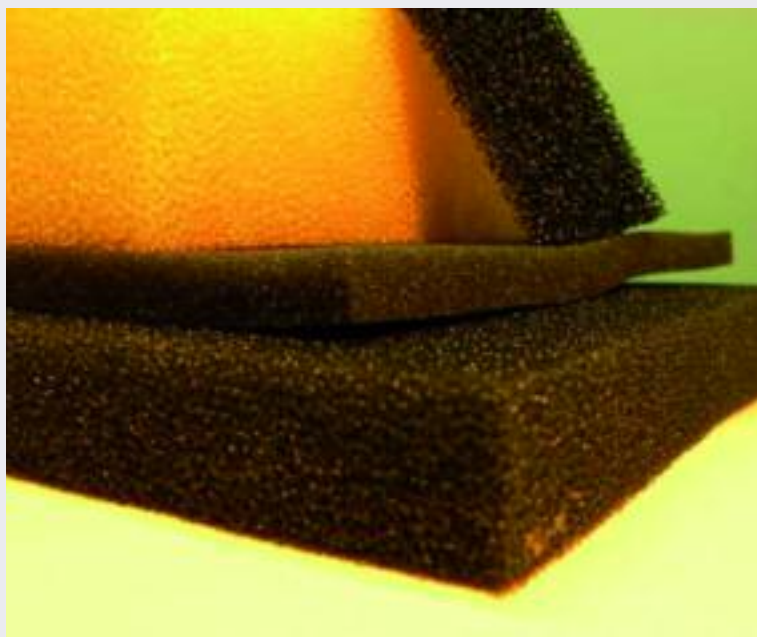




Elisabetta Princi^{a*}, Silvia Vicini^a, Giovanni Dondero^b,
Lucia Conzatti^b, Paola Stagnaro^b, Enrico Pedemonte^a

^aDipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università di Genova

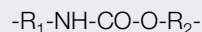
^bISMAC-CNR, Sezione di Genova

*eli@chimica.unige.it

POLIURETANI LINEARI: OSSERVAZIONE TEM DELLA LORO NANOSTRUTTURA

L'osservazione al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) ha permesso di studiare la morfologia di un poliuretano commerciale a base policarbonato in dispersione acquosa. Dopo purificazione, è stata evidenziata la nanoseparazione di fase tra i domini hard e soft, confermata anche dall'analisi termica che mostra per essi due T_g distinte.

I poliuretani (PU) sono polimeri in cui la struttura della catena principale è composta da segmenti R_1 ed R_2 , legati l'uno all'altro da gruppi uretanici e che possono essere alifatici, al ciclici o aromatici:



R_1 è un radicale derivato da un isocianato, avente due o più gruppi funzionali; R_2 un gruppo più complesso derivato da un poliolo (che può essere un polietere, un poliestere o un policarbonato), avente anch'esso due o più gruppi funzionali.

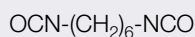
La sintesi dei prodotti lineari si basa essenzialmente su un processo di poliaddizione tra un diisocianato ed un poliolo bifunzionale, cioè un composto con due gruppi terminali idrossilici:



La possibile presenza di componenti multifunzionali, come ad esempio triisocianati o polioli ramificati con più di due gruppi idrossilici, porta alla formazione di poliuretani termoindurenti, reticolati e tridimensionali. Dal momento che la natura dei componenti può essere ampiamente variata, si evince già da questo fatto che i PU costituiscono una famiglia di polimeri molto numerosa e trovano applicazioni in diversi settori merceologici, quali schiume (che sono flessibili o rigide a seconda del grado di reticolazione), elastomeri termoplastici, rivestimenti protettivi, finte pelli ed adesivi.

Le proprietà dei reagenti sono talmente determinanti nei confronti delle caratteristiche tecnologiche del processo e delle proprietà dei polimeri risultanti, che i maggiori produttori di tali polimeri producono loro stessi le materie prime.

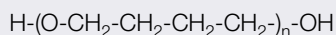
Nel campo dei diisocianati i monomeri più frequentemente usati sono i tradizionali diisocianati alifatici, quali l'1,6-esametildiidisocianato (HDI):



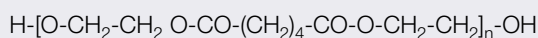
e gli aromatici, quali il 2,4- ed il 2,6-toluene diisocianato (TDI), direttamente utilizzati come miscela di isomeri (Schema 1).

Oggi vengono sempre più utilizzati i diisocianati cicloalifatici, quali l'isoforone diisocianato (IPDI), che è un 1-isocianatometil-5-isocianato, 1,3,3-trimetilcicloesano (Schema 2), che danno prodotti maggiormente resistenti alla luce del sole.

