

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

Parte 2: Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmico e Mecânico

Célia Leandro de Almeida

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Débora Gonçalves

Instituto de Física, USP – São Carlos, SP

Mauricio Ramos Pinto

Instituto de Macromoléculas Profa. Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Leni Akcelrud

Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná

Resumo: Poliuretanos segmentados formados por segmentos flexíveis e rígidos bem caracterizados foram sintetizados através de uma nova metodologia de síntese, em que cada segmento foi preparado separadamente, e ambos acoplados em uma etapa posterior (produtos SPU). Uma outra série de poliuretanos segmentados similares em composição foi obtida pelo método tradicional em duas etapas (produtos PU). As propriedades térmicas e mecânicas destes materiais foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura e ensaios de tensão-deformação. As duas séries de polímeros apresentaram diferenças marcantes no comportamento térmico e desempenho mecânico, as quais foram atribuídas à diferenças em morfologia. Os resultados observados foram interpretados em termos de tamanho e polidispersão dos segmentos rígidos e flexíveis. Microscopia eletrônica de varredura e calorimetria diferencial de varredura mostraram que os produtos SPU possuíam separação de fases mais acentuada do que os produtos PU. Espalhamento de raios X sob alto ângulo confirmaram estes resultados.

Palavras-chave: *Poliuretanos segmentados, propriedades térmicas, propriedades mecânicas, segregação de fases, morfologia, borracha termoplástica.*

Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes with Controlled Molecular Weight Blocks. Part 2: Correlations between Morphology, Thermal and Mechanical Properties

Abstract: Segmented polyurethanes bearing well-characterized soft and hard blocks were prepared by a new synthetic approach, in which two prepolymers were coupled after their separate preparation (SPU products). Another set of polyurethanes, alike in composition, was prepared by the conventional technique, i.e. in two steps (PU products). The thermal and mechanical behavior of these materials were evaluated by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and mechanic tests. The two distinct sets of polymer samples exhibited a pronounced thermal behavior and mechanical performance dissimilarity, which could be addressed to their differences in morphology. The observed results were interpreted in terms of size and polydispersity of the hard and soft segments. SEM and DSC analyses showed that SPU products have more extensive phase segregation than the PU products. WAXS analysis confirmed these results.

Keywords: *Segmented polyurethane, thermal properties, mechanical properties, phase segregation, morphology, thermoplastic rubber.*

Autor para correspondência: Leni Akcelrud, Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP: 81531-990, Curitiba, PR. E-mail: akcel@onda.com.br

Introdução

Poliuretanos segmentados são copolímeros constituídos por blocos de tamanhos variáveis do tipo $-(AB)_n-$, no qual um dos blocos é constituído por um poliéter, poliéster ou hidrocarboneto oligomérico e o outro é formado a partir da reação de um di-isocianato com um diol ou com uma diamina de baixo peso molecular. O primeiro bloco, denominado segmento flexível, normalmente possui temperatura de transição vítrea muito baixa, o que confere propriedades elastoméricas ao material na temperatura de trabalho. Nas mesmas condições, o segundo bloco, denominado de segmento rígido, normalmente possui temperatura de transição vítrea elevada e um grau acentuado de cristalinidade, o que confere resistência mecânica ao material^[1].

A influência dos blocos rígidos na estrutura e propriedades de elastômeros termoplásticos de poliuretano tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos^[2-7]. Devido à enorme quantidade de material publicado sobre o assunto e ao notável progresso alcançado nas últimas décadas, foge ao escopo deste trabalho uma avaliação bibliográfica a respeito. Os trabalhos de Cooper e Tobolsky, os de Holden, os de Clough e Schneider, e ainda os de Bonart podem ser citados como os mais importantes, porque lançaram as bases dos conceitos até hoje aceitos para a interpretação do comportamento físico destes polímeros. Cooper e Tobolsky^[8] propuseram que as propriedades mecânicas de poliuretanos segmentados lineares são fundamentalmente dependentes das características dos domínios formados pelos segmentos rígidos que comportam-se como ligações cruzadas virtuais, atuando como reforço da matriz elastomérica. Holden e colaboradores^[9], modificaram esta visão estabelecendo que os domínios rígidos não conduziam diretamente ao aumento das propriedades mecânicas mas proporcionavam o entrelaçamento da matriz polimérica elástica através da atuação destes como pontos de amarração. Clough, Schneider^[10,11] e Bonart^[12,13] propuseram que o comportamento dos poliuretanos em bloco constituídos de segmentos de poliéteres ou poliésteres também poderia ser interpretado em termos de reforço causado pela cristalização dos domínios. A partir destes estudos, pode-se afirmar que o comportamento físico dos poliuretanos, e em particular dos elastômeros termoplásticos de poliuretano, baseia-se em morfologia bifásica onde os domínios rígidos encontram-se dispersos numa matriz flexível^[14,15]. O grau de separação de fases, o teor e a natureza do segmento

