

Síntese de Poliuretanos Anionômeros em Dispersão Aquosa

Marcia C. Delpech, Fernanda M.B. Coutinho, Patrícia M.Q. Moura e Sílvio D.S. Mello

Resumo: Foram preparados poliuretanos anionômeros dispersos em água à base de poli(óxido de propileno) (PPG), ácido dimetilol propiônico (DMPA) e diisocianato de 4,4'-diciclo-hexil-metano (H_{12} MDI). Foram utilizados três tipos de extensores de cadeia: hidrazina, etileno-diamina e glicol etilênico. Os pré-polímeros que deram origem aos poliuretanos anionômeros foram sintetizados em massa e caracterizados por osmometria de pressão de vapor (VPO), cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (1H -NMR).

Palavras-chave: poliuretano, dispersão aquosa, pré-polímero, anionômero

Introdução

Nestas últimas décadas, tem havido uma crescente conscientização de boa parte da população mundial quanto à preservação ambiental e preocupação com a ecologia. Materiais recicláveis têm sido cada vez mais utilizados. As indústrias químicas vêm aperfeiçoando seus sistemas de tratamento de rejeitos. As restrições governamentais em quase todo o mundo, a respeito do uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas, vêm sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de sistemas químicos menos poluentes. Dentre esses destacam-se os sistemas aquosos¹⁻².

Devido a essa preocupação com a poluição ambiental, resinas dispersas em água têm sido desenvolvidas para diversas utilizações. Dentre elas, destacam-se as dispersões aquosas de poliuretanos que vêm se tornando cada vez mais importantes desde

sua entrada no mercado internacional, no fim da década de sessenta³⁻⁸.

As resinas uretânicas diluídas em solventes orgânicos ainda são amplamente utilizadas, porém os vapores liberados durante a aplicação são tóxicos, poluentes e inflamáveis, além de encarecerem o processo^{5,9}.

As dispersões aquosas não são tóxicas, nem inflamáveis, nem poluentes. Apenas água evapora durante o processo de secagem^{8,10}. Outra vantagem em relação às resinas uretânicas em solução orgânica é que, em concentrações na faixa de 30 a 50% de sólidos, as dispersões aquosas apresentam viscosidades mais baixas enquanto que os mesmos polímeros, se obtidos em solução, seriam tão viscosos que sua aplicação se tornaria difícil¹¹.

As dispersões aquosas de poliuretano têm sido bastante utilizadas como adesivos e para revestimentos de tecido, papel, espuma, madeira, couro, cimen-

Marcia C. Delpech, Fernanda M.B. Coutinho, Patrícia M.Q. Moura e Sílvio D.S. Mello, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68525, 21945-970, Rio de Janeiro, R.J.

to, lâminas metálicas e muitos outros substratos poliméricos^{7-8,12}.

Uma dispersão aquosa de poliuretano é um sistema coloidal binário, no qual as partículas poliméricas estão dispersas numa fase contínua aquosa. O tamanho de partícula pode variar na faixa de 10 a 5000 nm e tem influência direta sobre a estabilidade da dispersão. Partículas maiores do que 1000 nm geralmente são instáveis em relação à sedimentação enquanto que partículas com diâmetros menores do que 50 nm produzem dispersões estáveis para estocagem, além de apresentarem grande energia de superfície, o que favorece a formação de filmes⁵.

Como muitos outros materiais poliméricos, poliuretanos convencionais não são compatíveis com água e por isso requerem tratamento especial, de modo a tornar possível a dispersão aquosa. Isso é normalmente conseguido pela incorporação de grupos hidrofílicos no esqueleto polimérico⁹. Esse tipo de poliuretano é denominado ionômero e pode apresentar grupos catiônicos, aniônicos ou ambos (*zwitterionômeros*) distribuídos ao longo da cadeia¹³. Há ainda um outro tipo, não-iônico, em que o poliuretano possui segmentos hidrofílicos em sua cadeia como os provenientes do poli(óxido de etileno), por exemplo¹⁴. Tanto os segmentos hidrofílicos quanto os grupos iônicos atuam como surfactantes internos fazendo com que as cadeias de poliuretano sejam dispersáveis em água. Em alguns casos, esses sítios iônicos são incorporados no pré-polímero. Em outros, eles estão presentes no extensor de cadeia^{1,5-7,15,16}.

