

Caracterização por FT-IR da Superfície de Borracha EPDM Tratada via Plasma por Micro-ondas

Renata P. dos Santos

Instituto Tecnológico da Aeronáutica, ITA
Indústria Química Una Ltda, SP

Mauro S. de O. Junior

Instituto Tecnológico da Aeronáutica, ITA
Departamento de Física, ITA

Elizabeth da C. Mattos, Milton F. Diniz

Divisão de Química, IAE

Rita de C. L. Dutra

Instituto Tecnológico da Aeronáutica
Divisão de Química, IAE

Resumo: A superfície de uma borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) vulcanizada foi modificada via plasma por microondas, com gases Ar, Ar/O₂, N₂/O₂ e N₂/H₂, tendo como objetivo melhorar as propriedades adesivas da superfície. A técnica FT-IR/UATR foi escolhida para caracterizar as superfícies após tratamento, pois apresentou menor interferência dos ingredientes da formulação da EPDM, dentre as técnicas analisadas (ATR/KRS-5 e Ge). Grupos oxigenados foram inseridos na superfície da amostra tratada, mesmo quando não foi utilizado o oxigênio, pois estes grupos foram formados quando a superfície ativada foi exposta à atmosfera. Já em tratamentos contendo N₂, grupos oxigenados e possíveis grupos nitrogenados foram identificados por FT-IR. Redução nos valores do ângulo de contato, aumento no trabalho de adesão e aumento no ensaio de resistência ao descascamento (EPDM × Poliuretano) foram observados após tratamento com Ar e N₂/H₂, resultando em melhora nas propriedades adesivas da superfície tratada.

Palavras-chave: EPDM, plasma, caracterização de superfície, FT-IR.

FT-IR Characterization of EPDM Rubber Surface Treated By Microwave Plasma

Abstract: The surface of a vulcanized ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber was modified by microwave plasma in Ar, Ar/O₂, N₂/O₂ and N₂/H₂ in order to improve the adhesion properties. Surface modification was characterized by FT-IR/UATR, because this technique showed smaller interference of ingredients of EPDM formulation in comparison with other techniques used (ATR KRS-5 and Ge). Oxygenated groups were introduced in the EPDM surface after treatment, even in treatments without oxygen. These groups were formed when the activated surface was exposed to the atmosphere. In treatments with nitrogen, oxygenated and possible nitrogenated groups were identified by FT-IR. Reduction in the contact angle, increase in the work of adhesion and increase in the peel strength (EPDM × Polyurethane) were observed after treatment with Ar and N₂/H₂, resulting in improved adhesion properties of the modified surface.

Keywords: EPDM, plasma, surface characterization, FT-IR.

Introdução

A borracha etileno-propileno-dieno (EPDM) apresenta importantes propriedades como resistência à oxidação, ao ozônio e a intempéries. Mas sua principal característica é o fato de ser capaz de manter essas propriedades mesmo quando exposta à baixa temperatura, o que torna sua aplicação de interesse para o setor aeroespacial. Além disso, apresenta tempo indefinido de vida útil^[1]. É um elastômero obtido por uma copolimerização estereoespecífica do etileno, propileno e um dieno não conjugado^[2].

Na indústria aeroespacial, a borracha de EPDM tornou-se uma alternativa interessante como proteção térmica de motores-foguete, pois possui baixa densidade, baixo custo de processamento e não libera produtos tóxicos durante sua queima, apresentando vantagens sobre a borracha nitrílica (NBR), o copolímero de butadieno e acrilonitrila, que é, usualmente, empregada para tal fim^[3]. Porém os elastômeros de etileno-propileno são basicamente apolares, pois possuem uma cadeia com ligações CH₂ e CH₃,

apresentando baixas propriedades adesivas. Com a finalidade de melhorar esta propriedade, o tratamento da superfície para introdução de grupos funcionais polares, como por exemplo, grupos oxigenados e nitrogenados, é requerido^[4], sem interferir nas características do volume do polímero^[5-6]. O tratamento por plasma apresenta estas características, além de ser inofensivo ao sistema ambiental^[7]. A desvantagem do plasma está em exigir um sistema de vácuo, o que eleva o custo do tratamento^[8].

A literatura cita alguns trabalhos que usaram plasma para tratamento de EPDM e a caracterização do efeito causado na superfície elastomérica, abordando em alguns casos a sensibilidade das técnicas usadas^[3,9-11].

Grythe et al.^[9] estudaram o efeito do plasma com Ar, O₂ e N₂ em filme de EPDM formado após dissolução em hexadecano ("casting") e diferenças na superfície foram reveladas, por meio de análises de microscopia de força atômica (AFM), onde a superfície

do filme apresentou uma maior rugosidade quando tratada com O_2 e uma superfície mais lisa quando tratada com N_2 . A maior mudança se deu pela presença de oxigênio na forma de grupos funcionais hidroxila, carbonila e carboxila, observada por espectroscopia foto eletrônica de raios X (ESCA).

Visando as excelentes propriedades da borracha EPDM no setor aeroespacial, Moraes et al.^[3] realizaram estudos comparativos das propriedades de adesão da NBR em função do EPDM tratado em plasma de RF (radio frequência) com N_2/Ar e $N_2/H_2/Ar$. Grupos polares contendo nitrogênio e oxigênio incorporados às superfícies, foram detectados nas análises por ESCA. Houve melhora na força adesiva, após tratamento, para interface de EPDM/liner, atingindo o valor da interface NBR/liner, sistema atualmente utilizado^[3].

