

Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. Parte 1

Preparação e Caracterização dos Materiais

C. L. Almeida e Leni C. Akcelrud

Resumo: Um novo método de síntese de poliuretanos segmentados foi desenvolvido, no qual segmentos de características bem definidas foram preparados separadamente e acoplados em uma etapa seguinte. O segmento flexível (SS) foi preparado a partir da reação entre glicol polipropilênico comercial de peso molecular 3800 e diisocianato de 1,6 hexametileno (HDI). O peso molecular destes blocos variou de acordo com a razão NCO/OH usada nas sínteses, que foi sempre maior do que a unidade, fornecendo blocos com terminação NCO. O HDI não reagido foi removido à vácuo (10^{-6} - 10^{-8} mbar). O peso molecular dos produtos SS foi determinado por GPC. O segmento rígido (HS) foi preparado a partir da reação de HDI e 1,4 butanodiol (BDO) usando-se razão NCO/OH igual à unidade. Ao término desta reação os produtos foram funcionalizados pela adição de um excesso de BDO, fornecendo segmentos com terminação -OH. O BDO não reagido foi removido por extração com solvente. O peso molecular dos produtos correspondentes aos segmentos HS foi determinado através da técnica de dessorção à laser (MALDI - Matrix Assisted Laser Desorption). O acoplamento dos segmentos flexíveis com os rígidos fornecendo os produtos SPU foi feito em solução de DMF. Um poliuretano convencional foi preparado pela técnica em duas etapas (produto PU) para comparação de efeitos estrutura-propriedades. A espectroscopia no infravermelho foi usada com o intuito de se observar diferenças em interações intermoleculares referentes aos produtos PU e SPU, mas estas diferenças só foram acessíveis através de estudos morfológicos que serão publicados em continuação a este estudo.

Palavras-chave: *Poliuretanos segmentados, síntese, caracterização.*

Introdução

Poliuretanos segmentados são copolímeros em bloco, definidos como macromoléculas compostas de segmentos ou blocos de dois homopolímeros essencialmente puros, com características e pesos moleculares diferentes que se alternam na cadeia polimérica através de ligações uretânicas^[1-5]. Esses

blocos distintos, chamados de segmentos flexíveis e segmentos rígidos, exercem efeitos críticos sobre a morfologia e propriedades do copolímero^[6-11].

A síntese dos elastômeros de poliuretano usualmente envolve uma série de etapas, as quais podem ser isoladas ou combinadas de várias maneiras resultando em diferentes processos de obtenção. Do ponto de vista químico existem dois métodos principais

C.L. Almeida, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Leni C. Akcelrud, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Jardim das Américas, C.P. 19081. CEP: 81531-990, Curitiba, Pr.

de preparação. No primeiro, todos os reagentes são misturados em uma única etapa (one shot process) e o segundo inclui a preparação de um pré-polímero de baixo peso molecular, seguida de extensão da cadeia até alto peso molecular e formação de ligações cruzadas.

A formação do pré-polímero se dá através da reação entre macroglicol e um di-isocianato, estando este em excesso. O peso molecular do pré-polímero depende da razão entre os reagentes, mas como o diisocianato está sempre em excesso, as cadeias possuem o grupamento isocianato em suas extremidades.

A extensão das cadeias do pré-polímero se passa com a adição de compostos difuncionais contendo hidrogênios ativos que reagem com os grupamentos isocianato das pontas das cadeias do pré-polímero com o diisocianato em excesso. Esta última reação dá origem aos segmentos rígidos, responsáveis pela coesão das cadeias destes polímeros. Os segmentos flexíveis, por sua vez, são constituídos pelas cadeias do macroglicol.

Na maioria das aplicações comerciais a cadeia do macroglicol é constituída por unidades éter ou éster, mas quando este segmento é oligobutadieno surgem propriedades interessantes para aplicações específicas^[12-17].