Vários processos vêm sendo desenvolvidos para a preparação de dispersões aquosas de poliuretanos. As condições e técnicas usadas são de grande importância pois determinam a estrutura do polímero e as características físicas das dispersões e, conseqüentemente, do produto final. Os primeiros trabalhos sobre a obtenção de poliuretanos aquosos descrevem processos que utilizavam força cisalhante e o uso de emulsificantes externos (*emulsifier-shear force method*). Porém, as dispersões obtidas eram constituídas de partículas grandes e, portanto, instáveis e assim não foram bem sucedidas comercialmente. Avanços foram feitos até que, em 1962, um trabalho iniciado na Bayer A.G., na Alemanha, levou à obtenção de ionômeros. A partir daí, vários processos de importância tecnológica foram desenvolvidos⁴.

O processo que envolve a síntese em massa de um pré-polímero ionômero (*prepolymer-ionomer mix process*), leva inicialmente à formação de cadeias

de baixo peso molecular que são dispersas em água e têm seu peso molecular aumentado por uma reação de extensão de cadeia. Esse processo é de fácil execução porém a viscosidade do pré-polímero é um parâmetro crítico e não pode ser muito alta pois, nesse caso, a dispersão se torna difícil ou mesmo impossível^{4-5,9,16}.

No processo em solução (*solution process*), o poliuretano é obtido num solvente orgânico inerte, miscível em água e de baixo ponto de ebulição, por exemplo, a acetona. Em seguida, água é misturada à solução e o solvente é retirado por destilação^{4-5,9,17}.

No processo de fusão-dispersão-condensação (*melt-dispersion-condensation process*), um pré-polímero com grupos isocianato terminais reage com excesso de amônia ou uréia formando novos grupos terminais, uréia ou biureto, respectivamente. As cadeias são dispersas em água e reagem com aldeído fórmico ocorrendo, então, uma extensão de cadeia através de uma reação de condensação^{4-5,16}.

O processo cetimina/cetazina (*ketimine/ketazine process*) envolve uma diamina bloqueada que atua como um extensor de cadeia latente. Durante a dispersão, há uma hidrólise simultânea do extensor que reage com as partículas dispersas do pré-polímero^{4-5,16}.

Agentes de reticulação, como resinas melamina/formaldeído ou poliisocianatos bloqueados, podem ser adicionados às dispersões para melhorar suas propriedades. Uma alternativa para o uso de agentes de reticulação externos é a síntese de dispersões aquosas de poliuretanos já reticulados¹⁸⁻¹⁹.

Comercialmente, utiliza-se muitas vezes, uma mistura física de dispersões uretânicas e emulsões acrílicas, com o objetivo de se obter um balanço de propriedades e barateamento do produto final, visto que as emulsões acrílicas apresentam um menor custo. Estão sendo também desenvolvidos os chamados poliuretanos acrílicos em dispersão aquosa, que apresentam propriedades superiores às das misturas físicas desses polímeros¹⁸⁻¹⁹.

Os poliuretanos formam a classe de polímeros mais versátil devido à ampla gama de possíveis monômeros que, quando combinados de forma adequada, conferem ao produto final as propriedades desejadas²⁰. Além de revestimentos e adesivos, os poliuretanos podem ser aplicados como espumas, fibras e elastômeros em vários segmentos da ciência e tecnologia²⁶ e na área biomédica²⁷. É, portanto, de grande interesse que novos materiais uretânicos sejam desenvolvidos de modo a que sejam cada vez

menos tóxicos e poluentes já que sua presença e importância na vida diária da população é bastante significativa.

Em 1992, foi iniciada a linha de pesquisa de poliuretanos dispersos em água no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, onde estão sendo desenvolvidos materiais para aplicação como revestimentos para madeira.

Este trabalho teve como objetivo a síntese de poliuretanos tipo anionômero dispersos em água e a caracterização dos pré-polímeros por osmometria de pressão de vapor (VPO), cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-NMR}$).

Experimental

Materiais

Ácido dimetilol-propilônico (DMPA) - Aldrich Chemical Company, Inc.; diisocianato de 4,4'-diciclo-hexil-metano (H_{12}MDI), Desmodur W - Bayer A.G.; dibutil-dilaurato de estanho Aldrich Chemical Company, Inc.; etileno-diamina (EDA) - Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.; glicol etilênico (EG) - Reagen; hidrazina (HYD) - Bayer A.G.; poli(óxido de propileno) (PPG), (Voranol 2110 \Rightarrow P_1 de $\overline{M}_n = 1300^{\text{VPO}}$ e Voranol 2120 \Rightarrow P_2 de $\overline{M}_n = 2450^{\text{VPO}}$) - Dow Química S.A.; trietil-amina (TEA) - Union Carbide.