Moraes et al.^[10] estudaram as propriedades de adesão da borracha EPDM tratada com plasma de N_2/Ar e O_2/Ar , e os grupos funcionais formados na superfície foram: C-N, C=N e C=O, detectando-se os grupos funcionais C-O, devido à oxidação da borracha para a mistura de gás N_2/Ar ; e os grupos funcionais C-O, C=O, O-C=O, C-O-O e CO_3 para O_2/Ar .

A modificação na superfície da borracha EPDM tratada com plasma de Ar/O_2 , gerado por RF foi estudada por Basak et al.^[11], e a presença de grupos oxigenados foi identificada por FT-IR/ATR (Cristal: ZnSe) e ESCA, na superfície, após tratamento. Longos tempos de tratamento levaram à redução dos valores obtidos no ensaio de resistência ao descascamento; o autor relacionou este comportamento com a diminuição da energia de superfície e a natureza antiaderente do enxofre que floresce na borracha.

Observou-se que na maioria dos trabalhos citados, o uso da análise FT-IR contribuiu para a caracterização das espécies químicas formadas em decorrência do tratamento aplicado à superfície polimérica. Encontram-se espectros FT-IR/ATR de EPDM tratada por plasma, entretanto não é enfatizado o teor de dieno de EPDM, por exemplo, e nem o uso de um acessório universal de reflexão total atenuada (UATR), de última geração^[10-12] para a caracterização dos materiais.

Portanto, neste trabalho, é apresentado um estudo da ativação, via plasma, a frio, por micro-ondas, da borracha de EPDM, com teor de dieno e a massa de etileno conhecidos, realizando-se a caracterização de sítios ativos formados, por UATR, e a avaliação de adesão (EPDM x PU) por meio do ensaio de resistência ao descascamento.

Parte Experimental

Materials

Foi usado o EPDM da Dow Chemical Company com alto teor (3-6%) de dieno etilideno-norboneno (EBN) e 50% em massa de etileno, Nordel IP 4520. A borracha foi processada pela Flexlab Consultoria e Treinamento Ltda. A formulação contém 100 phr (partes por cem de borracha) da borracha de EPDM, 1 phr de negro de fumo, 2 phr de óleo parafínico, 1 phr de monossulfeto de tetrametiluram (TMTM), 0,5 phr de mercaptanobenzotiazol (MBT), 0,5 phr de ácido esteárico, 2 phr de óxido de zinco e 1 phr de enxofre. A borracha foi vulcanizada a uma temperatura de 190 °C por 12 minutos.

Lavagem das amostras, em ultrassom

A borracha vulcanizada foi lavada, a fim de remover a camada esbranquiçada formada na superfície da borracha, sujeiras e resíduos, utilizando ultrassom a uma frequência de 37 kHz em um tanque de aço inoxidável, condições usuais para limpeza^[14]. A borracha foi imersa em uma solução Unalimp WB 2151 (detergente) da Indústria Química Una Ltda., diluída (4:21) e levada ao aparelho de ultrassom por 300 segundos a 60 °C. Após lavagem, enxaguou-se a borracha em

água deionizada também a 60 °C e na sequência foram levadas para estufa Tecnal modelo TE-394/2 a 64 °C por 20 minutos. As amostras foram tratadas por plasma, após, aproximadamente, 18 horas da limpeza.

Tratamento com plasma

O plasma para este estudo foi gerado em um reator de processos a plasma de micro-ondas, que consiste em uma câmara de secção retangular de 230 mm de largura, 80 mm de altura e 500 mm de profundidade, com porta para observação, inserção e retirada das amostras. Há uma bomba de vácuo mecânico para redução da pressão interna da câmara (Edwards modelo E2M18). A energia necessária para o funcionamento do equipamento é fornecida pela rede elétrica, a qual é amplificada para o magnetron gerando ondas na frequência de 2,45 GHz. Os tratamentos foram realizados usando o Ar (argônio), fluxo de 20 sccm (centímetros cúbicos por minuto), misturas de Ar/O_2 (1: 3) e N_2/O_2 (1:3) sob fluxo total de 24 sccm e mistura de N_2/H_2 (1:3) sob fluxo total de 32 sccm; a pressão para todos os sistemas foi mantida fixa, 250 mTorr. Os tempos de tratamento variaram de 10 a 300 segundos.

Avaliação da adesão do EPDM/PU

Este ensaio tem por objetivo avaliar as propriedades adesivas da borracha de EPDM, tratada com plasma, por intermédio dos valores de resistência ao descascamento do sistema EPDM/PU. Os corpos de prova de PVC foram utilizados para a realização das colagens, onde se aplicou o adesivo de PU na EPDM e no PVC. O PVC foi escolhido apenas, pois já é conhecida sua boa interface com adesivos de PU. A superfície do PVC foi limpa com acetona. Os testes de resistência ao descascamento foram avaliados no dinamômetro Emic E 500, com célula de carga de 50 kgf e velocidade de afastamento das garras de 100 mm/min. As dimensões dos corpos de prova para realizar as colagens foram de 20 mm de largura e 50 mm de comprimento. O número de corpos de prova utilizados, para cada tratamento, foi entre 3 e 4 amostras.

Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no equipamento *Standard Digital Automated Goniometer* modelo 500-00 da Ramé-Hart Inc. O cálculo foi obtido pelo *software DROPimage Advanced*. Foram obtidas de 4 a 7 medidas de ângulo de contato, em diferentes pontos, para a água deionizada.