Os blocos de segmento flexível de caráter não polar são termodinamicamente imiscíveis com os blocos de segmento rígido de caráter polar. Tal fato provoca aparecimento de interações intermoleculares secundárias entre segmentos iguais^[18-19]. As principais interações intermoleculares são pontes de hidrogênio entre os segmentos rígidos, formando ligações cruzadas físicas ou virtuais^[20-24]. Os segmentos flexíveis proporcionam caráter elástico ao polímero enquanto que a associação intermolecular no segmento rígido resulta em pseudo ligações cruzadas, responsáveis pelas propriedades viscoelásticas destes materiais, isto é, impedem o escoamento irreversível do polímero sob tensão e atuam como reforço da fase segmental flexível^[21-25].

Os blocos de segmentos rígidos de poliuretanos preparados sob condições tradicionais de polimerização são normalmente polidispersos com distribuição segmental dependente do método e das condições de polimerização. As propriedades térmicas mecânicas e morfológicas dos polímeros são profundamente afetadas por esses fatores.

Em princípio o segmento flexível pode ser caracterizado “a priori”, mas o mesmo não é possível com o segmento rígido, já que este é formado durante o processo de polimerização. Assim sendo, fica difícil o acesso sobre a influência do peso molecular e sua distribuição relativos ao segmento rígido, responsável principal pelas forças coesivas do sistema.

Além da razão rígido/flexível entre os blocos e a natureza destas, a morfologia desses materiais é afetada por outros fatores tais como o método e condições de preparação, reatividade relativa entre as hidroxilas do diol e as do macroglicol, compatibilidade entre os reagentes, efeitos de concentração e partição dos componentes entre fases e viscosidade, para citar os mais relevantes^[25]. A correlação entre algumas destas variáveis e a morfologia final tem sido objeto de intensa pesquisa^[26-32].

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo método de polimerização de poliuretanos segmentados, de modo que os blocos de segmentos flexíveis e rígidos tivessem pesos moleculares e polidispersões conhecidos. Este trabalho será apresentado em três partes a saber: a Parte 1 aborda as metodologias de preparação e caracterização dos novos materiais; a Parte 2 refere-se ao comportamento térmico e mecânico, e a Parte 3 estuda a morfologia de separação de fases através de estudos de difração de raios-X de baixo ângulo, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

O segmento flexível (SS) foi obtido pela reação de glicol polipropilênico (PPG) obtido anionicamente, com diisocianato de hexametileno (HDI). O segmento rígido (HS) foi obtido através da reação de 1,6 diisocianato de hexametileno (HDI) com 1,4 butanodiol (BDO).

Experimental

- O glicol polipropilênico aniônico comercial de PM 3800 (Bayer do Brasil) foi seco a 65 °C sob pressão reduzida (10^{-1} mbar) em evaporador rotatório durante 4 horas. O índice de hidroxila do PPG, obtido pelo método de Smullin e Stezler^[33], foi de 29,5 mg KOH/g.
- O 1,6-diisocianato de hexametileno (Bayer do Brasil) foi bidistilado em uma unidade de alto-vácuo (10^{-6} - 10^{-7} mbar) a 85°C^[34].

Síntese do poliuretano segmentado pelo novo método (SPU)

Preparação do bloco de segmento flexível (produto SS)

Os blocos de segmento flexível (SS), foram obtidos a partir da reação entre $2,8 \times 10^{-2}$ mol de PPG e quantidade determinada de HDI, sob atmosfera de nitrogênio seco. A reação foi processada a 80°C por 3 horas sob agitação magnética. Excesso de di-isocianato foi usado, em função da razão $[\text{NCO}/\text{OH}]_{\text{inicial}}$ igual a 1,5; 2,0 ou 2,5 de forma a obter segmentos com terminação -NCO. O diisocianato não reagido foi removido em unidade de alto vácuo (10^{-7} - 10^{-8} mbar)^[34].