Equipamentos

Cromatógrafo de permeação em gel Waters 510 acoplado a refratômetro Waters 410.

Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier Perkin-Elmer 1720 X.

Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian VXR 300.

Osmômetro de pressão de vapor Knauer.

Síntese dos poliuretanos dispersos em água

A síntese dos poliuretanos dispersos em água foi dividida em quatro etapas de preparação:

síntese do pré-polímero;

neutralização dos grupamentos ácidos (derivados do DMPA);

dispersão em água;

extensão de cadeia.

Síntese do pré-polímero

Foram sintetizados pré-polímeros à base de poli(óxido de propileno) (PPG), diisocianato de 4,4'-diciclo-hexil-metano (H_{12}MDI) e ácido dimetilol-propilônico (DMPA), em presença de dibutil-dilaurato de estanho como catalisador. A reação se processou em ausência de solvente (processo em massa) a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas, sob corrente de nitrogênio. O teor de grupamentos isocianato (NCO) terminais foi determinado²⁸. Uma parte do pré-polímero foi retirada para a caracterização. Devido à alta reatividade dos grupamentos NCO terminais do pré-polímero, foi necessário reagí-los com um composto mono-funcional adequado promovendo, assim, a terminação das cadeias e possibilitando sua caracterização. Foi adicionado, então, metanol em excesso ao pré-polímero e a mistura foi aquecida sob refluxo por duas horas de modo a que os grupamentos NCO livres reagissem com a hidroxila do álcool. O excesso de metanol foi evaporado ao ar por 5 dias e em estufa a $65\text{ }^\circ\text{C}$, por 12 horas. Foram utilizados dois PPGs, com pesos moleculares diferentes obtendo-se três séries de pré-polímeros: P_1 ($\overline{M}_n = 1300^{\text{VPO}}$), P_2 ($\overline{M}_n = 2450^{\text{VPO}}$) e P_{12} (com ambos os polióis na proporção de 1:1 em número de equivalentes-grama). Foi variada também a razão entre o número de equivalentes grama do diisocianato e dos compostos hidroxilados (NCO/OH) para cada série.

Neutralização

Os grupos carboxílicos presentes na cadeia do pré-polímero, provenientes do DMPA, foram neutralizados com trietil-amina (TEA). A mistura reacional foi então mantida por uma hora, a $45\text{ }^\circ\text{C}$.

Dispersão

A dispersão dos pré-polímeros em água foi feita sempre à mesma velocidade de agitação de 330 rpm. Porém, o procedimento mudou, de acordo com a reatividade do extensor de cadeia em relação à água.

Extensão de cadeia com extensores com grupamentos NH_2

Após a neutralização, os pré-polímeros foram dispersos sob alta agitação em água deionizada, a $20\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que não favorece a reação dos grupamentos NCO com a água. Em seguida, foi feita a extensão de cadeia, gotejando-se o extensor (HYD ou EDA) e observando-se a exotermia da reação. As misturas reacionais foram mantidas a $35\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, de modo a garantir que a reação de extensão de

