

Adesão de Polipropileno Foto-Oxidado

Anamélia S. Vasconcellos, Carlos H. F. Stocker e Ricardo Baumhardt Neto

Resumo: Polipropileno é um material que apresenta baixa adesividade devido à sua baixa energia livre superficial e à existência de camadas superficiais pouco coesas ao restante da fase. Neste trabalho estudamos a influência de processos foto-oxidativos sobre a superfície polimérica. Em geral poliolefinas não absorvem na região UV, mas impurezas ou defeitos remanescentes da síntese ou de seu processamento termo-mecânico posterior, tais como hidroperóxidos e carbonilas, iniciam intensa foto-oxidação. Placas de polipropileno foram irradiadas e suas propriedades adesivas medidas após colagem com couro utilizando adesivos comerciais. Os resultados indicam um aumento na aderência do polímero devido à ocorrência de funcionalização superficial.

Palavras-chave: Polipropileno, adesão, foto-oxidação

Introdução

O polipropileno apresenta, de forma similar à maioria dos polímeros sintéticos, particularmente as poliolefinas, baixa energia livre superficial^{1,2}, interagindo com outros substratos apenas através de interações de pequena magnitude energética. Isto se constitui em vantagem significativa sob alguns aspectos, notadamente o da contaminação superficial, tornando-o um bom material para utilização em embalagens de alimentos, por exemplo, mas resulta em severas limitações quando processos de adesão estejam envolvidos. Neste trabalho estudamos a influência de processos foto-oxidativos sobre as propriedades de superfície de polipropileno, visando modificá-lo melhorando sua capacidade de adesão. Em geral poliolefinas não absorvem na região do ultravioleta, mas impurezas ou defeitos oriundos das etapas de síntese ou do processamento termo-mecânico posterior, tais como hidroperóxidos e carbonilas, podem iniciar processos foto-oxidativos intensos nestes materiais³⁻⁷, sendo que em alguns casos estudaram-se seus efeitos sobre as propriedades de superfície de polímeros sólidos⁸⁻¹⁰.

Os processos foto-oxidativos têm natureza bastante complexa e podem ser ilustrados conforme apresentado na Figura 1¹¹.

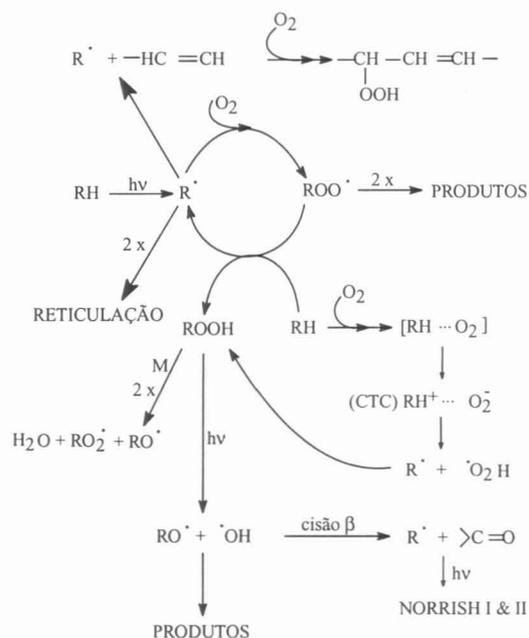


Figura 1. Esquema representativo das reações de foto-oxidação de polímeros, destacando-se a importância de radicais livres e peróxidos no conjunto de possíveis reações⁸

Experimental

Foram utilizadas amostras de polipropileno H-503 fornecidas pela OPP (Triunfo, RS), na forma de placas injetadas (125mm x 12mm x 3mm), as quais foram limpas com etanol e secas ao ar. Estas amostras contêm como aditivos antioxidantes [Irganox 1076 (0,025%); Irganox 1010 (0,050%) e Irgafos PEPQ (0,06%)] e um auxiliar de processo [estearato de cálcio, (0,1%)]. O adesivo utilizado foi um produto comercial à base de policloropreno (Covulfix). As amostras do couro utilizadas não tiveram nenhum tipo de tratamento, além do curtimento.

A fonte de ultravioleta utilizada foi uma lâmpada Philips HPLN 125W, sem a camisa externa. As irradiações foram realizadas sob atmosfera normal, com exaustão. Após a irradiação do polímero as placas de polipropileno e tiras de couro foram unidas pelo adesivo e deixadas em repouso durante 48 horas (de forma a assegurar a completa evaporação do solvente), sendo então submetidas aos testes de desprendimento (ASTM 903-49) em uma máquina de ensaios Wollpert TZZ Testatron, interfaciada a um micro-computador. Na Figura 2 é apresentado o arranjo para a realização do ensaio de desprendimento, e na Figura 3 uma curva típica deste ensaio, destacando-se os valores observados e objetos de análise neste trabalho.

