

Modificação de Fibra de Carbono com PBLH e sua Utilização em Compósitos com Resina Epoxídica

Fábio L. Barcia, Bluma G. Soares, Mariana M. Gorelova e José A. Cid

Resumo: Fibras de carbono contendo 1,4 e 2,1 mmol/g de grupos carboxila e hidroxila fenólica, respectivamente, foram modificadas através de reação com TDI, resultando em fibras contendo 3,1 mmol/g de grupos isocianato. A introdução de grupos isocianato na superfície da fibra tornou possível a sua modificação com polibutadieno líquido hidroxilado. Fibras de carbono modificadas e não modificadas foram empregadas na preparação de compósitos com resina epoxídica, sendo observado um aumento considerável de resistência ao impacto em compósitos constituídos de fibras de carbono enxertadas com PBLH, devido, provavelmente, à natureza elastomérica da interface e à melhor adesão interfacial.

Palavras-chave: *Fibra de carbono, polibutadieno líquido hidroxilado, compósitos, resina epoxídica*

Introdução

Materiais compósitos constituídos de fibra de carbono e resina epoxídica têm sido muito empregados na indústria aeronáutica devido ao seu excelente desempenho mecânico, alto módulo e baixo peso^[1]. As suas boas propriedades mecânicas são função não só das características intrínsecas dos componentes como também da adesão entre matriz e reforço^[2-3]. Uma adesão interfacial melhorada é normalmente alcançada com a utilização de fibra de carbono que tenha recebido tratamento superficial. A maioria destes tratamentos (banho eletrolítico, oxidação química com ácido nítrico e tratamento com plasma) é de natureza oxidativa, gerando grupos funcionais na superfície da fibra, tais como carboxila, hidroxila fenólica, entre outros, e que são capazes de interagir fortemente com a matriz epoxídica^[4-5]

Após o tratamento superficial, as fibras são geralmente recobertas com uma camada fina de uma resina não curada. O procedimento mais comum utiliza o recobrimento com a própria resina epoxídica. A natureza da interface formada por esta camada de resina bem como a técnica de recobrimento utilizada influenciam bastante o grau de adesividade interfacial^[6]. Interfaces formadas por polímeros contendo grupos funcionais podem aumentar a interação matriz-fibra. Alguns autores sugerem ainda a utilização de polímeros com características flexíveis como material de recobrimento das fibras e que vai atuar como interface devido à maior capacidade de penetração da matriz nesta zona interfacial^[7]. Além disso, as forças geradas na matriz durante o teste de impacto podem ser melhor dissipadas pela interface elastomérica, resultando em um aumento da resistência ao impacto do material.

Fábio L. Barcia, Bluma G. Soares, Mariana M. Gorelova, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, C.P. 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, e-mail: bluma@jma.ufrj.br; José A. Cid, Centro de Pesquisas da PETROBRÁS, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ.

Neste trabalho resolveu-se desenvolver fibras de carbono recobertas com polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e estudar o seu desempenho mecânico em compósitos com resina epoxídica. Uma vez que a adesão interfacial é substancialmente melhorada quando as interações são de natureza química, e considerando a presença de grupos funcionais hidroxilados, tanto na fibra de carbono utilizada neste trabalho como no PBLH, resolveu-se empregar reações de acoplamento de PBLH na superfície da fibra. Para tanto, as fibras foram previamente funcionalizadas com grupos isocianato através da reação com excesso de tolueno-2,4-diisocianato (TDI) e em seguida submetidas à reação com PBLH, correlacionando-se a funcionalização da fibra de carbono com PBLH e a resistência ao impacto dos compósitos.