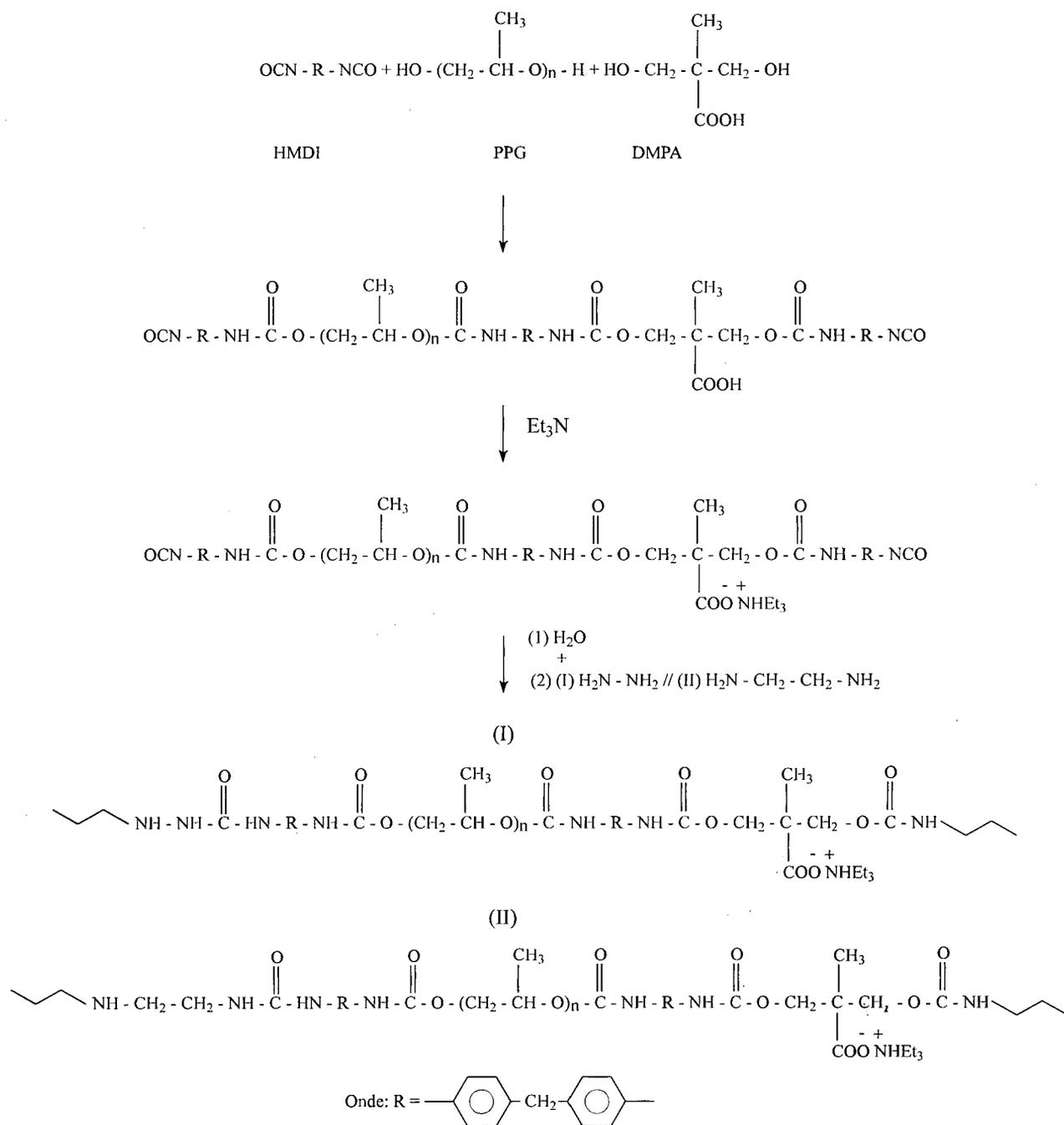


Figura 1. Reação de síntese do poliuretano com extensores contendo grupos NH₂.

cadeia fosse completa. A Fig. 1 representa de forma esquemática a reação dos extensores com grupos NH₂.

Extensão de cadeia com extensor di-hidroxilado

Após a neutralização do pré-polímero, o extensor de cadeia (EG) foi adicionado sob alta velocidade de agitação, a 40 °C, temperatura que favorece a reação entre os grupamentos OH e os grupamentos NCO. A reação de extensão foi conduzida por 1 hora e foi feita então a dispersão. A alta agitação foi mantida por

mais 1 hora. A Fig. 2 mostra esquematicamente a reação com o extensor di-hidroxilado.

Resultados e Discussão

Síntese dos poliuretanos dispersos em água

As dispersões aquosas de poliuretanos foram preparadas pela reação de poli(óxido de propileno) (PPG), diisocianato de 4,4'-diciclo-hexil-metano (H₁₂MDI) e ácido dimetilol propiônico (DMPA).