Análise por FT-IR

As análises foram realizadas no IAE/AQI, utilizando-se o espectrômetro FT-IR Spectrum One Perkin Elmer (resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, 4000-550 cm^{-1}), por meio de técnicas de reflexão (ATR, usando-se os cristais KRS-5 e Ge, ambos com ângulo de 45°, e o acessório universal UATR, contendo ZnSe e diamante, com torque de 100 N). A técnica FT-IR, por transmissão, foi utilizada para análise do resíduo extraído da borracha (com resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, 4000-400 cm^{-1}), sob a forma de filme líquido, lamínula.

Após tratamento com plasma contendo gás Ar, vários pontos de uma mesma amostra foram analisados por FT-IR, a fim de avaliar a distribuição do tratamento sobre a amostra. Para uma melhor compreensão, a Figura 1, mostra quais foram os pontos escolhidos.

Resultados e Discussão

Escolha da técnica FT-IR

A análise por FT-IR da superfície da EPDM foi realizada por meio de diferentes técnicas de reflexão, ATR e UATR, em condições

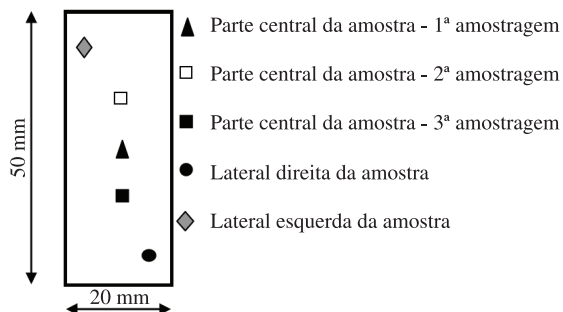


Figura 1. Corpo de prova indicando os pontos analisados por FT-IR.

já especificadas, com a finalidade de selecionar o acessório mais apropriado para caracterização da superfície após tratamento com plasma gerado por micro-ondas. Dentre as técnicas utilizadas, conforme Figura 2a-c, UATR mostrou menor interferência das bandas de outros componentes da formulação, evidenciando as bandas da borracha, sendo, portanto, a técnica escolhida para caracterização das borrachas após tratamento com plasma.

O espectro UATR da amostra foi comparado ao da literatura obtido por reflexão de uma goma pura de EPDM (Figura 2d)¹³, com objetivo de caracterizar, apenas, as absorções da borracha. As bandas que caracterizam a EPDM estão nos seguintes números de onda, atribuídas aos seus modos vibracionais: deformação axial assimétrica (ν_a) do grupo CH_2 em 2920 cm^{-1} , deformação axial simétrica (ν_s) em 2851 cm^{-1} , deformação angular assimétrica (δ_a) e simétrica (δ_s) CH_3 em 1461 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} , deformação

