

# Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para Especificação Isomérica de Polibutadienos Hidroxilados Utilizados na Síntese de Polímeros Pu-Propelentes

Marta F. K. Takahashi e Wagner L. Polito

**Resumo:** A distribuição dos isômeros configuracionais de polióis PBLH utilizados na fabricação de propelentes foi determinada por FTIR empregando-se a técnica de análise em solução e o método desenvolvido neste trabalho, envolvendo análise por filme líquido. Os resultados obtidos são concordantes entre si e com os fornecidos por análise  $^1\text{H NMR}$ .

**Palavras-chave:** Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), polibutadieno hidroxilado (PBLH), isômeros configuracionais, distribuição isomérica configuracional.

## Introdução

A polimerização de monômeros diênicos pode produzir estruturas contendo combinações de isomerismo geométrico e estereoquímico. Butadieno pode gerar unidades resultantes da adição 1,4 ou 1,2. A estrutura oriunda da adição 1,4 pode ser cis ou trans e a estrutura do tipo adição 1,2 pode ocorrer em seqüência isotática ou sindiotática<sup>1,2</sup> (Figura 1).

A distribuição e conteúdo destas unidades estruturais isoméricas ao longo da cadeia polimérica

afetam as propriedades térmicas e mecânicas do polímero<sup>3</sup>. Assim é muito importante a caracterização e quantificação da microestrutura destes polímeros. A insaturação em polímeros diênicos pode ser detectada por métodos químicos e físicos. Os métodos químicos envolvem reações de adição eletrofílica na dupla ligação e fornecem a proporção total de unidades insaturadas. Os métodos físicos incluem as técnicas infravermelho, NMR e UV<sup>4</sup>.

Propelentes compósitos, baseados em polibutadieno hidroxilado (PBLH), são os mais comuns

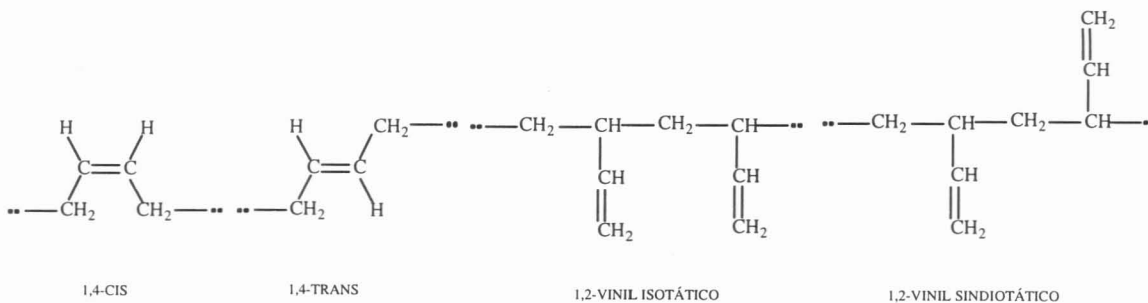


Figura 1. Estruturas butadiênicas

Marta F. K. Takahashi - Instituto de Aeronáutica e Espaço / CTA, Pça. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, 12228-904, São José dos Campos, SP; Wagner L. Polito - Instituto de Química de São Carlos / USP - SC, Av. Dr. Carlos Botelho, 1465, 13560-250, São Carlos, SP.

dos propelentes sólidos contemporâneos usados em veículos lançadores de satélites e mísseis. O PBLH pode ser sintetizado pela reação de polimerização aniônica ou via radical livre. A distribuição dos isômeros configuracionais de PBLH é função da técnica de polimerização adotada, dependendo também do iniciador empregado<sup>5-10</sup>. O PBLH nacional é obtido por polimerização via radicais livres em solução, onde o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) atua como iniciador e o etanol como solvente<sup>11-12</sup>.

