



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Delpech, Marcia C.; Coutinho, Fernanda M. B.; Sousa, Kenia G. M.; Cruz, Rosângela C.

Estudo Viscosimétrico de Prepolímeros Uretânicos

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, núm. 4, 2007, pp. 294-298

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47017407>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Estudo Viscosimétrico de Prepolímeros Uretânicos

Marcia C. Delpech, Fernanda M. B. Coutinho, Kenia G. M. Sousa, Rosângela C. Cruz
Instituto de Química, UERJ

Resumo: Neste trabalho, prepolímeros uretânicos à base de poli(glicol propilênico) (PPG) e diisocianato de isoforona (IPDI) foram sintetizados em massa e o comportamento das cadeias poliméricas em solução foi avaliado por medidas viscosimétricas, a 30 °C, em isopropanol e tolueno. No tratamento matemático dos dados viscosimétricos, foram empregadas cinco equações para determinação dos valores de viscosidade intrínseca: Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke, por extração gráfica; e Solomon-Ciuta, Deb-Chanterjee e, novamente, Schulz-Blaschke, para determinações por um único ponto, que é um método mais rápido e, portanto, de grande interesse industrial. Foram também calculadas as constantes viscosimétricas de Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke, e analisada a qualidade do solvente. Foi verificado que, independentemente da formulação, o isopropanol foi o melhor solvente para os prepolímeros e que todas as equações empregadas para a determinação por um único ponto foram válidas, sendo a de Solomon-Ciuta a mais adequada.

Palavras-chave: *Poliuretanos, prepolímeros, viscosimetria.*

Viscometric Study of Urethane Prepolymers

Abstract: In this study the behavior of urethane prepolymers based on poly(propylene glycol) (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI), in diluted solutions, were studied by viscosimetric measurements, at 30 °C, in two types of solvents with different polarities: isopropyl alcohol and toluene. Five different equations were used to determine intrinsic viscosities values: Huggins; Kraemer and Schulz-Blaschke, by graphic extrapolation; and Solomon-Ciuta; Deb-Chanterjee and; again, Schulz-Blaschke, by a single point determination. The intrinsic viscosities were obtained with two methods (graphic extrapolations and through a single point determination). Viscometric constants from Huggins; Kraemer and Schulz-Blaschke equations were also determined to verify the solvent quality. Regardless of the formulation, isopropyl alcohol was the best solvent for the samples and Solomon-Ciuta equation was the most suitable for the single point determination.

Keywords: *Polyurethanes, prepolymers, viscometry.*

Introdução

Revestimentos à base de poliuretanos, como tintas e vernizes, são bastante utilizados comercialmente. De um modo geral, esses revestimentos são produzidos em solução orgânica ou ainda em base aquosa, a partir de prepolímeros obtidos, basicamente, pela reação de polióis com diisocianatos. Esses prepolímeros podem ser sintetizados em meio orgânico ou ainda em ausência de diluente (processo em massa). Nesse último caso, a massa reacional pode ser posteriormente dispersa em água, formando um sistema de aplicação não-poluente. O prepolímero é constituído por cadeias de massa molar relativamente baixa, que pode ser posteriormente aumentada por meio de uma reação de extensão de cadeia com um composto bifuncional adequado^[1-2].

Para revestimentos obtidos em meio diluente orgânico, a interação do solvente com as cadeias poliméricas é um fator de fundamental importância na formação de uma película homogênea, resistente e, consequentemente, mais durável. Quanto melhor for o solvente, ou seja, quanto maior for a interação entre as cadeias e o solvente, melhor será a qualidade do revestimento após a secagem. Uma forma de se prever esse comportamento é por meio de estudo visco-

simétrico do polímero a ser empregado na formulação do revestimento^[3].

A viscosimetria é um método simples, útil e apropriado para fornecer informações sobre o tamanho e a forma das cadeias macromoleculares em solução. A análise da viscosidade de uma solução polimérica diluída resulta na obtenção de parâmetros relativos ao comportamento da cadeia isolada em meio solvente. O principal desses parâmetros é denominado viscosidade intrínseca (relacionada ao volume hidrodinâmico da cadeia) e os valores de diversas constantes matemáticas que informam a qualidade do solvente, ou seja, o grau de afinidade desse último pelo polímero^[4-13].

