

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.

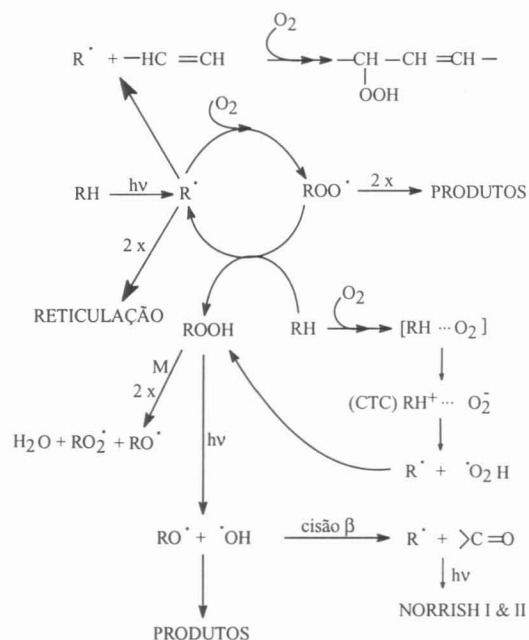


Figura 1. Esquema representativo das reações de foto-oxidação de polímeros, destacando-se a importância de radicais livres e peróxidos no conjunto de possíveis reações⁸

Anamélia S. Vasconcellos, Carlos H. F. Stocker e Ricardo Baumhardt-Neto, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91540-000, Porto Alegre, RS, e-mail: RBAUM@IF.UFRGS.BR

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.

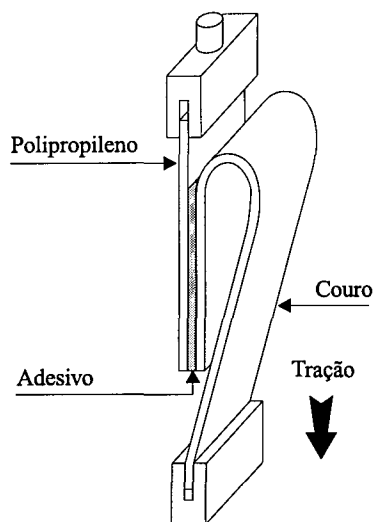


Figura 2. Arranjo experimental para realização de ensaios de desprendimento. Dimensões da área sob ensaio: 100mm x 12mm.

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).

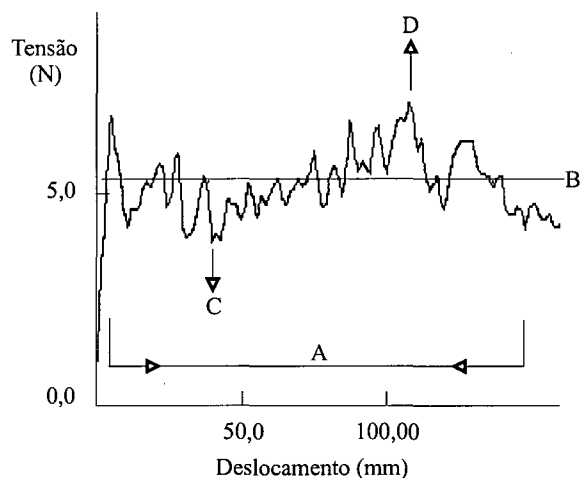


Figura 3. Curva de desprendimento típica apresentando a região analisada (A); máximo (D); mínimo (C) e valor médio observados (B).

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 |

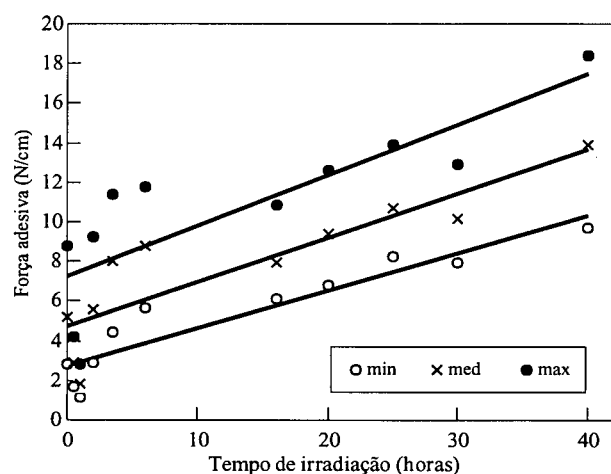


Figura 4. Valores mínimos (min), médios (med) e máximos (max) de resistência de junta adesiva PP/policloropreno/couro ao despelamento, em função do tempo de irradiação do polipropileno (distância fonte/PP = 50mm). Cada ponto refere-se a uma média de cinco amostras.

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.