A microestrutura do polioli PBLH tem sido estudada por meio das técnicas <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR<sup>5-12</sup> e infravermelho<sup>9-13</sup>. A determinação da microestrutura de PBLH por análise no infravermelho, em solução, baseia-se nos estudos realizados com polibutadieno não funcional (PB)<sup>14-18</sup>. Estes estudos utilizam a região do espectro infravermelho abaixo de 1000cm<sup>-1</sup>, onde ocorrem as vibrações de deformação fora do plano para ligações olefinicas. Na literatura<sup>3-4,13-18</sup> as bandas de absorção em 967 e 910cm<sup>-1</sup> são atribuídas respectivamente às estruturas 1,4-trans e 1,2-vinil. Para a estrutura 1,4-cis a posição do máximo de absorção é relatada entre 740 e 720cm<sup>-1</sup><sup>4,13-18</sup>.

Neste trabalho a análise quantitativa da distribuição dos isômeros configuracionais de polióis PBLH nacionais foi feita por FTIR empregando-se as técnicas de análise, em solução, de dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) e por filme líquido. Os máximos de absorção para as estruturas 1,4-trans (ν<sub>1,4-trans</sub>), 1,2-vinil (ν<sub>1,2-vinil</sub>) e 1,4-cis (ν<sub>1,4-cis</sub>) foram respectivamente observados em 966, 911 e 722cm<sup>-1</sup> em solução de CS<sub>2</sub> e em 967, 912 e 723-729cm<sup>-1</sup>, em filmes líquidos.

A determinação da microestrutura do PBLH nacional por análise por FTIR, em solução, baseia-se na teoria de Morero<sup>16</sup>. Como esta teoria considera que as bandas de absorção são resultantes de contribuições específicas dos diferentes isômeros configuracionais, são introduzidas transformações na formulação original da Lei de Lambert-Beer, agora então representada pelas equações:

$$A_{\nu_{1,4-trans}} = (\epsilon_{1,4-trans}^{\nu_{1,4-trans}} \cdot P_{1,4-trans} + \epsilon_{1,2-vinil}^{\nu_{1,4-trans}} \cdot P_{1,2-vinil} + \epsilon_{1,4-cis}^{\nu_{1,4-trans}} \cdot P_{1,4-cis}) \cdot b \quad (1)$$

$$A_{\nu_{1,2-vinil}} = (\epsilon_{1,2-vinil}^{\nu_{1,2-vinil}} \cdot P_{1,2-vinil} + \epsilon_{1,4-cis}^{\nu_{1,2-vinil}} \cdot P_{1,4-cis}) \cdot b \quad (2)$$

$$A_{\nu_{1,4-cis}} = (\epsilon_{1,2-vinil}^{\nu_{1,4-cis}} \cdot P_{1,2-vinil} + \epsilon_{1,4-cis}^{\nu_{1,4-cis}} \cdot P_{1,4-cis}) \cdot b \quad (3)$$

sendo:

$A_{\nu_{1,4-trans}}$ ,  $A_{\nu_{1,2-vinil}}$  e  $A_{\nu_{1,4-cis}}$  as absorvâncias para os números de onda dos máximos de absorção das estruturas 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis, respectivamente, e  $P_{1,4-trans}$ ,  $P_{1,2-vinil}$  e  $P_{1,4-cis}$  as massas dos componentes 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis, respectivamente em 10mL de solução.

$\epsilon_x^\nu$  a absorvidade ou coeficientes de absorção em 10mLmg<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> para cada número de onda (ν) e considerando as contribuições de cada componente ou isômero configuracional (x), extraídos da teoria de Morero<sup>16</sup> e mostrados na Tabela 1.

A resolução deste sistema de equações fornece os teores dos isômeros configuracionais do PBLH.

A determinação da distribuição dos isômeros configuracionais do PBLH por meio da técnica de filme líquido fundamenta-se no trabalho de Haslam<sup>18</sup> com polibutadienos não funcionais (PB). Trabalhando com filmes vazados ou filmes prensados de PB, este autor não considera a sobreposição das absorções dos diferentes isômeros e emprega coeficientes de absorção calculados a partir de dados usados para hidrocarbonetos monoméricos (Tabela 2).

