45M Lt 102155             | 2760    | 2600    | 4850 | 2935 | 7680                      | 0.77 |

efeito sobre o solvente e o gel decorrente da possibilidade de formarem pontes de hidrogênio. PBLH possui em média duas hidroxilas por macromolécula e um esqueleto tipo hidrocarboneto insaturado, de mesma natureza do encontrado no PB. Essa semelhança prevê que, apesar dos efeitos dos grupos hidroxilas, pouco numerosos, PB e PBLH devem ter interações solvente-soluto-gel mais próximas do que as observadas no par PS e PBLH.

As massas molares obtidas a partir da padronização com PB são massas molares equivalentes em PB, representam os valores que teria uma amostra de PB que apresentasse a mesma curva de SEC mostrada pela resina PBLH. Assim esses valores, ainda que equivalentes em PB, estão mais próximos das massas molares esperadas para resinas PBLH. Por essa razão devem ser mais semelhantes aos determinados por VPO, em especial, os determinados com amostras padrão PB.

A tabela 5 compara os valores de  $\overline{M}_n$  das resinas PBLH analisadas, obtidas com amostras padrão PS e PB pelas duas técnicas. Pode-se observar que os valores de  $\overline{M}_n$  fornecidos por SEC usando amostras padrão PB realmente estão mais próximos dos valores conseguidos por VPO, especialmente daqueles obtidos com amostras padrão PB e estão também mais de acordo com os valores esperados para resinas PBLH ( $\overline{M}_n=2800$ )<sup>16-17</sup>.

A pequena diferença observada entre os dados fornecidos por SEC com amostras padrão de PB e os obtidos por VPO também com amostras padrão de PB é explicada pelo fato de VPO ser uma técnica que mede a variação global da propriedade, no caso, massa molar. Na técnica VPO a amostra é analisada como um todo enquanto a técnica SEC separa a amostra em suas partes componentes e as relaciona a um tamanho (massa) molecular. Além disso nessa técnica tem-se interações polímero-gel-solvente enquanto que na técnica VPO as interações possíveis são apenas polímero-solvente.

Pode-se observar que a ordem decrescente de  $\overline{M}_n$  encontrada por SEC (Resinas Liquiflex 36, 33, P, 42, R45M e Liquiflex H) foi ligeiramente diferente da encontrada por VPO (Resinas Liquiflex 36, 42, 33, R45M, Liquiflex P e H) e que esta última é mais consistente com os dados experimentais de viscosidade e índices de hidroxilas observados para essas resinas. Aos maiores valores de  $\overline{M}_n$  correspondem os maiores valores de viscosidade e os menores valores de índice de hidroxilas. Apenas as resinas com maior  $\overline{M}_n$  (Liquiflex 36) e com menor (Liquiflex H) estão na mesma ordem nas duas séries, as demais por terem  $\overline{M}_n$  muito próximas se apresentam em ordem trocada.

O ideal para a análise de resina PBLH seria ter amostras padrão de PBLH de massas molares bem definidas. Porém, PBLH não é comercializado com uma variedade de massas molares. Além disso os PBLH comerciais são polidispersos.

A tentativa de fracionamento da resina PBLH em condições analíticas levou à obtenção de frações com polidispersões inferiores a da resina não fracionada. Porém as massas das frações obtidas foram muito pequenas só permitindo caracterizá-las quanto ao peso molecular mas, não foi possível a sua utilização como amostras padrão de PBLH.

Assim, este estudo limitou-se as amostras padrão: PS,

disponíveis em larga faixa de massas molares e PB, com uma menor faixa de massas molares porém estruturalmente mais semelhantes às resinas PBLH.

## CONCLUSÃO

Na análise por VPO não foi possível identificar inequivocamente a influência da natureza da amostra padrão na determinação da de  $\overline{M}_n$  resinas PBLH. Amostras padrão PS ( $\overline{M}_n=1800$ ) e PB ( $\overline{M}_n=3000$ ) forneceram resultados próximos e compatíveis com o esperado para resinas PBLH<sup>16-17</sup> ( $\overline{M}_n=2800$ ).

Os resultados obtidos na análise por SEC mostram claramente este efeito. As amostras padrão de PB, estruturalmente mais semelhantes às resinas PBLH, forneceram os resultados mais consistentes com os valores de  $\overline{M}_n$  citados na literatura<sup>16-17</sup> para resinas PBLH.

Ambas as técnicas, tomados os devidos cuidados, podem fornecer resultados consistentes de massas molares. A técnica SEC, tem a vantagem adicional de fornecer também a distribuição de massa molares (DMM) e a polidispersão (D).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. João Alves da Costa o apoio técnico nas análises VPO e ao CNPq o suporte financeiro desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- Schneider N. S.; Brunett, C. M.; Hsu, S. L.; Macknight, W. J.; *Advances in Urethanes Sci. and Technol.* **1981**, 8, 49.
- Wescan Instruments Inc.; "Instruction Manual Model-233, Molecular Weight Apparatus", 1983, p.1.
- Bly, D. S.; *Science* **1970**, 168, 527.
- Algelt, K. H.; *Advan. Chromatogr.* **1968**, 7, 3.
- Dawkins, J. V.; Hemming, M.; *Die Makromol. Chem.* **1975**, 176, 1795.
- Yau, W. W.; *Chemtracts - Macromolecular Chemistry* **1990**, 1, 1.
- Dawkins, J. V.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 569.
- Dawkins, J. V.; *J. Liq. Chromatogr.* **1978**, 1, 279.
- Bersted, B. H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1973** 17, 1415.
- Morris, C. E.; *J. Polym. Sci., Symposium nº 55*, **1976**, 11.
- Brzezinski, J.; Glowala, H.; Kornas-Calka, A.; *Europ. Polym. J.* **1973**, 9, 1251.
- Mourey, T. H.; Balke, S. T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 1455.
- Moore J. C.; Hendrickson, J. G.; *J. Polym. Sci., Part 8* **1965**, 233.
- Grubisic, Z.; Remp, P.; Benoit, H.; *Polym. Lett.* **1967**, 5, 753.
- Flory, P. J.; "Principles of Polymers Chemistry" - Cornell

- University Press, Ithaca, 10<sup>th</sup> ed., 1978, pp. 399-43.
16. Petroflex; *Catálogo Técnico "Liquiflex P"*, 1990.
  17. Arco Chemical Company; *Poly bd Liquid Resins - Product Bulletin BD-1*, 1974.
  18. Takahashi, M. F. K.; Lima, M.; *Relatório Técnico - AQI-RT-003/94*, 1994.
  19. Kamide, K.; Terakawa, T.; Uchiki, H.; *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 1447.