rígido relacionam-se diretamente com as propriedades de coesão destes materiais e, conseqüentemente com o seu desempenho físico-mecânico^[16-18]. Dependendo do tamanho destes segmentos e do seu grau de segregação da matriz, formam-se zonas tridimensionais predominantemente semi-cristalinas. Em polímeros com longos segmentos rígidos, microcristalitos podem ser formados pelo resfriamento lento. Portanto é fundamental o conhecimento do peso molecular e distribuição dos segmentos rígidos para o estabelecimento de correlações estrutura-propriedades. Estes dados no entanto não são diretamente acessíveis nos poliuretanos segmentados obtidos com o método de síntese tradicional (em uma ou em duas etapas), porque os blocos rígidos são formados *in situ*, ou seja durante a reação de polimerização. Recentemente, os investimentos neste campo tem-se voltado para a compreensão dos efeitos das condições de polimerização^[19-22] da natureza dos segmentos rígidos^[23-25], e morfologia^[26-29] sobre as propriedades de desempenho físico-mecânico destes materiais. O grau de separação de fases, estrutura dos domínios e dimensões das interfases são as características morfológicas mais importantes destes sistemas. A influência do tamanho e polispersão dos segmentos sobre estas características é uma questão fundamental do ponto de vista teórico e aplicado e foi abordada em trabalhos recentes^[30-32], incluindo uma contribuição pioneira do nosso grupo demonstrando os efeitos do peso molecular e polidispersão dos segmentos rígidos sobre a morfologia e propriedades termomecânicas de poliuretanos em redes poliméricas interpenetrantes^[33]. Em trabalho anterior^[34] publicamos um novo método de síntese de poliuretanos segmentados onde os blocos rígidos (produtos HS) e os flexíveis (produtos SS) contendo grupamentos terminais reativos são preparados separadamente e acoplados em etapa subsequente, permitindo assim a caracterização dos blocos *a priori*. O bloco flexível foi constituído por poli(propileno glicol) aniônico (PPG), e o bloco rígido foi preparado a partir de di-isocianato de 1,6-hexametileno (HDI) e 1,4-butanodiol (BDO). A ligação dos blocos HS com os blocos SS forneceu poliuretanos com segmentos de tamanho bem caracterizado (série SPU). Polímeros análogos preparados a partir dos mesmos reagentes porém utilizando o método tradicional em duas etapas (série PU), foram também preparados e caracterizados. Neste estudo, reportamos os resultados referentes à caracterização térmica, mecânica e morfológica destes materiais. A comparação entre as duas séries distintas permitiu avaliar a potencialidade do

novo método de síntese, que possibilita a caracterização de cada bloco e tendo como principal vantagem o controle da morfologia que induz a um melhoramento das propriedades mecânicas.

Experimental

Síntese dos Polímeros e Pré-polímeros:

A metodologia utilizada para a preparação dos polímeros SPU e PU foi abordada em detalhes na Parte 1 desta série^[34].

Caracterização dos Materiais

Os pesos moleculares dos pré-polímeros obtidos foram determinados por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) em referência à padrões de poliestireno em solução de cloreto de lítio (LiCl) a 0,1% m/v em N,N-dimetil-acetamida. As soluções dos polímeros em concentração de 0,1% m/v foram filtradas em membrana de Teflon de porosidade de 0,45 μ m, e foram injetadas em fluxo isocrático num sistema modular em série de: bomba WATERS600E, injetor U6K, duas colunas lineares (leito misto) e uma coluna de porosidade de 500Å Ultrastrygel (Waters), detector de Índice de Refração Diferencial WATERS410.

A caracterização térmica foi feita utilizando um calorímetro diferencial de varredura Perkin-Elmer, modelo 7-Series Thermal Analysis System (calibrado com índio), e um analisador térmico da DuPont, modelo 9900 com o módulo de DSC V2.2A (calibrado com índio e mercúrio). 13 mg do produto SS (segmento flexível terminado com álcool isopropílico) foram aquecidos da temperatura ambiente até 50°C sob fluxo de nitrogênio (60ml/min.), seguido de resfriamento rápido (-150°C) com nitrogênio líquido. A amostra foi novamente aquecida de -150°C até -20°C numa taxa de aquecimento de 20°C/min e feito o registro de DSC. 13 mg do produto HS (segmento rígido) foram inicialmente aquecidos da temperatura ambiente até 200°C; seguido de resfriamento até 0°C com taxa de resfriamento de 10°C/min. A amostra foi aquecida de 0°C até 200°C e registrado o termograma. 25 mg dos produtos SPU e PU foram inicialmente aquecidos da temperatura ambiente até 240°C, seguido de resfriamento rápido com nitrogênio líquido. As amostras de SPU e PU foram novamente aquecidas de 150°C até 240°C com a mesma taxa de aquecimento, e feito então o registro de DSC.