Preparação do bloco de segmento rígido (produto HS)

Os blocos de segmento rígido, produto HS, foram obtidos a partir da reação entre $3,9 \times 10^{-2}$ mol de HDI e $3,9 \times 10^{-2}$ mol de 1,4-butanodiol (BDO) (razão $[\text{NCO}/\text{OH}]$ igual a unidade) sob atmosfera de nitrogênio seco. A reação foi processada a 80°C por 3 horas sob agitação magnética. Estes polímeros foram funcionalizados pela adição de um excesso (30%) de BDO após a reação ter sido completada, de modo a obter segmentos com terminação hidroxila. O BDO não reagido foi removido com solvente (água destilada).

Acoplamento dos blocos de segmento flexível e segmento rígido

Ao reator do tipo "kettle", de 250 ml de capacidade, foi adicionado 6×10^{-3} mol de SS solubilizado em 60 ml de dimetilformamida (DMF) e 1×10^{-3} mol de HS solubilizado em 10 ml de DMF. Após 5 minutos de agitação vigorosa foram adicionadas 2 gotas do catalisador dibutildilaurato de estanho.

A razão $[\text{SS}/\text{HS}]$ ideal usada na preparação do polímero SPU foi obtida experimentalmente, por exemplo, para razões $[\text{SS}/\text{HS}]$ superiores a 7,0, os polímeros apresentaram aspecto pegajoso indicando reação incompleta, enquanto para razões $[\text{SS}/\text{HS}]$ inferiores a 5,0 foi observada a migração do produto HS para a superfície dos filmes. A razão molar $[\text{SS}/\text{HS}]_{\text{experimental}}$ igual 6,6 correspondendo a 100g do bloco de segmento flexível (SS) de peso molecular igual a 15.000 para 1g do bloco de segmento rígido (HS) de peso molecular igual a 1.000 foi considerada a mais adequada. A reação foi processada a 115°C

por 10 minutos sob agitação mecânica vigorosa. Finalmente, 80% do solvente (DMF) foi removido a pressão reduzida (10^{-1} mbar).

Preparação do filme do polímero SPU

A solução polimérica resultante foi vertida sobre uma placa de vidro de 15 cm x 15 cm, onde permaneceu por 24 horas até o término da reação e sua precipitação do solvente remanescente. Foi tomado o cuidado de manter o molde que continha a solução polimérica sob uma cobertura de vidro (15 cm x 30 cm x 30 cm) de modo que a evaporação do solvente fosse feita de forma lenta em atmosfera do solvente, obtendo assim uma morfologia o mais próximo possível do equilíbrio. Essa técnica foi a que forneceu melhor resultado para a preparação do filme, uma vez que o produto final é de solubilização muito difícil, devido ao alto peso molecular dos poliuretanos SPU e às fortes interações intermoleculares.

Síntese do poliuretano segmentado pelo método tradicional em duas etapas (PU)

A um balão de fundo redondo, de 250 ml de capacidade, foram adicionados $2,6 \times 10^{-2}$ mol de PPG e a quantidade requerida de HDI de acordo com razão $[\text{NCO}/\text{OH}]$ igual a 2,5 ou 3,7. A reação de preparação do pré-polímero foi executada em 4 horas a 80°C . Após esse período de tempo, a extensão da cadeia foi feita com a quantidade estequiométrica de 1,4-butanodiol. Em seguida 2 gotas do catalisador dibutil di-laurato de estanho foram adicionadas ao meio reacional. Após 10 minutos de agitação magnética vigorosa, a massa polimérica foi vertida sobre uma placa vidro e levada a polimerização final por 24 horas a temperatura ambiente.

Caracterização dos produtos (SS, HS, PU E SPU)

- Um viscosímetro do tipo Brookfield, modelo 5 x LVTD, utilizando o fuso número 3 (três), foi usado na determinação da viscosidade dos blocos de segmento flexível. As leituras de viscosidade da amostra diluída (50% DMF) foram obtidas a várias velocidades de rotação na temperatura de 25°C , controlada através de um banho termostático.
- Um Equipamento HPL-LDC, com refratômetro diferencial LDC ANALYTICAL foi usado na de-

terminação dos pesos moleculares numérico médio, ponderal e a polidispersão das amostras de PPG e segmento flexível (produto SS).

