

Efeito da Massa Molar e do Teor de Poliuretano nas Propriedades Mecânicas de Misturas Poli(Metacrilato de Metila)/Poliuretano

Ubirajara F. Pinto, Elisabeth E. C. Monteiro
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Resumo: Foi estudado o efeito da massa molar e do teor de três poliuretanos termoplásticos comerciais sobre as propriedades mecânicas de misturas físicas de poli(metacrilato de metila)/poliuretano. As amostras foram preparadas em reômetro Haake a 180 °C/10 min e 60 rpm, e as composições das misturas foram 0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 e 100/0 de PMMA/TPU. Propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento na ruptura foram melhores para a amostra PU (85 A15), de menor massa molar mássica média ($M_w = 138,000$). Os resultados mostraram que o teor de TPU afeta fortemente as características do material cujas propriedades tornam-se progressivamente semelhantes às do componente em maior proporção. O estudo permitiu comparar os resultados de misturas obtidas por processamento em reômetro com dados relatados para IPNs simultâneos e sequenciais de PU/PMMA. O perfil do comportamento do módulo de elasticidade sugere a ocorrência de duas fases contínuas nas misturas TPU/PMMA de acordo com dados previstos por equações teóricas propostas para IPNs.

Palavras-chave: *PMMA/TPU, misturas físicas, massa molar, propriedades mecânicas.*

Effect of the molecular weight and polyurethane content on mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/polyurethane mixtures

Abstract: The effect of the molecular weight and polyurethane content of three commercial thermoplastic polyurethanes (TPU) on the mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/polyurethane physical mixtures was studied. The samples were prepared using a Haake rheometer at 180 °C/10min and 60rpm. The PMMA/TPU ratio of the blends was 0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 and 100/0. The mechanical properties such as strain and stress at break are better for the sample PU(85 A15) of lower weight-average molecular mass ($M_w = 138,000$). The results showed that the TPU content influences strongly the characteristics of the material where the properties change progressively becoming similar to the high content component. The study allowed us to compare the results of blends obtained from rheometer processing with data reported for simultaneous and sequential PU/PMMA IPNs. The pattern of behavior of the elastic modulus suggests dual-phase continuity in the TPU/PMMA blends, consistent with theoretical equations proposed for IPNs.

Keywords: *PMMA/TPU, physical mixtures, molecular weight, mechanical properties.*

Introdução

Misturas físicas de polímeros comerciais têm sido intensamente pesquisadas nas últimas décadas com o objetivo de reduzir o custo de produção de polímeros de engenharia, desenvolver materiais de alto desempenho pela interação sinérgica entre os polímeros, ajustar a composição da mistura às especificações do consumidor e empregar a reciclagem industrial. Ao combinar propriedades desejáveis de espécies moleculares diferentes sem utilizar métodos químicos como a copolimerização, são oferecidas novas perspectivas para a pesquisa que muitas vezes podem solucionar problemas de natureza prática. Assim, com o objetivo de serem obtidos materiais que apresentam

propriedades específicas, a indústria tem empenhado consideráveis esforços na identificação de pares de polímeros, a partir da combinação apropriada das propriedades dos componentes puros^[1-5].

As principais aplicações das misturas poliméricas que utilizam elastômeros dizem respeito à melhoria na processabilidade e aperfeiçoamento de propriedades como resistência ao impacto, resistência à tensão e a solventes, estabilidade térmica, estabilidade dimensional e permeabilidade^[1].

Neste trabalho foi utilizado um poliuretano termoplástico (TPU) comercial, do tipo copolímero alternado, contendo blocos flexíveis de poliéster amorfo e segmentos rígidos constituídos por di-isocianato de 4,4'-difetil-

metileno (MDI) e butanodiol como extensor de cadeia. Os poliuretanos constituem uma classe de polímeros importante pois, dependendo das condições de síntese, podem ser obtidos produtos macios ou duros, elásticos ou rígidos, celulares, solúveis ou insolúveis. Assim, o conhecimento dos fatores que afetam as propriedades destes polímeros é importante para a aplicação tecnológica dos diferentes materiais obtidos. Os diversos tipos de estrutura que os poliuretanos podem apresentar constituem características típicas da classe, que permitem modificações de propriedades mecânicas, térmicas, dielétricas quando o material é misturado a outros polímeros e cargas^[6-10]. São exemplos os estudos realizados em misturas obtidas por fusão do TPU com poli(cloreto de vinila)^[7,8], poli(fluoreto de vinilideno)^[9], estireno-co-acrilonitrila^[10].

