

MODIFICAÇÃO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO POLIPROPILENO

Eduardo N. Bubicz^{1*}, Bianca R. Da Silva², Sabrina M. Darbello³, Ruth M. C. Santana^{4*}

^{1,2,4*} Universidade Federal Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre-RS

³ Universidade Estadual de Sorocaba – SP

^{1*} bubicz@gmail.com, ^{4*} ruthcampomanes@yahoo.com.br, ³ sadarbello@yahoo.com.br

RESUMO. Poliolefinas têm por característica apresentarem propriedades hidrófobas, isto é, apresentarem baixa energia superficial, o que resulta em fraca aderência a outros materiais de característica polar (hidrofílica). É justamente esta característica que representa o grande gargalo destes materiais para as indústrias de embalagens e de compósitos termoplásticos reforçados com fibra vegetal, pois a baixa energia de superfície dificulta a adesão de tintas ou fibras vegetais na superfície da poliolefina. Neste sentido o objetivo deste trabalho é aumentar a energia de superfície do polipropileno (PP) por modificação química com o uso de Polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-g-AM). As amostras de PP modificado foram caracterizadas pelas suas propriedades físico-químicas e, reológicas. Resultados preliminares mostraram um aumento da energia de superfície do PP após a modificação de 34 para 49 mJ/m², resultados esses confirmados pela análise de FTIR, identificando o aparecimento do grupo carbonila na banda 1720 cm⁻¹.

Palavras-chave: PP, PP-g-AM, modificação química, processamento, extrusão

Modification of surface energy of polypropylene of high melt flow rate

ABSTRACT. A characteristic present in the majority of polymers is their hydrophobic aspect, explained by their low surface energy, which causes a poor adherence with other materials that have polar characteristics. The hydrophobic aspect is a big inconvenient in time to print with inks or make vegetal fiber composites. The objective of this work is to raise the surface energy of Polypropilene with the use of maleic anhydride grafted PP. The samples of modified PP were characterized by their physical, chemical and rheological properties. Preliminary results showed an increase on the surface energy of the modified PP, from 34 to 49 mJ/m², and this results were confirmed by FTIR analysis, showing the appearance of carbonila groups on band 1720 cm⁻¹.

Keywords: PP, PP-g-AM, chemical modification, processing, extrusion

Introdução

As embalagens plásticas são largamente utilizadas devido a seu baixo custo de produção, suas boas propriedades de barreira e sua versatilidade. Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (Abre)⁽¹⁾, durante o ano de 2007, a indústria de embalagens faturou R\$ 32,5 bilhões, sendo que os plásticos foram responsáveis por 36,4% do total.

Na indústria de embalagens plásticas uma etapa importante para o sucesso do consumo da mercadoria é o marketing da mesma, portanto são impressos na embalagem o nome do produto e todas as informações referentes a este (propaganda de marketing). Para isso são usados em filmes sistemas de impressão de tintas como flexografia ou rotogravura, e como resultado temos o exemplo das sacolas de polietileno de alta densidade (PEAD) de supermercados. Porém muitos destes filmes plásticos são poliolefinas (PEBD, PEAD e PP), as quais apresentam propriedades hidrófobas, e é justamente esta característica que representa o grande gargalo destes materiais para

embalagens. A baixa tensão superficial dificulta a adesão de tintas na superfície desta. “Filmes poliméricos têm geralmente uma superfície quimicamente inerte, não são porosos, e apresentam baixa energia superficial, que se caracteriza pela sua relativamente fraca aderência a outros materiais.”⁽²⁾

Já são feitos também vários trabalhos que dizem respeito à mistura de resíduos de madeira, em forma de pó ou fibra, com termoplásticos, como o PP. Um dos problemas encontrados pelos pesquisadores é a falta de adesão das interfaces, que pode também ser explicada pela baixa tensão superficial das poliolefinas. Pesquisas com uso do polipropileno grafitizado com anidrido maléico mostram que ele promove a adesão interfacial entre a fibra vegetal (hidrofílica) e a matriz polimérica apolar (hidrofóbica)⁽³⁾.