- Um espectrômetro de desorção por ionização a laser (MALDI) do tipo TOF (“time-of-flight mass spectrometer”), foi utilizado na determinação do peso molecular das amostras de segmento rígido. A técnica consistiu na ionização da amostra em uma matriz líquida (ditranol, peso molecular 226). Os espectros foram obtidos de modo linear, utilizando calibração externa (insulina).
- Um analisador elementar Perkin-Elmer, mod. 2400 foi usado na determinação dos percentuais de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio de amostras de HS. A combustão de 1,5 mg de amostra foi realizada sob purga de hélio e oxigênio para determinação de C, H, N. A pirólise de 2 mg de amostra foi realizada sob purga de hélio com 7% de hidrogênio para determinação do percentual de oxigênio na amostra.
- Um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo 1720 foi usado na determinação da estrutura química dos produtos SPU e PU.

Resultados e Discussão

O possível aumento de peso molecular das cadeias de segmento flexível com a estocagem foi verificado em função do aumento da viscosidade em um viscosímetro do tipo Brookfield. Os valores de viscosidade a 25°C, das soluções diluídas em DMF de duas amostras típicas do segmento flexível após 24 horas de estocagem foram de 700 e 980 cP, e após 3 dias de estocagem foram 750 e 1000 cP, respectivamente. Esses resultados indicaram que, pelo menos durante o período de tempo de estocagem estudado, os polímeros mantiveram-se praticamente estáveis, isto é, aparentemente não ocorreram reações laterais devido à presença de resíduos de radicais alcalinos provenientes da síntese do glicol polipropilênico, que catalisam a formação de ligação alofanato, neste tipo particular de sistema. Portanto, o aumento da viscosidade observado a 25°C pode ser atribuído a interações do tipo pontes de hidrogênio entre as cadeias do poliál-poliéter e os grupos uretânicos presentes nos blocos de segmento flexível.

A Tabela 1 mostra as condições reacionais de preparação dos blocos de segmento flexível e os valores de

Tabela 1. Resultados dos pesos moleculares numérico médio (\bar{M}_n) e ponderal médio (\bar{M}_w), podispersão (\bar{M}_w/\bar{M}_n) de algumas amostras de segmento flexível.

Reação	NCO % Livre	HDI		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
		Moles x 10 ⁻²				
PPG	—	—	—	4.700	4.800	1,02
SS-09	1,5	2,9	—	22.600	57.400	2,54
SS-10	2,5	6,8	—	20.400	37.100	1,82
SS-11	3,7	9,8	—	15.000	24.700	1,65
SS-12	4,4	—	—	15.000	22.900	1,53
SS-13	5,0	—	—	15.000	23.700	1,58

^(a) GPC-THF: HPLC SEC da Analytical; vazão 1ml/min.; solvente THF; 2 coluna de PI GEL Leito Misto C; porosidade de 10³ e 10⁴Å; 2 colunas de MIXED-C; porosidade de 50 a 100Å; padrões de calibração PS/PPG; detector refratômetro diferencial.*

^(b) Condições reacionais: Temperatura=80°C; Tempo reacional=3 horas

pesos moleculares e polidispersão, por cromatografia de permeação em gel (GPC). O peso molecular numérico médio dos produtos SS ficou na faixa de 15.000-20.000 e a polidispersão em torno de 1,7.

Devido à solubilidade limitada do bloco de segmento rígido (somente em DMF ou DMSO a quente), não foi possível o uso das técnicas usuais de determinação do peso molecular, tais como a cromatografia de permeação em gel, osmometria de pressão de vapor ou crioscopia. Foi tentada a técnica de titulação do grupamento hidroxila terminal por via úmida (método de Smullin e Stezler^[33] e o método de Baccei^[35]) que não forneceram reprodutibilidade nos valores das dosagens. A técnica de ionização por desorção a laser, MALDI, foi a metodologia utilizada, fornecendo os resultados definitivos. A Tabela 2 mostra os valores de pesos moleculares e polidispersão, obtidos pela técnica analítica de MALDI para os produtos HS. O peso