O outro material utilizado foi o poli(metacrilato de metila) (PMMA), conhecido pela alta resistência à tração, por suas propriedades ópticas e resistência à radiação. Sendo considerado plástico de engenharia seria esperado que fosse objeto de estudos em misturas com outros polímeros. Entretanto, na literatura é relatada a incompatibilidade da maioria dos pares em que o PMMA é um dos componentes da mistura, entre eles os poliuretanos^[11]. Em sua maioria, os sistemas PMMA/TPU conhecidos na literatura estão sob a forma de redes interpenetrantes (IPN's – interpenetrating polymer networks), onde ocorre um aumento da miscibilidade dos componentes da rede e a melhoria de propriedades (resistência ao impacto, resistência à abrasão e maior resistência aos solventes) em relação às apresentadas pelos componentes individuais^[11-16]. No entanto, como nessas redes as cadeias estão entrelaçadas, não é possível analisar as propriedades de cada componente puro em relação ao conjunto. De um modo geral, as misturas físicas do par PMMA/TPU são pouco citadas na literatura, por serem consideradas termodinamicamente incompatíveis, devido à separação de fases observada nas misturas em solução^[1,17].

Este trabalho apresenta o estudo dos efeitos da massa molar e do teor de poliuretanos termoplásticos comerciais (TPUs) nas propriedades mecânicas de misturas físicas de TPU com poli(metacrilato de metila) (PMMA).

Experimental

Materias primas

Foram utilizados elastômeros termoplásticos de poliuretano, sob a forma de grânulos das séries comerciais PU(785 A10), PU(80 A15) e PU(85 A15), em que as respectivas estruturas químicas são constituídas por blocos flexíveis de policaprolactona/poliadipato e segmentos rígidos de di-isocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI) com butanodiol como extensor de cadeia, procedência COFADE (BASF). Esses elastômeros foram usados após secagem conforme a indicação do catálogo do fabricante. O PMMA, procedência ICI Acrylics, Inc., sob a forma de grânulos transparentes, foi usado como recebido. Todos os polímeros foram gentilmente fornecidos pelos respectivos fabricantes.

Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

As massas molares dos polímeros puros e suas poli-dispersões foram obtidas por SEC usando cromatógrafo Waters 600E provido com colunas de ultrastyrageTM com porosidades 10⁵, 10⁴, 10³ e 500Å, operando com tetra-hidrofurano como solvente, vazão de solvente de 1mL/min, detector de índice de refração Waters 410 e temperatura ambiente.

Preparação das misturas

As misturas no estado fundido foram preparadas por adição direta dos polímeros, em proporções apropriadas à câmara de mistura do reômetro Haake Rheocord 9000. Os rotores usados foram do tipo "roller blade", operando a 60 rpm, 180 °C durante 10 minutos. As proporções de PMMA/TPU usadas foram 0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 e 100/0. Depois de misturadas as amostras foram moldadas por compressão (12,5 MPa, 180 °C e 10 min), para a obtenção de corpos-de-prova de acordo com a norma ASTM D882^[18].

Ensaio mecânicos

Os corpos-de-prova, condicionados segundo a norma ASTM E171-82^[19], foram ensaiados em máquina universal de ensaios Instron, modelo 4205, de acordo com a norma ASTM D882^[18], com garras pneumáticas, célula de carga de 1kg, velocidade de separação das garras de 10mm/min, separação de garras de 5cm, umidade de 68% e temperatura de 24 °C.

Resultados e Discussão

Massas molares

As curvas obtidas apresentam distribuição monomodal. Os valores encontrados para as massas molares e para as respectivas distribuições de massas molares encontram-se na Tabela 1. Nota-se uma variação expressiva nos valores das massas molares, enquanto as polidispersões praticamente não variam.

