

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA BASEADA NA MODIFICAÇÃO DE FILMES DE SBS/POLIBUTADIENO POR IRRADIAÇÃO UV PARA MELHORAR A ADESÃO DO FILME (SOLA) COM O CALÇADO.

Matheus Medeiros Titton^{1*} e Daniel Eduardo Wiebel¹

¹ Laboratório de Fotoquímica e Superfícies - Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRGS – RS
(danielw@iq.ufrgs.br)
Porto Alegre – Rio Grande do Sul - Brasil

Resumo – Filmes de um elastômero termoplástico estireno-butadieno-estireno (SBS) e Polibutadieno 1,2 foram modificados superficialmente por tratamento com radiação ultravioleta (UV) assistido na presença de uma atmosfera reativa, visando um aumento na hidrofobicidade e melhorando, por consequência, sua adesão com cola epóxi. As amostras foram irradiadas em diferentes tempos com radiação UV em presença de oxigênio ou ácido acrílico, verificando-se por meio de medições por ângulo de contato com água, um aumento da hidrofobicidade quando o tempo de exposição aumentava. As análises de FTIR-ATR confirmaram a presença de novos grupos funcionais na superfície polimérica após os tratamentos. Após cada tratamento, a adesão foi investigada mediante a aplicação de uma camada de cola epóxi sobre a superfície tratada da amostra. De acordo com os testes de adesão realizados, a amostra irradiada durante 60 minutos na presença de oxigênio apresentou resultado de colagem (40,3 N/cm) superior à amostra sem tratamento, demonstrando a eficiência da metodologia utilizada.

Palavras-chave: Estireno-butadieno-estireno, Ultravioleta, Adesão, Hidrofobicidade, Superfície.

Introdução

Os materiais poliméricos têm sido utilizados com êxito em inúmeras áreas, mas muitas vezes não têm adequadas propriedades superficiais e em consequência seu valor econômico é reduzido devido, por exemplo, a sua hidrofobicidade. Por essa razão, as superfícies dos materiais poliméricos mais comumente utilizados são modificadas com diferentes métodos como tratamentos com plasma, corona, ataque químico, UV/ozônio, etc. Nesses tratamentos não se tem a possibilidade de controlar com precisão a química superficial final obtida. Outra opção para modificar a superfície do material é o tratamento com radiação UV assistido na presença de uma atmosfera reativa. Nosso laboratório tem experiência nessa área [1-5] e durante estes últimos anos foi possível modificar as superfícies de diversos polímeros naturais e sintéticos com alta eficiência e, em muitos casos, as modificações realizadas permaneceram por longos períodos de tempo, resultado este que contrasta com outras técnicas.

A empresa Arteccla Indústrias Químicas Ltda, uma das empresas mais internacionalizadas da América Latina, visitou nosso Laboratório de fotoquímica e superfícies (LAFOS) localizado no Instituto de Química (IQ) UFRGS. Conforme foi explicado pelos membros da empresa, a mesma conta com um sistema industrial para modificar a superfície de solas de calçado que utiliza radiação UV na presença de ar como etapa prévia à colocação do adesivo. O interesse principal da empresa era substituir a sola atualmente utilizada na indústria, por um polímero à base de estireno-butadieno-estireno (SBS)/butadieno 1,2 (nomeadas SBS-BR pela empresa fornecedora Arteccla). Apesar do SBS-BR ser mais econômico e apresentar um melhor aspecto visual e ao tato, a metodologia empregada na área industrial da Arteccla em Campo Bom - RS não estava ligando eficientemente o SBS-BR à cola epóxi.

Em função desse problema concreto, são apresentados no presente trabalho os resultados obtidos na melhora de adesão de filmes de SBS-BR com cola epóxi quando os filmes foram pré-tratados com radiação UV na presença de atmosferas reativas antes da colocação da cola. Juntamente com atmosferas reativas foram utilizados, oxigênio e vapores de ácido acrílico. O aumento da hidrofobicidade dos filmes com o tempo de tratamento foi medido por ângulo de contato e as modificações superficiais foram medidas por FTIR-ATR. Medidas de adesão foram realizadas na empresa Arteccla.

Parte Experimental

Amostras do elastômero termoplástico estireno-butadieno-estireno (SBS) e Polibutadieno 1,2 foram fornecidos pela empresa Arteccla. Filmes de 5 x 3 cm foram previamente limpos com tolueno conforme recomendação da empresa. Oxigênio 99,99% (obtido de White Martins) e Vapores de ácido Acrílico (AA) 99%, foram introduzidos no

reator de janela de quartzo e somente oxigênio foi utilizado no reator fotoquímico SEUV (Sistema de esterilização UV). Para fins de comparação, se prepararam filmes de Polibutadieno 1,2 puro (PBU).