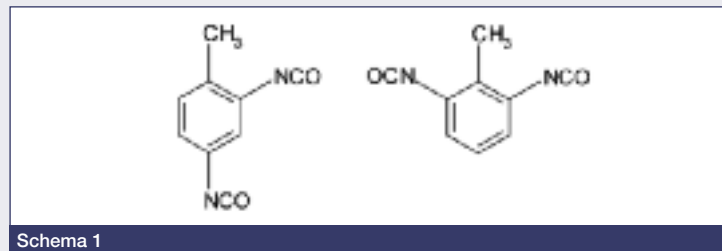
I polioli possono essere a base di polietere, poliestere e policarbonato. I polioli a base di polietere sono ordinariamente alifatici e lineari, quali il glicol del politetrametilenoossido:



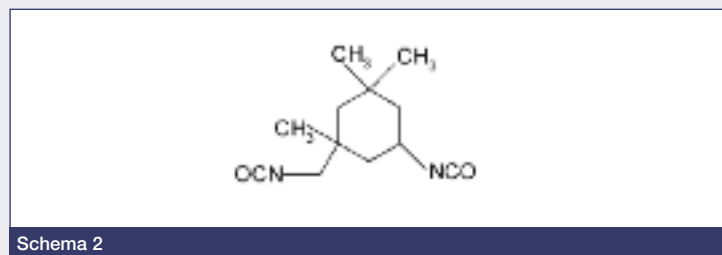
mentre quelli a base poliestere sono molecole lineari più complesse, derivanti a loro volta dalla policondensazione di un acido dicarbossilico (come ad esempio l'acido adipico) ed un glicole (come etilenglicole, dietilenglicole o propilenglicole):



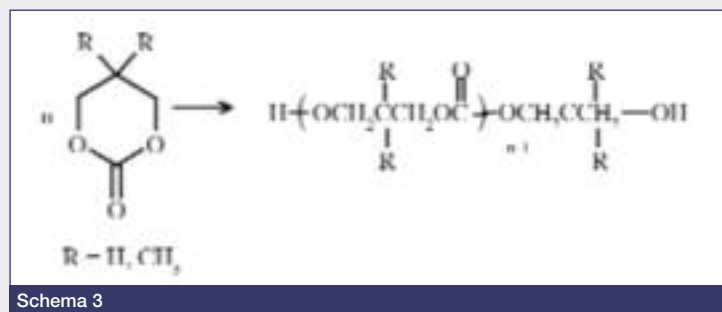
Recentemente stanno riscuotendo notevole interesse anche i policarbonati alifatici [1, 2] (Schema 3).



Schema 1

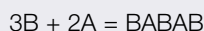
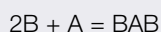


Schema 2

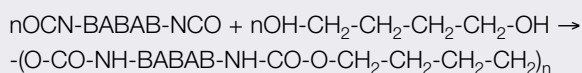


Schema 3

La struttura della catena poliuretanica è piuttosto complessa e può essere diversa a seconda del tipo delle materie prime impiegate ed anche del regime del processo di poliaddizione: molto importante è, infatti, la sequenza relativa con cui vengono caricate le diverse sostanze nel reattore. Frequentemente si sintetizza inizialmente un prepolimero, utilizzando un eccesso dei due componenti, solitamente un eccesso di isocianato (B) rispetto al poliolo (A); il rapporto molare delle due sostanze che reagiscono è determinante per definire la lunghezza della catena del prepolimero:



Il prepolimero così preparato, in una fase della lavorazione successiva, viene fatto reagire con un estensore di catena, normalmente un diolo (ad esempio l'1,4-butandiolo) o un triolo a basso peso molecolare, in modo da produrre un poliuretano con elevato peso molecolare, lineare o reticolato a seconda dell'estensore impiegato:



e la dimensione finale della macromolecola dipende dal rapporto molare dei gruppi funzionali reagenti.

La classe degli estensori di catena per i poliuretani comprende, oltre ai glicoli (etilenglicole, dietilenglicole, 1,6-esandiolo, e al già citato 1,4-butandiolo) [3, 4], anche le diammine alifatiche (come l'1,2-etilendiammina o l'1,6-esametildiammina) [5, 6] di conseguenza la catena viene estesa con formazione di gruppi ureici. In questo caso si parla comunemente di copolimeri poliuretani-poliurea.

È ovviamente anche possibile sintetizzare i poliuretani con un processo ad un unico stadio; in tal caso i rapporti tra diisocianato, poliolo ed estensore di catena devono essere ben controllati e comunque, con questo procedimento, la struttura della catena macromolecolare non risulta ben definita.