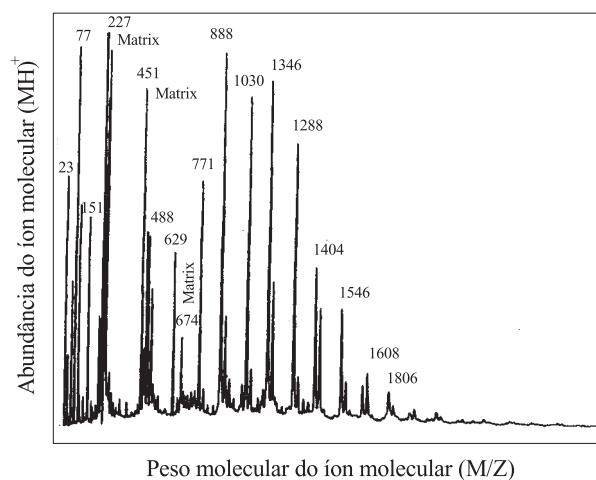


Figura 1. Espectro de MALDI para amostra de segmento rígido HS-18

Tabela 2. Valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão dos produtos HS

Produto	ΣH_i	$\Sigma(H_i/A_i)$	$\Sigma(H_i \cdot A_i)$	$M_n^{(a)}$	$M_w^{(b)}$	M_w/M_n
HS-15	258	0,244	284.260	1.058	1.102	1,04
HS-16	294	0,292	310.304	1.007	1.055	1,05
HS-17	202	0,201	212.188	1.005	1.050	1,04
HS-18	136	0,140	139.346	971	1.025	1,06
HS-21	269	0,465	168.111	578	625	1,08

$$(a) M_n = \frac{\Sigma H_i}{\Sigma(H_i/A_i)}$$

$$(b) M_w = \frac{\Sigma H_i \cdot A_i}{\Sigma H_i}$$

(c) $H_i = M/z =$ íon molecular $[M-H]^+$

(d) $A_i =$ abundância do pico do íon molecular $[M-H]^+$

molecular numérico médio ficou no intervalo de 970 à 1050 com exceção da reação HS 21, evidenciando portanto a repetibilidade dos dados de peso molecular e polidispersão.

Os poliuretanos apresentam a probabilidade de formar íons moleculares do tipo $[M - H]^+$ pela abstração do hidrogênio ligado ao nitrogênio da ligação uretânica. Assim, pode-se observar o peso molecular, operando no modo negativo de detecção. A Tabela 3 mostra as principais fragmentações, em abundância, observadas no espectro de MALDI de alguns produtos HS.

Os valores da polidispersão obtidos através da altura dos picos do espectro de MALDI, empregando a mesma metodologia de cálculos de GPC, não podem ser vistos como absolutos. Embora a altura do pico (ou área) seja indicação da abundância relativa de determinado peso molecular, diferentes espécies moleculares podem ionizar com eficiência distintas, portanto não fornecendo uma indicação absoluta da polidispersão. Este fato pode ser comparado à obtenção de peso molecular por GPC, quando se usa curva de calibração construída com polímeros diferentes da amostra, for-

necendo resultado não absoluto. A Figura 1 mostra o registro do espectro do produto HS-18 que é qualitativamente similar aos espectros das demais amostras

A fórmula empírica do produto HS foi determinada a partir dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio na amostra através de análise elemental. A Tabela 4 mostra os percentuais obtidos para C,H,N e oxigênio de algumas amostras de segmento rígido (HS). Os resultados conduziram à fórmula empírica $[C_{12}H_{22}N_2O_4]_n$, de acordo com a fórmula estrutural de um poliuretano, $-[OC-NH-(CH_2)_6-NH-COO-(CH_2)_4-O-]_n-H$, confirmando a estrutura linear desejada para o segmento rígido, livres das possíveis reações laterais, mencionadas anteriormente.

O grau de polimerização do HS foi determinado a partir da fórmula empírica e do peso molecular, $[(C_{12}H_{22}N_2O_4)_n = PM]$. Os pesos moleculares obtidos por MALDI, (Tabela 2) e os dados de análise elemental (Tabela 4), forneceram o intervalo de unidades repetitivas (n) no produto na faixa de $3 \leq n \leq 7$.