A hidrofiliidade superficial foi determinada por medições de ângulo de contato utilizando o método de gota sésil. Nesse procedimento, gotas de 4-6 μL de água deionizada foram depositadas sobre o substrato utilizando-se uma microseringa. As imagens foram digitalizadas utilizando um equipamento “Drop Shape Analysis System”, o Kruss DSA 30. Medições de Infravermelho no modo ATR foram realizadas utilizando um equipamento Alpha-P modelo Bruker, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Um dos reatores utilizados, construído em aço inox, possui uma janela de quartzo que permite a entrada da radiação onde a amostra ($\sim 3 \times 3\text{ cm}$) é colocada perpendicularmente à direção do feixe de luz UV-visível. O reator dispõe de válvulas para a entrada e saída de gases, sendo a fonte de irradiação uma lâmpada de Hg de meia pressão, de 250 W de potência. Amostras maiores ($\sim 5 \times 10\text{ cm}$) foram tratadas num segundo reator que também dispõe de entrada e saídas de gases, mas, neste caso, a fonte de irradiação foram 5 lâmpadas germicidas de 6 Watts cada uma. O fluxo de gases foi de $\sim 10\text{-}20\text{ ml/min}$.

Após os tratamentos, a cola epóxi [(PVC 110 AFL (L16)], utilizada pela empresa ARTECOLA, foi colocada nas superfícies dos filmes modificados superficialmente e, finalmente, as amostras modificadas foram enviadas para a Empresa ARTECOLA, onde foram realizados testes de adesão de acordo com os procedimentos em prática na empresa.

Resultados e Discussão

A primeira etapa do estudo consistiu no tratamento de filmes de PBU preparados no laboratório com o objetivo de sistematizar o tratamento. Os primeiros ensaios de irradiação em diferentes tempos (0, 15, 30 e 60 minutos) com oxigênio e ácido acrílico como atmosferas reativas, apresentaram resultados positivos, evidenciando um aumento da hidrofiliidade conforme o aumento do tempo de exposição a uma atmosfera reativa. Nesse caso, as amostras fotolisadas com ácido acrílico apresentaram um resultado melhor em comparação aos resultados obtidos com oxigênio, pois realizando o procedimento com este material, temos uma quantidade maior de grupos polares presentes na superfície do material modificado, sendo necessário menos tempo de exposição para obter uma redução na hidrofiliidade.

Além disso, os ângulos de contato das amostras foram observados por um período de 2 meses. Observou-se que o ângulo se manteve inalterado para a maioria das amostras, não sendo constatado aumento significativo na hidrofiliidade de nenhuma superfície de amostra, demonstrando que o tratamento proporciona um resultado duradouro e eficiente.

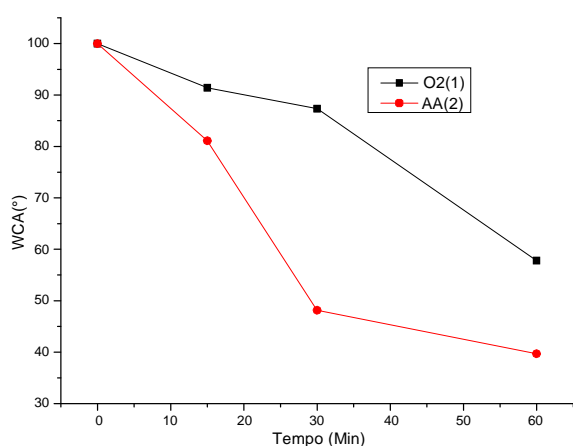


Figura 1. Dependência do ângulo de contato com água de filmes de PBU tratados com radiação UV na presença de oxigênio ou ácido acrílico

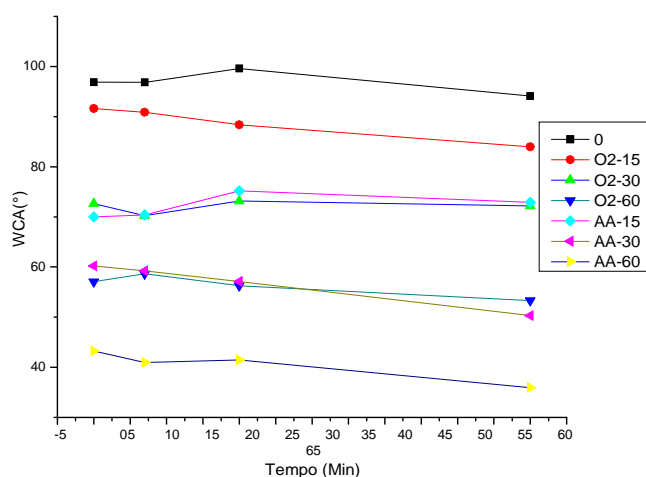


Figura 2. Variação do ângulo de contato em água com o tempo de envelhecimento de amostras de PBU tratadas com radiação UV na presença de oxigênio e ácido acrílico

Os resultados obtidos (figuras 1-2) revelam que o PBU pode ser modificado superficialmente com a metodologia e também que as modificações, após vários meses de envelhecimento, são quase permanentes. Nas medições realizadas de Infravermelho no modo ATR de amostras tratadas de SBS-BR foi observado um forte sinal em 1720 cm⁻¹ correspondente ao estiramento vibracional da carbonila, como mostra a figura 3. As medidas por ângulo de contato são apresentadas na figura 4.