Como a espessura do filme líquido não pode ser fixada, os teores dos isômeros configuracionais

**Tabela 1.** Absortividades ou coeficientes de absorção (a) utilizados na análise quantitativa dos isômeros configuracionais de PBLH por meio da técnica FTIR, em solução de CS<sub>2</sub>. Valores expressos em 10mLmg<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup><sup>16</sup>

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	a dos Isômeros (10 <sup>3</sup> )		
	1,4-trans	1,2-vinil	1,4-cis
966	23,3	0,828	0,609
913-911	-	26,7	0,107
741-733	-	0,231	5,73

**Tabela 2.** Coeficientes de absorção molar (ε) utilizados na análise quantitativa dos isômeros configuracionais do PBLH por meio da técnica FTIR empregando filme líquido<sup>18</sup>

Grupo Insaturado	Posição da Banda cm-1	Coefficiente de Absorção (ε*)
1,4-trans	966	86
1,2-vinil	910	120
1,4-cis	735	25

ε\* é absorvância de uma camada de 1cm de amostra ou solução contendo 1mol.g de grupo CH=CH por litro

foram calculados assumindo que o total de grupos insaturados era 100%. Assim as porcentagens em peso dos isômeros foram calculadas usando-se as expressões:

$$\% 1,4 - \text{trans} = \frac{A_{1,4-\text{trans}} \epsilon_{1,4-\text{trans}}}{A_{1,4-\text{trans}} \epsilon_{1,4-\text{trans}} + A_{1,2-\text{vinil}} \epsilon_{1,2-\text{vinil}} + A_{1,4-\text{cis}} \epsilon_{1,4-\text{cis}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\% 1,2 - \text{vinil} = \frac{A_{1,2-\text{vinil}} \epsilon_{1,2-\text{vinil}}}{A_{1,4-\text{trans}} \epsilon_{1,4-\text{trans}} + A_{1,2-\text{vinil}} \epsilon_{1,2-\text{vinil}} + A_{1,4-\text{cis}} \epsilon_{1,4-\text{cis}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\% 1,4 - \text{cis} = \frac{A_{1,4-\text{cis}} \epsilon_{1,4-\text{cis}}}{A_{1,4-\text{trans}} \epsilon_{1,4-\text{trans}} + A_{1,2-\text{vinil}} \epsilon_{1,2-\text{vinil}} + A_{1,4-\text{cis}} \epsilon_{1,4-\text{cis}}} \times 100\% \quad (6)$$

Sendo

$A_{1,4-\text{trans}}$ ,  $A_{1,2-\text{vinil}}$  e  $A_{1,4-\text{cis}}$  as absorvâncias nos máximos de absorção das estruturas, 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis respectivamente.

$\epsilon_{1,4-\text{trans}}$ ,  $\epsilon_{1,2-\text{vinil}}$  e  $\epsilon_{1,4-\text{cis}}$  os coeficientes de absorção, respectivamente, para as estruturas 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis, dados na Tabela 2.

## Experimental

### Reagentes

Resinas PBLH: Liquiflex P Lt 12/91 tb 18; Liquiflex H Lt 47/91 tb 01; Liquiflex P Lt 66/95 tb 01 de procedência Petroflex e R45M Lt 102155 de procedência ARCO; Dissulfeto de Carbono ( $\text{CS}_2$ ) - grau P. A. - Merck.

### Determinação dos isômeros configuracionais

Na determinação dos isômeros configuracionais das resinas PBLH foi utilizado o espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) modelo 1750, Perkin Elmer região  $4000-500\text{cm}^{-1}$ ; resolução  $4\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, 40 varreduras. Na análise por FTIR em solução foram obtidos espectros a partir de soluções de PBLH em  $\text{CS}_2$ , na concentração de  $1,0\text{g}/10\text{mL}$ , empregando-se uma célula fechada de KBr com espessura de  $0,015\text{mm}$ . Na análise por FTIR empregando filmes líquidos estes foram obtidos espalhando-se o polímero em estudo, com o auxílio de uma espátula, sobre um cristal de KBr. A espessura do filme não pode ser fixada pois o espaçador menos espesso fornecia espectros intensos, com saturação da absorção de  $967\text{cm}^{-1}$ . Todas as análises foram feitas em triplicata.