A aparelhagem necessária para determinações viscosimétricas é simples e de fácil manuseio, o que torna a técnica viável tanto no meio acadêmico quanto na indústria. No entanto, o método viscosimétrico, apesar de simples é trabalhoso. Assim, há grande interesse no desenvolvimento de metodologias (experimentais e matemáticas) que possam, concomitantemente, reduzir o tempo de determinação experimental e fornecer resultados com margem de erro reduzida.

Autor para correspondência: Fernanda M. B. Coutinho, Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química, UERJ, Rua São Francisco Xavier 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, CEP: 20559-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: fmhc@uerj.br

Materiais e Métodos

Reagentes

Os reagentes abaixo discriminados, grau P.A., foram usados como recebidos: diisocianato de isoforona (IPDI), procedência: Hülls A.G.; isopropanol, procedência: Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.; metanol, procedência: Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.; poli(glicol propilênico) (PPG) [Voranol 2110], procedência: Dow Química S.A., $M_n = 1300$ g/mol, número de hidroxilos: 106,50^[14]; poli(glicol propilênico) (PPG) [Voranol 2120], procedência: Dow Química S.A., $M_n = 2450$ g/mol, número de hidroxilos: 56,52^[14]; tolueno, procedência: Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.

Experimental

Síntese do prepolímero

Os prepolímeros à base do diisocianato de isoforona (IPDI) e de poli(glicol propilênico) [Voranol 2110 (P₁) ou Voranol 2120 (P₂)] foram preparados. A reação foi conduzida a 100 °C, por 2 h (Figura 1). Ao sistema reacional, foi então adaptado um condensador de refluxo para o bloqueio dos grupamentos isocianato terminais com metanol (Figura 2). O sistema foi submetido a refluxo por 1 hora, a 50 °C. Efetuando-se, assim, o bloqueio dos terminais reativos (-N=C=O) das cadeias dos prepolímeros.

Após a segunda etapa reacional todo prepolímero foi seco ao ar, por um período de aproximadamente 48 horas, a fim de eliminar o metanol residual^[2]. Os prepolímeros obtidos, após

secagem, deram origem a cadeias de baixa massa molar^[2] com características de alta viscosidade e pegajosidade.

Além da massa molar do poliol, foi variada também a razão entre o número de equivalentes-grama de grupos NCO e OH (NCO/OH) do prepolímero em 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0.

Medidas viscosimétricas

Foram preparadas soluções poliméricas a 3,0% (p/v) em tolueno e isopropanol. Esse valor de concentração foi escolhido após vários testes e fixado como adequado para todas as formulações em ambos os solventes. O requisito observado nos testes foi a obtenção de retas na extração gráfica empregando-se a equação de Huggins e em relações gráficas $\log \eta_{sp}$ vs. $\log c[\eta]$, utilizando os dados obtidos naquela equação. A obtenção de retas indica que a solução apresenta comportamento newtoniano^[4-7].

Viscosímetros Ubbelohde, modelos E431-0B e E3024-1B, para tolueno e isopropanol, respectivamente, foram adaptados em banho termostatizado Thermo Haake DC30 a $30 \pm 0,1$ °C. A determinação experimental foi feita pela cronometragem do tempo de escoamento dos solventes, das respectivas soluções-mãe e de cinco diluições das mesmas. Essas diluições foram feitas por adição sucessiva no viscosímetro, por meio de pipeta volumétrica, de 2 mL de solvente em cada diluição. Para cada uma delas foram cronometrados, pelo menos, sete (07) tempos de escoamento até a obtenção de, no mínimo, dois tempos repetidos.

Resultados e Discussão

A análise da viscosidade de uma solução polimérica infinitamente diluída resulta na obtenção de parâmetros relativos à cadeia isolada. O principal desses parâmetros é denominado viscosidade intrínseca, definido pela Equação 1. A viscosidade intrínseca é uma grandeza intensiva, dependente do volume hidrodinâmico e que permite a determinação da massa molar e das dimensões da molécula em solução. Quanto maior a afinidade termodinâmica entre polímero e solvente, ou seja, quanto melhor o solvente, maior será o valor da viscosidade intrínseca^[4-13,15].