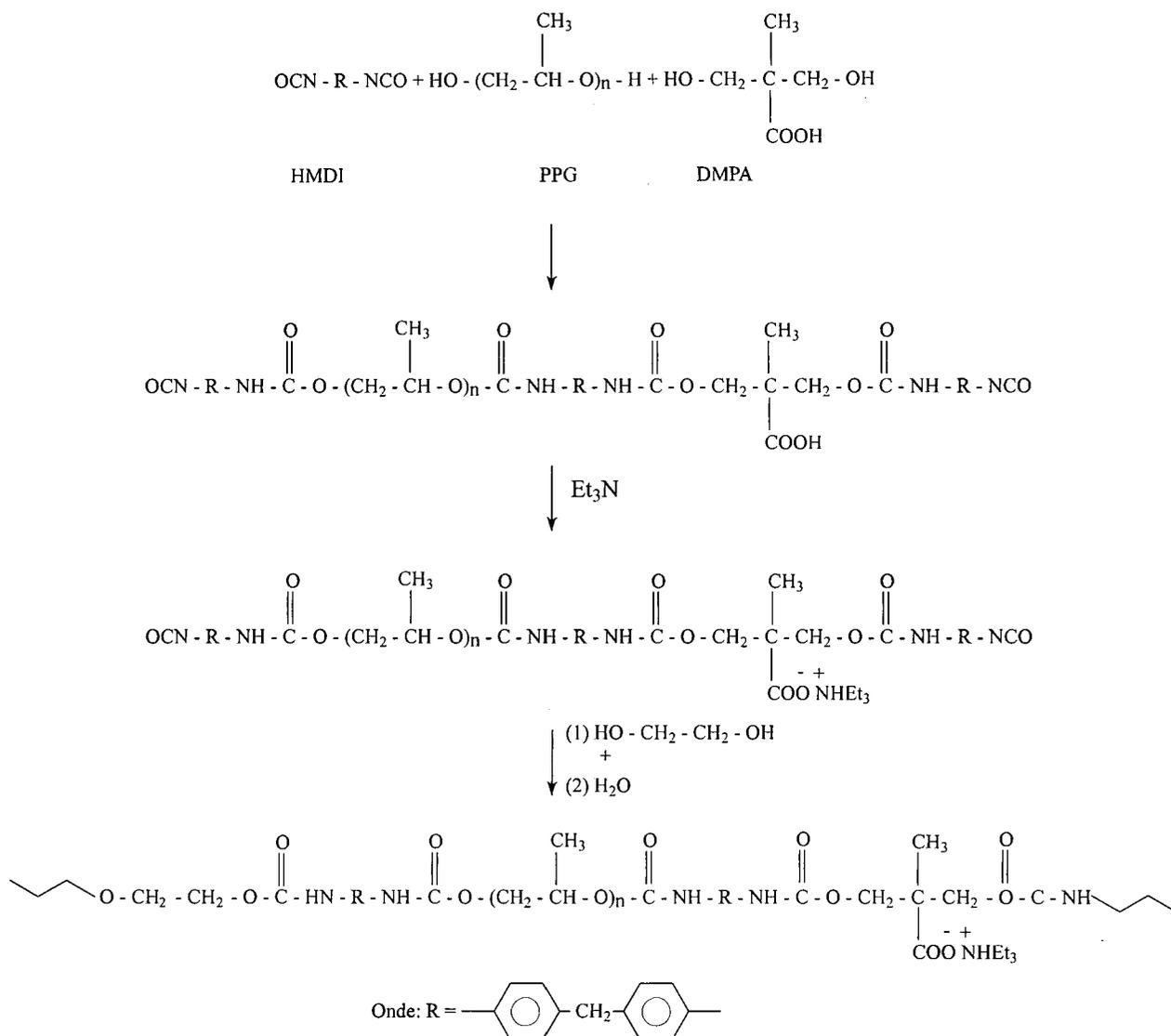


Figura 2. Reação de síntese do poliuretano com extensor di-hidroxiado.

Três tipos de extensor de cadeia foram utilizados: dois com grupamentos NH_2 (hidrazina e etileno-diamina) e um diol (glicol etilênico). O diisocianato escolhido para este trabalho foi de natureza alifática para produzir uma resina resistente à oxidação. Resinas à base de TDI ou MDI são bastante utilizadas porém estes são mais suscetíveis à oxidação, levando assim a um amarelamento do revestimento, que só pode ser utilizado em interiores. Já resinas obtidas a partir de diisocianatos alifáticos levam a produtos finais mais resistentes às intempéries.

A síntese de um poliuretano envolve a preparação de um pré-polímero à base de diisocianato e de compostos hidroxilados, tanto de baixo peso molecular quanto de cadeia longa (polióis). As extremidades da cadeia podem ter grupamentos iso-

cianato (NCO) ou hidroxila (OH), dependendo do valor da razão entre o número de equivalentes gramas desses grupos (NCO/OH). O pré-polímero é, então, submetido a uma reação de extensão de cadeia com um composto bi-funcional adequado (de um modo geral: di-aminados ou di-hidroxiados).