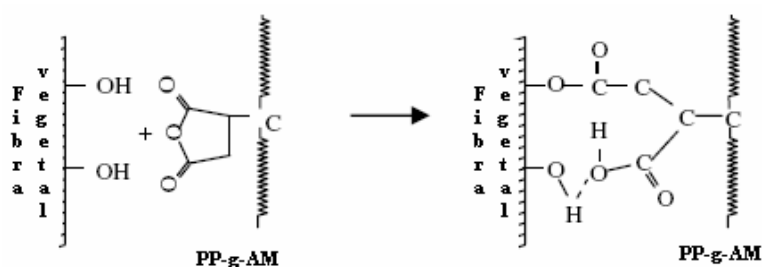


Figura 1: Esquema da influencia do PP-g-AM na adesão com a fibra vegetal.

Uma molécula que se localiza no interior de um volume fica sujeita a forças intermoleculares de todas as moléculas circundantes, a resultante destas forças será praticamente nula. Na superfície, entretanto, havendo presença de um número muito reduzido de moléculas acima dela, a resultante das forças intermoleculares estará dirigida para o interior, “gerando” a energia de superfície, que é diretamente proporcional as forças de interação entre as moléculas.

No caso das poliolefinas, o fato de serem constituídas apenas por hidrogênio e carbono faz com que elas sejam apolares e suas forças intermoleculares sejam fracas (dipolo induzido – dipolo induzido), o que acarreta em uma baixa tensão superficial. “Se grupos funcionais polares são introduzidos na superfície do filme de PP, a molhabilidade e a energia livre superficial do filme de PP aumentam”.⁽⁴⁾ Por outro lado, as tintas e os pigmentos mais comuns empregados na indústria de impressão são polares e isso dificulta a sua adesão nos filmes plásticos. “O filme de polietileno é um exemplo clássico dessa baixa energia superficial, oferecendo grande dificuldade em trabalhos de impressão quando não tratados adequadamente. Uma gota de água na superfície de um filme de polietileno não perderá a forma, e simplesmente escorrerá, ou seja, falta energia ao filme para reter a água na sua superfície, e isso ocorrerá também com tintas ou outros revestimentos”.⁽⁵⁾

Para contornar este problema vários métodos de tratamento superficial vêm sendo aplicados pela indústria de embalagens, “o estudo de alguns fenômenos envolvidos, como a forma em que um

líquido se espalha sobre uma superfície, a rugosidade de um material, os grupamentos e as ligações superficiais e a adesão entre filmes poliméricos, ou entre um filme e um revestimento, têm sido bastante explorados”.⁽⁶⁾ Os métodos mais comuns são os tratamentos: corona, químico, de chama (flambagem), radiação UV e plasma.

No tratamento com plasma “gerado a partir de gases que não resultam na deposição de filmes, como por exemplo, O₂, N₂, SF₆, NH₃, CO₂, Ar e He, o impacto ou a reação química de íons do plasma com o material resulta na formação de sítios ativos (radicais livres, por exemplo) na superfície. Esta superfície ativada pode sofrer um rearranjo molecular, como a formação de ligações duplas e triplas, por exemplo, ou então reagir posteriormente com espécies químicas colocadas em contato com ela”⁽⁷⁾ como as tintas. “O tratamento superficial com plasma é um método eficiente para se modificar as características superficiais de filmes poliméricos porém a estabilidade da energia de superfície sofre decréscimo. Além do mais, ele representa uma eficiente, limpa e barata alternativa para se ativar a superfície polimérica”.⁽⁸⁾

Pela radiação UV, tenta-se obter a polaridade através da quebra de ligações na superfície do polímero, fazendo-o se ligar com oxigênio do ar, ou outros gases.