A análise espectroscópica na região do infravermelho foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer modelo 1430, sendo que as amostras foram preparadas a partir de raspagem superficial das placas de polipropileno. O pó assim coletado foi analisado em pastilhas de KBr.

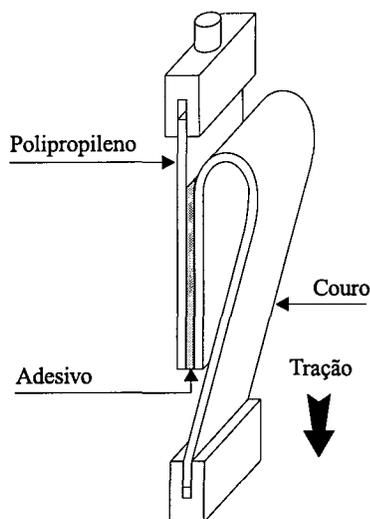


Figura 2. Arranjo experimental para realização de ensaios de desprendimento. Dimensões da área sob ensaio: 100mm x 12mm.

Resultados

Em um primeiro experimento a distância entre a fonte UV e as amostras de polipropileno foi mantida em 50mm, variando-se o tempo de irradiação entre zero (referência) e quarenta horas. Os resultados das medidas de adesão das amostras preparadas neste experimento são apresentados na Tabela 1 e Figura 4.

Em um segundo experimento a distância entre a fonte UV e as placas de PP foi reduzida para 24mm, e os tempos de irradiação utilizados foram entre zero e duas horas. Os resultados das medidas de adesão das amostras preparadas desta forma são apresentados na Tabela 2 e Figura 5.

Neste último conjunto de amostras foi possível observar forte desenvolvimento de cor amarela, característica da ocorrência de processos foto e termo-oxidativos, sendo um indicador da drasticidade da condição experimental adotada. O componente térmico neste caso ocorreu em função da pequena distância entre fonte e amostras, o que inviabilizou irradiações em tempos maiores do que duas horas.

Os resultados apresentados na figura 4 mostram expressivo aumento na resistência das juntas adesivas em função do tempo de irradiação, com aumentos superiores a 300% em relação ao polímero não irradiado. O desenvolvimento de processos foto-oxidativos é comprovado pela espectroscopia infravermelha, com o surgimento de bandas atribuídas a compostos carbonílicos, (Figura 6) principalmente, que se constituem, juntamente com os ésteres, nos principais produtos de fotodegradação de polipropileno (Figura 1).

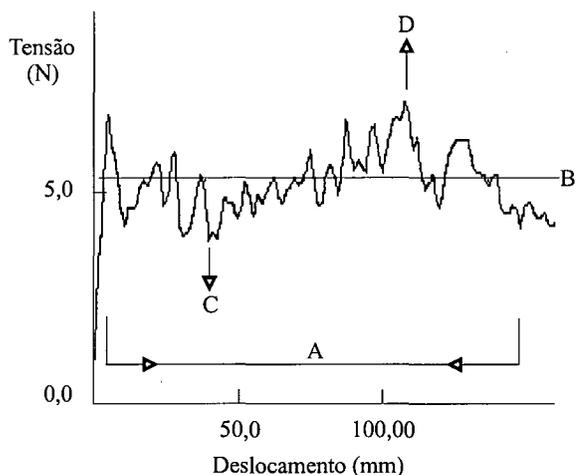


Figura 3. Curva de desprendimento típica apresentando a região analisada (A); máximo (D); mínimo (C) e valor médio observados (B).

Tabela 1. Valores de resistência de junta adesiva de PP/policloropreno/couro medida em testes de despelamento, para amostras de PP irradiadas nos tempos indicados, a uma distância entre fonte e amostra de 50mm

Tempo de irradiação (horas)	0,5	1	2	3,5	6	16	20	25	30	40
Resistência adesiva (N/cm)										
Valor mínimo	1,7	1,2	2,9	4,5	5,6	6,1	6,8	8,2	7,9	9,7
Valor máximo	4,2	2,8	9,3	11,3	11,8	10,9	12,6	13,9	12,9	18,4
Valor médio	2,8	1,9	5,6	8,0	8,8	8,0	9,4	10,7	10,1	13,9

Tabela 2. Valores mínimos médios e máximos de resistência de junta adesiva de PP/policloropreno/couro, para amostras de PP irradiadas a uma distância entre fonte e amostra igual a 24mm.