A avaliação das propriedades de comportamento sob tensão foi feita através de ensaios em máquina “Instron”, modelo 4202, provida de célula CTM e garras lisas para as medidas de tração e alongamento dos polímeros SPU e PU. As leituras das trações e dos alongamentos foram feitas diretamente nos gráficos de registro automático. Foi usado o método A da norma ASTM D - 412 - 83^[35], empregando-se em cada determinação pelo menos 5 corpos de prova com 70 mm de comprimento por 5 mm de espessura. Os corpos de prova foram cortados com martelete nas dimensões padronizadas e submetidos a pré-condicionamento segundo a norma ASTM D-1349^[36]. Foram utilizadas as seguintes condições na máquina de tração INSTRON para realização do teste: célula de carga - 50 kgf; garra de pressão pneumática - constante; extensômetro - XL; distância mínima inicial das garras - 5,4 cm; velocidade de registro 50 mm/min; carga máxima - 50 kgf; variação da carga - 50%; extensão máxima - 400 mm.

Para a caracterização da dureza dos polímeros SPU foi utilizado o teste no qual um pino foi pressionado contra o corpo de prova e a penetração sob uma carga padronizada foi tomada como medida da dureza do material segundo o método ASTM D - 2240 (Durômetro Shore - escala A)^[37].

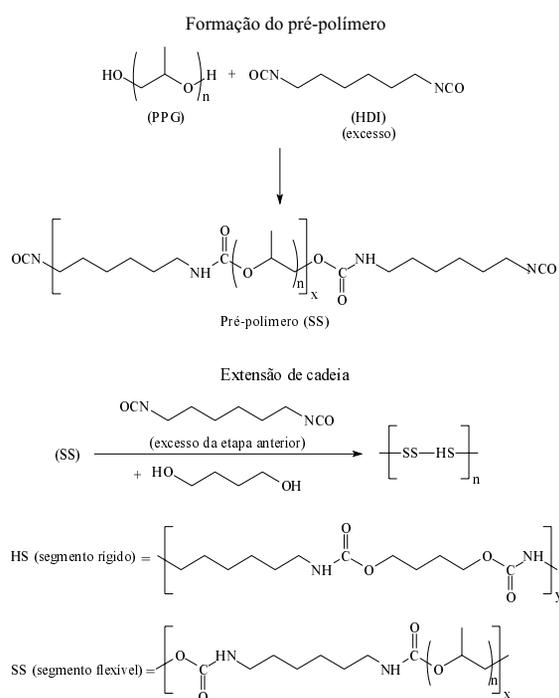
Texturas de birrefringência foram obtidas por microscopia ótica de luz polarizada; filmes finos de amostras normais e estiradas foram analisados entre polarizadores cruzados com aumento de 200 a 300X. Microfotografias da superfície dos poliuretanos foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura JEOL CF-35. As amostras foram fraturadas criogenicamente e metalizadas com ouro. Foram usados aumentos na faixa de 300 a 20000X.

As características de ordenação molecular e cristalinidade dos materiais foram estudadas através de espalhamento de raios-X de alto ângulo (Wide Angle Xray Scattering, WAXS) utilizando-se um difratômetro Picker modelo 3667A. Um tubo operando a 37 KV e 13mA forneceu a fonte de raios X. Foi usada uma câmara Statton tipo “flat plate” e a banda K_{α} do cobre com filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de 3° a 4°, na velocidade de varredura de 1°/minuto, com controlador de tempo de 3s.

Resultados e Discussão

O Esquema 1 mostra as reações envolvidas nas etapas envolvidas na preparação de poliuretanos pelo