Os valores de absorvância no máximo dos picos de interesse foram calculados por meio do comando "calc" do espectrômetro. Este comando transforma os valores de transmitância (T) em absorvância (A), fornecendo assim a intensidade do pico. Os pontos de linha base e os picos analíticos escolhidos foram respectivamente  $1099$  e  $966\text{cm}^{-1}$ ;  $928,8$  e  $911\text{cm}^{-1}$  para os isômeros 1,4-trans e 1,2-vinil, em solução. Na análise por filme líquido foi adotado o mesmo ponto de linha base para estes isômeros, em  $1134,5\text{cm}^{-1}$  e as absorções em  $967$  e  $912\text{cm}^{-1}$  como suas respectivas bandas analíticas. Para a determinação do isômero 1,4-cis foi escolhido o ponto de linha base em  $794\text{cm}^{-1}$ , nas duas técnicas. O pico analítico, em ambas as técnicas, mostrou deslocamento da posição dentro do intervalo de  $722$  a  $729\text{cm}^{-1}$ , com valor médio em  $726\text{cm}^{-1}$ .

Os teores de insaturação foram calculados usando-se os coeficientes de absorção relatados por Morero<sup>16</sup> e Haslam<sup>18</sup> respectivamente nas análises por FTIR em solução e por filme líquido.

## Resultados e Discussão

Como uma ilustração a Figura 2 mostra os espectros FTIR em solução e como filme líquido, para o políol Liquiflex P Lt 12/91 tb 18. As bandas analíticas estão assinaladas.

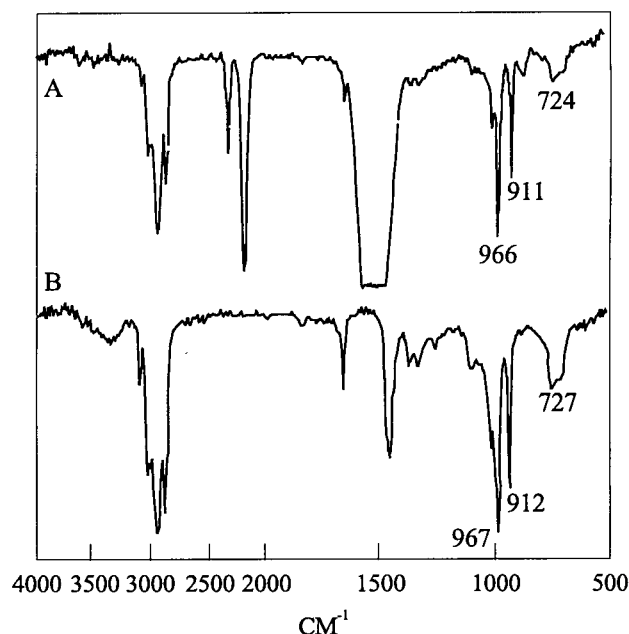


Figura 2. Espectros FTIR de Liquiflex P Lt 12/91 tb 18  
A) solução de  $\text{CS}_2$   
B) filme líquido

Tabela 3. Distribuição dos isômeros configuracionais de PBLH - análise por FTIR em solução de CS<sub>2</sub>

Material	Isômero	Absorbância*	Teor(%)	Teor Mediano(%)	Desvio Padrão	Desvio Relativo (%)
Liquiflex P Lt 12/91 tb 18	1,4-trans	0,688(966)	57,6	58,0	0,4	0,7
		0,690(966)	58,8			
		0,701(966)	58,0			
	1,2-vinil	0,318(911)	24,4	24,5	0,1	0,6
		0,328(911)	24,8			
		0,333(911)	24,5			
	1,4-cis	0,053(727)	18,0	17,6	0,5	2,9
		0,049(722)	16,4			
		0,054(723)	17,6			
Liquiflex H Lt 47/91 tb 01	1,4-trans	0,667(966)	57,3	57,5	0,3	0,5
		0,672(966)	58,1			
		0,692(966)	57,5			
	1,2-vinil	0,325(911)	24,8	24,8	0,2	0,7
		0,329(911)	25,3			
		0,335(911)	24,8			
	1,4-cis	0,053(728)	17,9	17,7	0,4	2,4
		0,049(725)	16,6			
		0,054(729)	17,7			
Liquiflex P Lt 66/95 tb 01	1,4-trans	0,664(966)	58,3	58,3	0,03	0,05
		0,672(966)	58,2			
		0,689(966)	58,3			
	1,2-vinil	0,317(911)	24,8	24,8	0,1	0,5
		0,328(911)	24,2			
		0,329(911)	24,8			
	1,4-cis	0,049(727)	16,9	16,9	0,1	0,6
		0,049(728)	16,6			
		0,051(726)	16,9			
R45M Lt 102/55	1,4-trans	0,676(966)	57,1	56,7	0,3	0,6
		0,687(966)	56,1			
		0,677(966)	56,7			
	1,2-vinil	0,337(911)	25,3	24,9	0,3	1,2
		0,337(911)	24,5			
		0,334(911)	24,9			
	1,4-cis	0,053(727)	17,6	18,5	0,6	3,2
		0,060(723)	19,4			
		0,057(726)	18,5			