Experimental

Materiais

Fibra de carbono (Torayca T300) com 3000 filamentos e com tratamento superficial específico para resina epoxídica, proveniente da Toray Industries, Inc. (Japão), foi submetida à extração com clorofórmio em extrator de Soxhlet durante 6h com o objetivo de retirar impurezas além de uma fina camada protetora de resina epoxídica existente na fibra comercializada. PBLH, gentilmente fornecido pela Petroflex S/A, foi seco em peneira molecular. A resina contém 0,9 mmol/g de grupos hidroxila e possui um peso molecular numérico médio de cerca de 3000 g/mol. Resina epoxídica (Araldite XGY1109) e endurecedor a base de poliamina (HY943), adquiridos da Ciba-Geigy, foram secos a vácuo durante 24h. A resina epoxídica apresentou as seguintes características: $M_n = 367$; teor de grupos epoxi = 4,7 eq/Kg.

Determinação do teor de grupos carboxila e hidroxila na fibra de carbono

A concentração de grupos COOH e OH fenólica presente na superfície da fibra foi determinada por titulação, segundo técnica descrita na literatura^[8]. Para tanto, 1g da fibra foi reagida com 50ml de solução aquosa de NaOH 0,1M durante 24h. O excesso da base foi titulado com solução aquosa de HCl 0,1M. A concentração de NaOH que reagiu com a fibra corresponde ao conteúdo de todos os grupos COOH e OH fenólicos na superfície. Para determinar apenas a concentração

de COOH, 1g da fibra foi submetido à reação com solução aquosa de bicarbonato de sódio 0,1M. O excesso de bicarbonato foi também titulado com solução de HCl. Após dosagem de três amostras de fibra, concluiu-se que a fibra utilizada neste trabalho apresentava uma concentração de COOH e OH fenólica de 1,4 e 2,1mmol/g, respectivamente.

Modificação de fibra de carbono com PBLH

A fibra de carbono foi enxertada com PBLH através de duas etapas de reação. A primeira consistiu da funcionalização da fibra com TDI. Em seguida, as fibras funcionalizadas foram reagidas com PBLH. Os procedimentos experimentais que envolvem a modificação da fibra de carbono são descritos a seguir.

Funcionalização da fibra de carbono com grupos isocianato

A funcionalização foi realizada através da reação de 1g de fibra (3,5 mmol de grupos COOH e OH) com 1ml de TDI (7,6 mmol) e 1ml de solução de octoato de estanho a 10% em 150ml de xileno. O sistema foi mantido em atmosfera de nitrogênio e agitação magnética a 130°C. Após a reação, a fibra foi extraída com xileno para remoção do TDI não reagido.

A determinação da concentração de grupos NCO introduzidos na superfície da fibra foi feita através da reação com di-n-butilamina. Após a reação, a amina em excesso foi titulada com solução aquosa de HCl 0,1M, utilizando verde de bromo cresol como indicador.

Reação de graftização de PBLH na fibra de carbono

Após o tratamento da fibra com TDI, esta foi submetida à reação com solução de 10g de PBLH e 1ml de solução de octanoato de estanho a 10% em xileno, à 130°C durante 6h, sob atmosfera de nitrogênio. Terminada a reação, a fibra foi extraída com acetona em extrator de Soxhlet durante 12h, para remoção do PBLH não reagido.

Caracterização superficial da fibra de carbono por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

As fibras não modificada e modificada com grupos isocianatos foram submetidas à análise por XPS em espectrômetro Kratos XSAM-800 com fonte de

raios-X MgK α (1253,6eV), utilizando-se as seguintes condições: pressão = 10⁻⁹ Torr; potência = 15W; aceleração de elétrons = 15kV; corrente elétrica = 7mA; ângulo de análise = 90°; profundidade de análise = 50Å.

Preparação de compósitos de resina epoxídica e fibra de carbono

Para facilitar a preparação das amostras para o teste de impacto, as fibras foram enroladas em um carretel de vidro de 15mm de diâmetro e 100mm de comprimento. A superfície do cilindro (80mm) foi completamente recoberta com a fibra. Cada cilindro continha cerca de 0,7g de fibra. O cilindro contendo a fibra enrolada foi submetido aos processos de lavagem, extração e modificação, segundo as técnicas descritas anteriormente.