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{sp}/C] \quad (1)$$

onde η_{sp} é a viscosidade específica definida pela Equação 2:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_o)/\eta_o \quad (2)$$

Na Equação 2, η é a viscosidade da solução polimérica e η_o é a viscosidade do solvente puro, parâmetros esses diretamente associados aos tempo de escoamento, em capilar, da solução (t) e do solvente puro (t_0), respectivamente. A viscosidade específica está, portanto, diretamente relacionada à viscosidade relativa, $\eta_r = \eta/\eta_o$, pela Equação 3:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

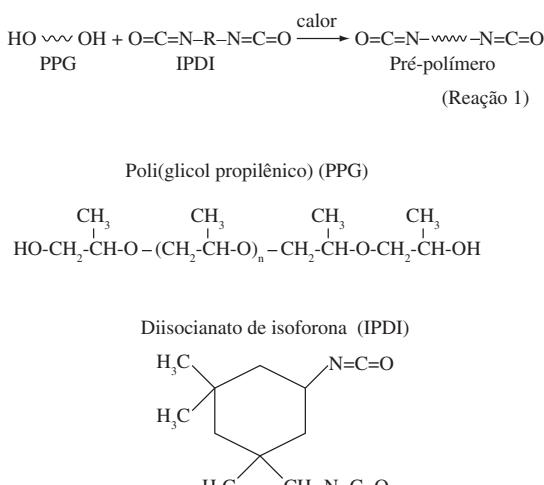


Figura 1. Reação simplificada de formação do prepolímero uretânico em presença de excesso de IPDI.

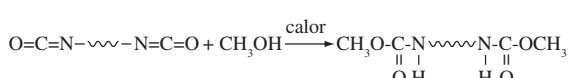


Figura 2. Reação do prepolímero uretânico com metanol para efetuar o bloqueio dos grupos ativos isocianato.

A viscosidade específica pode ser considerada como o aumento na viscosidade da solução, devido à presença do polímero, em relação à viscosidade do solvente.

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução polimérica por extração gráfica. As mais utilizadas são as equações de Huggins^[16], Kraemer^[17] e Schulz-Blaschke^[18]; Equações 4 a 6, respectivamente.

$$\eta_{sp}/C = [\eta]_h + k_h [\eta]_h^2 C \quad (4)$$

$$(\ln \eta_r)/C = [\eta]_k - k_k [\eta]_k^2 C \quad (5)$$

$$\eta_{sp}/C = [\eta]_{sb} + k_{sb} [\eta]_{sb} \eta_{sp} \quad (6)$$

Graficamente, as viscosidades intrínsecas de Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke são os coeficientes lineares nos gráficos $\eta_{sp}/C \times C$, $(\ln \eta_r)/C \times C$ e $\eta_{sp}/C \times \eta_{sp}$, respectivamente:

- $[\eta]_h = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \Rightarrow$ viscosidade intrínseca, relativa à Equação de Huggins;
- $[\eta]_k = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh} \Rightarrow$ viscosidade intrínseca, relativa à Equação de Kraemer;
- $[\eta]_{sb} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \Rightarrow$ viscosidade intrínseca, relativa à Equação de Schulz-Blaschke;
- k_h , k_k e k_{sb} : constantes de Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke, respectivamente. Para muitos sistemas poliméricos, o valor de k_{sb} é 0,28. As constantes de Huggins (k_h) e de Kraemer (k_k) informam sobre a qualidade

do solvente. Valores de $k_h < 0,5$ e $k_k < 0$ indicam que o polímero está em um bom solvente^[4-12].

Algumas relações têm sido propostas para determinar a viscosidade intrínseca a partir da medida da viscosidade de uma solução diluída por um único valor de concentração (único ponto). Esse método tem a vantagem de ser mais rápido e adequado quando um grande número de amostras precisa ser analisado em um curto espaço de tempo, principalmente em controle de qualidade industrial. Ao contrário das determinações por extração gráfica, esse método, dependendo das equações utilizadas, é independente de valores de constantes, o que é uma vantagem.