\* os valores entre parênteses correspondem à posição dos máximos de absorção dos diferentes isômeros

### Análise por FTIR em solução

A Tabela 3 apresenta os dados relativos a distribuição dos isômeros configuracionais de polióis PBLH estudados neste trabalho, por meio da análise por FTIR em solução.

As distribuições dos isômeros configuracionais de polióis PBLH estudados por análise por FTIR em solução CS<sub>2</sub> são concordantes entre si. A repetibilidade dos resultados da determinação dos teores dos isômeros 1,4-trans e 1,2-vinil, para uma dada amostra, é boa em

geral dentro do limite de precisão do aparelho (0,1 a 2,0%). Na determinação do teor da estrutura 1,4-cis foram encontrados os maiores desvios relativos, de 0,6 a 3,2%, mostrando a dificuldade de determinar com precisão o teor desta estrutura.

Os mesmos polióis PBLH analisados por FTIR em solução tiveram suas distribuições de isômeros configuracionais determinadas a partir da técnica FTIR empregando filmes líquidos (Tabela 4) desenvolvida neste trabalho com base no estudo de Haslam com filmes prensados de PB<sup>18</sup>.

**Tabela 4.** Distribuição dos isômeros configuracionais de PBLH - análise por FTIR usando filme líquido.

Material	Isômero	Absorbância*	Teor (%)	Teor Mediano (%)	Desvio Padrão	Desvio Relativo (%)
Liquiflex P Lt 12/91 tb 18	1,4-trans	1,460(967)	59,4	59,4	0,1	0,2
		1,367(967)	59,4			
		1,454(967)	59,8			
	1,2-vinil	0,690(912)	20,1	20,1	0,07	0,3
		0,647(912)	20,1			
		0,676(912)	19,9			
	1,4-cis	0,147(723)	20,5	20,5	0,1	0,5
		0,137(727)	20,5			
		0,143(724)	20,2			
Liquiflex H Lt 47/91 tb 01	1,4-trans	1,350(967)	59,0	59,3	0,5	0,9
		1,888(967)	59,3			
		2,052(967)	60,5			
	1,2-vinil	0,647(912)	20,3	19,8	0,4	2,1
		0,883(912)	19,8			
		0,906(912)	19,1			
	1,4-cis	0,138(728)	20,7	20,7	0,1	0,7
		0,193(924)	20,8			
		0,202(724)	20,4			
Liquiflex P Lt 66/95 tb 01	1,4-trans	1,079(967)	59,1	59,1	0,4	0,6
		1,197(967)	58,7			
		1,191(967)	59,8			
	1,2-vinil	0,497(912)	19,6	20,1	0,3	1,4
		0,580(912)	20,4			
		0,588(912)	20,1			
	1,4-cis	0,113(723)	19,5	19,7	0,1	0,7
		0,124(727)	19,9			
		0,116(929)	19,7			
R45M Lt 102/55	1,4-trans	1,487(967)	61,0	60,5	0,2	0,4
		1,350(967)	60,3			
		1,637(967)	60,5			
	1,2-vinil	0,667(912)	19,6	19,7	0,07	0,03
		0,623(912)	19,8			
		0,745(912)	19,7			
	1,4-cis	0,138(726)	19,5	19,7	0,1	0,7
		0,130(724)	19,9			
		0,155(725)	19,7			

\* Os valores entre parênteses correspondem à posição dos máximos de absorção dos diferentes isômeros.