Reometria de torque

O primeiro passo desta análise foi determinar a temperatura de processamento do PMMA, visto que este polímero é susceptível à degradação quando submetido à elevada temperatura devido ao processo de despolimerização. A partir da curva termogravimétrica do polímero, a temperatura de

Tabela 1. Massas molares dos polímeros puros

	PMMA	TPU		
		PU (785 A10)	PU (80 A15)	PU (85 A15)
M _w	74.300	276.000	193.000	138.000
M _n	39.500	108.000	77.000	55.000
M _w /M _n	1,8	2,6	2,4	2,4

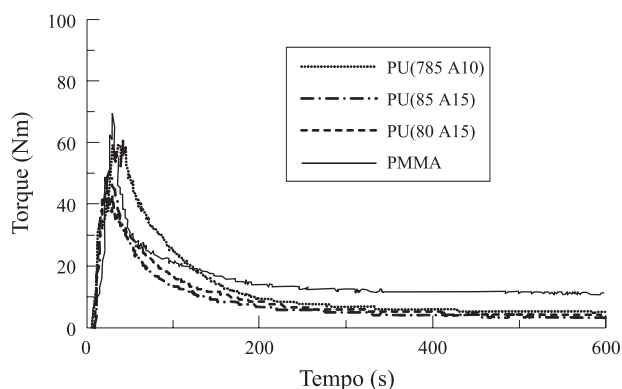


Figura 1. Curvas de torque em função do tempo registradas para os polímeros puros.

processamento para o PMMA foi escolhida como 180 °C e os ensaios preliminares revelaram que o torque de estabilidade de 10,6 Nm é atingido após 7 minutos de processamento. No caso dos poliuretanos puros a estabilização ocorreu na faixa de 7 a 9 minutos. Assim, foi escolhido o tempo de 10 minutos como tempo de processamento para a obtenção das amostras no estado fundido^[20]. A Figura 1 mostra as curvas registradas para o torque em função do tempo, para os polímeros puros submetidos às condições de processamento selecionadas.

Na Figura 2 estão apresentadas curvas do torque de estabilidade obtidas para misturas PMMA/TPU contendo diferentes quantidades dos três poliuretanos estudados, e na Tabela 2 estão listados os respectivos valores.

As curvas da Figura 2 e os dados apresentados na Tabela 2 mostram que os valores do torque de estabilidade atingido para as misturas diminuíram com o aumento do teor de TPU na mistura, e tendem a atingir um patamar. Nota-se também que pode ser observado o efeito da massa molar do TPU no processamento das misturas; o torque é maior à medida que a massa molar aumenta, o que indica que há maior rigidez das cadeias (maior número de nós físicos e menor mobilidade).

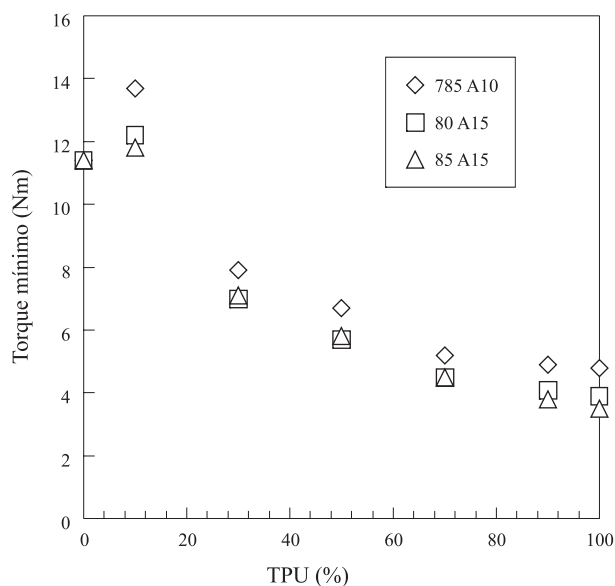


Figura 2. Variação do torque de estabilidade com o teor de TPU para misturas PMMA/TPU obtidas a 180 °C/10 min e 60 rpm.

Tabela 2. Valores de torque de estabilidade para misturas PMMA/TPU processadas a 180 °C/10 min e 60 rpm

% TPU	Torque de Estabilidade (Nm)		
	TPU (785 A10)	TPU (80 A15)	TPU (85 A15)
0	11,4	11,4	11,4
10	13,7	12,2	11,8
30	7,9	7,0	7,1
50	6,7	5,7	5,8
70	5,2	4,5	4,5
90	4,9	4,1	3,8
100	4,8	3,9	3,5