Combinando as Equações 4 e 5, Solomon e Ciuta^[19] chegaram à Equação 7 para a determinação da viscosidade intrínseca.

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} / C \quad (7)$$

A Equação 8 foi proposta por Deb e Chanterjee^[20] como uma expressão da viscosidade intrínseca determinada pelo método de um único ponto.

$$[\eta] = (3 \ln \eta_r + 3/2 \eta_{sp}^2 - 3 \eta_{sp})^{1/3} / C \quad (8)$$

O uso dessas equações tem sido feito a partir da suposição que $k_h + k_k = 0,5$ ^[4-12].

As Tabelas 1 e 2 mostram os valores de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e das constantes viscosimétricas, k , obtidos por meio das Equações 4 a 8, nos dois solventes estudados. A Tabela 3 apresenta os erros percentuais obtidos nos valores

Tabela 1. Valores de viscosidade intrínseca para os prepolímeros em tolueno e isopropanol, a 30 °C.

Amostra	Tolueno					
	Viscosidade intrínseca $[\eta]$ (dL/g)					
Amostra	H ^a	K ^a	SB ^a	SB ^b	SC ^c	DC ^c
P ₁ /1,5	0,0635	0,0660	0,0642	0,0677	0,0671	0,0679
P ₁ /2,0	0,0348	0,0360	0,0350	0,0360	0,0358	0,0360
P ₁ /2,5	0,0478	0,0469	0,0505	0,0529	0,0527	0,0531
P ₁ /3,0	-	-	-	-	-	-
P ₂ /1,5	0,0671	0,0670	0,0673	0,0681	0,0679	0,0685
P ₂ /2,0	0,0633	0,0650	0,0638	0,0662	0,0657	0,0663
P ₂ /2,5	-	-	-	-	-	-
P ₂ /3,0	0,0521	0,0521	0,0534	0,0575	0,0572	0,0577
Isopropanol						
Amostra	H ^a	K ^a	SB ^a	SB ^b	SC ^c	DC ^c
P ₁ /1,5	0,0702	0,0714	0,0706	0,0717	0,0713	0,0720
P ₁ /2,0	0,0464	0,0457	0,0464	0,0465	0,0462	0,0465
P ₁ /2,5	0,0564	0,0567	0,0570	0,0603	0,0599	0,0606
P ₁ /3,0	0,0434	0,0430	0,0438	0,0458	0,0457	0,0459
P ₂ /1,5	0,0370	0,0373	0,0375	0,0394	0,0393	0,0395
P ₂ /2,0	0,0455	0,0480	0,0462	0,0497	0,0494	0,0498
P ₂ /2,5	-	-	-	-	-	-
P ₂ /3,0	0,0442	0,0442	0,0443	0,0446	0,0444	0,0448

^a Calculados por extração gráfica (H: Huggins; K: Kraemer; e SB: Schulz-Blaschke); ^b Calculado através da determinação por um único ponto ($k_{sb} = 0,28$; SB: Schulz-Blaschke); ^c Calculados através da determinação por um único ponto (SC: Solomon-Ciuta e DC: Deb-Chanterjee); e (-) - Insolúvel.

Tabela 2. Constantes viscosimétricas calculadas para os prepolímeros em tolueno e isopropanol, a 30 °C.

Tolueno				
Amostra	k_h	k_k	$k_h + k_k$	k_{sb}
P ₁ /1,5	0,82	0,00	0,82	0,65
P ₁ /2,0	0,91	0,00	0,91	0,81
P ₁ /2,5	1,53	-1,68	-0,15	0,77
P ₁ /3,0	-	-	-	-
P ₂ /1,5	0,49	0,00	0,49	0,43
P ₂ /2,0	0,75	0,00	0,75	0,61
P ₂ /2,5	-	-	-	-
P ₂ /3,0	1,55	-0,92	0,63	1,11
Isopropanol				
Amostra	k_h	k_k	$k_h + k_k$	k_{sb}
P ₁ /1,5	0,57	0,08	0,65	0,48
P ₁ /2,0	0,28	0,05	0,33	0,29
P ₁ /2,5	0,91	-0,31	0,60	0,73
P ₁ /3,0	1,17	-0,54	0,63	0,93
P ₂ /1,5	1,53	-0,79	0,74	1,16
P ₂ /2,0	1,45	-0,26	1,19	1,09
P ₂ /2,5	-	-	-	-
P ₂ /3,0	0,36	0,15	0,51	0,32