A determinação da distribuição dos isômeros configuracionais dos polióis PBLH por análise por FTIR empregando filme líquido apresentou resultados bastante concordantes. A repetibilidade dos dados é boa, inclusive para os dados referentes à estrutura 1,4-cis. Os desvios relativos observados são em geral menores do que os obtidos na análise em solução. O emprego da técnica de filme líquido além de fornecer resultados repetitivos, dispensa o uso de solventes, é bastante prática e rápida.

Observando as Tabelas 3 e 4 verifica-se que a

absorção devido a estrutura 1,4-cis em ambas as técnicas, apresentou variação na posição do máximo de absorção de 722 a 729 $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamento também observado por Hampton<sup>14</sup> e Silas e colaboradores<sup>15</sup> é atribuído por estes autores à sensibilidade aparente da vibração de deformação fora do plano da estrutura 1,4-cis à vizinhança, ou seja, à configuração das unidades adjacentes.

Na Tabela 5 as distribuições medianas dos isômeros configuracionais dos polióis PBLH investigados neste trabalho são comparadas aos valo-

**Tabela 5.** Comparação das distribuições de isômeros configuracionais de polióis PBLH preparados por polimerização via radical livre.

Material	Teor dos Isômeros (%)			Técnica	Referência
	1,4 TRANS	1,2 VINIL	1,4 CIS	Empregada	
Liquiflex P Lt 12/91 tb 18	59,4 58,0	20,1 24,5	20,5 17,6	FTIR-filme líquido FTIR-solução CS <sub>2</sub>	este trabalho
Liquiflex H Lt 47/91 tb 01	59,3 57,5	19,8 24,8	20,7 17,7	FTIR-filme líquido FTIR-solução CS <sub>2</sub>	
Liquiflex P Lt 66/95 tb 01	59,1 58,3	20,1 24,8	19,7 16,9	FTIR-filme líquido FTIR-solução CS <sub>2</sub>	
R45M Lt 102/55	60,5 56,7	19,7 24,9	19,7 18,5	FTIR-filme líquido FTIR-solução CS <sub>2</sub>	
PBLH-103	60,0	20,0	20,0	FTIR-solução CS <sub>2</sub>	Agnelli <sup>13</sup>
PBLH*	53,0	22,0	25,0	FTIR	Brosse <sup>9</sup>
PBLH-E01	58,9	22,6	18,5	não cita técnica	Manjari <sup>19</sup>
PBLH-E02	60,0	22,1	17,9		
PBLH-E03	60,6	21,2	18,2		
PBLH-E04	61,5	23,0	16,5		
Liquiflex P	57,9	21,1	21,0	<sup>1</sup> H NMR	Vilar <sup>11-12</sup>
Liquiflex H	57,0	20,6	22,3		
R45M	57,8	21,6	20,7		
R45H	56,7	21,3	22,0		
PBLH*	50,0	20,0	30,0	<sup>13</sup> C NMR	Fages <sup>7</sup>
R45M	55,5	20,0	24,5	<sup>13</sup> C NMR	Pham <sup>8</sup>
Liquiflex P	60,0	20,0	20,0	não cita técnica	Petroflex <sup>20</sup>
Liquiflex H	60,0	20,0	20,0		
R45M	60,0	20,0	20,0	não cita técnica	ARCO <sup>21</sup>

\*Materiais sintetizados pelos autores.

res relatados na literatura para PBLH obtidos, à semelhança dos estudados, via radicais livres empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como iniciador.

Os polióis PBLH nacionais (Liquiflex P e H) analisados por FTIR neste trabalho, apresentam uma distribuição de isômeros configuracionais dentro do esperado para polímeros polibutadiênicos preparados via radical livre usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como iniciador. Os resultados obtidos em solução são ligeiramente diferentes dos encontrados usando filmes líquidos, especialmente quanto aos teores de isômeros 1,2-vinil e 1,4-cis. Os

teores obtidos empregando filme líquido concordam melhor com os valores encontrados por Vilar<sup>11-12</sup>, na análise por <sup>1</sup>H NMR de PBLH nacionais de mesma procedência. Estes valores também são mais próximos dos valores relatados pelos fabricantes, nacional (Petroflex) e internacional (ARCO), embora estes não cite a técnica de análise adotada. Estas concordâncias validam a técnica FTIR utilizando filme líquido, desenvolvida neste trabalho, como um método confiável para a determinação da distribuição dos isômeros configuracionais de polióis PBLH.