Ensaios de tração

Os ensaios de tração das diversas composições permitiram avaliar o alongamento na ruptura, tensão de ruptura e o módulo de Young. A Figura 3 ilustra o efeito da composição da mistura no alongamento na ruptura. Nota-se que há um aumento da deformação à medida que aumenta o teor de TPU na composição. As três curvas apresentam baixos valores de alongamento até misturas com 50% TPU. A partir deste teor de poliuretano na composição, a deformação na ruptura aumenta, e tende a atingir os valores obtidos para as amostras de TPU puro. Estes resultados apresentam alguma semelhança com os apresentados por Akay e Rollins^[21] quando estudaram redes interpenetrantes poliuretano-poli(metacrilato de metila). No trabalho citado, os autores prepararam IPNs obtidos por polimerização simultânea e por polimerização sequencial e os resultados da variação do alongamento na ruptura com a composição dos IPNs foram bastante baixos até 50% PU. Acima deste teor, os valores obtidos para os IPNs sequenciais apresentaram um aumento que atingiu um máximo, abaixo de 500%, a aproximadamente 70/30 PU/PMMA; os IPNs simultâneos apresentaram esse máximo a aproximadamente 2000%^[21]. Na Tabela 3, que apresenta a variação da carga e do alongamento na ruptura com a composição das misturas obtidas com os três TPUs selecionados, os valores do alongamento estão acima daqueles obtidos para os IPNs sequenciais e a presença do máximo pode ser apenas sugerida para o TPU de maior massa molar (PU 785 A10) para a mistura 90/10 TPU/PMMA. Isto pode significar que, no caso das misturas físicas, o nível da mistura intermolecular é maior que o obtido por uma mistura do tipo IPN sequencial do trabalho citado, uma vez que as amostras foram preparadas em reômetro à temperatura de 180 °C, isto é, em condições de cisalhamento que tornaram a mistura mais íntima e uniforme que as obtidas para os IPNs sequenciais. A Tabela 3 também mostra que até a proporção de 50%, a massa molar dos TPUs têm pouca influência sobre essa propriedade, mas o efeito é melhor observado nos poliuretanos puros. Usando como referências Utracki^[22] e

Sperling^[23], pode ser sugerida a formação de sistemas multifásicos, em que a concentrações de TPU abaixo de 50% o TPU esteja disperso em uma matriz de PMMA; no caso de misturas com teores de TPU mais elevados o PMMA encontra-se disperso na fase rica em TPU, e o comportamento dessa propriedade passa a ser semelhante ao do elastômero que atua como matriz, o que caracteriza inversão de fases.

Na Tabela 3 os valores obtidos para os poliuretanos puros e de um modo mais geral para as misturas, mostram que à medida que a massa molar do TPU aumenta, a carga na ruptura aumenta e o alongamento diminui. Isto indica um aumento da rigidez das cadeias do TPU com o aumento da massa

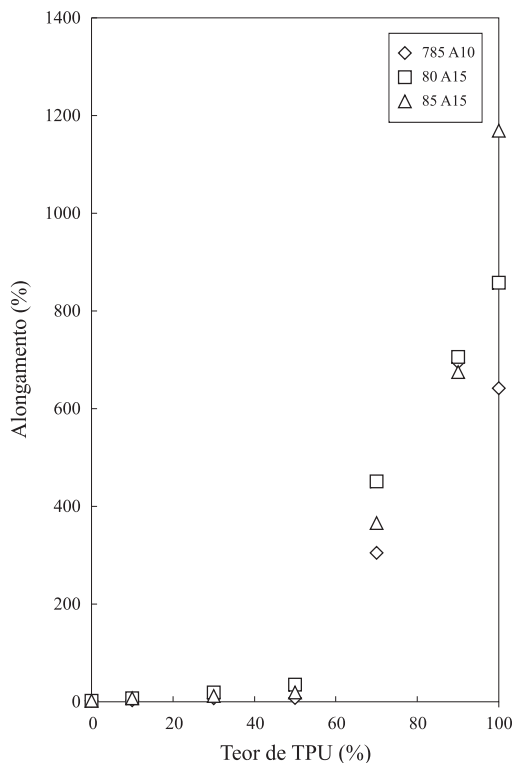


Figura 3. Efeito da composição da mistura no alongamento na ruptura.