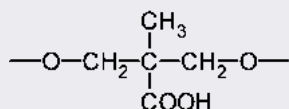
Il primo poliuretano è stato prodotto nel 1937 da Bayer [7-9], della società tedesca I.G. Farbenindustrie, per reazione dell'1,6-esanodiiisocianato con l'1,4-butandiolo, ed è stato commercializzato con il nome di Perlon U, a partire dal 1940, come prodotto da stampaggio; tuttavia venne venduto molto poco in Germania e suscitò scarso interesse anche negli Stati Uniti. I poliuretani sono, dunque, ben noti da più di sessant'anni. I loro campi di impiego più comuni sono quelli degli elastomeri strutturali, delle schiume, sia rigide (per isolanti termici o acustici) che elastiche (per riempimenti nell'industria del mobile o dell'auto), delle finte pelli, dei rivestimenti protettivi e degli adesivi: come volume commerciale si collocano al quinto posto nel settore dei materiali plastici, dopo le poliolefine (polietilene e polipropilene), il PVC, il polistirene e le gomme diene.

La possibilità di applicare i poliuretani in campi diversificati è legata al fatto che le loro proprietà dipendono da diversi fattori: le materie

prime, i catalizzatori per la poliaddizione e i prodotti ausiliari della reazione (estensori di catena); sono inoltre importanti la scelta del processo di sintesi e quella del processo di trasformazione del polimero ottenuto.

Una tendenza più recente (a partire dagli anni Settanta) nella produzione industriale di poliuretani è quella degli ionomeri (sia anionomeri che cationomeri) [10-15], che li rende adatti alla preparazione di emulsioni acquose senza la necessità di utilizzare emulsificanti esterni [16-18]. I principali vantaggi di questa tecnologia sono i seguenti: il processo di dispersione non richiede forze di scorrimento rilevanti; le dimensioni delle particelle (con diametro inferiore a 0,1 micron) sono più piccole di quelle che si ottengono con emulsificanti esterni; le emulsioni sono più stabili; i film ottenuti dopo evaporazione del solvente presentano una minore sensibilità nei confronti dell'assorbimento dell'acqua.

Gli anionomeri comprendono poliuretani, lineari o a basso grado di reticolazione, che hanno in catena un piccolo numero di gruppi funzionali acidi deprotonati, come ad esempio COO^- o HSO_3^- [19-26]; i gruppi COO^- sono situati su unità di ripetizione derivate, nella maggioranza dei casi, da molecole aggiuntive quali i diidrossiacidi (ad esempio l'acido dimetilolpropionico) [27]:



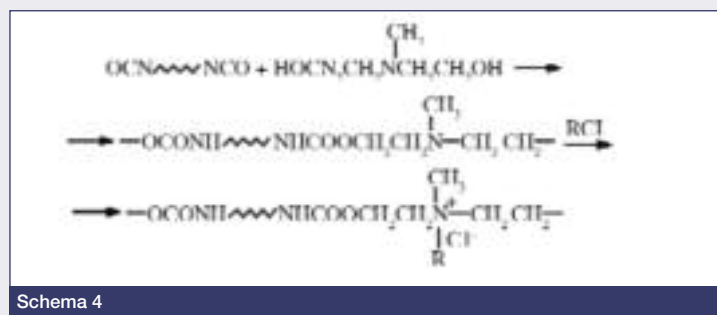
ma possono anche essere introdotti nella catena macromolecolare in qualunque posizione attraverso modificazioni chimiche della macromolecola stessa [28].

Al fine di aumentare la solubilità in acqua, i gruppi acidi sono neutralizzati con un composto basico, normalmente un'ammina terziaria; la scelta di quest'agente è fondamentale nel definire le proprietà dell'emulsione. Per ottenere emulsioni acquose stabili è sufficiente che nella macromolecola del poliuretano vi sia un contenuto di circa l'1% (in peso) di gruppi acidi; ciò conferma che questi gruppi idrofili sono distribuiti in modo del tutto casuale lungo la catena.

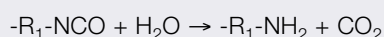
Aumenta così la polarità della molecola del poliuretano; infatti, questi prodotti mostrano una più accentuata solubilità in acqua e nei solventi organici polari; quando non sono completamente solubili, sono comunque in grado di dar luogo ad emulsioni acquose stabili, senza che si abbia la necessità di impiegare emulsionanti esterni alle macromolecole.

L'anionomero viene esteso non con un diolo ma con una diammina, ordinariamente l'1,6-esametildiammina, o con una triammina se si desidera preparare poliuretani reticolati; in queste condizioni la reazione può essere effettuata in dispersione acquosa in quanto il gruppo terminale isocianato del prepolimero reagisce due ordini di grandezza più velocemente con il gruppo amminico che con l'acqua.