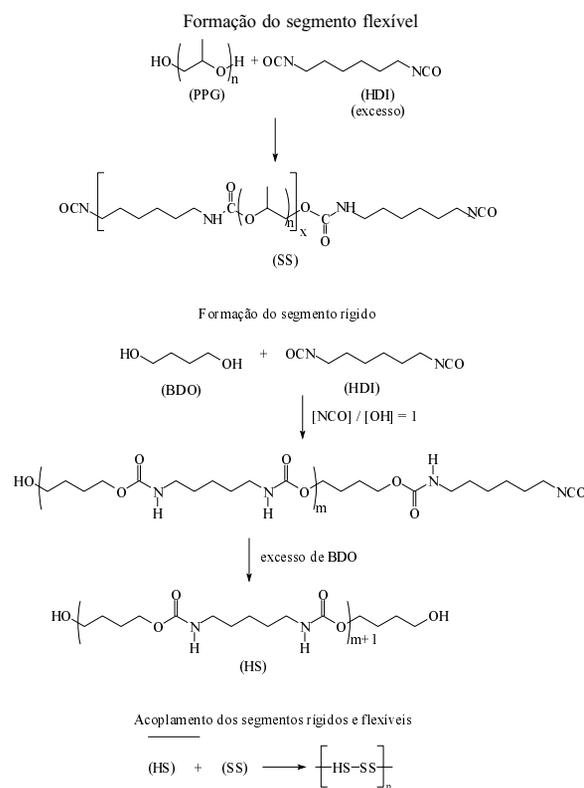
método convencional em duas etapas (produtos PU). Na primeira etapa, o PPG reage com excesso pré-determinado de HDI, formando o pré-polímero. Tipicamente a razão NCO/OH = 2.5 foi empregada neste estágio. Portanto, o material formado contém grupamentos isocianato terminais nas cadeias do pré-polímero e no HDI não reagido. Na segunda etapa, o diol extensor de cadeia (BDO) é adicionado em quantidade estequiométrica de modo a consumir todo NCO disponível. A reação do HDI em excesso com o BDO formou os blocos rígidos, ligados ao pré-polímero que contém os blocos flexíveis de PPG, através de ligações uretânicas. O PPG foi obtido anionicamente, sendo praticamente monodisperso.



Esquema 1. Etapas da síntese de poliuretanos segmentados pelo processo convencional em duas etapas (PU)

O Esquema 2 ilustra a obtenção dos poliuretanos através do novo método de síntese (produtos SPU). Na primeira etapa, o bloco de segmento flexível (SS) foi obtido a partir da reação de HDI em excesso com PPG, de modo a obter segmentos com terminação NCO. O excesso de HDI foi removido posteriormente em unidade de alto vácuo. Este produto, se mantido ao abrigo da umidade é bastante estável, podendo ser estocado e caracterizado convenientemente. A reação do grupamento isocianato com a água ocorre aqui muito mais lentamente do que com o diisocianato usa-

do como matéria prima, devido à alta viscosidade dos produtos SS (750 a 1000 cP a 25°C)^[34]. Na segunda etapa, o bloco de segmento rígido (HS) foi obtido a partir da reação entre quantidades estequiométricas de HDI e BDO de modo a obter-se o maior peso molecular possível. Em seguida o polímero foi funcionalizado com grupamentos hidroxilas terminais pela adição de um excesso de BDO. O material obtido foi extraído com metanol para remover o BDO não reagido. Na etapa final, os pré-polímeros HS e SS foram acoplados por reação em dimetilformamida, produzindo o produto SPU.

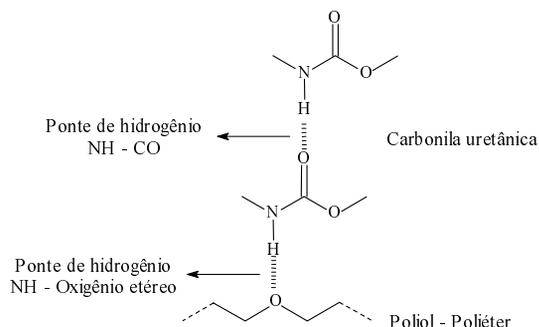


Esquema 2. Etapas da síntese de poliuretanos segmentados de peso molecular controlado (SPU)

Comportamento Térmico

As principais transições térmicas observadas nas análises por DSC estão apresentadas na Tabela 1. A Parte (A) desta Tabela fornece os dados relativos aos segmentos flexíveis (SS) e rígidos (HS) puros. A transição vítrea do segmento flexível é alguns graus superior à do PPG puro. Este efeito é comumente encontrado nos estudos de poliuretanos, e é atribuído à formação de interações do tipo ponte de hidrogênio características destes sistemas, presentes nos produtos SS e ilustradas no Esquema 3. Devido ao caráter rígido das amostras de HS, a fusão foi a transição

dominante observada na curva de DSC, não tendo sido detectada nenhuma outra passível de ser atribuída à Tg. A Figura 1 ilustra termogramas típicos para a fusão dos produtos HS. No primeiro aquecimento apareceram três picos endotérmicos à 139, 148 e 157°C. Após o resfriamento e novo ciclo de aquecimento os picos coalesceram, indicando a presença de duas regiões de diferentes graus de ordenação (ou de tamanho) na amostra original.