A flambagem é “essencialmente uma oxidação do plástico mediante a incidência da chama rica em oxigênio. Uma chama convenientemente ajustada e que tenha energia suficiente resultará em troca estrutural do plástico. Esta troca é superficial, porém não permanente. Após o tempo de dez a quinze horas a superfície flambada perde sua liberação de radicais e volta paulatinamente a seu estado original, por essa razão deve-se imprimir sobre a superfície do substrato neste prazo. Depois deste período deve-se flambar novamente antes da impressão.”⁽⁹⁾

No tratamento químico “os polímeros são imersos em reagente químicos por um certo período a uma dada temperatura. Nessas condições ocorre a oxidação superficial e o aumento da rugosidade, ocasionando melhora das propriedades de molhabilidade e adesão.”⁽¹⁰⁾

A descarga Corona “consiste no uso de uma descarga de alta voltagem, cujo potencial excedendo o ponto de ruptura de isolamento do ar, que é da ordem de 26KV/cm, produz ozônio e óxidos de nitrogênio, os quais oxidam a superfície do filme plástico”.⁽¹¹⁾ “Oxigênio atômico, radicais OH, fótons UV e íons, presentes na descarga elétrica, criam radicais nas superfícies dos polímeros, os quais têm a possibilidade de reagir com espécies de oxigênio, resultando na formação de grupos funcionais oxigenados na superfície dos polímeros.”⁽¹²⁾ O tratamento corona melhora a adesão com materiais polares, e a modificação é estritamente superficial.

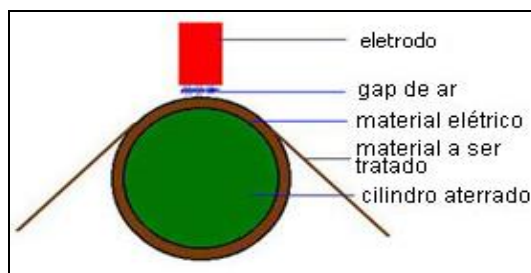


Figura 1: Esquema do sistema do tratamento corona.

O objetivo deste trabalho é aumentar a tensão superficial de filmes de polipropileno de alto índice de fluidez através da aditivação com diferentes percentagens de polipropileno grafitizado com anidrido maléico, tentando excluir a necessidade de um tratamento superficial posterior, e, avaliar as influências nas propriedades físico-químicas e reológicas desta aditivação.

Experimental

Materiais

Para a realização deste projeto foram utilizados polipropileno PP (Ipiranga PH3515) e PP homopolímero grafitizado com anidrido maléico, PP-g-AM (Polybond 3200).

Processamento

Foram processadas três amostras de PP sem e com a aditivação de 2 e 4 % em massa de PP-g-AM. O processamento das três amostras foi realizado na extrusora de rosca simples (L/D=22) marca Ciola, com perfil de temperatura usado de 190-210-230°C e velocidade de rosca de 50 rpm.

As amostras extrudadas de PP sem e com aditivação do PP-gAM passaram por um processo de moagem em um moinho de facas (marca Retsch sm 2000) com peneira de malha ajustada para tamanho médio de partícula de 2mm a fim de facilitar a obtenção de filmes, pelo processo de moldagem por compressão térmica. Os filmes foram feitos na prensa hidráulica com aquecimento de marca Carver, com temperatura de 185°C e tempo de residência de 120s.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas suas propriedades físico-químicas e reológicas. Dentre as propriedades físicas avaliadas, a densidade foi realizada baseada na técnica de imersão em solvente, segundo norma ISO 1183 - 1:2004(E), sendo o solvente usado o álcool etílico. Para identificação dos grupos funcionais na superfície das amostras foi usada a análise de Infravermelho (FTIR) marca Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. O ensaio de ângulo de contato foi realizado no goniômetro Ramé-Hart modelo 100-00 segundo norma ASTM D 724-89. A reometria capilar foi realizada em um reômetro capilar Kayeness modelo Galaxy III, segundo norma ASTM 3835.

Resultados e Discussão

Propriedades Físico-Químicas

Na tabela 1 são apresentados os resultados da densidade do polipropileno antes e após modificação química com a aditivção do PP-g-AM, onde pode ser observado que não houve variação significativa nesta propriedade.