L'acqua dà una reazione indesiderata, perché idrolizza il

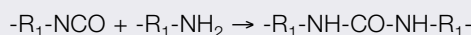


gruppo isocianato e porta alla formazione di un gruppo amminico, con sviluppo di anidride carbonica:



Questo fatto determina la formazione di abbondanti schiume nel reattore di reazione e può essere sfruttato per la produzione di schiume nei processi di produzione ad un solo stadio di poliuretani termindurenti.

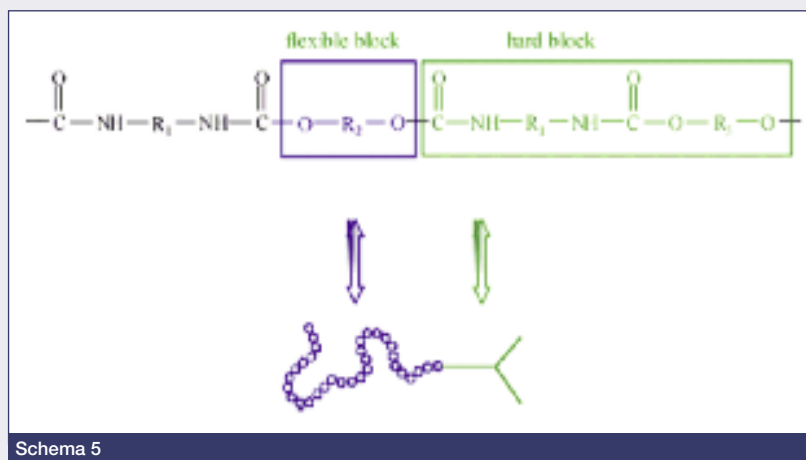
La reazione con una diammina porta invece alla formazione di gruppi ureici ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) tra le catene del prepolimero e le molecole dell'estensore. Anche i gruppi amminici derivanti dalla reazione con l'acqua contribuiscono all'estensione della catena:



In quest'ultimo caso, tuttavia, sono necessari due gruppi $-\text{NCO}$ per dar luogo ad un solo gruppo ureico, mentre nell'estensione con diammine ogni gruppo $-\text{NCO}$ che reagisce porta alla formazione di un residuo ureico.

L'interesse per i cationomeri è inferiore rispetto a quella che il settore produttivo dimostra per gli anionomeri. In generale essi si ottengono inserendo nella catena macromolecolare del prepolimero dei residui contenenti gruppi amminici terziari, che vengono poi trasformati nel corrispondente sale quaternario (Schema 4).

I poliuretani in emulsione acquosa (Waterborne polyurethanes, WPU)



hanno applicazioni soprattutto nel campo dei rivestimenti protettivi e degli adesivi: in questi settori l'impiego dei solventi organici è limitato sia dalla sensibilità del substrato all'attacco del solvente che dall'inflammabilità di quest'ultimo. Infatti, le sospensioni acquose si sono imposte sul mercato per il minor impatto ambientale, legato alla mancanza di emissioni di solvente nell'atmosfera, per il costo sempre crescente dei solventi organici, e soprattutto per la qualità dei film prodotti, in quanto essi mostrano eccellenti proprietà adesive su supporti diversi, quali metalli, vetro e fibre polimeriche [29-36].

Le proprietà peculiari dei poliuretani derivano dal fatto che la loro catena macromolecolare è costituita alternativamente da segmenti rigidi e da segmenti flessibili [37, 38]: i primi comprendono i gruppi idrocarburi derivanti dal diisocianato ed i secondi i gruppi dei polioli, secondo lo Schema 5.

Gli estensori di catena sono associati ai segmenti rigidi. A causa dell'immiscibilità termodinamica tra i blocchi del diisocianato e quelli del poliolo, si ha una segregazione di fase in microdomini che porta ad una morfologia del tipo indicato nello Schema 6 [27, 39, 40].

I domini rigidi derivano dall'interazione, mediante legami a ponte idrogeno, tra i gruppi isocianato; quelli flessibili derivano, invece, dalle interazioni debolmente polari che si hanno tra i residui del poliolo. In generale si ha una dispersione di domini rigidi nella matrice continua flessibile. In ogni caso la separazione di fase non è mai completa ed una parte dei segmenti macromolecolari rigidi sono dispersi nei segmenti flessibili, il che genera una fase intermedia.