Tabela 3. Variação da carga e do alongamento na ruptura de amostras de TPU/PMMA (obtidas a 180 °C, durante 10 min e rotação de 60 rpm)

Teor de PU (%)	PU(785 A10)		PU(80 A15)		PU(85 A15)	
	Carga (N)	Alongamento (%)	Carga (N)	Alongamento (%)	Carga (N)	Alongamento (%)
0	130 ± 23	2,4 ± 0,5	130 ± 23	2,4 ± 0,5	130 ± 23	2,4 ± 0,5
10	180 ± 6	3,0 ± 0,2	189 ± 5	6,8 ± 0,7	162 ± 10	6,7 ± 0,7
30	132 ± 10	6,7 ± 0,3	81 ± 8	19,1 ± 0,8	128 ± 2	11,7 ± 0,7
50	68 ± 3	7,8 ± 1,0	60 ± 6	35,2 ± 1,7	94 ± 12	18,9 ± 2,9
70	86 ± 10	305,4 ± 5,8	51 ± 5	451,4 ± 11,8	62 ± 7	366,3 ± 16,5
90	103 ± 45	694,9 ± 33,0	111 ± 6	705,7 ± 28,2	98 ± 4	674,6 ± 32,8
100	142 ± 4	642,3 ± 30,1	123 ± 4	858,4 ± 43,2	112 ± 2	1169 ± 41,0

molar, que confirmam os resultados fornecidos pelo reômetro. O poliuretano de massa molar mais baixo (PU85 A15) é o que apresenta maior deformação para o polímero puro.

No caso das misturas, a dispersão em um polímero rígido (PMMA) de um componente macio, elastomérico, provoca alterações já esperadas no comportamento mecânico do sistema. As partículas do elastômero dispersas atuam como regiões de distribuição de tensões que alteram o estado de tensão da fase rígida e aumentam a deformação plástica, que é pequena a princípio e torna-se mais expressiva quando o teor de TPU é maior que 50%. Assim, a adição de PMMA ao TPU ocasiona a queda da porcentagem de alongamento na ruptura, que é mais evidente nas amostras preparadas com o PU(85 A15), de menor massa molar, já a partir de 10% PMMA. No caso dos demais TPUs isto ocorreu a partir de 30% PMMA. A Tabela 3 permite ainda comentar que para a proporção de 10% TPU, nota-se um aumento da carga na ruptura nas três séries de misturas e o efeito sinérgico pode ser considerado independente da massa molar do elastômero. Os valores de carga na ruptura registrados são mais elevados que o obtido para o PMMA puro, o que sugere que as interações existentes promoveram um enrijecimento das amostras. De acordo com Nielsen^[24], a adição de pequenas quantidades de elastômero pode produzir um material rígido e o fenômeno pode ser oriundo do rompimento de uma fase contínua rígida; o elastômero torna-se a fase dispersa, e pode ocorrer a formação de estruturas reticuladas resultantes de encadeamentos das fases. Isto seria favorecido pela possível influência de interações intermoleculares que podem restringir os movimentos das cadeias de PMMA pelos grupos polares do TPU. Podem ser formadas ligações hidrogênio entre grupos -NH - C(=O) - OR- da estrutura do TPU com os grupos éster do PMMA formando estruturas reticuladas.

As curvas da variação da tensão na ruptura em função do teor de TPU nas misturas PMMA/TPU estão apresentadas na Figura 4. Observa-se que as curvas apresentam o mesmo perfil para todos os três TPUs. À medida que o teor de TPU aumenta, a resistência à tração diminui até atingir um valor mínimo a 70% TPU em todas as amostras. A seguir, a tensão na rup-

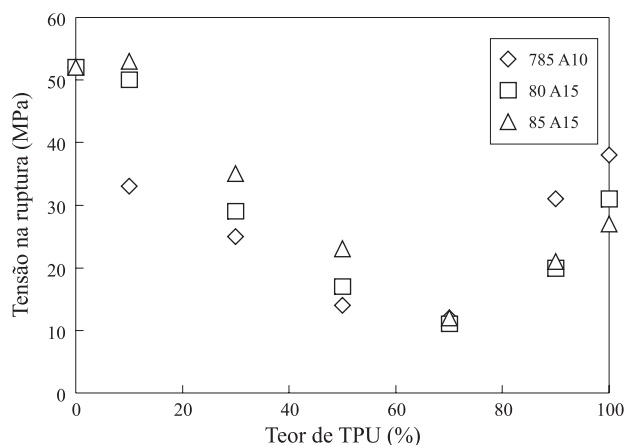


Figura 4. Variação da tensão na ruptura em função do teor de TPU nas misturas PMMA/TPU.

tura começa a aumentar. O TPU de maior massa molar PU(785 A10) foi o que apresentou menores valores da tensão na ruptura para as misturas ricas em PMMA. No caso de misturas ricas em TPU o efeito da massa molar é oposto. A variação dos valores da tensão na ruptura com a composição da mistura sugere que esteja ocorrendo existência de duas matrizes contínuas, que apresentam comportamento típico do polímero em maior proporção.