Diferentes formulações contendo de 0 a 20phr de PBLH e 100phr de resina epoxídica foram preparadas. Estas misturas foram agitadas durante 5min e submetidas a vácuo para eliminação de bolhas. Após esta etapa, 23phr do agente de cura foram adicionadas.

As fibras modificadas foram retiradas cuidadosamente do carretel, cortando-as no sentido transversal. Em seguida, foram colocadas junto com a mistura da resina em um molde de dimensões de 120 x 80mm. A preparação do compósito foi feita, intercalando-se fibra e resina, de tal forma que as superfícies da placa fossem constituídas de resina. O compósito era constituído de quatro camadas de fibra, sendo que cada camada correspondia ao conteúdo de um carretel. O sistema foi então curado a 120°C durante 90min. Após o processo de cura, os corpos de prova para o teste de impacto foram preparados cortando amostras na direção da fibra. Os compósitos continham cerca de 19% em peso de fibra, como indicado através de análise termogravimétrica de pelo menos três amostras coletadas de diferentes regiões do corpo de prova. O teste de impacto foi realizado em tensiômetro Charpy da Monsanto, utilizando-se amostras entalhadas de 50 x 12 x 5mm. Os resultados apresentados equivalem à média de pelo menos sete corpos de prova. As amostras foram mantidas durante 48h a 25°C e umidade relativa do ar controlada em 60%. As análises foram feitas à 25°C.

Microscopia eletrônica de varredura

A superfície de fratura após o teste de impacto de algumas amostras foi recoberta com uma camada fina

de ouro e submetida à análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL modelo JSM-5300, utilizando-se voltagem de aceleração dos elétrons de 20Kv.

Resultados e Discussão

Modificação da fibra de carbono com PBLH

Como descrito na parte experimental, a fibra de carbono utilizada em nossos estudos contém, em sua superfície, um teor de grupos COOH e OH igual a 1,4 e 2,1mmol/g, respectivamente. A literatura registra alguns exemplos de funcionalização de negro de fumo com grupos isocianato^[9-10]. Estas técnicas foram então adaptadas para o nosso estudo com fibra de carbono, utilizando-se excesso de TDI como agente de funcionalização. A Figura 1 ilustra duas das prováveis reações entre TDI e os grupos funcionais COOH e OH na superfície da fibra. É importante enfatizar que, apesar de ter utilizado excesso de TDI e a reação ter sido conduzida em solução de tolueno, não se pode descartar ainda a possibilidade de reações entre o segundo grupo isocianato do TDI com grupos COOH e OH de outra fibra ou de outra parte da mesma fibra, formando uma espécie de reticulação entre fibras.

Os grupos -NCO incorporados à fibra sofrem posterior reação com os grupos OH das cadeias de PBLH, resultando em fibras quimicamente modificadas com PBLH. Embora tanto a fibra como o PBLH possuam grupos funcionais capazes de reagir com TDI, a opção pela funcionalização da fibra baseou-se, principalmente, na facilidade de purificação através de utilização de processos simples de extração.

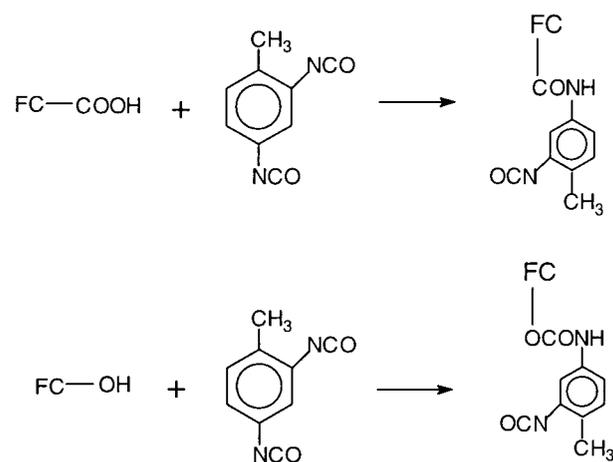


Figura 1. Algumas reações prováveis entre os grupos funcionais (COOH e OH) na superfície da fibra de carbono e TDI