I segmenti rigidi impartiscono resistenza meccanica al poliuretano agendo come punti di reticolazione fisici e di conseguenza le proprietà fisiche [27], meccaniche [41-43] ed adesive [44] dipendono in larga misura dal grado di separazione di fase.

L'esistenza di questa separazione di fase è stata dimostrata per via indiretta, essenzialmente attraverso lo studio delle proprietà termiche del PU, che hanno messo in evidenza la presenza di due temperature di transizione vetrosa, l'una associata ai domini rigidi e l'altra, più

bassa, corrispondente alla fase flessibile [39, 40, 45, 46]. In questo lavoro viene presentata, per la prima volta, l'osservazione diretta al microscopio elettronico a trasmissione della struttura bifasica di un poliuretano lineare; essa risulta costituita da domini di dimensioni estremamente piccole che fanno, del polimero in oggetto, un materiale nanostrutturato.

Le nanostrutture sono state osservate per la prima volta circa quarant'anni or sono negli elastomeri termoplastici SBS (stirene-butadiene-stirene) [47, 48] e proprio nel nostro gruppo di ricerca è stata individuata, sui materiali estrusi e ricotti, una struttura estremamente ordinata dei domini rigidi, immersi nella matrice flessibile continua, che configura l'insieme del polimero come un sistema paragonabile ad un macroscopico monocristallo [49-54], in cui i domini rigidi assumono le configurazioni proprie degli atomi nei cristalli ordinari.

Il poliuretano

Il polimero scelto è un poliuretano a base di policarbonato, prodotto dalla Icap-Sira di Milano e disponibile sul mercato con la sigla IDRO-CAP PU-PC 954 [55]. Esso è un anionomero, che viene commercializzato sotto forma di emulsione acquosa al 36,5% in peso di materiale solido, con una densità di 1,05 kg l⁻¹ ed un pH prossimo alla neutralità.

Per eliminare tutti gli additivi impiegati nella formulazione dell'emulsione, e che rimarrebbero inglobati nel polimero con una semplice evaporazione dell'acqua, esso è stato purificato mediante precipitazione. La purificazione è stata realizzata solubilizzando il polimero in acetone e precipitandolo con *n*-esano, che è un suo tipico non solvente: nel corso di questa operazione è stato perso circa il 25% del materiale.

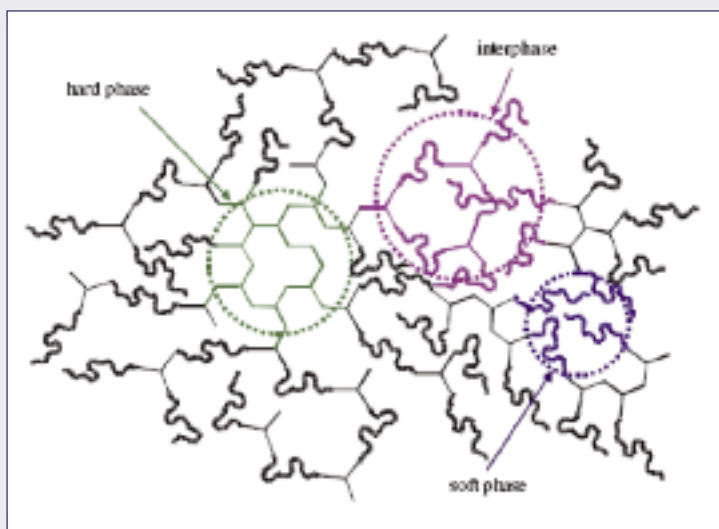
Nei casi in cui è stato necessario operare su film sottile, il polimero, precipitato nel modo descritto, è stato risolubilizzato in acetone e la soluzione evaporata su un supporto di vetro.

La caratterizzazione molecolare del polimero

La caratterizzazione del polimero, già riportata per esteso in un precedente articolo [56], viene qui brevemente riassunta.

Il prodotto è stato sintetizzato seguendo il ben noto processo di poliaddizione basato sulla sintesi di un prepolimero [57], utilizzando come reagenti l'isoforone diisocianato (IPDI) ed un diolo a base di policarbonato alifatico [58]. Si tratta dunque di un poliuretano lineare, come del resto è confermato dalla sua completa solubilità in acetone. Dal momento che l'obiettivo del presente studio è quello di illustrare la morfologia del polimero conseguente alla separazione di fase, la mancanza di informazioni complete sull'estensore di catena non costituisce un grave limite. Si tratta, dunque, di un copolimero poliuretano-poliurea.