Esquema 3. Interações intermoleculares em poliuretanos

A Parte B da Tabela 1 possibilita uma comparação entre os produtos SPU e PU. A transição vítrea dos produtos SPU corresponde à relaxação dos segmentos SS e apresenta uma pequena diminuição em relação aos produtos PU, o que pode ser atribuído a uma melhor separação de fases nestes materiais. Apesar de representar uma tendência sistemática nestes

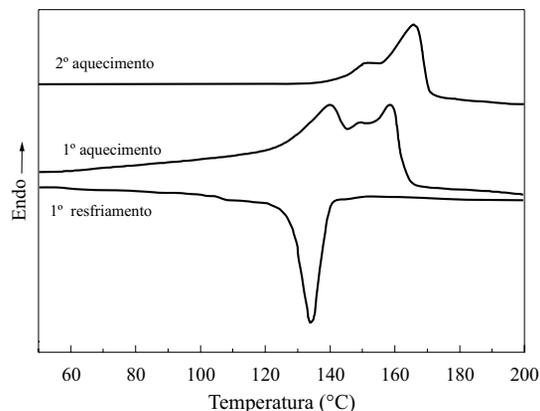


Figura 1. Transições térmicas dos produtos HS observadas no DSC.

materiais, o efeito não pode ser avaliado quantitativamente porque o método de DSC não tem precisão suficiente para detectar a influência da polispersão na transição vítrea. Os produtos SPU apresentaram endoterma centrada em 223°C, que foi atribuída à fusão dos segmentos rígidos. Esta transição não aparece nos produtos PU. A transição vítrea dos segmentos rígidos de poliuretanos segmentados tem sido questionada na literatura^[38-41]. A dificuldade de sua detecção tem sido atribuída à pequena variação da capacidade calorífica associada com a transição vítrea, e devido à polispersão destes segmentos poderia estar espalhada em larga faixa de temperatura.

A Figura 2 mostra as curvas de DSC relativas às amostras de SPU (curva A) e de PU (curva B). Pode-

Tabela 1. Pesos moleculares e transições térmicas dos poliuretanos e segmentos constituintes

Amostra	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Tg (°C)	Tm (°C) (1º aquec.)	Tm (°C) (2º aquec.)
<i>A) Pré-polímeros</i>						
PPG	3.900	3.800	1,02	-65	—	—
HS	1.600	1.780	1,11	—	139, 148, 157	152, 165
SS	22.600	57.400	2,54	-61	—	—
SS	15.000	22.900	1,53	-58	—	—
<i>B) Polímeros finais</i>						
PU ¹⁾	—	—	—	-54	Não detectado	Não detectado
SPU	SS	22.600	57.400	2,54	-58	—
SPU	HS	1.600	1.780	1,11	223	223
SPU	SS	15.000	22.900	1,53	-58	—
SPU	HS	1.600	1.780	1,53	Não detectado	223

1) razão molar [NCO]/[OH] = 2,5 na preparação do pré-polímero

se observar a transição vítrea relativa ao segmento flexível nos dois tipos de poliuretano, mas a fusão dos blocos rígidos foi detectada somente na série SPU.

Nos produtos PU, o segmento rígido é formado na extensão da cadeia de prépolímero contendo excesso de HDI. O peso molecular e polidispersão dos blocos rígidos preparados *in situ* pelo método convencional obviamente não podem ser medidos, mas é fácil antecipar uma polidispersão muito maior nestes produtos em relação aos produtos SPU. Isto porque estes blocos são formados na extensão da cadeia de pré-polímero contendo excesso de di-isocianato, e a quantidade requerida de extensor para neutralizar este excesso é que determina o tamanho dos blocos rígidos. As hidroxilas do extensor podem reagir com os grupamentos NCO de cadeias de prépolímero de quaisquer tamanhos ou com os do HDI livre, aumentando assim a polidispersão dos blocos rígidos.

O peso molecular dos segmentos flexíveis depende da razão NCO/OH molar utilizada tanto na síntese dos produtos SS como na do pré-polímero dos produtos PU. Quanto mais próxima esta razão for da unidade, maior será o peso molecular.

No método convencional (Esquema 1) o tamanho molecular e a polidispersão dos segmentos rígidos e flexíveis estão obrigatoriamente vinculados entre si. Isto acontece porque o tamanho dos blocos rígidos depende do excesso de di-isocianato usado na primeira etapa (formação do pré-polímero, Esquema 1). Quanto maior for este excesso maior será a quantidade requerida de extensor na segunda etapa e maiores os blocos rígidos (extensão da cadeia, Esquema 1). Ao mesmo tempo, este excesso de di-isocianato na primeira etapa afeta a razão NCO/OH, que é a variá-

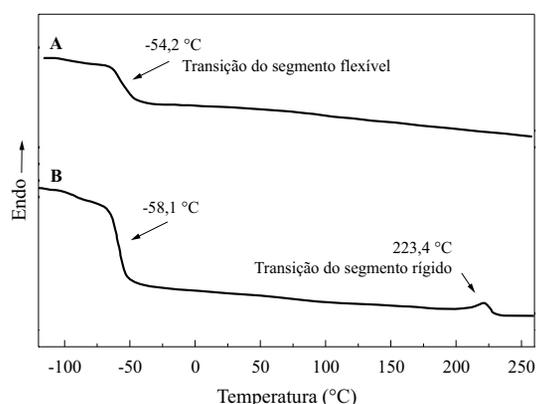


Figura 2. Transições térmicas dos produtos PU e SPU observadas no DSC.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos produtos PU e SPU. Fração mássica de segmento rígido 21%