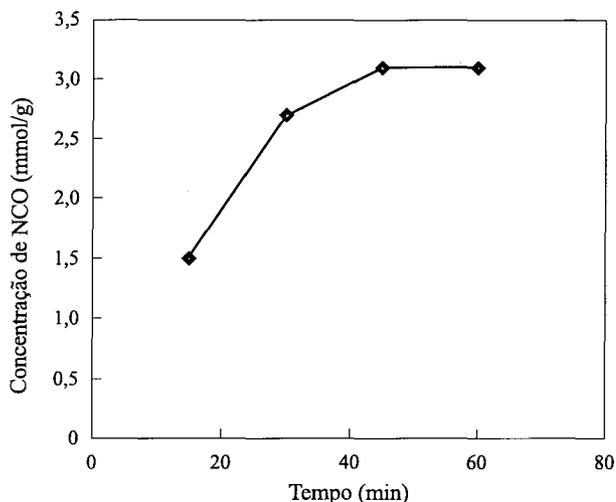


Figura 2. Teor de incorporação de TDI na superfície de fibras de carbono em função do tempo de reação entre fibra de carbono e TDI

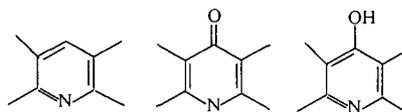
O efeito do tempo de reação no teor de incorporação de TDI é ilustrado na Figura 2. Observa-se que, após 45 min, o aumento no teor de incorporação é insignificante. A concentração máxima alcançada de grupos NCO incorporados foi de 3,1 mmol/g, o que equivale a uma eficiência de funcionalização de 89%, considerando todos os grupos COOH e OH inicialmente presente na fibra. Como discutido na parte experimental, a determinação do teor de incorporação de TDI na fibra foi realizada titulando-se o segundo grupo isocianato do TDI que permaneceu sem reagir. Assim, um valor de 3,1 mmol/g de grupos isocianato presente na fibra não significa que apenas 3,1 mmol de TDI foram incorporados. Considerando a utilização de excesso de TDI, acredita-se que todos os grupos COOH e OH (3,5 mmol/g) presentes na amostra da fibra de carbono reagiram com TDI, porém cerca de 0,4 mmol/g de grupos NCO na fibra modificada sofreram reações cruzadas entre fibras. O alto valor de grupos NCO na superfície da fibra sugere entretanto que as reações cruzadas entre o segundo grupo isocianato do TDI e os grupos funcionais de outra fibra não são tão significativas.

Fibras de carbono contendo 3,1 mmol/g de grupos NCO foram submetidas à reação com PBLH, sendo incorporado 0,25g de PBLH por grama de fibra, o que corresponde a uma fibra modificada contendo 20% em peso de PBLH. Considerando que a funcionalidade média da amostra de PBLH é de 0,9 mmol de OH/g, 0,25g de PBLH corresponde a 0,22 mmol de OH que reagiram com a fibra funcionalizada com grupos isocianato, ou seja, a eficiência da incorporação de PBLH na fibra foi da ordem de 7%. Esta baixa eficiên-

cia pode estar relacionada à provável desativação dos grupos -NCO durante o processo de enxertia, provocado por alguma impureza tais como água, álcool ou outros compostos na amostra comercial de PBLH.

Análise superficial da fibra de carbono por XPS

A composição química da superfície da fibra modificada com grupos NCO foi comparada com aquela da fibra comercial, através de análise de XPS. Os espectros correspondentes são ilustrados na Figura 3, onde se observam picos distintos relacionados aos átomos de oxigênio (O1s), nitrogênio (N1s), carbono (C1s) e estanho (Sn3d). A presença dos picos referentes aos átomos de oxigênio e carbono na fibra de partida é esperada, uma vez que a fibra de carbono contém normalmente grupos oxigenados, como hidroxila fenólica, carbonila e carboxila. O pico referente ao nitrogênio pode ser atribuído às estruturas do tipo heterocíclicas na superfície da fibra, como esquematizada a seguir^[11].