Tabela 1: Propriedades físicas do PP sem e com PP-g-AM.

Amostra	PP-g-AM (%m/m)	Densidade (g/cm ³)
PP	0	0,9032 ± 0,0002
PP-2	2	0,9030 ± 0,0019
PP-4	4	0,9010 ± 0,0028

Já na Figura 2 são mostrados os espectros de infravermelho dos filmes de PP e os modificados com 2 e 4 % em massa de PP-g-AM, onde é observada a aparição de pico na banda de 1721 cm⁻¹, correspondente a vibração do grupo carbonila, sendo que o pico mais pronunciado apareceu no PP com 4 % em massa de PP-g-AM. Resultado confirmado por Park et al., (2006), onde por FTIR-ATR foi identificada a presença do grupo carbonila quando aditivado ao PP 5% de PP-g-AM, para promover adesão à fibra vegetal ⁽³⁾.

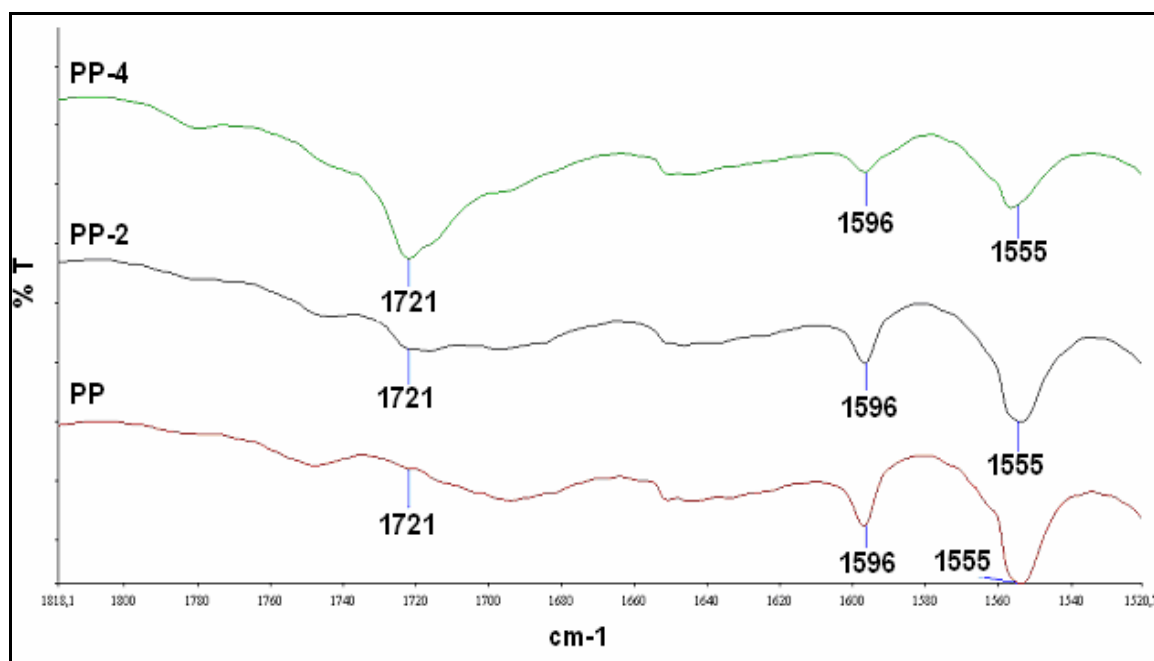


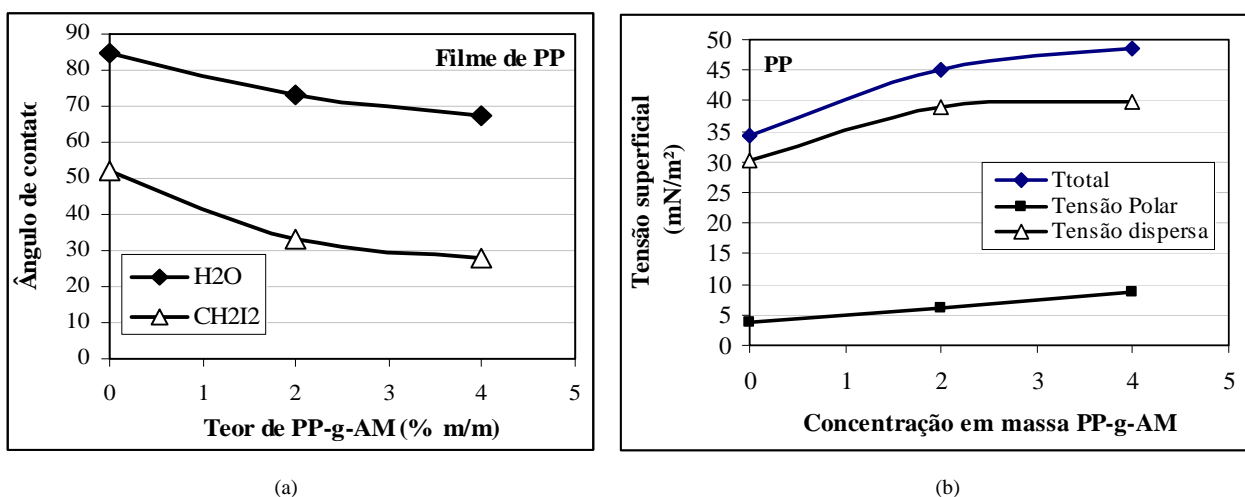
Figura 2: Espectros de infravermelho FTIR das amostras de PP, PP-2 e PP-4.

Na Figura 3 são apresentados os resultados do ângulo de contato e da energia de superfície dos filmes de PP e PP aditivados com 2 e 4 % em massa de PP-g-AM. A Figura 3-a mostra os valores

do ângulo de contato dos dois solventes usados, água (H₂O) e diiodometano (CH₂I₂), sobre a superfície do filme. Quanto maior a interação entre o filme e a gota, menor será o ângulo de contato. Observa-se também que maior concentração de PP-g-AM gerou uma maior molhabilidade em relação ao PP natural, o que era desejado, tendo em vista que isso tem relação direta com uma melhor adesão em tintas ou na interação polímero/fibra vegetal.