Il rapporto tra le quantità dei segmenti rigidi e flessibili è stato valutato attraverso misure di NMR al protone ¹H a bassa risoluzione: si è così potuto stabilire che la percentuale dei segmenti rigidi è del



Schema 6

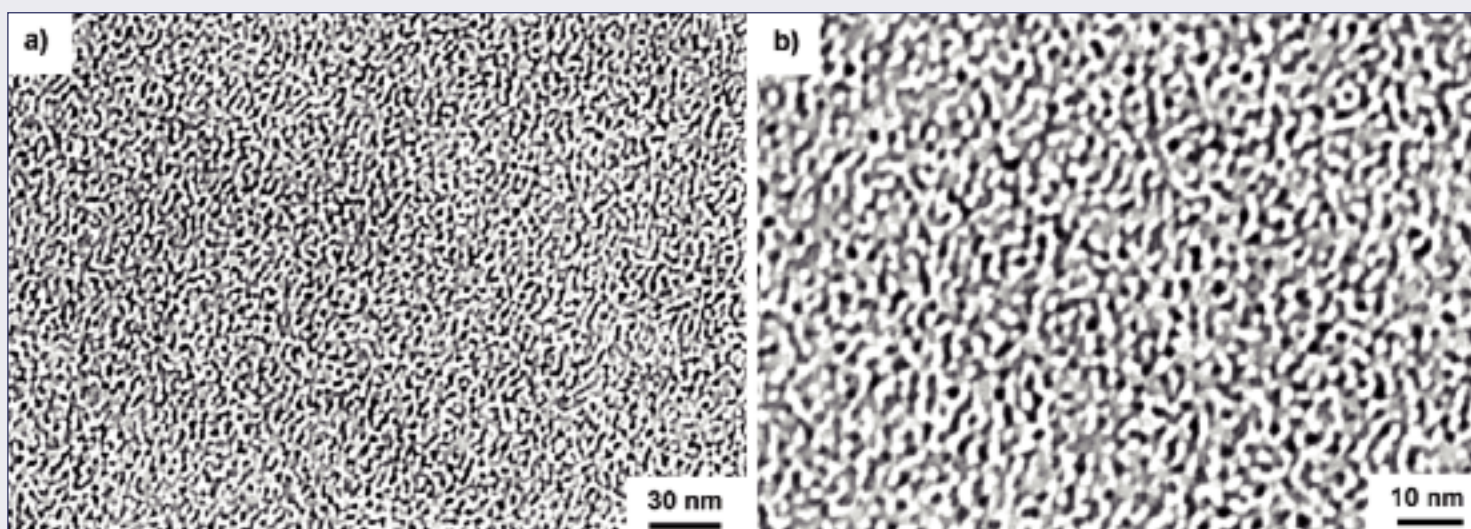


Fig. 1 - Immagini TEM della microstruttura del poliuretano studiato ottenute al microscopio elettronico a trasmissione su sezioni sottili

21% e quella dei segmenti flessibili del 79%, con un rapporto hard/soft di 0,27. Non si osserva la presenza di un'interfase. Si deve dunque prevedere una dispersione dei domini della fase rigida nella matrice flessibile e, per quanto concerne le proprietà fisico-meccaniche, un comportamento da elastomero termoplastico.

L'analisi termica, realizzata al calorimetro differenziale a scansione, ha messo in evidenza la presenza di due transizioni vetrose distinte. Quella a bassa temperatura si registra a -38°C e quella a più alta temperatura a 93°C ; esse corrispondono, rispettivamente, alla fase flessibile ed a quella rigida.

La morfologia

In Fig. 1 vengono riportate due immagini della microstruttura del poliuretano ottenute al microscopio elettronico a trasmissione su sezioni sottili.

Il microscopio impiegato è uno strumento Zeiss, modello EM 900, ed il potenziale di accelerazione degli elettroni è stato di 80 kV. Le sezioni sottili del campione sono state ottenute con un ultramicrotomo raffreddato a -80°C , la cui lama, in diamante, era mantenuta a -60°C ; il loro spessore era dell'ordine dei 50 nm. Il contrasto delle sezioni è stato realizzato con tetrossido di rutenio (RuO_4), con un tempo di esposizione molto breve di soli 10 minuti.

La microstruttura del polimero è caratterizzata da una dispersione di domini chiari in una matrice continua di colore scuro. È ragionevole pensare che RuO_4 reagisca con entrambe le due specie di carbonili presenti sia nei segmenti rigidi, dove ci sono i legami uretanici, sia in quelli flessibili, dove ci sono i gruppi policarbonato [59]. Queste reazioni avvengono, tuttavia, con velocità diverse per cui nel breve tempo concesso al reattivo per fissarsi sul polimero si ha il contrasto tra le fasi.