Tempo de irradiação (horas)	0,0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
Resistência adesiva (N/cm)									
Valor mínimo	2,8	3,0	5,1	3,9	3,6	3,7	2,6	3,9	2,4
Valor máximo	8,8	10,2	10,1	9,4	10,7	9,5	9,1	10,7	11,2
Valor médio	5,2	6,2	7,3	6,5	6,1	5,9	6,9	6,4	7,3

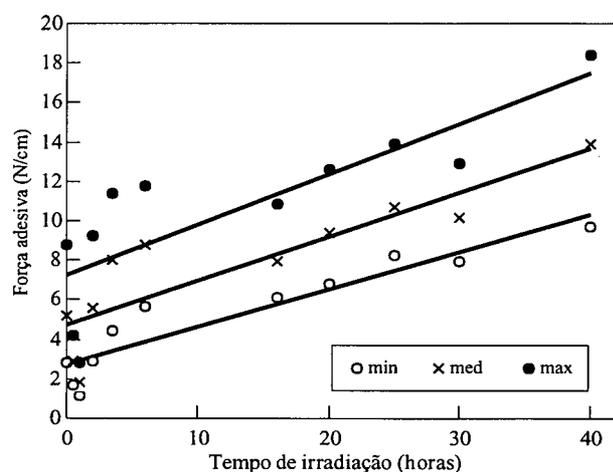


Figura 4. Valores mínimos (min), médios (med) e máximos (max) de resistência de junta adesiva PP/policloropreno/couro ao despelamento, em função do tempo de irradiação do polipropileno (distância fonte/PP = 50mm). Cada ponto refere-se a uma média de cinco amostras.

Comparando-se os dados da faixa de tempo de irradiação comum (0-2 horas) aos dois tratamentos, observa-se que efetivamente a adoção de menor distância de irradiação acelera o processo de modificação superficial, neste intervalo de tempo. Neste caso, além de uma maior intensidade de irradiação, a ocorrência de reações térmicas (temperaturas superiores a 100°C) associadas à fotodegradação justificam aqueles resultados. Ao se observar a intensidade das bandas de C=O nos espectros infravermelho constatamos intensidades semelhantes em ambas condições experimentais, o que comprova maior velocidade de oxidação a distâncias menores de irradiação. Também a resistência das juntas adesivas de amostras irradiadas neste intervalo de tempo (0-2 horas) resulta em valores mais altos para amostras irradiadas nas condições mais drásticas (24mm). Entretanto, comparando os valores finais relativos à resistência da junta adesiva nas placas das duas irradiações verificamos que os mesmos são diferentes, sendo que aqueles irradiados a 50mm/40horas são superiores aqueles em que o polímero foi irradiado a 24mm/2horas. Isto pode ocorrer em função da drasticidade da irradiação em distâncias menores através, por exemplo, da formação de compostos de baixo peso molecular que não contribuem para o aumento da resistência da junta adesiva. Também o aquecimento da amostra irradiada a 24mm pode produzir alterações morfológicas na placa de polipropileno, envolvendo fusão e solidificação das camadas superficiais, visíveis pela mudança no aspecto das placas, particularmente no que diz respeito ao brilho que as mesmas apresentam.

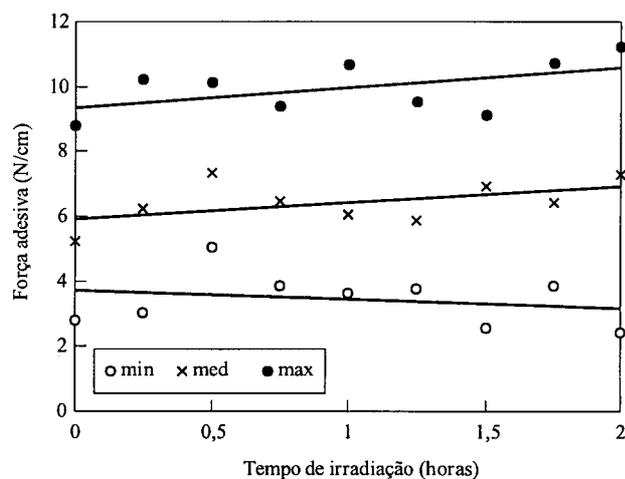


Figura 5. Valores mínimos (min), médios (med) e máximos (max) de resistência ao despelamento de juntas adesivas de PP/couro versus tempo de irradiação (distância entre fonte e amostra de PP = 24mm). Cada ponto refere-se à média de quintuplicatas.