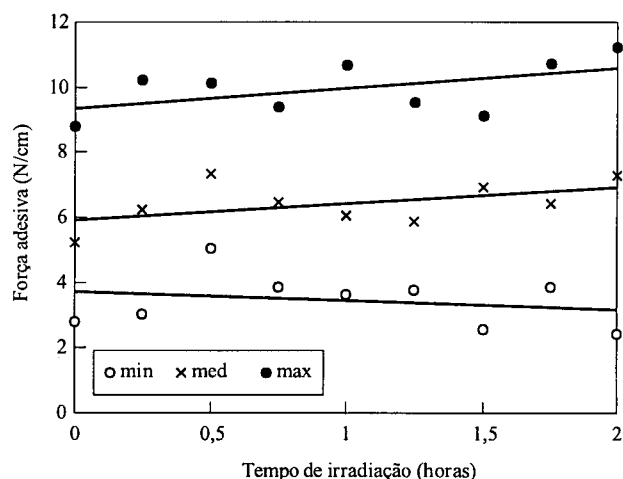


Figura 5. Valores mínimos (min), médios (med) e máximos (max) de resistência ao despelamento de juntas adesivas de PP/couro versus tempo de irradiação (distância entre fonte e amostra de PP = 24mm). Cada ponto refere-se à média de quintuplicatas.

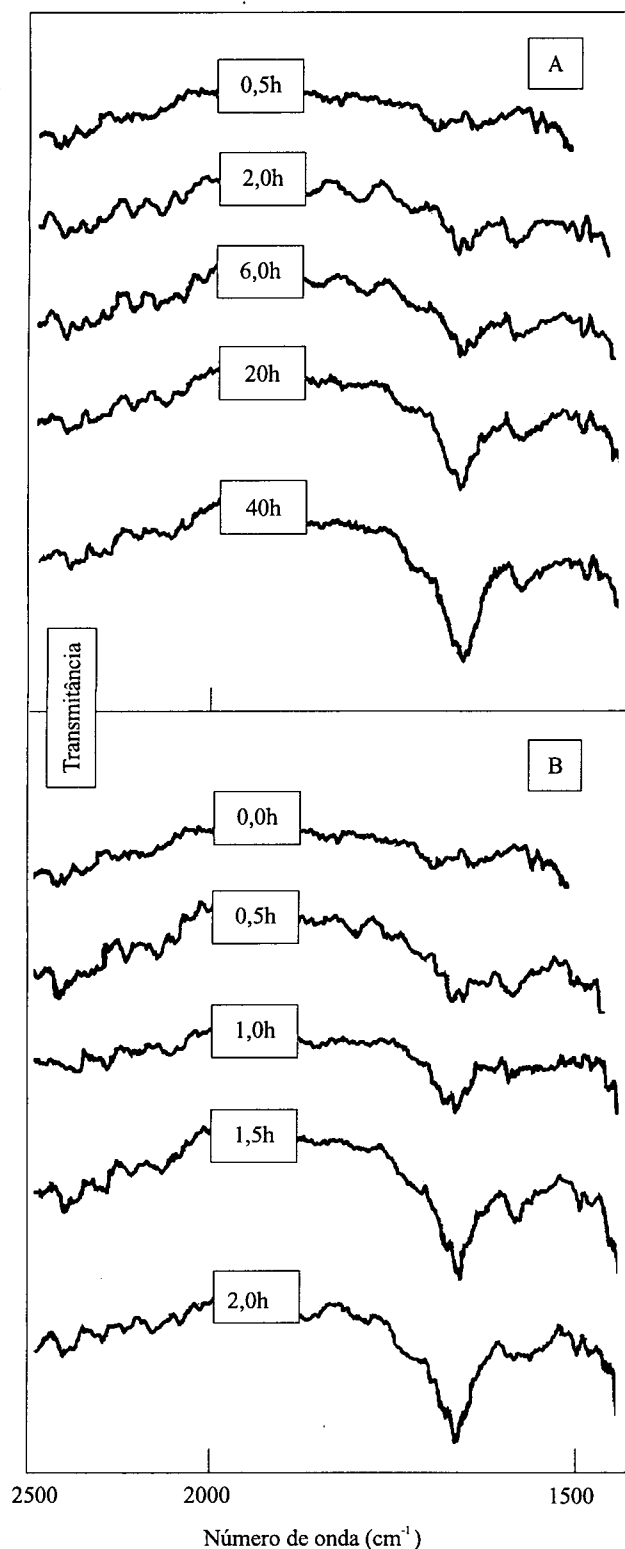


Figura 6. Espectro infravermelho (transmissão, 2500-1500 cm^{-1}) evidenciando-se a formação de carbonilas produzidas pela irradiação do polímero, a uma distância de 50mm (conjunto A) e 24 mm (conjunto B).

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).