Neste trabalho, foram obtidas duas séries de poliuretanos com extensores contendo grupamentos NH_2 . Numa delas, foi utilizada a hidrazina (HYD) e na outra a etileno-diamina (EDA). O extensor di-hidroxiado escolhido foi o glicol etilênico (EG). Neste caso, a extensão de cadeia foi realizada antes da dispersão de modo a evitar a competição entre as hidroxilas do diol (menos reativas do que os grupos amino) e as moléculas de água.

Caracterização dos Pré-Polímeros

Osmometria de pressão de vapor (VPO)

As determinações de peso molecular dos pré-polímeros, por osmometria de pressão de vapor, foram feitas em clorofórmio a 40 °C. O padrão primário utilizado foi a benzila e o padrão secundário o icosano. O erro nas medidas foi de aproximadamente 1%.

A Tabela 1 mostra os pesos moleculares numérico-médios dos pré-polímeros e os respectivos valores teóricos e experimentais do teor de grupamentos NCO terminal, presentes antes da reação com metanol. Quanto maior foi a razão NCO/OH empregada, maior foi o teor desses grupamentos e, conseqüentemente, menor foi o peso molecular das cadeias de pré-polímero. Pode ser observada uma tendência a pesos moleculares menores com o aumento da razão NCO/OH para cada série. Comparando-se as três sub-séries, observa-se uma tendência a valores de \bar{M}_n menores para P₁ (que tem a cadeia de poli-ol menor), valores maiores para P₂ e valores intermediários para P₁₂.

Um comportamento não esperado foi observado em relação aos valores de \bar{M}_n dos pré-polímeros com razões NCO/OH mais altas. Estes valores são menores do que os pesos moleculares dos polióis utilizados como monômeros na série correspondente. Isso é uma indicação de heterogeneidade na composição das cadeias e de uma alta polidispersão. A reação do diisocianato com os dois dióis (PPG e DMPA) pode levar à formação de cadeias de tamanhos bastante diferentes, interferindo diretamente no valor médio do peso molecular dos pré-polímeros. Medidas de cromatografia de permeação em gel corroboraram essa análise²⁹.

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As determinações de peso molecular por GPC foram conduzidas em N-metil-2-pirrolidona, a 50 °C, numa vazão de 0,4 mL/min.

Foram utilizadas duas colunas recheadas com resinas Ultrastayragel com diâmetro médio de poro de 7 µm. A curva de calibração foi construída com padrões de poliestireno de peso molecular na faixa de 450000 a 8500. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para algumas amostras de pré-polímero.

Pode-se observar que as amostras obtidas utilizando-se a razão (NCO/OH) = 3,5 apresentaram pesos moleculares abaixo da resolução do aparelho. Para razões (NCO/OH) mais altas, a polidispersão é maior e o peso molecular é menor indicando a heterogeneidade na formação das cadeias. Provavelmente, um grande número de cadeias mais curtas, formadas pela reação entre DMPA e H₁₂MDI, está presente juntamente com moléculas mais longas formadas por PPG e H₁₂MDI e PPG, H₁₂MDI e DMPA. Dessa forma, é possível que o peso molecular médio do pré-polímero seja mais baixo do que o peso molecular dos polióis²⁹.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Fig. 3 mostra o espectro de infravermelho do pré-polímero P₁/(NCO/OH=2,3). A banda de absorção em 3333 cm⁻¹ corresponde à ligação N-H do grupo uretânico em ponte de hidrogênio. As bandas a 1701 e 1102 cm⁻¹ correspondem às absorções da carbonila uretânica e da ligação C-O-C, respectivamente. As ligações C-H correspondentes às

Tabela 1. Teores de grupamentos NCO terminais e pesos moleculares numérico-médios dos pré-polímeros.