## Conclusões

A distribuição dos isômeros configuracionais de polióis PBLH pode ser determinada por análise por FTIR em solução de CS<sub>2</sub> ou como desenvolvido neste trabalho, por análise por FTIR utilizando a técnica de filme líquido.

O método desenvolvido neste trabalho é simples, de baixo custo, rápido e preciso. Polióis PBLH nacionais analisados por este método forneceram distribuições de isômeros configuracionais compatíveis com as encontradas por análise <sup>1</sup>H NMR e com dados relatados pelo fabricante.

Por tais vantagens este método apresenta-se como uma poderosa ferramenta analítica para indústrias e centros de pesquisa produtores e usuários de polióis PBLH que necessitam conhecer, de maneira rápida, precisa e econômica, a distribuição dos isômeros configuracionais destes polióis.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Milton Faria Diniz (CTA-IAE-AQI) pelo apoio técnico e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Bovey, F.A. - "Chain Structure and Conformation of Macromolecules" - Academic Press - New York - (1982);
2. Wake, W.C et alli - "Analysis of Rubber and Rubber-Like Polymers" - 3<sup>th</sup> ed. Applied Science Publishers Ltd. - London - (1983);
3. Tanaka, Y.; Takeuchi, Y.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H. - J. Appl. Polym. Sci. Part A-2, 9(1), 43-57 (1971);
4. Schröder, E.; Müller, G.; Arndt, K. F. - "Polymer Characterization" - Hanser Publisher - Munich - pp210-217 (1988);
5. Fages, G.; Pham, Q.T. - Makromol. Chem. 179 - 1011-1023 (1978);
6. Camberlim, Y.; Pascault, J.P. - Makromol. Chem. 180, 397-409 (1979);
7. Fages, G.; Pham, Q.T. - Makromol. Chem. 180 - 2435-2445 (1979);
8. Pham, Q.T. - Makromol. Chem. 182 - 1167-1176 (1981);
9. Brosse, J.C.; Bonnier, M.; Legeay, G. - Makromol. Chem. 183, 303-317 (1982);
10. Livigni, R.A.; Hargis, I.G.; Fabris, H.J.; Wilson, J.A. - J. Appl. Polym. Sci. - Appl. Polym. Symp. 44, 11-17 (1989);
11. Vilar, W.D; Menezes, S.M.C.; Akcelrud, L. - Polym. Bull. 33, 557-561 (1994);
12. Vilar, W.D; Menezes, S.M.C.; Akcelrud, L. . - Polym. Bull. 33, 563-570 (1994);
13. Agnelli, J.A.M. - "Síntese e Propriedades de Poliuretanos Obtidos a Partir do Polibutadieno Líquido Hidroxilado e de seus Derivados Hidrogenados" (Doutorado) - Instituto de Macromoléculas, UFRJ - 1983;
14. Hampton, R.R. - Anal. Chem. 21(8), 923-926 (1949);
15. Silas, R.S.; Yates, J.; Thornton, V.- Anal. Chem. 31(4), 529-532 (1959);
16. Morero, D.; Santambrogio, A.; Porri, L.; Ciampelli, F.- La Chimia e L'Indústria, 41(8), 758-61 (1959);
17. Binder, J. L. - J. Polm. Sci. Part A vol. 1, 47-58 (1963);
18. Haslam, J.; Willis, H.A.; Squirrel, D.C.M. - "Identification and Analysis of Plastics"- Butterworth and Co. London, pp 441-448 (1981);
19. Manajari, R.; Joseph, C.V.; Pandureng, L.P.; Sriram, T. - J. Apl. Polym. Sci. 48, 271-278 (1993);
20. PETROFLEX - Catálogo Técnico - Liquiflex P/ Liquiflex H (1991);
21. ARCO Chemical Company - Product Bulletin BD-1 - Poly bd Liquid Resins (1974).