Dal momento che il PU analizzato è termoelastico, come risulta dal basso valore della T_g della fase flessibile, e poiché l'analisi NMR dimostra una prevalenza dei segmenti flessibili (79%) su quelli rigidi

(21%), si deve concludere che i primi reagiscono con il RuO_4 più velocemente dei secondi, per cui la fase flessibile risulta colorata in nero all'analisi del microscopio elettronico a trasmissione.

L'immagine in falso colore di Fig. 2, ottenuta rielaborando al computer un'immagine elettronica, mette in evidenza che la fase rigida discontinua è costituita sia da elementi sferoidali isolati sia, più frequentemente, da elementi sferoidali connessi in sequenze tipo "collana di perle": sono queste collane di perle le morfologie caratteristiche del PU analizzato e sono la conseguenza della struttura a multiblocco delle macromolecole del poliuretano. Esse sono costituite, infatti, da molti segmenti rigidi alternati ad altrettanti segmenti flessibili: i segmenti rigidi di più macromolecole diverse si aggregano in domini che sono intervallati dai tratti flessibili delle catene, come già illustrato.

Dall'analisi della Fig. 1 risulta che le dimensioni medie delle singole perle sono dell'ordine di grandezza di 2 nm e che la distanza tra le

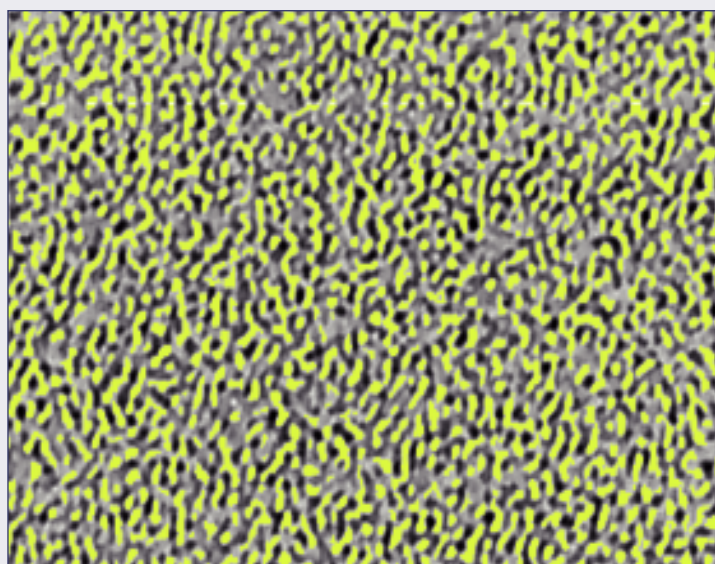


Fig. 2 - Immagine in falso colore

particelle disperse nella fase flessibile è dello stesso ordine di grandezza. Queste dimensioni suggeriscono la conclusione che il polimero studiato è un materiale nanostrutturato e, come già detto in precedenza, questa è la prima volta che la nanostruttura dei PU viene osservata direttamente, attraverso l'osservazione diretta al microscopio elettronico a trasmissione.

L'analisi d'immagine effettuata sulle micrografie TEM ha portato alla determinazione di un contenuto medio della fase flessibile del 75% e del 25% per la fase rigida, dati che si possono considerare in ottimo accordo con i risultati ottenuti attraverso l'indagine NMR (rispettivamente 79% e 21%). Si deve, infatti, tenere ben presente un certo grado di soggettività che l'analisi di immagine sempre comporta.