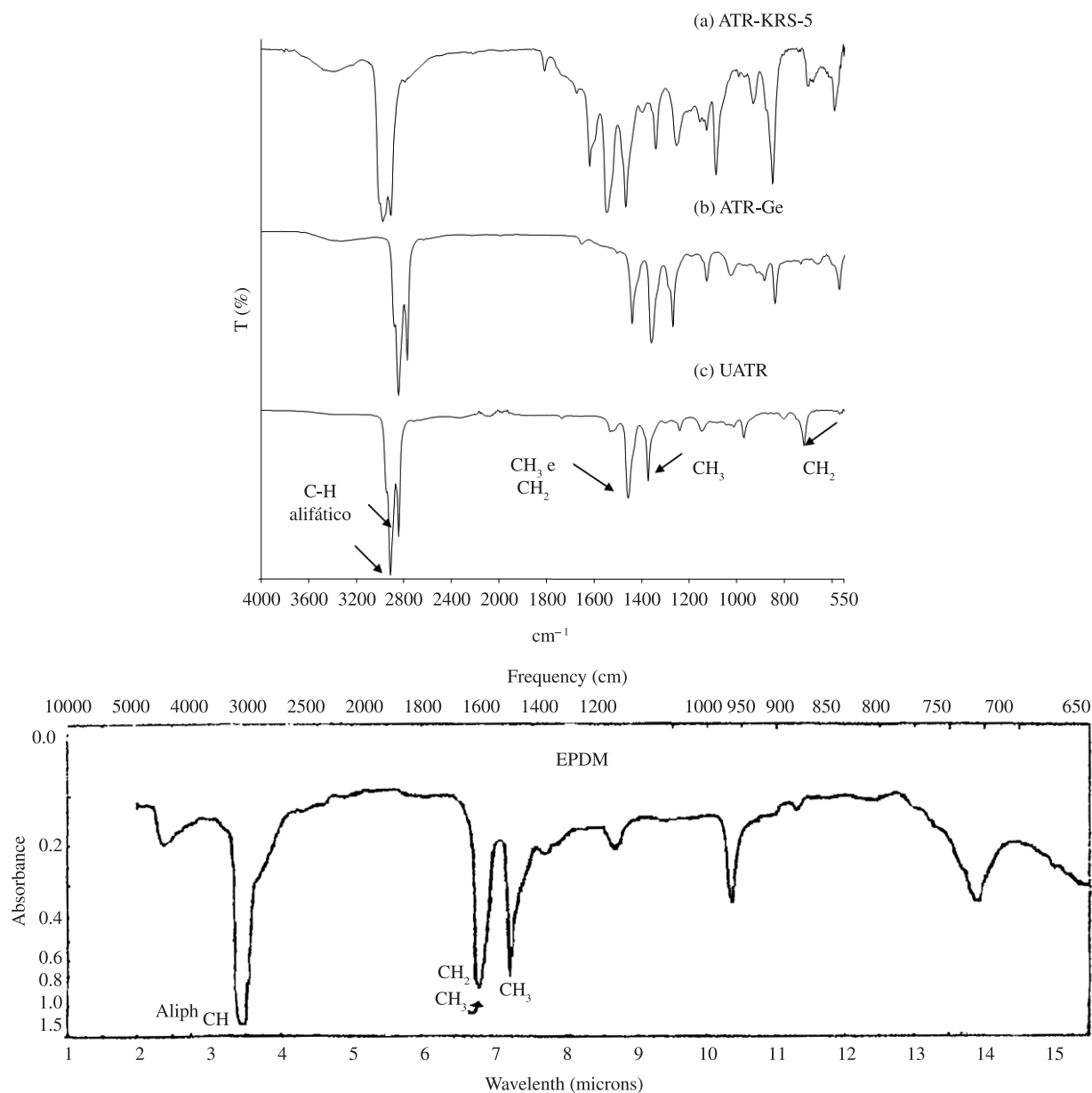


Figura 2. Espectros FT-IR obtidos da superfície da borracha Nordel IP 4520, após lavagem por ultrassom por (a) ATR/KRS-5, (b) ATR/Ge, (c) UATR e (d) o espectro obtido por ATR da goma pura retirado da literatura¹³.

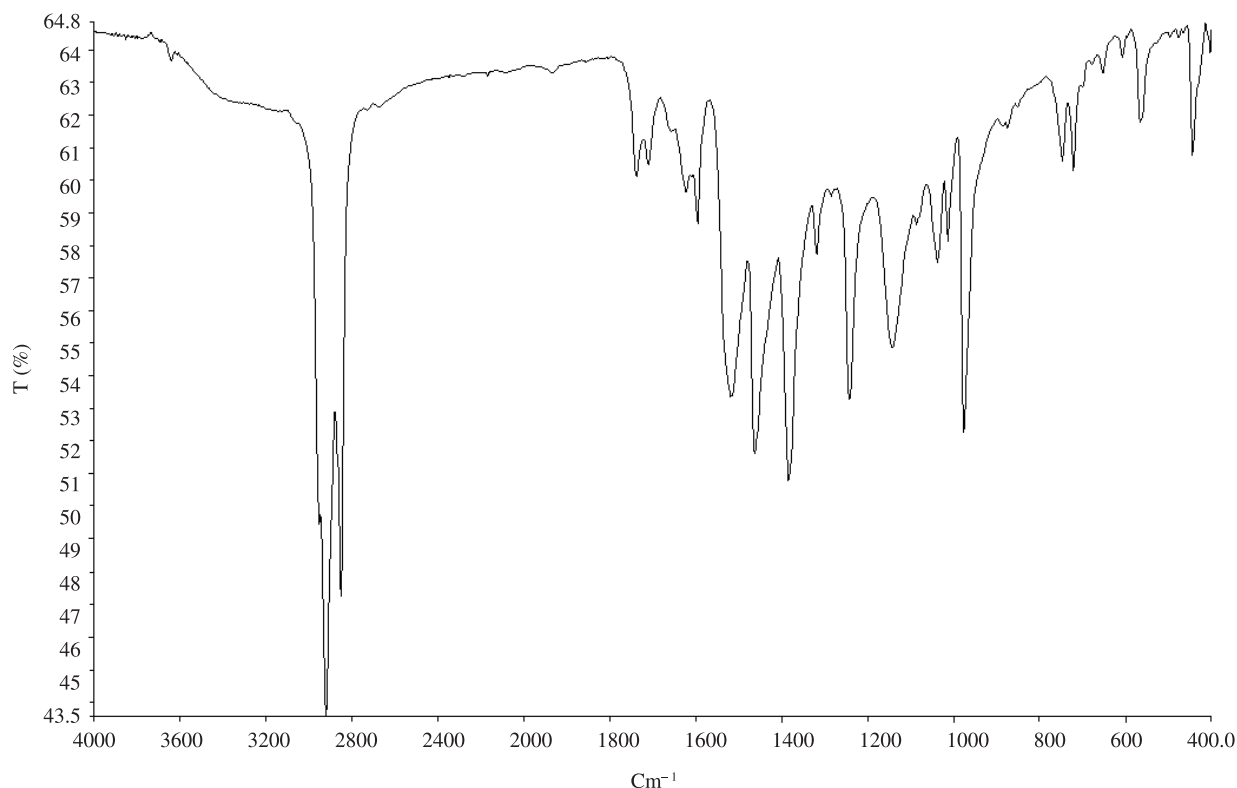


Figura 3. Espectro FT-IR por transmissão do resíduo da borracha Nordel IP 4520 obtido após tratamento com acetona a quente.

“wagging” C=C vinil em 973 cm^{-1} e deformação “rocking” ρ do grupo CH_2 em 721 cm^{-1} ^[11,15,16].

O resíduo proveniente da extração da borracha com acetona, a quente, em Soxhlet (Figura 3) foi analisado por FT-IR, transmissão^[17]. Foi possível a atribuição das bandas, pois a composição da borracha é conhecida, e o espectro IR do resíduo de extração pode conter ingredientes solúveis no solvente usado^[18].

As bandas do grupo CH_2 na Figura 3 são referentes à presença de óleo parafínico, observadas em 2922 e 2853 cm^{-1} . A banda C=O é observada em 1739 cm^{-1} e C-O, em 1243 cm^{-1} ^[17]. Este conjunto de bandas indicou a possível presença do grupo éster do estearato de zinco formado durante a vulcanização, após reação do ácido esteárico com o óxido de zinco, adicionados à formulação^[11].