Isto reforça a hipótese da inversão de fases sugerida pelos resultados dos ensaios de alongamento. Nas composições em que o valor da tensão na ruptura é mínimo, pode estar ocorrendo continuidade parcial ou total de duas fases. Isto acarretaria a diminuição desta propriedade até um limite, a partir do qual, passam a predominar as características do polímero em maior proporção.

O módulo de Young está associado à rigidez do material, e o valor elevado para o PMMA puro, é típico de material rijo e frágil; os módulos dos TPUs puros são característicos de material elastomérico, isto é, apresentam maior facilidade de deformação. A variação dos valores obtidos para essa propriedade é mostrada na Tabela 4. Nota-se que a influência da

Tabela 4. Variação do módulo de Young de amostras de TPU/PMMA (obtidas a 180 °C, durante 10 min e rotação de 60 rpm)

Teor de PU (%)	Módulo de Young (MPa)		
	PU(785 A10)	PU(80 A15)	PU(85 A15)
0	2179,0 ± 116,0	2179,0 ± 116,0	2179,0 ± 116,0
10	1390,0 ± 63,0	1515,0 ± 66,0	1507,0 ± 68,0
30	911,8 ± 45,4	941,8 ± 47,8	1283,0 ± 58,0
50	517,9 ± 28,2	515,8 ± 20,2	640,3 ± 30,9
70	117,1 ± 6,6	122,0 ± 6,9	156,1 ± 7,8
90	4,5 ± 0,2	17,1 ± 0,2	34,7 ± 1,8
100	6,0 ± 0,2	3,6 ± 0,1	20,6 ± 0,7

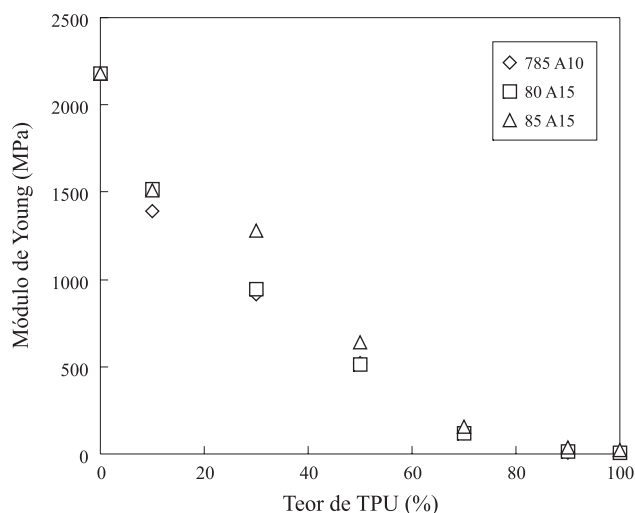


Figura 5. Variação do módulo de Young em função da concentração de TPU nas misturas PMMA/TPU.

massa molar dos TPUs é pequena, e que a composição da mistura afeta fortemente essa propriedade.

A Figura 5 mostra as curvas obtidas para misturas com os três poliuretanos da variação do módulo de Young com a composição. Nota-se que as curvas apresentam o mesmo tipo de perfil, que não é o esperado para sistemas com inversão de fases, uma vez que neste caso, de acordo com a literatura, a curva seria sigmoideal^[21,23-25].

Na literatura consultada^[21,23-25] são apresentados modelos teóricos que visam esclarecer o comportamento de sistemas multifásicos, usando a variação do módulo de elasticidade com a composição, que geralmente são aplicados a IPNs. Sperling e Nielsen^[23,24] relataram esses modelos teóricos, propostos por outros autores, para descrever o comportamento do módulo de elasticidade de sistemas formados por um polímero rígido e um elastômero. Ao explicar este comportamento, associaram a variação do módulo de Young em função da concentração dos componentes com prováveis aspectos morfológicos do sistema.