Já na Figura 3-b são mostrados dos valores da tensão superficial total e de seus dois componentes (tensão superficial polar e dispersa). Observa-se que o componente polar apresentou um aumento de 3 para 9 mN/m², fato esperado pelo aumento de grupos funcionais, tal como o grupo carbonila identificado por FTIR. Em relação ao componente disperso, observa-se que também aumentou, de 30 para 40 mJ/m², resultado não esperado⁽²⁾, e que pode estar relacionado a maior irregularidade da superfície do filme processado via moldagem por compressão térmica.

A adição de PP-g-AM elevou a tensão polar dos filmes, fato este que pode ser conectado à introdução de sítios polares no PP.



(a) (b)
 Figura 3: Ângulo de contato (a) e energia de superfície (b) das amostras de PP, PP-2 e PP-4.

Propriedades reológicas

Na Figura 4 são apresentados os resultados do ensaio de reometria capilar dos filmes de PP e os modificados pela aditivação com 2 e 4 % em massa de PP-g-AM. Observa-se uma queda na viscosidade aparente (Figura 4-a) proporcional à percentagem de PP-g-AM, indicando que neste material poderia ter iniciado o processo de degradação termomecânica oxidativa, quando submetido a altas tensões de cisalhamento (Figura 4-b) e pela presença de oxigênio na composição química do PP-g-AM, que poderia estar influenciando na degradação do polímero, por uma possível cisão de algumas macromoléculas.