A presença do acelerador MBT é indicada pelo CH de aromáticos (1597 cm^{-1}), do CH 1,2 de anel dissustituído (orto) em 748 cm^{-1} . O grupo RSCH_3 é confirmado pela banda em 1319 cm^{-1} . A presença da tioamida, neste caso, pode ser atribuída pela presença do TMTM em 1623 cm^{-1} , além da deformação em 1142 cm^{-1} do C-N^[17].

Análise FT-IR após lavagem por ultrassom

O corpo de prova foi cortado ao meio, no sentido longitudinal, visando analisar a parte interna da amostra, a fim de comparar o espectro obtido com os relativos à borracha, antes e após a lavagem por ultrassom. O resultado das análises de superfície por UATR (Figura 4) demonstra que a lavagem por ultrassom removeu parte dos agentes que migraram para a superfície da borracha.

Análise FT-IR das superfícies de EPDM, após tratamento com plasma de argônio

Esta análise foi realizada de acordo com a metodologia demonstrada na Figura 1 (Parte experimental). Dentre as variações como tempo de tratamento e pontos analisados, o tempo de

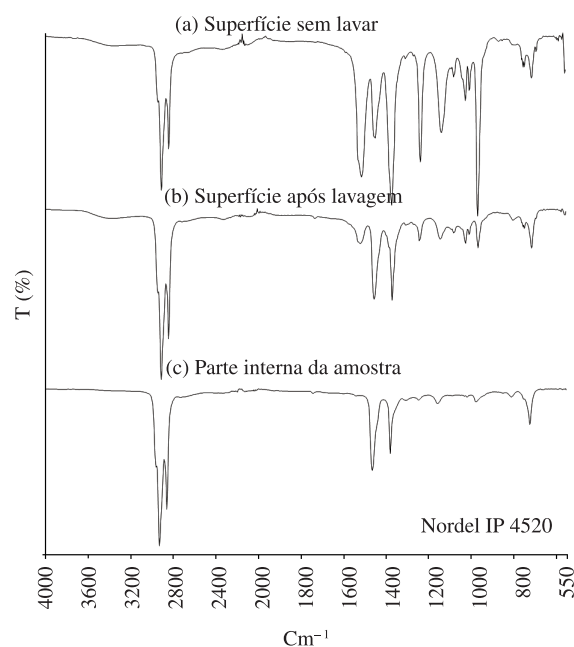


Figura 4. Espectros obtidos por UATR da borracha Nordel IP 4520 (a) antes da lavagem por ultrassom, (b) após lavagem e (c) parte interna da borracha.

tratamento com 120 segundos foi o que apresentou maior número de alterações espectrométricas, principalmente na parte central da amostra, conforme Figura 5. Este dado demonstra uma não homogeneidade do tratamento na superfície da borracha e/ou na própria superfície da borracha, pois os ingredientes utilizados na formulação da borracha podem migrar para a superfície de uma forma não uniforme.

Referente às pontas laterais (Figuras 5f, g) da borracha lavada e tratada, as absorções estão muito similares às absorções do espectro da Figura 5a, que é o espectro da borracha sem lavar, indicando que a borracha apresentou migração não homogênea.

Na Figura 6 foram colocados os espectros dos pontos que apresentaram maiores alterações espectrométricas dos tratamentos com Ar 10 segundos e 120 segundos. Já, o tratamento por 300 segundos não apresentou alteração (Figura 6d), possível de ser detectada por FT-IR. Embora o Ar seja um gás inerte, é comum a incorporação de oxigênio na superfície de polímeros tratados sem oxigênio, pois durante o tratamento, radicais livres são gerados na superfície e reagem com o oxigênio quando é exposta à atmosfera^[6], o que é justificado nos espectros de FT-IR, pela presença das bandas: OH entre 769 a 650 cm^{-1} (Figura 5d, h e Figura 6b, c) e C-O entre 1000 a 1100 cm^{-1} (Figura 5d-h e Figura 6b, c)^[17].

Análise FT-IR das superfícies de EPDM, após tratamento com plasma Ar/O₂, N₂/O₂ e N₂/H₂

Grupos oxigenados foram formados na superfície das borrachas tratadas com Ar/O₂, N₂/O₂ e N₂/H₂ via plasma justificada pela presença das bandas: OH entre 769 a 650 cm^{-1} , C-O entre 1000 a 1100 cm^{-1} (Figuras 7d), -COOH entre 1520-1560 cm^{-1} e OH em 3500 cm^{-1} (Figuras 7b, c)^[17]. Alguns grupos nitrogenados absorvem em números de ondas similares aos grupos oxigenados,