Assim, foram testadas quatro relações, apresentadas a seguir, para correlacionar a morfologia provável do sistema com a variação do módulo de elasticidade em tração em função da composição da mistura PMMA/TPU, no caso PU 785 A10.

$$M = M_1\phi_1 + M_2\phi_2 \quad (1)$$

$$1/M_1 = \phi_1/M_1 + \phi_2/M_2 \quad (2)$$

$$M^{0.2} = M_1^{0.2}\phi_1 + M_2^{0.2}\phi_2 \quad (3)$$

$$\log M = \phi_1 \log M_1 + \phi_2 \log M_2 \quad (4)$$

onde M é o módulo de Young da mistura; M_1 , M_2 , ϕ_1 e ϕ_2 são respectivamente os módulos e as frações volumétricas dos componentes 1 e 2.

A Equação 1 representa a regra das misturas em sua expressão mais simples onde o modelo proposto considera os dois materiais do compósito como se estivessem conectados em paralelo. O modelo paralelo, corresponde ao caso em que

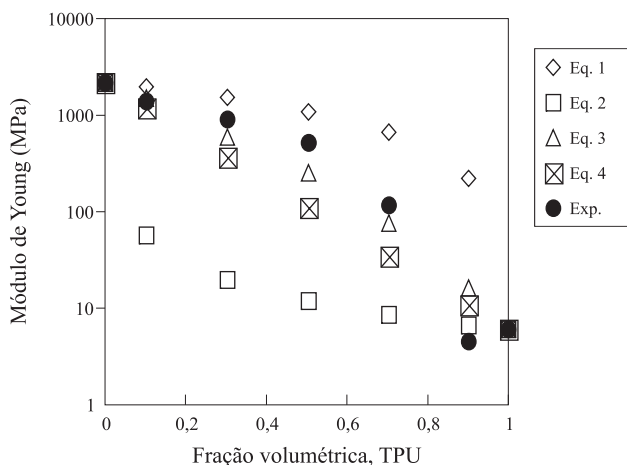


Figura 6. Variação do módulo de Young em função da concentração de TPU predito por equações teóricas e os valores experimentais obtidos para o TPU (PU 785 A10).

o componente rígido é a fase contínua. A Equação 2 representa o comportamento que seria esperado se os dois materiais estivessem conectados em série; neste caso o componente macio é a fase contínua. A Equação 3, conhecida como equação de Davies^[21,23-25] sugere a continuidade de duas fases. A Equação 4 é a representação logarítmica da regra das misturas e quando os dados experimentais se ajustam a ela, indicam uma estrutura aleatória, sem que ocorram interações significativas entre os componentes, e o módulo pode ser estimado pela aditividade das propriedades^[24,25]. Segundo os autores citados, no caso da inversão de fases, existe uma faixa de composição onde ambas as fases são parcialmente contínuas e onde o módulo varia muito rápido com a composição.

A Figura 6 apresenta os valores experimentais obtidos para o TPU (PU 785 A10) e os resultados preditos para a variação do módulo de Young em função da concentração de TPU aplicando-se as quatro equações acima. Nota-se que a equação que pode descrever melhor o comportamento dos resultados experimentais é a Equação 3, isto é, aquela que segundo a literatura consultada^[21,24,25] se ajusta melhor aos dados de módulo de IPNs sequenciais, que sugerem a existência simultânea de duas fases contínuas. Esta resposta corrobora a interpretação dada para os resultados obtidos para o alongamento, onde foi sugerido que os dados deste trabalho, em que foram usadas misturas físicas, poderiam ser enquadrados naqueles apresentados por Akay & Rollins^[21], que trabalharam com IPNs.

Conclusões

As curvas de torque *versus* tempo obtidas durante a mistura mostraram que o torque aumenta à medida que a massa molar do poliuretano aumenta. O efeito da massa molar também pode ser observado nas propriedades mecânicas estudadas, que indicam maior rigidez das cadeias de TPU com o aumento da massa molar. A influência da massa molar é significativa no alongamento dos poliuretanos puros, e torna-se menos evidente nas composições à medida que o teor de TPU diminui; o efeito é pequeno na resistência à tração e no módulo de Young.

A variação da composição afeta as características físicas do sistema, que se tornam semelhantes às do polímero presente em maior proporção, e o perfil das curvas de variação da tensão na ruptura em função da composição sugere que esteja ocorrendo a existência simultânea de duas matrizes contínuas.