A análise da superfície da fibra modificada mostra ainda a presença de átomo de estanho, devido ao resíduo de catalisador utilizado durante o processo de funcionalização da fibra (octoato de estanho) e não eliminado durante o processo de lavagem.

As concentrações atômicas superficiais foram utilizadas para calcular a composição superficial e a razão oxigênio/carbono da superfície. O método usado consi-

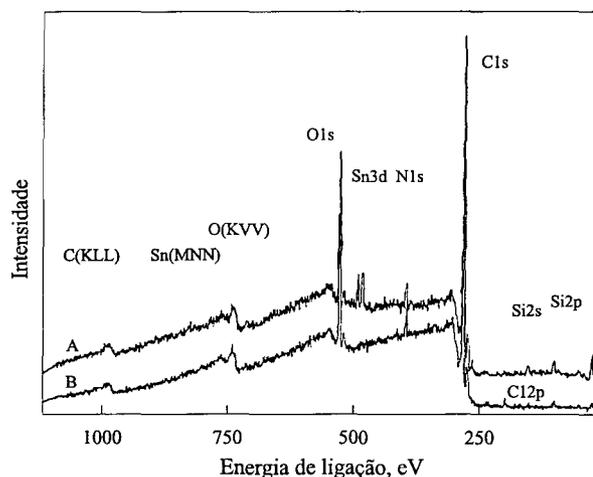


Figura 3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) de (A) fibra de carbono modificada com grupos NCO e (B) fibras de carbono não modificadas.

Tabela 1. Composição superficial de fibra de carbono através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Elementos	FC pura	FC contendo grupos NCO
C (%)	76	73
O (%)	20	17
N (%)	3,5	6,7
Sn (%)	-	1,4
N/C1	0,046	0,092
O/C1	0,26	0,23

derou homogênea a área analisada por XPS. Os dados quantitativos são apresentados na Tabela 1. A razão O/C diminuiu com a funcionalização, indicando que a reação realmente ocorreu. Além disso, a razão N/C aumentou, enfatizando a incorporação de grupos TDI.

A diferença entre as concentrações de átomos de nitrogênio na fibra modificada e pura é de 3,2%. Este valor equivale a 1,14mmol/g de grupos funcionais incorporados, sendo inferior àquele encontrado por titulação. Como XPS é um método de análise superficial e o poder de penetração é de cerca de 20Å, os valores obtidos por esta análise não correspondem à composição da fibra como um todo.

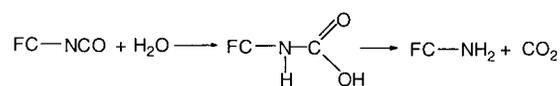
Propriedades de impacto dos compósitos

A Tabela 2 apresenta os resultados de resistência ao impacto dos compósitos envolvendo FC pura ou modificada com PBLH em uma matriz constituída de resina epoxídica pura ou com teores diferentes de PBLH dispersos nessa matriz. O compósito constituído de FC/resina epoxídica sem PBLH apresenta melhores propriedades de impacto (24,0 J/m) em relação à resina pura (7 J/m). Estes resultados são esperados devido à ação reforçante da fibra, associada à natureza da fibra utilizada neste trabalho, cujos grupos polares na sua superfície são capazes de interagir de modo eficiente com a matriz epoxídica.

Tabela 2. Resistência ao impacto de compósitos contendo matriz epoxídica

PBLH na matriz, phr	Resistência ao impacto, J/m		
	Resina epoxídica	FC/resina epoxídica	FC modificada com PBLH/ resina epoxídica
—	7	24.0	43.4
5	6.7	45.4	75.2
10	12.5	50.7	147.5
20	8.5	65.7	Não se quebrou