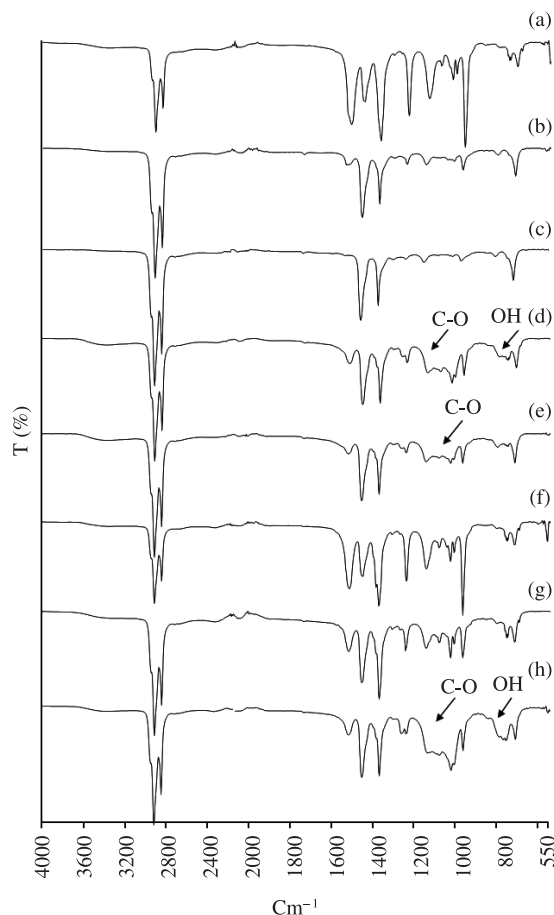


Figura 5. Análise do EPDM por UATR: (a) antes e (b) após lavagem por ultrassom, (c) da parte interna da borracha, sem tratamento. Após lavagem e tratamento com Ar (120 segundos): (d) parte central da amostra - 1ª amostragem, (e) parte central da amostra - 2ª amostragem; (f) lateral esquerda da amostra, (g) lateral direita da amostra e (h) parte central da amostra - 3ª amostragem.

existindo a possibilidade de sobreposição das bandas. Desta forma, possíveis grupos foram formados como: N-H entre 3500 a 3200 cm^{-1} ^[17] (Figura 7c) e C-N entre 1000 a 1200 cm^{-1} ^[19] (Figura 7d), em tratamentos com N₂/O₂ e N₂/H₂, porém devem ser confirmados por ESCA. O oxigênio tem alta permeabilidade, podendo migrar para uma camada abaixo da superfície^[6], possível de identificar por FT-IR, já o nitrogênio, um gás menos permeável, leva a uma modificação a nível nanométrico, detectáveis por ESCA^[10].

Medida de ângulo de contato e trabalho de adesão após tratamento via plasma

As medidas de ângulo de contato das amostras foram realizadas assim que o tratamento foi completado, gotejando água deionizada com uma seringa apropriada sobre a superfície das amostras. Os resultados (Tabela 1) demonstram redução nos valores do ângulo de contato para os tratamentos selecionados. Esta redução indica uma alteração na polaridade, maior afinidade por água, o que consequentemente leva a uma melhora nas propriedades adesivas das superfícies tratadas.

O trabalho de adesão (W_A) foi calculado a partir da equação de Young-Dupré (Equação 1), utilizando-se a tensão superficial do líquido (γ^{LV}) e o ângulo de contato do líquido sobre a superfície^[20]. Desta forma, quando há completa molhabilidade, ou seja, o líquido espalha-se completamente sobre a superfície, o trabalho de adesão atinge seu valor máximo.

$$W_A = \gamma^{LV} \cdot [\cos(\theta) + 1] \quad (1)$$

Teste de resistência ao descascamento

A força da adesão na interface da borracha de EPDM com adesivo de PU foi avaliada por meio do ensaio de resistência ao

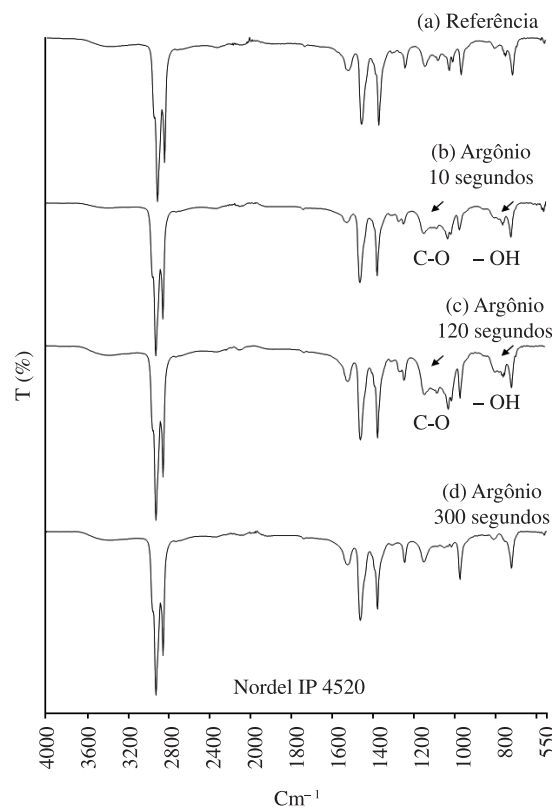


Figura 6. Análise por UATR da borracha (a) referência; após lavagem por ultrassom e análises das partes centrais das amostras tratadas com Ar com (b) 10 segundos, (c) 120 segundos e (d) 300 segundos de tratamento.

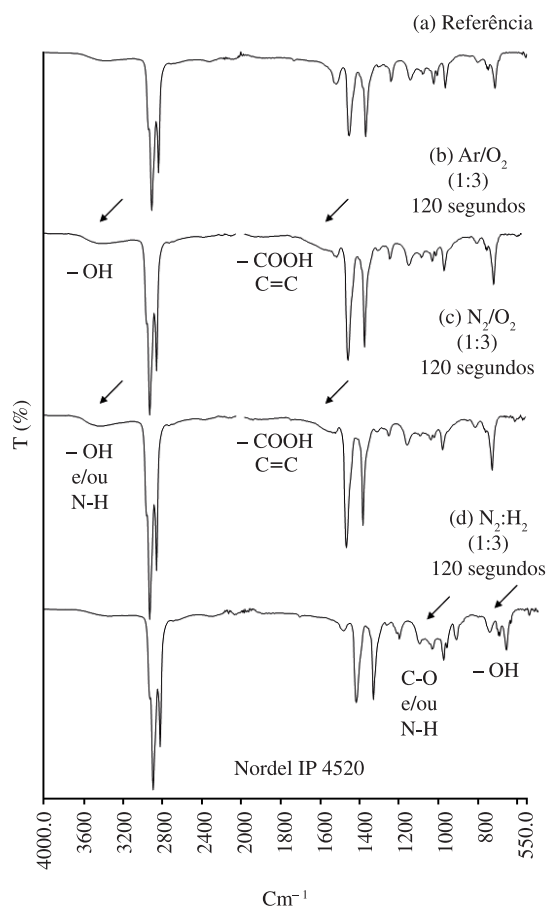


Figura 7. Análise da borracha de EPDM por UATR-IR (a) sem tratamento, e borrachas tratadas por 120 segundos com misturas de (b) Ar/O₂ (1:3) (c) N₂/O₂ (1:3) e (d) N₂/H₂ (1:3).