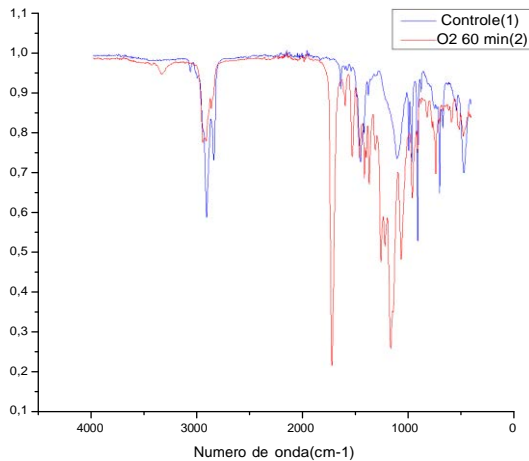


Figura 3. Medições de Infravermelho no modo ATR de amostras de SBS-BR confirmam a presença de novos grupos funcionais na superfície polimérica após os tratamentos.

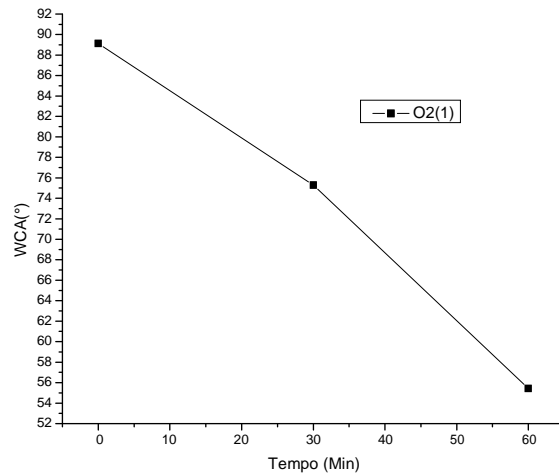


Figura 4. Dependência do ângulo de contato em água de amostras de SBS-BR com o tempo de fotólise em atmosfera de oxigênio.

Os testes de adesão foram realizados pela empresa ARTECOLA e são apresentados na tabela 1. Observa-se que conforme aumenta o tempo de tratamento, a adesão aumenta, quando comparado à amostra sem tratamento. De acordo com os testes realizados, a amostra irradiada durante 60 minutos apresentou resultado de colagem adequado de 40,3 N/cm. As fontes de irradiação utilizadas para os tratamentos de PBU e SBS-BR são de baixa intensidade no comprimento de onda de absorção tanto do PBU como do SBS-BR, portanto, no uso de fontes com maior fluxo de fótons nessa região espectral, será permitido reduzir os tempos de irradiação para adequá-los às necessidades da empresa.

Tabela 1. Resultado dos testes de adesão realizados pela empresa ARTECOLA em filmes de SBS-BR tratados com radiação UV na presença de oxigênio

Amostra	Tempo (minutos)	Adesão (N/cm)
A	0	2,5
B	15	7,9
C	30	9,7
D	60	40,3

Experiências similares utilizando atmosfera reativa de AA em amostras de SBS-BR estão em desenvolvimento e os resultados serão comparados com os dados de oxigênio.

Conclusão

Diante dos resultados acima obtidos, fica evidente que a metodologia de tratamento UV na presença de atmosferas reativas permite modificar permanentemente a superfície dos elastômeros estudados. Os dados experimentais indicaram que a amostra irradiada durante 60 minutos apresentou resultado de colagem adequado de

40,3 N/cm e nas medições realizadas de Infravermelho no modo ATR de amostras tratadas de SBS-BR, foi observado um forte sinal em 1720 cm⁻¹ correspondente ao estiramento vibracional da carbonila. A metodologia é simples de ser implementada em escala maior do que a de bancada, pois as fontes de irradiação utilizadas para os tratamentos de PBU e SBS-BR são de baixa intensidade no comprimento de onda de absorção, tanto do PBU, como do SBS-BR. Portanto, no uso de fontes com maior fluxo de fótons nessa região espectral, será permitido reduzir os tempos de irradiação para adequá-los às necessidades da empresa.

Agradecimentos

CNPq, UFRGS e ARTECOLA

Referências

1. F. Kessler, S. Kühn, C. Radtke and D. E. Weibel, *Polymer International*, 2013, 62, 310.
2. R. Rajajeyaganthan, F. Kessler, P. H. de Mour Leal, S. Kühn, D. E. Weibel, *Macromolecular Symposia*, 299 (2011)175.
3. D. E. Weibel, *Composite Interfaces*, 17 (2010) 127.
4. D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. D. S. Cavalheiro, G. V. d. S. Mota, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5489.
5. D. E. Weibel In Instituto Nacional de propriedade Intelectual; UFRGS. Sul, Ed.; Universidade Federal de Rio Grande do Sul: Brasil, 2009; Vol. PI09