Considerando o compósito preparado com FC modificada com PBLH, porém sem fase PBLH dispersa na matriz, a resistência ao impacto é ainda maior (cerca de 43,4 J/m). Neste caso, o PBLH incorporado à fibra constitui a fase de recobrimento da fibra. Como esta interface está bem aderida à superfície da fibra devido às ligações covalentes e considerando ainda a natureza flexível desta interface, a energia de impacto pode ser melhor dissipada, resultando em um aumento das propriedades de impacto. A natureza flexível da interface permite ainda uma difusão maior da matriz epoxídica através desta interface. Além destes fatores, é importante ainda considerar a natureza dos grupos funcionais na fibra modificada. Segundo discussão anterior, dos 3,1 mmol/g de grupos NCO presentes na fibra após a reação com TDI, apenas 0,22 mmol/g destes grupos foram consumidos através da reação com as hidroxilas do PBLH. Isto significa que as cadeias enxertadas de PBLH devem conter um teor muito baixo de hidroxila não reagida e que, provavelmente, muitas destas cadeias possam estar ligadas a duas ou mais fibras diferentes, devido à polifuncionalidade do PBLH. Além disso, se apenas 0,22 mmol/g de NCO reagiram com PBLH, o restante dos grupos NCO (cerca de 2,9 mmol/g) deve ter sido consumido através de reações com impurezas existentes no PBLH. Apesar de ter sido submetido à secagem com peneira molecular, a eliminação de água pode não ter sido completa. Durante a segunda etapa de funcionalização da fibra, uma pequena porção de água contida no PBLH reagiria então com alguns dos grupos NCO, dando origem a grupos amina na superfície da fibra, segundo a reação apresentada a seguir.



Durante a preparação do compósito com resina epoxídica, estes grupos amina localizados na superfície da fibra de carbono poderiam atuar também como agente de cura, promovendo ligações químicas

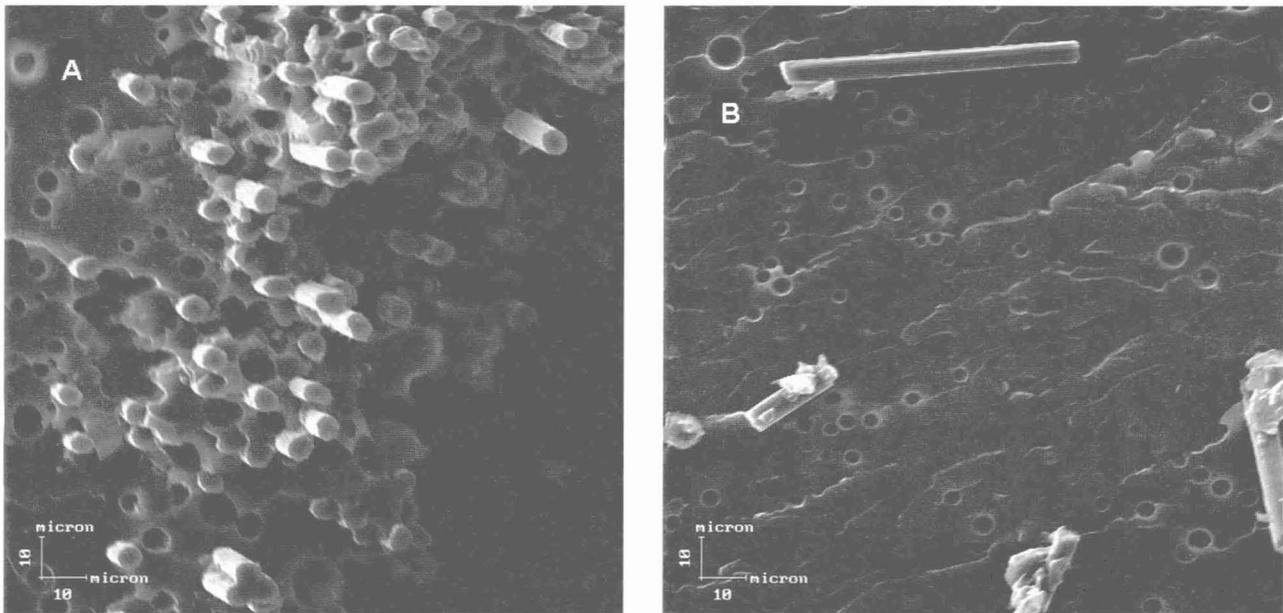


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura de compósitos constituídos de matriz epoxídica contendo 10 phr de PBLH como fase dispersa e (A) fibra de carbono não modificada e (B) fibra de carbono enxertada com PBLH.