descascamento (EPDM × PVC). Os valores de resistência foram comparados com as colagens das borrachas não tratadas, conforme Figura 8 e melhora nos resultados para todos os tratamentos foi observada.

O melhor resultado obtido no ensaio de resistência ao descascamento foi com o tratamento por plasma com N₂/H₂, que pode ser atribuído à possível presença de grupos nitrogenados (NH e CN) e sua boa afinidade química com o PU^[3].

Comparação dos resultados de Medidas de ângulo de contato/resistência ao descascamento/FT-IR

Nos ensaios de resistência ao descascamento, observou-se um aumento gradual da força de adesão em função do aumento do tempo de tratamento para o plasma de Ar. Conforme observado na Tabela 1, os resultados das medidas de ângulo de contato e cálculo do trabalho de adesão apresentaram pequena variação, 5° e 4 mN.m⁻¹, respectivamente. Por meio da caracterização por espectroscopia de infravermelho, não foi possível observar alterações espectrais, comparando-se às amostras tratadas no plasma de Ar, conforme exposto na Figura 6. Em acordo com dados observados neste trabalho, as propriedades das superfícies estão relacionadas não somente à formação de grupos funcionais, como também com alteração na morfologia da borracha^[21]. Basak et al.^[11] relacionaram a melhora nos resultados de adesão ao aumento na polaridade e na irregularidade superficial, o que contribui para uma boa ancoragem mecânica das amostras tratadas via plasma.

Para os demais tratamentos, onde grupos oxigenados e/ou possíveis grupos nitrogenados, foram observados por FT-IR, as melhoras nas propriedades adesivas podem ser associadas ao aumento da polaridade na superfície da EPDM, e as diferenças entre os resultados de colagem se devem as possíveis diferentes quantidades destes grupos formados e/ou mudanças associadas à morfologia da superfície.

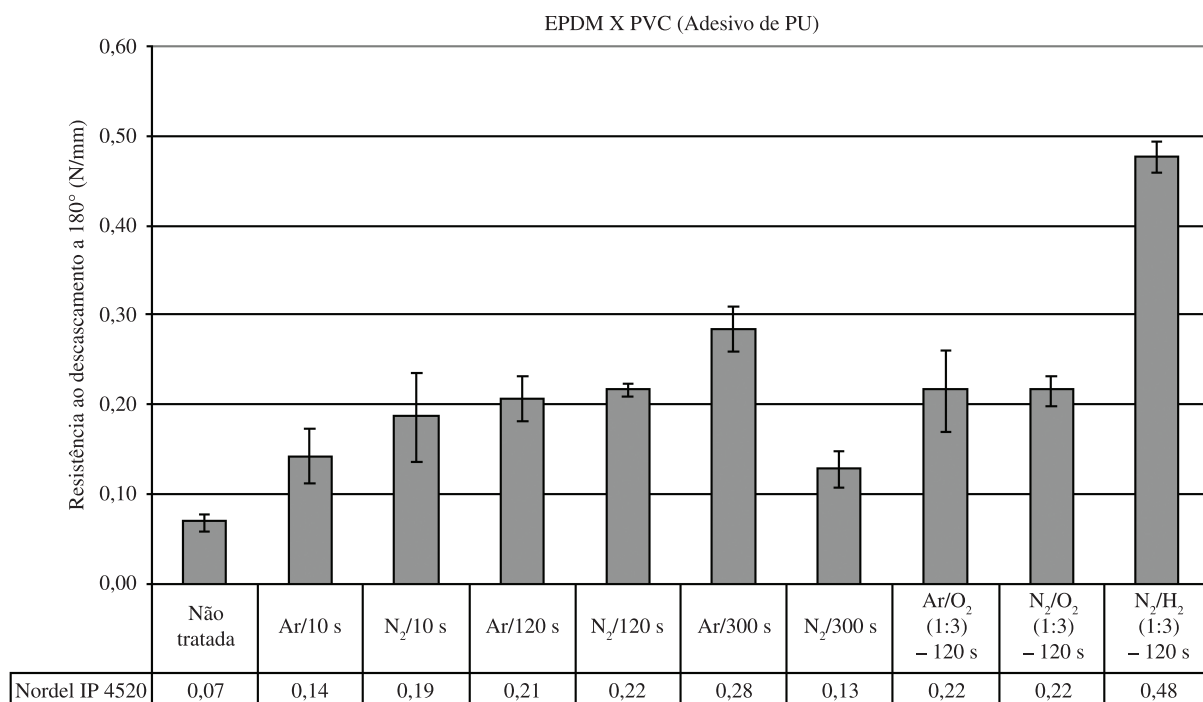


Figura 8. Resultados de resistência ao descascamento da borracha de EPDM não tratado e tratado com Ar (10, 120 e 300 segundos), misturas de Ar/O₂ (120 segundos), N₂/O₂ (120 segundos) e N₂/H₂ (120 segundos).