de $[\eta]$ das Equações 5 a 8 em relação à Equação 4 (Huggins), mais empregada para determinações viscosimétricas^[4-12,16]. As amostras de prepolímeros estão designadas segundo a codificação: P_n / (NCO/OH), onde n = 1 (PPG de menor massa molar) e n = 2 (PPG de maior massa molar).

Os poliuretanos, de um modo geral, podem ser considerados como copolímeros segmentados do tipo (A-B)_n, de estrutura bifásica, consistindo de seqüências alternadas de segmentos rígidos e flexíveis. O segmento flexível, que está em um estado borrachoso, confere as características elástoméricas ao polímero. Os segmentos flexíveis normalmente são polióis de baixa massa molar (600-4000). Já o segmento rígido ou duro, proveniente da reação do diisocianato com o extensor de cadeia, pode estar em estado vítreo ou semi-cristalino, e é o responsável pela estabilidade dimensional do poliuretano. Dependendo da composição, os poliuretanos podem apresentar uma grande concentração de ligações uretânicas^[1-3,14].

Nas formulações de prepolímeros, as amostras nas quais foi empregado o poliol de maior massa molar apresentaram cadeias com caráter apolar mais acentuado. Em contrapartida, as amostras com razão NCO/OH mais elevadas, apresentaram maior caráter polar, dada a maior concentração de ligações uretânicas nas cadeias. Dessa forma, a amostra P₁/2,5 seria aquela de caráter polar mais acentuado e a amostra P₂/1,7 a de maior caráter apolar, dentre todas as formulações estudadas.

Pode-se observar que, apesar das diferenças nas formulações das séries, resultando em amostras com polaridade mais alta, os valores de viscosidade intrínseca não foram marcametnamente influenciados, independente da polaridade do sol-

Tabela 3. Diferenças percentuais ($\Delta\%$) obtidas para valores de viscosidade intrínseca calculadas por extração gráfica (equações de Kraemer (K) e Schulz-Blaschke (SB)) e por medidas por um único ponto (equações de Schulz-Blaschke (SB), Solomon-Ciuta (SC) e Deb-Chanterjee (DC)), tomando como referência a viscosidade intrínseca de Huggins, $[\eta]_h$.

Diferença percentual ($\Delta\%$) ^a para os valores de viscosidade intrínseca					
Tolueno					
Amostra	Extrapolação gráfica		Medidas por um único ponto		
	K	SB	SB	SC	DC
P ₁ /1,5	3,94	1,10	6,61	5,67	6,91
P ₁ /2,0	3,45	0,57	3,45	2,96	3,59
P ₁ /2,5	-1,88	5,65	10,67	10,24	11,08
P ₁ /3,0	-	-	-	-	-
P ₂ /1,5	-0,15	0,30	1,49	1,24	2,08
P ₂ /2,0	2,69	0,79	4,58	3,87	4,81
P ₂ /2,5	-	-	-	-	-
P ₂ /3,0	0,00	2,50	10,36	9,79	10,71
Isopropanol					
Amostra	Extrapolação gráfica		Medidas por um único ponto		
	K	SB	SB	SC	DC
P ₁ /1,5	1,71	0,57	2,14	1,63	2,54
P ₁ /2,0	-1,51	0,00	0,22	-0,44	0,31
P ₁ /2,5	0,53	1,06	6,91	6,18	7,38
P ₁ /3,0	-0,92	0,92	5,53	5,20	5,80
P ₂ /1,5	0,81	1,35	6,49	6,09	6,70
P ₂ /2,0	5,49	1,54	9,23	8,56	9,39
P ₂ /2,5	-	-	-	-	-
P ₂ /3,0	0,00	0,23	0,90	0,42	1,27

$$^a\Delta\% = [100 ([\eta] / [\eta]_h)] - 100.$$

vente, e nem apresentam um comportamento padronizado, comparando-se amostras de uma mesma série ou de séries diferentes.