NCO/OH	P ₁			P ₁₂			P ₂		
	NCO(%) ^(a)		Mn (VPO)	NCO(%) ^(a)		Mn (VPO)	NCO(%) ^(a)		Mn (VPO)
	Calc. ^(b)	Exp. ^(c)		Calc. ^(b)	Exp. ^(c)		Calc. ^(b)	Exp. ^(c)	
1,5	4,0	3,7	3450	3,2	3,2	2360	2,7	2,2	5850
1,7	5,3	4,8	2520	4,3	4,2	3150	3,6	3,3	4580
1,9	6,5	6,2	2750	5,3	5,1	2270	4,5	4,3	3040
2,1	7,7	7,1	1900	6,3	5,5	1980	5,3	5,0	2530
2,3	8,7	7,9	1580	7,2	6,9	1990	6,1	5,6	3000
2,5	9,6	9,3	1330	8,0	7,7	1700	6,9	6,5	2030
3,1	12,0	11,5	1230	10,2	10,1	1290	8,9	8,3	1390
3,5	13,3	11,7	800	11,5	10,6	940	10,0	8,8	890

(a) Teor de grupamentos NCO terminais antes da reação com metanol.

(b) Valor calculado

(c) Valor determinado pelo Método ASTM D 1638-74.

Tabela 2. Valores de Mn, Mw e polidispersão por GPC para pré-polímeros uretânicos.

NCO/OH	P1			P12			P2		
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1,5	5577	7930	1,4	3530	5280	1,4	7320	10830	1,4
3,1	1207	2240	1,9	1680	2660	1,6	740	1660	2,2
3,5	(a)			(a)			(a)		

(a) não foi possível a determinação para estas amostras devido, provavelmente, à baixa eficiência de separação das colunas na faixa de baixo peso molecular desses pré-polímeros.

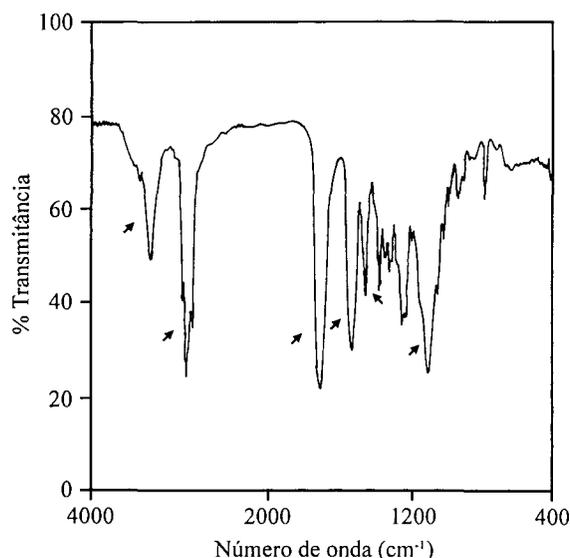


Figura 3. Espectro de FTIR do pré-polímero P1/(NCO/OH = 2,3).

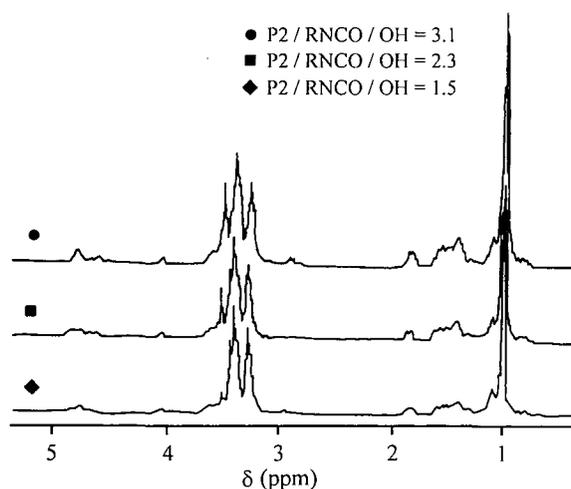


Figura 4. Espectros de $^1\text{H-NMR}$ de pré-polímeros da série P2.

porções alifáticas da cadeia absorvem na região de 2971-2858, a 1450 e a 1374 cm^{-1} .

Espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-NMR}$)

A Fig. 4 mostra uma superposição de espectros de $^1\text{H-NMR}$ de pré-polímeros da sub-série P2. Não

foram observadas diferenças significativas nos espectros quando se variou o peso molecular do polioli. Ocorreu, no entanto, diferença marcante nos espectros quando se variou a razão NCO/OH. Quanto maior foi essa razão, mais intensos foram os sinais dos hidrogênios correspondentes ao segmento de cadeia proveniente do diisocianato, nas regiões de $\delta = 1,5$ e $3,5$ ppm.