Tabela 1. Resultados das medidas do ângulo de contato e trabalho de adesão do Nordel IP 4520 antes e após tratamento por plasma.

Condições do tratamento (gás/tempo)	Borracha EPDM - Nordel IP 4520			
	Sem tratamento	Ar/120 s	Ar/300 s	N ₂ /H ₂ (1:3)/120 s
Ângulo de contato (°)	117,95 ± 0,21	49,3 ± 1,7	44,5 ± 1,2	56,2 ± 0,8
Trabalho de adesão (mN/m)	38,68 ± 0,24	120,2 ± 1,7	124,7 ± 1,0	113,3 ± 0,9

Conclusão

A limpeza da superfície das borrachas foi necessária para remoção da camada esbranquiçada formada nas superfícies. A avaliação desta camada foi possível por meio das técnicas de reflexão FT-IR. Dentre as técnicas de caracterização por reflexão FT-IR ATR com Ge e KRS-5 há mais absorções dos ingredientes da formulação (estariam mais na superfície) levando-se, assim, à opção pelo uso do acessório UATR para eliminar a interferência destas bandas e detectar apenas as possíveis alterações da superfície após tratamento.

Análise por UATR detectou-se grupos oxigenados após tratamentos com Ar, Ar/O₂, N₂/O₂ e N₂/H₂, e possíveis grupos nitrogenados foram formados nos tratamentos com N₂/O₂ e N₂/H₂, porém grupos nitrogenados devem ser confirmados por ESCA.

Uma não homogeneidade na modificação da superfície foi observada, pois vários pontos de uma mesma amostra tratada foram analisados, e espectros diferentes foram obtidos. Este comportamento pode ser possivelmente atribuído a uma migração não homogênea dos ingredientes e/ou a lavagem não se mostrou totalmente homogênea, pois alguns dos espectros da borracha tratada apresentam similaridade ao espectro da superfície da borracha que não passou pelo processo de lavagem.

Melhoras nas propriedades adesivas em todos os tratamentos foram observadas, por goniometria e do ensaio resistência ao descascamento.

Referências Bibliográficas

- Bhuvaneshwari, C. M.; Sureshkumar, M. S.; Kakade, S. D. & Gupta, M. - Defence Sci. J., **56**, p.309-310 (2006).
- Gooch, J. W. - "Encyclopedic dictionary of polymers", Springer (2007). <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0>
- Moraes, J. H.; Silva Sobrinho, A.S.; Maciel, H. S.; Dutra, J. C. N.; Massi, M.; Mello, S. A. C. & Shreiner, W. H. - J. Phys. D Appl. Phys., **40**, p.7747 (2007). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/24/022>
- Rapra Review Reports. - "Adhesion and bonding to Polyolefins", p.5 (2002).
- Hegemann, D.; Brunner, H. & Oehr, C. - Nucl. Instrum. Meth. B, **208**, p.281 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00644-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00644-X)

- Viadaurre, E. F. C.; Achete, C. A.; Gallo, F.; Garcia, D.; Simão, R. & Habert, A. C. - Mater. Res., **5**, p.37 (2002).
- Costa, T. H. F.; Feitor, M. C.; Alves Junior, C. & Bezerra, C. M. - Matéria, **13**, p.66 (2008).
- Moraes, J. H.; Maciel, H. S.; Dutra, J. C. N.; Mello, A. C.; Silva Sobrinho, A. S. & Massi, M. - Phys. Stat. Sol., **204**, p.957 (2007).
- Grythe, K. F. & Hansen, F. K. - Langmuir, **22**, p.6109 (2006). Pmid:16800666. <http://dx.doi.org/10.1021/la053471d>
- Moraes, J. H.; Maciel, H. S.; Silva Sobrinho, A. S. & Massi, M. - J. Optoelectron. Adv. M., **9**, p.475 (2007).
- Basak, G. C.; Bandyopadhyay, A.; Neogi, S. & Bhowmick, A. K. - Appl. Surf. Sci., **20806**, p.1 (2010).
- Weon, J.-I. & Choi, K. Y. - Macromol. Res., **17**, p.891 (2009).
- Babbitt, R. O. - "The Vanderbilt Rubber Handbook", R. T. Company, Inc. Vanderbilt, Norwalk, CT, p.641 (1978).
- Peters, D. - J. Mater. Chem., **6**, p.1616 (1996).
- Basak, G. C.; Bandyopadhyay, A.; Bhradwaj, Y. K.; Sabharwal, S. & Bhowmick, A. K. - J. Adhesion, **86**, p.314 (2010). <http://dx.doi.org/10.1080/00218460903479305>
- PI/CIN-0103 - Procedimento para identificação de borrachas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ED/REV 1/4, p.13.
- Smith, A. L. - "Applied Infrared Spectroscopy", p.286, John Wiley & Sons, New York (1979).
- Dutra, R. C. L.; Takahashi, M. F. K. & Diniz, M. F. - Polímeros, **5**, p.45 (1995).
- Silverstein, R. M. & Webster, F. X. - "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", p.84, 6. ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro (2000).
- Fleming, R. R.; Pardini, L. C.; Brito Junior, C. A. R.; Oliveira Junior, M. S.; Alves, N. P.; Massi, M. - Polym. Bull., **66**, p.282 (2010).
- Sánchez, M. D. R.; Blas, M. M. P.; Martínez, J. M. M.; Zhdan, P. A. & Watts, J. F. - J. Mater. Sci., **36**, p.5794 (2001). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1012999820592>

Enviado: 01/07/11
Reenviado: 12/10/11
Aceito: 03/11/11