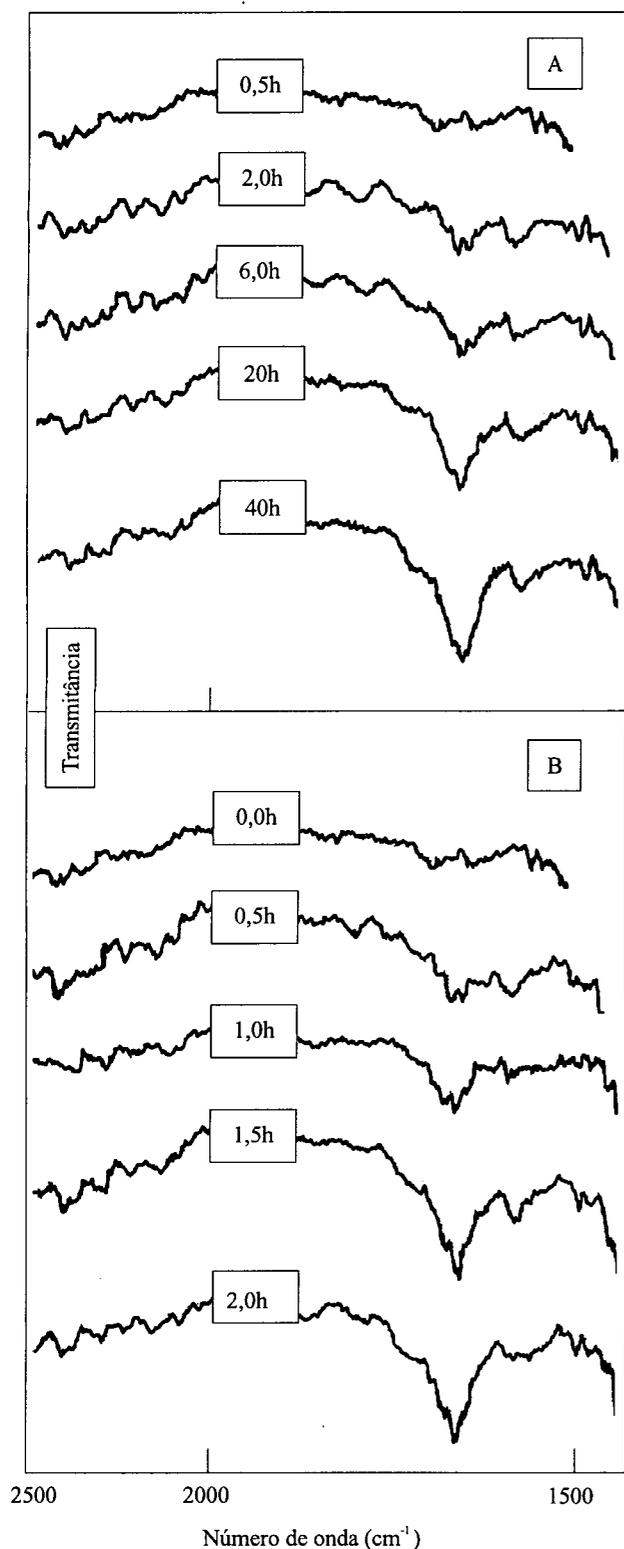


Figura 6. Espectro infravermelho (transmissão, 2500-1500 cm^{-1}) evidenciando-se a formação de carbonilas produzidas pela irradiação do polímero, a uma distância de 50mm (conjunto A) e 24 mm (conjunto B).

Conclusões

Podemos concluir que a possibilidade de modificação superficial por reações fotoquímicas de curta duração é viável para aplicações que demandem valores de resistência adesiva menores do que 50N/cm (valor aqui tomado como referencial para aplicações na indústria de calçados, que é um dos segmentos industriais que mais utiliza adesivos de contato).

A irradiação de placas de polipropileno tem a capacidade de funcionalizar o polímero, alterando quimicamente sua superfície e estabelecendo novos mecanismos de interação entre substrato e aderendo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo apoio financeiro ao projeto, e ASV agradece à CAPES pela concessão de uma bolsa.

Referências Bibliográficas

1. Comyn, J.; *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 10 (3), 161 (1990).
2. Brewis, D. M.; *Plastics and Rubber Processing and Applications*; 2 (2), 187 (1982).
3. Allen, N. S.; *Degradation and Stabilization of Polyolefines*; Applied Science, London, 1983.
4. Scott, G.; *J. Photochem.*, 25, 83 (1984).
5. Norrish, R. G. W.; Searby, M. H.; *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 237 (1956).
6. Scott, G.; *Brit. Polym. J.*; 16, 271 (1984).
7. Sastre, R.; Mateo, J. H.; *Rev. Plást. Moderno*, 357, 325 (1986).
8. Sohma, J., *Coll. & Polym. Sci.*, 270, 1060 (1992).
9. Gugumus, F.; *Polym. Degrad. & Stab.*, 27, 19 (1990).
10. Schoolenberg, G. E.; Vink, P.; *Polymer*, 32 (3); 432 (1991).
11. Padrón, A. J. C.; *J. Photochem. & Photobiol., A, Chemistry*, 19, 1 (1989).