Propriedade	PU	SPU
Alongamento na ruptura (%)	60	105
Modulo de elasticidade (kg/cm ²)	30	40
Dureza (Shore A)	38	51

vel determinante do tamanho dos segmentos flexíveis. No processo apresentado neste trabalho, as etapas de síntese são independentes uma da outra, e portanto a razão NCO/OH para a síntese do segmento flexível pode ser ajustada de modo a se ter um segmento flexível pré-desenhado. Quanto mais próxima da unidade for esta razão maior será o peso molecular deste segmento.

Assim, em condições estequiométricas, e em conversão completa, o peso molecular é o maior possível, e a polidispersão, de acordo com a teoria é dada por $M_w/M_n = p+1$, sendo p a extensão da reação^[42]. Assim, teoricamente a polidispersão dos blocos rígidos no novo método de síntese é aproximadamente igual a 2,0. Nas condições usadas neste estudo os blocos HS foram praticamente monodispersos, conforme resultados de MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption) reportados anteriormente^[34].

Comportamento Mecânico.

A variação na tensão no ponto de ruptura com o aumento da concentração de componente rígido para

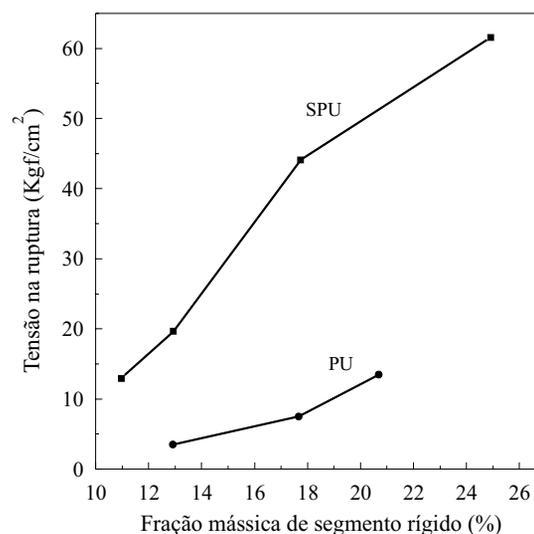


Figura 3. Variação da tensão de ruptura com o teor de segmento rígido para os produtos PU e SPU.

as duas espécies de poliuretano é mostrada na Tabela 2. Observa-se que as propriedades mecânicas dos produtos SPU foram significativamente superiores às dos produtos PU correspondentes. Também pode ser observado que os valores da tensão na ruptura dos produtos SPU crescem em taxa maior com o aumento no teor de segmento rígido, além de serem bem mais elevados do que os relativos aos produtos PU. Os valores das demais propriedades mecânicas acompanharam esta tendência, conforme pode ser visto dos dados da Tabela 2.

Morfologia.

A Figura 4 mostra os difratogramas de espalhamento de raios-X sob alto ângulo para os poliuretanos. De um modo geral, os resultados exibem os padrões esperados: as amostras dos produtos PU apresentaram um pico alargado (curva 1) marcando o maior caráter amorfo do material.

Nas amostras de SPU (curva 2) foi observado o aparecimento de um pico pronunciado , na região de $2\theta = 14$, indicando um maior grau de ordenação. Tentativas de induzir maior cristalinidade através de anelamento (140°C por 10 dias) ocasionaram um pequeno deslocamento do pico para ângulos maiores (curva 3) aproximando o difratograma daquele do segmento rígido, com acentuado caráter cristalino (curva 4). Estas observações mostram que a alta cristalinidade dos segmentos HS em sua forma “pura” é grandemente diminuída com sua incorporação às cadeias finais de poliuretano de alto peso molecular .

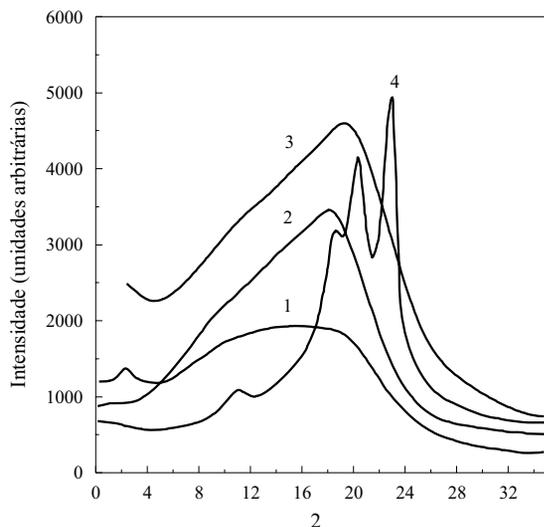


Figura 4. Difratogramas de espalhamento de raios-X sob alto ângulo (WAXS) de PU (1), SPU (2), SPU anelado (3) e de HS (4).