A Figura 2 e a Figura 3 ilustram os espectros dos produtos SPU-12 e PU-04, respectivamente. A região de absorção do grupo NH ($3000-3500 \text{ cm}^{-1}$) mostra

Tabela 3. Principais fragmentações obtidas no espectro de MALDI em amostras de segmento rígido (HS)

Fragmentação (F) ^a	HS-15		HS-16		HS-17		HS-18		HS-21	
	M/z ^b	A ^c	M/z ^b	A ^c	M/z ^b	A ^c	M/z ^b	A ^c	M/z ^b	A ^c
F-1	771	64	772	92	772	58	771	54	508	50
F-2	1030	84	1030	99	1030	76	1028	49	539	99
F-3	1288	74	1288	87	1288	64	1286	16	681	52
F-4	1546	32	1546	14	1546	2	1544	15	797	67
F-5	1806	2	1805	2	1804	2	1802	2	940	16
F-6	—	—	—	—	—	—	—	—	1055	4

^(a) F = fragmentação

^(b) M/z = peso molecular do íon molecular

^(c) A = abundância do pico do íon molecular

Tabela 4. Percentuais de C, H, N e O obtidos por análise elementar de amostras de HS

Amostra	Massa (mg)	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	Hidrogênio (%)	Massa (mg)	Oxigênio (%)
HS-15	0,975	52,24	10,25	8,34	2,594	25,82
HS-16	1,249	51,27	10,04	8,71	2,509	26,49
HS-17	1,586	51,46	9,92	8,64	2,160	25,53
HS-18	1,016	54,62	10,61	8,48	1,574	24,29
HS-21	1,025	54,83	11,16	8,20	1,001	22,67

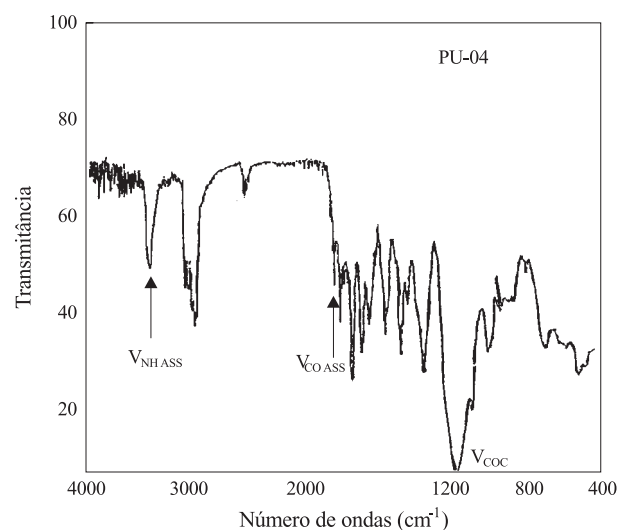
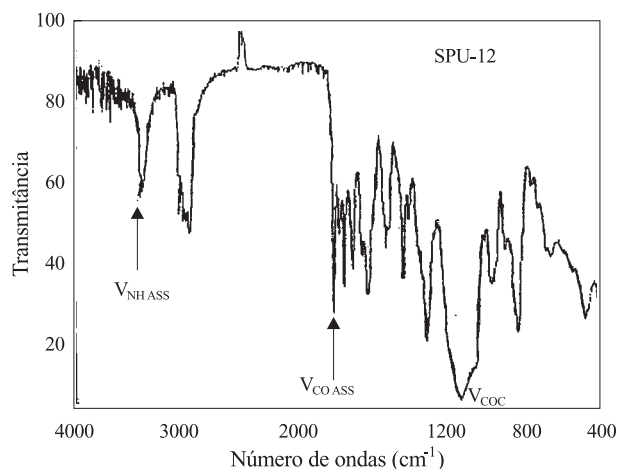
uma banda de NH a 3352 cm^{-1} atribuída ao grupamento NH em associação sob forma de pontes de hidrogênio.