Conclusões

Foram obtidos poliuretanos em dispersão aquosa com extensores de natureza química diferente. A rota de síntese teve que ser adequada à reatividade dos extensores em relação à água. Quanto ao pré-polímero, foi verificado que amostras preparadas com razões NCO/OH mais altas apresentaram pesos moleculares mais baixos do que os dos polióis (PPGs) utilizados como monômeros e distribuições de peso molecular mais altas, indicando uma grande heterogeneidade na formação das cadeias.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa da Universidade Federal do Rio de Janeiro (CEPG/UFRJ) pelo apoio financeiro; ao Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello da Petrobrás (CENPES) e à Dra. Maria Inês Bruno Tavares pela realização das análises de $^1\text{H-NMR}$; e à Dow Química S.A. pela doação dos polióis.

Referências Bibliográficas

1. Kojima, S.; Moriga, T. - J. Coat. Techn., 65, 818, 25-38 (1993).
2. Nash, N.; Pajerski, A. - Adhes. Age, september, 38-40 (1995).

3. Schollenberger, C.S. - "Polyurethane and isocyanate-based adhesives" in "Handbook of Adhesives", I. Skeist (ed.), second edition, Van Nostrand Reinhold Company, Toronto (1977).
4. Dieterich, D. - "Recent developments" in "Polyurethane Handbook", G. Oertel (ed.), Hanser Publishers, Munich (1985).
5. Tirpak, E.; Markusch, P.H. - J. Coatings Techn., 58, 49-54 (1986).
6. Leung, P.T.; Chmiel, C.T. - Adhesives Age, february, 26-28, (1989).
7. Delpech, M.C. - "Sistemas adesivos à base de poliuretanos e suas aplicações", Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1991, 80p (Seminário de Doutorado).
8. Kim, C.K.; Kim, B.K. - J. Appl. Polym. Sci., 43, 2295-2310 (1991).
9. Kim, B.K.; Lee, Y.M. - J.M.S. Pure Appl. Chem., A29, 12, 1207-1221 (1992).
10. Dieterich, D.; Rieck, J.N. - Adhesives Age, february, 24-28 (1978).
11. Dias, M.L.; Lucas, E.F.; Delpech, M.C. - "Preparação de polímeros", Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1993 (Apostila para cursos de curta duração).
12. Sackmann, G.; Henning, W.; Probst, J.; Koenig, J.; Baugen, H. - DE 3,824,484 (1990).
13. Chen, S-A.; Hsu, J-S. - Polymer, 34,13, 2769-2782 (1993).
14. Kim, B.K.; Kim, T.K. - J. Appl. Polym. Sci., 43, 393-398 (1993).
15. Trovati, A. - EP 0.098.752 B1 (1987).
16. Janse, P.L.- JOCCA, 12, 478-484 (1989).
17. Chen, S-A.; Chan, W-C. - J. Polym Sci., Part B: Polym. Phys. 28, 1515-1532 (1990).
18. Siegmann, A.; Cohen, D. - Polym. Eng. Sci., 27, 1187-1194 (1987).
19. Barbosa, M. - "Poliuretanos em dispersão aquosa", Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1993, 46p (Seminário de Mestrado).
20. Chen, A.T.; Wells, R.R.; O'Connor, J.M. - Rubber World, abril, 31-35 (1995).
21. Diaconu, I.; Buruiana, T.; Buruiana, E.C.; Coman, P. - Ang. Makromol. Chem., 207, 195-202 (1993).
22. Eisenbach, C.D.; Nefger, H.; Hayen, H.; Enkelmann, V. - Macromol. Chem. Phys., 195, 3325-3342 (1994).
23. Lee, Y.M.; Lee, J.C.; Kim, K. - Polymer, 35, 5, 1095-1099 (1994).
24. Matsuda, K.; Ohmura, H.; Tanaka, Y.; Takeyo, T. - J. Appl. Polym. Sci., 23, 141-143 (1979).
25. Malvasic, T.; Cernilec, N.; Micerva, A.; Osredkar, U. - Int. J. Adhes., 12, 1, 38-42 (1992).
26. Tonelli, C.; Trombetta, T.; Scicchitano, M.; Castiglioni, G. - J. Appl. Polym. Sci., 57, 1031-1042 (1995).
27. Pulat, M.; Senvar, C. - Polymer Testing, 14, 115-120 (1995).
28. Book of American Society for Testing and Materials Standards - ASTM D 1638-74, Easton (1979).
29. Coutinho, F.M.B.; Delpech, M.C.; Moura, P.M.Q.; Mello, S.D.S. - Trabalho aceito para publicação no Polymer Bulletin em 1996.