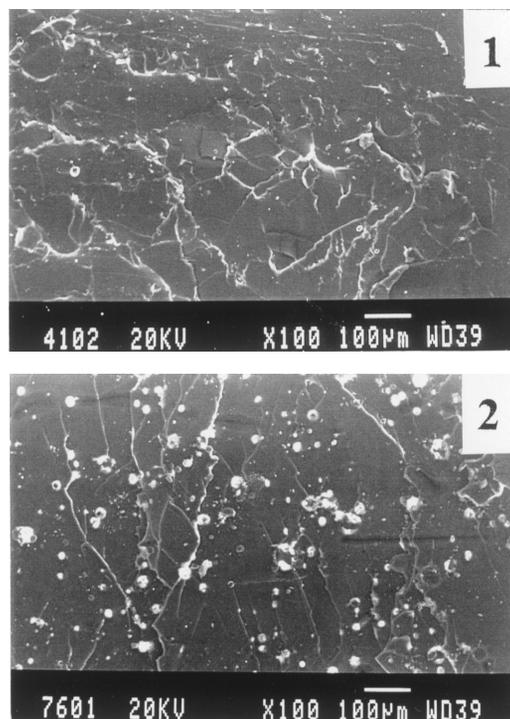


Figura 5. Fotomicrografias de MEV para amostras de PU(1) e SPU (2).

A Figura 5 mostra fotomicrografias de amostras de PU (1) e SPU (2). Torna-se evidente o caráter bifásico da amostra SPU, e ausência de separação de fases visível na amostra PU, onde somente a textura da superfície fraturada ficou evidente.

As fotos de microscopia ótica foram tiradas das amostras antes e depois estiramento feito em máquina Instron. As amostras de SPU estiradas, além do fenômeno de polarização local, apresentaram padrões coloridos ocasionados pela bi-refringência dos domínios orientados.

Conclusões

Poliuretanos de composição química similar mas de arquiteturas moleculares diferentes apresentaram diferenças marcantes em morfologia e comportamentos térmico e mecânico. Os materiais preparados pelo método convencional em duas etapas (produtos PU) onde os segmentos são preparados “in situ” apresentaram-se monofásicos, sem fusão detectável pelo DSC, enquanto que aqueles cujos blocos foram preparados em separado e acoplados posteriormente (produtos SPU), apresentaram separação de fases, e fusão detectável pelo DSC. Análise por difração de raios-X indicou também uma ordenação maior nos produtos SPU. Essas diferenças em morfologia foram acompanhadas por maiores valores para as propriedades

mecânicas dos produtos SPU em relação aos produtos PU. Estes resultados foram interpretados como consequência de maior polidispersão e maior mistura de fases nos materiais produzidos pelo método de síntese convencional.

Agradecimentos

M.R. Pinto agradece o suporte E-26/150.191/99 e ao auxílio E-26/150.961/99 cedido pela Fundação FAPERJ. Os autores agradecem o auxílio cedido pelo CNPq e CAPES, o CENPES-PETROBRAS pelos ensaios mecânicos realizados, a COPPE-UFRJ pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura realizadas e ao Prof. Frank E. Karasz do PSE-UMass pelas análises térmicas e de WAXS realizadas.