Os espectros mostram também duas absorções, uma próxima de 1720 cm^{-1} e outra em torno de 1690 cm^{-1} características das vibrações axiais das carbonilas livres e associadas respectivamente. O aparecimento

desta última banda, em conexão com a absorção de 3330 cm^{-1} indica a formação de pontes de hidrogênio entre o grupo NH uretânico e a carbonila uretânica. A ausência de bandas na região de 3465 cm^{-1} indica a não existência de NH livre. Assim, este grupamento tanto poderá estar associado ao oxigênio do poliéter quanto à carbonila uretânica. Devido à complexidade da absorção na região da carbonila, mostrando a ocorrência de formas associada e não associada, não foi possível derivar conclusões sobre o grau de associação/não-associação relativo às carbonilas das amostras SPU e PU à temperatura ambiente.

A banda em torno de 1100 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica de C-O-C do poliéter. As absorções a 2971 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial assimétrica e à deformação angular no plano do grupamento CH_3 , respectivamente. As bandas a 865 , 1000 , 1250 , 1347 cm^{-1} , foram atribuídas à cristalinidade do polímero^[36].

Esperava-se que a espectroscopia no infravermelho fornecesse indicação de melhor separação de fases nos produtos SPU em relação aos PU. Isto poderia ser observado através de deslocamentos específicos da absorção do NH associado ao oxigênio do poliéter ou da carbonila uretânica, refletindo diferenças em interação intermolecular. A comparação entre o grau de separação de fases dos polímeros com segmentos de tamanho controlado e os convencionais só foi possível com emprego de técnicas de difração de raios X e microscopia ótica, conforme descrito na Parte 2 deste trabalho.

**Figura 2.** Espectro na região do infravermelho do produto SPU-12**Figura 3.** Espectro na região do infravermelho do produto PU-04

Conclusões

Foi apresentado um novo método de síntese para poliuretanos segmentados que torna possível o controle do peso molecular e polidispersão dos blocos rígidos e flexíveis. No caso apresentado o segmento

flexível (SS) foi obtido através da reação de PPG com HDI e funcionalizado terminalmente com grupos isocianato. O segmento rígido foi obtido a partir da reação de BDO com HDI e funcionalizado com hidroxilas nos extremos das cadeias. Os espectros no infravermelho dos poliuretanos obtidos pelo acoplamento dos segmentos SS e HS (produtos SPU) foram comparados com os de poliuretanos preparados da maneira convencional, usando a técnica em duas etapas (produtos PU). O método espectroscópico usado não teve o poder de distinguir diferenças nos graus de associação intermolecular entre os produtos PU e SPU. Isto só pode ser verificado indiretamente com técnicas de descrição morfológica, que serão apresentadas em trabalhos posteriores.

O novo método abre um caminho para a determinação do grau de influência que o peso molecular e sua distribuição, relativos a cada segmento, exercem sobre as propriedades físicas desta importante família de polímeros.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsa de estudos de C.L.A. À Petrobrás (CENPES), Divisão de Polímeros, pelas análises cromatográficas. Ao IMA (UFRJ) pelos espectros na região do infravermelho. À University of Califórnia, em especial John R. O'Lear, pelas análises de MALDI TOF.