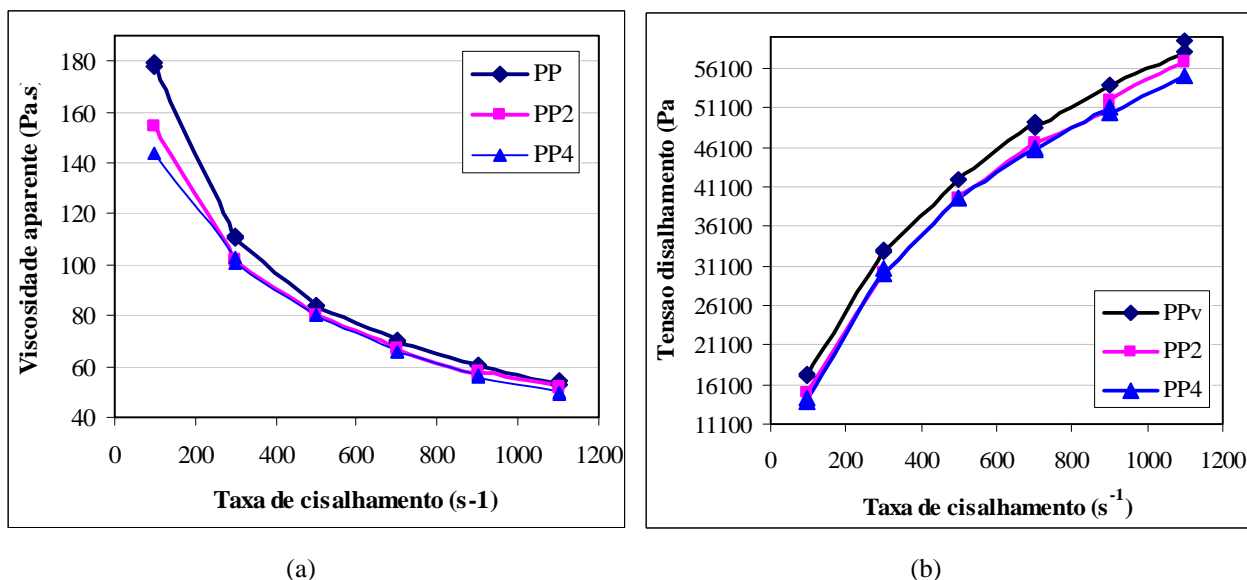


Figura 4: Resultados das propriedades reológicas das amostras de PP, PP-2 e PP-4 em função da taxa de cisalhamento: (a) Viscosidade aparente e (b) Tensão de cisalhamento.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o uso do aditivo PP-g-AM no PP não influencia na densidade do PP, porém exerce uma grande influência na energia de superfície do filme polimérico, introduzindo sítios polares no PP e resultando no aumento da polaridade.

Em contrapartida observou-se uma queda na viscosidade aparente com a presença de PP-g-AM indicando que este composto acelera o processo de degradação termomecânica oxidativa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao prof. S. Mancini por permitir a realização da medição do ângulo de contato.

Referências Bibliográficas

1. <http://www.abre.org.br/index.php>; acessado em maio de 2009.
2. R. M. C. Santana; S. Manrich. *Journal Applied Polymer Science*, (2009).
3. J.-M. Park; S. T. Quang; B.-S. Hwang; K. L. DeVries. *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 2686.
4. Oh-June Kwon; Shen Tang; Sung-Woon Myung; Na Lu; Ho-Suk Choi. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 192, 2.
5. http://www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=92:problemas-comuns-na-impresao-de-filmes-plasticos&catid=39:impresao&Itemid=180; acessado em maio de 2009.
6. G. V. V. V. Pinto; C. A. M. Abreu; A. Knoechelmann; Y. M. B. Almeida. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999, 184.
7. <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/heparinizacao.pdf>; acessado em maio de 2009.

8. S. M. Mirabedini; H. Arabi; A. Salem; S. Asiaban. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60,105.
9. http://www.tec-screen.com.br/includes/inf_trata.asp; acessado em maio de 2009.
10. N. Sellin, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
11. <http://www.coronabrasil.com.br/tratamento-filmes-pecas-plasticas.html>; acessado em maio de 2009.
12. N. De Geyter; R. Morent; C. Leys; L. Gengembre; E. Payen; *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201, 7066 .