Referências bibliográficas

- Mulhaupt, R.; Buchalz, U.; Rosche, J.; Steinhöuser, N. - *Angew. Macromol. Chem.*, 223, p.47 (1994).
- Woods, G. - "Polyurethane Elastomers", in: *The ICI Polyurethane Handbook*, Cap.8, John Wiley & Sons, New York (1987).
- Saunders, J.H.; Frisch, K.C. - "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience Publ. Part 2, New York (1967).
- Backus, J.K. - "Polyurethanes Block Copolymers", in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 13, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, E. Menges (Ed.), John Wiley & Sons, New York (1988).
- Eric, C.M. - "Thermoplastic Polyurethane Elastomers", in: *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Cap. 7, B.M. Walker; C.P. Rader, (Ed.), Van Nostrand Co., New York (1988).
- Seefried, C.G. Jr.; Koleske, J.V.; Critchfield, F.E. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, p.2503 (1975).
- Abouzahr, S.; Wilkes, G.L. - "Segmented Copolymers with Emphasis on Segmented Polyurethanes", in: *Processing Structure and Properties of Block Copolymers.*, Cap.5., J. Folkes (Ed.), Elsevier, Applied Science Publ., New York (1990).
- Cooper, S.L.; Tobolsky, A.V. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, p.1837 (1966).
- Holden, G.; Bishop, E.T.; Legge, N.R. - *J. Polym. Sci. C26*, p.37 (1967).
- Clough, S.B.; Schneider, N.S. - *J. Macromol. Sci., Phys. B2*, p.553 (1968).
- Clough, S.B.; Schneider, N.S. - *J. Macromol. Sci., Phys. B2*, p.641 (1968).
- Bonart, R.; - *Polymer*, 20, p.1389 (1979).
- Bonart, R. - *Angew. Macromol. Chem.*, 58/59, p.259 (1979).
- Meltzer, A.D.; Lantman, C.W.; Steppan, S.; Seneker, S.; Wehrle, B.A. - *Polym. Prepr.*, 34, p.586 (1993).
- Shard, A.G.; Davies, M. C.; Tendler, S.J.B.; Jackson, D.E.; Lan, P.N.; Scacht, E.; Purbrick, M.D. - *Polymer*, 36, p.775 (1995).
- Zawadzki, S.; Akcelrud, L. - *Polym. Intern.*, 42, p.422 (1997).
- Coelho, C.C.; Zawadzki, S.; Akcelrud, L. - *Polim. Ciên. Tecnol.*, Janeiro-Maio, p.22 (1995).
- Vilar, W.D.; Akcelrud, L. - *Polym. Bull.*, 35, p.635 (1995).
- Sanchez-Adsuar, M.S.; Pappon, E., Villenave, J.J. - *J. Appl. Polym. Sci.* 76, p.1590 (2000).
- Sanchez - Adsuar, M.S. ; Pappon, E. : Villenave, J.J. - *J. Appl. Polym. Sci.* 76,p.1602 (2000).
- Vatanparast, R. ; Li, S.Y.; Hakala, K. ; Lemmetyinen, H. - *Macromolecules*, 33, P. 438 (2000).
- Wang, C. L. ; Kuo, Y.M.; Chao, D. Y. - *Polym. Adv. Technol.* 11, p.127 (2000).
- Adhikari, R. ; Gunatillake, P.A. ; Mccarthy. S. J. ; Meijs, G. F. - *J. Appl. Polym. Sci.* 74,p.2979 (1999).
- Lee, D.K.; Tsai, H.B. - *J. Appl. Polym. Sci.* 75, p. 167 (2000).
- Nair, P.R. ; Nair, C.P.R. ; Francis, D. J. - *Europ. Polym. J.* 35, p. 2185 (2000).
- Boczowska, A. ; Gruin, I. - *Europ. Polym. J.* 35, p. 1569 (1999)
- Hsu, J. M. ; Yang, D. L. Huang, S.K. - *Thermoch. Acta* 333, p.73 (1999).
- McClusky, J. V.; Pocol, M.A.; Sue, H. J. - *Abstr. Am.Chem. Soc.* , Pt 2, 218, p. 113 (1999).
- Velankar, S.; Cooper, S.L. - *Macromolecules* 33, p. 382 (2000).
- Velankar, S.; Cooper, S.L. - *Macromolecules* 33, p. 395 (2000).

31. Kim, H. D.; Lee, T. J.; Huh, J. H.; Lee, D. J. - J. Appl. Polym. Sci. 73, p. 345 (1999).
32. Musselman, S. G.; Santosusso, T. M.; Barnes, J. D.; Sperling, L. H. - J. Polym. Sci., Pt B-Polym. Phys. 37, p. 2586 (1999).
33. Wang, S. H.; Zawadzki, S. F.; Akcelrud, L. - J. Polym. Sci., Pt B-Polym. Phys. 38, p. 2861 (2000).
34. Almeida, C. L.; Akcelrud, L. - Polím, Ciên. e Tecnol., Abril-Junho, p. 23 (1999).
35. ASTM D 412-83, "Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers – Tension", Vol. 09.01. ASTM Standards, 1995 Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Pennsylvania – USA.
36. ASTM D 1349-95, "Practice for Rubber – Standard Temperatures for Testing", Vol. 09.01. ASTM Standards, 1995 Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Pennsylvania – USA.
37. ASTM D 2240-85, "Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness", Vol. 09.01. ASTM Standards, 1995 Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Pennsylvania – USA.
38. Camberlin, Y.; Chakar, A.; Pascault, J. P. - Rev. Caout., Plast. 621, p. 153 (1982).
39. Cuvé, L.; Pascault, J. P.; Boiteux, G.; Seytre, G. - Polymer 32, p. 343 (1991).
40. Brunette, C. M.; Hsu, S. L.; Rossmann, M.; MacKnight, W. J. - Polym. Eng. Sci. 21, p. 668 (1981).
41. Siegmann, A.; Cohen, D.; Narkis, M. - Polym. Eng. Sci. 27, p. 1187 (1987).
42. Hiemenz, P. C. - "Polymer Chemistry, The Basic Concepts", Marcell Dekker Inc., New York, (1989).

Recebido: 11/05/00

Aprovado: 24/11/00