Os valores das constantes de Huggins e Kraemer mostram que o isopropanol apresentou uma tendência a ser melhor solvente do que o tolueno, e que não houve um comportamento padronizado para os sistemas testados.

O valor da constante de Schulz-Blaschke ($k_{sb} = 0,28$), usado para muitos polímeros em determinações por um ponto^[4-12], não foi obtido para os sistemas estudados. Isso, porém, não invalidou a aplicação da equação de Schulz-Blaschke para determinações por um único ponto, já que produziu valores de erro percentual reduzidos.

Apesar de a relação $k_h + k_k = 0,5$ não ter sido verificada, o que restringiria a aplicação das equações de Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee, os erros percentuais reduzidos, principalmente para a primeira, não limitam a aplicação de ambas para os sistemas estudados a 30 °C.

As pequenas diferenças percentuais verificadas nos valores de viscosidade intrínseca obtidos por meio das equações confirmam a proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação utilizados neste trabalho, indican-

do a validade do método mais rápido (determinação por um único ponto) para ambos os sistemas estudados. A equação de Solomon-Ciuta apresentou menores diferenças percentuais, sendo, assim, a mais adequada para ambos os sistemas, independente da estrutura do prepolímero, da afinidade do sistema polímero-solvente, e da polaridade desse último.

Conclusões

O método de determinação viscosimétrica por um único ponto foi válido para os prepolímeros uretânicos à base de poli(glicol propilênico) (PPG) e diisocianato de isoforona (IPDI), sintetizados em ausência de diluente, nos solventes e temperatura estudados. Os resultados mostraram que, independente da formulação, a equação de Solomon-Ciuta foi a mais adequada e que o isopropanol foi melhor solvente do que o tolueno para os sistemas estudados.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Dow Química e ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA) pela doação dos polióis e do IPDI, respectivamente, e ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Hepburn, C. - "Polyurethane Elastomers", 2. ed., London: Elsevier Science Publishers Ltd. (1991).
2. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Moura, P. M. Q. & Mello, S. D. S - *Polymer Bulletin*, **37**, p.1 (1996).
3. Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **9**, p.41 (1999).
4. Mello, I. L.; Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B. & Albino, F. F. M. - *Journal of the Brazilian Chemical Society, Brazil*, **17**, p.144 (2006).
5. Mello, I. L.; Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Albino, F. F. M. & Santos, S. M. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **16**, p.6 (2006).
6. Mello, I. L.; Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Albino, F. F. M. & Santos, S.M. - *Polymer Bulletin*, **55**, p.115 (2005).
7. Delpech, M. C.; Oliveira, C. M. F. - *Polymer Testing*, **24**, p.381 (2005).
8. Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B. & Habibe, M. E. S. - *Polymer Testing*, **21**, p.155 (2002).
9. Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Habibe, M. E. S. - *Polymer Testing*, **21**, p.411 (2002).
10. Abdel-Azim, A. A. A.; Atta, A. M.; Farahat, M. S.; Bou-tros, W. Y. - *Polymer*, **39**, p.26 (1998).
11. Schoff, C. K. - "Polymer Handbook", Brandrup, J., Im-mergut, E., (eds), New York: John Wiley and Sons (1999).
12. Khan, H. U.; Gupta, V. K. & Bhargava, G. S. - *Polymer Communications*, **24**, p.191 (1983).
13. Gillespie, T. - *Journal of Polymer Science, Part C*, **3**, p.31 (1964).
14. Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. B. - *Polymer Testing*, **19**, p.939 (2000).
15. Tager, A. - "Physical Chemistry of Polymers", Moscow: Mir Publishers (1972).
16. Huggins, M. L. - *Journal of American Chemical Society*, **64**, p.2716 (1942).
17. Kraemer, E. O. - *Industrial Engineering Chemistry*, **30**, p.1200 (1938).
18. Schulz, G. V.; Blaschke, F. J. - *Praktik Chemie*, **158**, p.130 (1941).
19. Solomon, O. F.; Ciuta, I. Z. - *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, p.683 (1962).

Enviado: 10/01/07

Reenviado: 10/03/07

Aceito: 28/05/07