entre fibra e matriz. Considerando que as cadeias enxertadas de PBLH possuem baixo teor de grupos hidroxila e que, segundo alguns autores^[12], reações entre tais grupos e a matriz epoxídica são improváveis como discutiremos a seguir, o aumento da adesão interfacial fibra – matriz com a utilização da fibra modificada com PBLH pode ser atribuído a um processo de cura entre fibra e matriz através de grupos funcionais do tipo amina na superfície da fibra.

PBLH foi também empregado como fase dispersa da matriz epoxídica, uma vez que a adição de pequena quantidade de borracha de baixo peso molecular tem sido muito usada para aumentar a tenacidade destes materiais.^[12-14] A Tabela 2 também apresenta os valores de resistência ao impacto de matrizes epoxídicas e compósitos contendo 5, 10 e 20 phr de PBLH como fase dispersa. Quando PBLH foi adicionado à resina epoxídica sem a presença de fibra de carbono, os valores de resistência ao impacto não foram substancialmente afetados. Os melhores resultados foram alcançados com 10phr de PBLH. Este comportamento pode ser atribuído à imiscibilidade da borracha na matriz polimérica antes do processo de cura, além da fraca adesão interfacial^[12]. Segundo Bussi e cols.^[12], ligações químicas entre PBLH e a resina epoxídica são improváveis porque a cura da matriz ocorre antes da reação entre os grupos hidroxila do PBLH e os grupos epoxídicos da matriz.

No caso de compósitos contendo fibra de carbono não modificada, a presença de 5phr de borracha como

fase dispersa ocasionou um aumento sensível nas propriedades de impacto. O aumento do teor de borracha resultou em materiais mais tenazes, embora as diferenças não tenham sido muito significativas.

O efeito tenacificante do PBLH foi bem mais acentuado em compósitos contendo FC modificada com PBLH. A variação na resistência ao impacto com o teor de PBLH disperso na matriz epoxídica foi bem maior, chegando a um ponto em que o material não sofreu fratura nas condições de ensaio utilizadas. Estes resultados sugerem uma adesão interfacial mais eficiente, promovida provavelmente pelo entrelaçamento entre os domínios dispersos de PBLH na matriz epoxídica e as cadeias da mesma borracha, quimicamente aderidas à fibra de carbono. Além disso, a provável atuação dos grupos funcionais destas fibras modificadas como agente de cura deve favorecer também uma velocidade de cura mais rápida da matriz. Com isso, a coalescência dos domínios de PBLH dispersos na matriz é menos favorecida, resultando em domínios menores e mais uniformes, o que deve também contribuir para um melhor desempenho mecânico destes materiais.

Para analisar melhor a adesão interfacial nestes compósitos, a superfície de fratura de duas amostras, após o teste de impacto, foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4 compara as micrografias de dois materiais constituídos por fibra de carbono modificada e não modificada e por uma matriz composta por resina epoxídica contendo 10 phr de PBLH dispersas nessa matriz. Em ambos os casos é

observada uma boa adesão entre fibra e matriz. No caso do sistema constituído pela fibra de carbono enxertada com PBLH (Figura 4b), a adesão é mais evidente. A fibra chega a se partir durante o ensaio de impacto porém permanece aderida à matriz através de alguns pontos. Os domínios de borracha nesta matriz são também, mais uniformes, indicando que o processo de cura é acelerado pela presença da fibra modificada.