Referências Bibliográficas

- Cooper, S. L. & Tobolsky A.V. - J. Appl. Polym. Sci. 10, 1837 (1966).
- Estes, G. N., Seymour, R.W. & Cooper, S. L.- Macromolecules 4, 452 (1971).
- Schneider, N. S. & Paik-Sung, C. S. - Polym. Eng. Sci. 21, 2489 (1977).
- Camberlin, Y., Chakar A. & Pascault, J. P. - Rev. Caout. Plast. 621, 153 (1982).
- Dietrich, D. & Hespe, H. em Kuntstoffhand-buch, vol.7, Polyurethanes, Ed. G. Ortel, Hansen-Verlag, Munich (1983).
- Senich, G. A. & MacKnight, W. J. - Adv. Chem. Serv. 176, 96 (1979).
- Camberlin, Y., Golé, J. & Pascault, J. P. - Angew. Macromol. Chem. 95, 67 (1981).
- Paik-Sung, C. S. - Polym. Sci. Technol. 11, 119 (1980).
- Koutsky, J. A., Hien, M. V. & Cooper, S. L.- J. Polym. Sci., Polym. Lett. 8, 353 (1970).
- Foks, J., Janik, H. & Russo, R.- Europ. Polym. J. 26, 309 (1990).
- Woods, G. em The ICI Polyurethanes Handbook, J. Wiley N. Y. (1987).
- Vilar, W. D.- Química e Tecnologia dos Poliuretanos, Pronor Ed., Brasil, (1993).
- Vilar, W. D., Menezes, S. M. C. & Akcelrud, L.- Polymer Bulletin 33, 557 (1994).
- Vilar, W. D., Menezes, S. M. C. & Akcelrud, L.- Polymer Bulletin 33, 563 (1994).
- Vilar, W. D., Menezes, S. M. C.; Akcelrud, L.- Polymer Bulletin 35, 481 (1995).
- Vilar, W. D.; & Akcelrud, L. - Polymer Bulletin 35, 635 (1995).
- Coelho, C. C., Sereda, L., Zawadzki, S. F., & Akcelrud, L. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jan.-Mar. p. 22 (1994).
- Estes, G. M.; Cooper, S. L., & Tobolsky, A. V. - J. Macromol. Sci. - Rev - Macromol. Chem., Part C4, 313-366 (1970).
- Chen, W. P. & Sohlick, S.- Polymer, 31, 308-314 (1990).
- Seymour, R.W., Estes, G. M. & Cooper, S. L.- Macromolecules 6, 896-902 (1973).
- Seymour, R. W., Estes, G.M. & Cooper, S.L.- Polym. Prep., 11, 867-874 (1971).
- Camberlin, Y., Chakar, J. P. & Pascault, J. P. - Rev. Caout. Plast., 621, 153-161 (1982).
- Brunette, C. M., Hsu S. L., MacKnight W. J. & Schneider, N. S. - Poly. Eng. Sci. 21, 163-171 (1981).
- Ferrilo, R. G.; Arendt, V. D. & Granzow, A. H.- J. Appl. Polym. Sci. 28, 2281-2289 (1983).
- Zawadzki, S. F. & Akcelrud, L.- Polym. Intern. 42, 422 (1997).
- Eisenbach, C. D.; Hayen, H., & Popp, G. - Poly. Prepr. 35, 583-584 (1994).
- Li, Y., Ren, Z., Zhao, M., Yang, H., & Chu, B. - Macromolecules 26, 612-622 (1993).
- Seymour, R.W., & Cooper, S.L. - J. Polym. Sci., Polym. Letters 9, 689-695 (1971).
- Bielsa, R. O.; Brandolini, M. C.; Akcelrud, L. & Meira, G. -J. Appl. Polym. Sci., 54, 2125-34 (1994).
- Wang, S. H., Zawadzki, S. F. & Akcelrud, L. - "Properties of Interpenetrating Polymer Networks Based on Segmented Polyurethanes", em Advanced Materials and Processes Materials Series Forum vols. 282-283, pp. 89-294. Eds. S. Uskokovic, K. Milonjic and D.I.Rakovic. Trans Tech Publications, Switzerland (1998).
- Seymour, R. W., Estes, G.M., e Cooper, S. L. Polym. Prepr. 11, 516-523 (1971).
- Mix, R., Gähde, J., Goering, H., e Schulz, G. J. Polym. Sci. Chem. 34, 33-39 (1996).
- ASTM E-222-73. Book of ASTM Standards, 613-620, USA, (1973).
- Almeida, C. L. & Akcelrud, L.- Polym. Intern., 47, 497-502, (1998).
- Almeida, C. L. - Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, UFRJ, (1997).
- Paik Sung, C. S. & Schneider, N.S.- Macromolecules, 10, 452-458 (1977).

*Recebido: 19/06/98
Aprovado: 19/02/99*