A comparação dos resultados dos ensaios mecânicos das misturas processadas em reômetro com dados obtidos na literatura para IPNs simultâneos e sequenciais de PU/PMMA permite considerar uma semelhança quanto ao comportamento mecânico do sistema. A variação do alongamento na ruptura com a composição das misturas, está em uma faixa de valores intermediários, isto é, entre os dados obtidos para IPNs simultâneos e aqueles determinados para IPNs sequenciais, o que foi atribuído à maior eficiência de mistura. Essa comparação pode ser estendida pela aplicação de equações teóricas conhecidas na literatura para prever o comportamento do módulo de elasticidade com a variação da composição de IPNs simultâneos e sequenciais. A curva que melhor se ajusta aos dados experimentais é a obtida pela aplicação da Equação 3 que é adequada para sistemas com duas fases simultaneamente contínuas.

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq o apoio financeiro recebido na realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Paul, D. R. & Newman, S. - "Polymer Blends", Academic Press, New York (1978).
2. Utracki, L. A. - "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", Hanser Publishers, New York (1990).
3. Lath, D.; Cowie, J.M.G. & Lathov, E. - Int. Polym. Sci. Technol. 22, T/84 -T/86 (1995).
4. Casarino, P.; Brunacci, A. & Pedemonte, E. - Macromolecules Chem. Phys. 197, 3773-3782 (1996).
5. Koning, C.; Duin, M. V.; Pagnoulle, C. & Jerome, R. - Prog. Polym. Sci. 23, 707-757 (1998).
6. Mano, E. B. - "Polímeros como Materiais de Engenharia", Edgard Blucher Ltda., São Paulo (1991).
7. Rigkowski, J. & Kaskawski, W. - Die Angew. Makromol. Chem., 82, 157 (1979).
8. Rigkowski, J.; Skowronski, T. & Masiulianis, B. - Die Angew. Makromol. Chem., 85, 129 (1980).
9. Yue, M. Z. & Chian, K.S. - J. Appl. Polym. Sci. 60, 597 (1996).
10. Zerjal, B.; Jelcic, Z. & Malavasic, T. - Eur. Polym. J., 32, 1351-1354 (1996).

11. Heim, Ph.; Wrotecki, C.; Avenel, M. & Gaillard, P. – *Polymer*, 34, 1653-1660 (1993).
12. Rizos, A. K.; Fytas, G.; Ma, R. J.; Wang, C. H.; Abertz V. & Meyer, G. C. – *Macromolecules*, 26, 1869-1875 (1993).
13. Kaczmarek, H. & Decker, C. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 2147-2156 (1994).
14. Mishra, V.; Du Prez, F. E.; Gosen, E.; Goethals, E. J. & Sperling, L. H. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 331-346 (1995).
15. Mishra, V.; Du Prez, F. E.; Goethals, E. J. & Sperling, L.H. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 347-356 (1995).
16. Nair, P. D. & Krishnamurthy, V. N. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1321-1327 (1996).
17. Mello, E. M. V. - “Avaliação de propriedades de misturas físicas de poliuretano termoplástico e poli(metacrilato de metila)”, Tese de Mestrado, UFRJ/IMA, Rio de Janeiro, (1997).
18. American Society for Testing and Materials, ASTM D882-91 -”Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”. 1994 Annual Book of ASTM Standards, vol. 08.01, Philadelphia (1994).
19. American Society for Testing and Materials, ASTM E104 -”E171-82 -”Standard Atmospheres for Conditioning and Testing Materials”. 1986 Annual Book of ASTM Standards, vol. 08.03, Philadelphia (1986).
20. Pinto, U. F. - “Avaliação de propriedades e características de processamento de misturas físicas de poliuretanos termoplásticos e poli(metacrilato de metila)”, Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
21. Akay, M. & Rollins, S.N. - *Polymer* 34, 1865-1873 (1993).
22. Utracki, L. A. - “Polymer Alloys and Blends”, Hanser Publishers, Munich, part 3, 1989.
23. Sperling, L. H. - “Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials”, Plenum Press, cap. 6, 1981.
24. Nielsen, L. E. – “Mechanical Properties of Polymers and Composites”, vol.2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
25. Kelley, S. S.; Ward, T. C. & Glasser, W.G. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2813-2828 (1990).

Enviado: 02/03/04

Reenviado: 07/04/05

Aprovado: 17/04/05