Conclusões

A reação de modificação da fibra de carbono contendo grupos COOH e OH com TDI é bastante rápida e eficiente. Após cerca de 45min, foi atingido um patamar caracterizado pela presença de 3,1 mmol de grupos isocianato por grama de fibra de carbono. Este valor corresponde a 89% dos grupos funcionais (COOH e OH) existentes na fibra, indicando que uma pequena porção de TDI incorporada à fibra reagiu, através do seu segundo grupo NCO, com grupos funcionais de outra fibra, resultando em pequena reticulação entre fibras. Os grupos funcionais do tipo NCO localizados na superfície da fibra de carbono reagiram posteriormente com PBLH, dando origem a fibras recobertas com uma camada do material flexível. A característica elastomérica da interface formada pelo PBLH pode ser um dos principais fatores responsáveis pela maior eficiência destas fibras modificadas como agente tenacificante de compósitos a base de resina epoxídica. Além disto, a provável presença de grupos funcionais do tipo amina na superfície da fibra modificada poderia ainda contribuir para aumentar a adesão interfacial nestes sistemas devido às prováveis reações de cura entre estes grupos amina e os grupos epoxi da matriz.

Propriedades de impacto superiores foram alcançadas quando se utilizou fibra modificada com PBLH em matrizes constituídas por resina epoxídica contendo 5, 10 e 20 phr de PBLH como fase dispersa. Estes resultados podem ser atribuídos a uma melhor adesão interfacial, promovida pela atuação de grupos funcionais na superfície da fibra como agente de cura e pelo maior entrelaçamento entre as fases PBLH na fibra e aquela dispersa na matriz, e à presença de domínios da fase elastomérica com tamanho menor e mais uniforme. A adesão interfacial fibra-matriz tem sido mensurada através de estudos discutidos na literatura, envolvendo análise dinâmico-mecânica (DMTA)^[15-16]. Esta técnica está sendo utilizada em nossos estudos e será assunto de futuras publicações.

Agradecimentos

Os autores agradecem às Agências de fomento CAPES, CNPq, CEPG-UFRJ e PADCT/CNPq (proc. nº 62.0132/98-1) pelo apoio financeiro e ao Prof. A. J. Pertsin do Institute of Organo-Element Compounds, Russian Academy of Sciences, pelas análises de XPS.

Referências bibliográficas

1. Hamerton, I. – “Recent Developments in Epoxy Resins”, in: Rapra Review Reports, 8(7) (1996)
2. Wu, G.- Polym. J., 29, 705 (1997)
3. Hughes, D. H. – Compos. Sci. Technol., 41, 13 (1991)
4. Fitzer, E. & Weiss, R. – Carbon, 25, 455 (1987)
5. Krekel, G.; Hüttinger, K. J. & Hoffmann, W. P. – J. Mater. Sci., 29, 3461 (1994)
6. Hocker, F. & Karger-Kocsis, J. – J. Appl. Polym. Sci., 59, 139 (1996)
7. King, J. A.; Buttry, D. A. & Adams, D. F. – Polym. Comp., 14, 301 (1993)
8. Rivin, D. – Rubber Chem. Technol., 36, 729 (1963)
9. Tsubokawa, N.; Kobayashi, K.. & Sono, Y. – J. Polym. Sci., Chem. Ed., 26, 223 (1988)
10. Tsubokawa, N.; Kobayashi, K.. & Sono, Y. – Polym. Bull., 13, 215 (1985)
11. Weitzsacker, C. L.; Xie, M & Drzal, L. T. – Surface and Interface Analysis, 25, 53 (1997)
12. Bussi, Ph. & Ishida, H. – J. Appl. Polym. Sci., 53, 441 (1994)
13. Bussi, Ph. & Ishida, H. – Polymer, 35, 956 (1994)
14. Latha, P. B.; Adhinarayanan, K.. & Ramaswamy, R. – Int. J. Adhesion and Adhesives, 14, 57 (1994)
15. Arnold, J. J.; Zamora, M. P. & Brennan, A. B. – Polym. Composites, 17, 332 (1996)
16. Ibarra, L. & Paños, D. – J. Appl. Polym. Sci., 67, 1819 (1998)

Recebido: 06/07/98

Aprovado: 28/01/99