Bibliografia

- [1] W. Kuran *et al.*, *Polymer*, 2000, **41**, 8531.
- [2] Y.W. Tang *et al.*, *Biomaterials*, 2003, **24**, 2003.
- [3] U. Burckhardt, U. Stadelmann, EP Patent 1329469, 2003.
- [4] E.G. Bajsic, V. Rek, *J. Elastomers Plast.*, 2000, **32**, 162.
- [5] J. Young-Kuk *et al.*, *Colloid Surf.*, 2001, **179**, 71.
- [6] H.L. Monack, *Pigment Resin Technol.*, 2000, **29**, 3.
- [7] O. Bayer *et al.*, German Patent 728981, 1942.
- [8] O. Bayer, *Angew. Chem.*, 1947, **71**, 26.
- [9] O. Bayer, *Angew. Chem.*, 1947, **A59**, 275.
- [10] D. Dieterich, *Angew. Makromol. Chem.*, 1981, **98**, 133.
- [11] D. Dieterich, H. Reiff, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, 1976, **4**, 112.
- [12] D. Dieterich, H. Reiff, *Angew. Makromol. Chem.*, 1972, **26**, 85.
- [13] D. Dieterich, *Adv. Org. Coat. Sci. Tech. Series*, 1979, **1**, 55.
- [14] D. Dieterich *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1970, **9**, 40.
- [15] D. Dieterich *et al.*, *J. Oil Colours Chem. Assoc.*, 1970, **53**, 363.
- [16] T. Buriuiana, E.C. Buriuiana, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 2004, **42**, 5463.
- [17] X. Hong, X.X. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **54**, 1643.
- [18] L. Poussard, F. Burel, J. Couvercelle, *Biomaterials*, 2004, **25**, 3473.
- [19] D. Dieterich *et al.*, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 53.
- [20] D. Dietrich, *Prog. Org. Coat.*, 1981, **281**.
- [21] W. Xin, Y. Xuehai, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1997, **35**, 225.
- [22] Y. Duan *et al.*, US Patent 5610232, 1997.
- [23] K.L. Chen, W.T. Chen, US Patent 6191214, 2001.
- [24] B. Kyu Kim, L. Jong Cheol, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1996, **134**, 1095.
- [25] T. Harjunalamem, M. Luthinen, *Euro. Polym. J.*, 2003, **39**, 817.
- [26] B. Kyu Kim, Y. Jae Soo, *Colloid Polym. Sci.*, 2002, **10**, 1007.
- [27] C.Z. Yang *et al.*, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1991, **28**, 581.
- [28] G. Robila *et al.*, *Euro. Polym. J.*, 1999, **135**, 1305.
- [29] F.M.B. Coutinho *et al.*, *Polym. Test.*, 2002, **21**, 719.
- [30] F.M.B. Coutinho *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 566.
- [31] F.M.B. Coutinho, M.C. Delpech, *Polym. Deg. Stab.*, 2000, **70**, 49.
- [32] M.C. Delpech, F.M.B. Coutinho, *Polym. Test.*, 2000, **19**, 939.
- [33] C.H. Shao *et al.*, *Polym. Deg. Stab.*, 1999, **55**, 359.
- [34] F.M.B. Coutinho *et al.*, *Polym. Bull.*, 1996, **37**, 1.
- [35] F.M.B. Coutinho, M.C. Delpech, *Polym. Test.*, 1996, **15**, 103.
- [36] R. Satguru *et al.*, *J. Coat. Technol.*, 1994, **66**, 47.
- [37] C.J. Paul *et al.*, *Polymer*, 1999, **39**, 6861.
- [38] A. Snieszko, P. Penczek, *Polymer*, 1981, **26**, 358.
- [39] P. Krol, B. Pilch-Pitera, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **104**, 1464.
- [40] H. Goering *et al.*, *Macromol. Mat. Eng.*, 2004, **278**, 23.
- [41] X. Lu *et al.*, *Polymer*, 1993, **35**, 2511.
- [42] Y.C. Lai *et al.*, *Polym. Prep.*, 1992, **33**, 1058.
- [43] H. Sun, *Polym. Prep.*, 1992, **33**, 556.
- [44] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [45] P. Krol, B. Pilch-Pitera, *Euro. Polym. J.*, 2003, **39**, 1229.
- [46] P. Krol *et al.*, *Colloid. Polym. Sci.*, 2006, **285**, 169.
- [47] D. Meier, *J. Polym. Sci. Part C*, 1969, **26**.
- [48] A.A.V.V., *Block Polymers*, L. Aggarwal (Ed.), Plenum Press, New York, 1970.
- [49] A. Keller *et al.*, *Nature*, 1970, **225**, 538.
- [50] J. Dlugoss *et al.*, *Kolloid Z.u.Z. Polymere*, 1970, **242**, 1125.
- [51] A. Keller *et al.*, *Journal de Physique C5a*, 1971, **295**.
- [52] E. Pedemonte *et al.*, *Chimica e Industria*, 1972, **54**, 689.
- [53] E. Pedemonte *et al.*, *Polymer*, 1973, **14**, 145.
- [54] E. Pedemonte *et al.*, *Chimica e Industria*, 1974, **56**, 3.
- [55] Brevetto italiano MI 11972c/94 del 30-12-1994.
- [56] E. Princi *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 879.
- [57] Z.W. Wicks Jr. *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 2002, **44**, 161.
- [58] Comunicazione personale con la ICAP-SIRA.
- [59] J.S. Trent *et al.*, *Macromolecules*, 1983, **16**, 589.

ABSTRACT

Linear Polyurethanes: TEM Observations of their Nanostructure

The morphological analysis of a commercial polycarbonate based waterborne polyurethane was carried out by transmission electron microscopy. The polyurethane, after purification, exhibits a nanostructured phase separation between hard and soft domains. Thermal analysis showed two T_{gs} corresponding to the hard and soft domains respectively.