

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS MEDEIROS TITTON

**MELHORA DA ADESÃO DE FILMES POLÍMERICOS MODIFICADOS  
SUPERFICIALMENTE POR RADIAÇÃO UV/VUV ASSISTIDA**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS MEDEIROS TITTON

**MELHORA DA ADESÃO DE FILMES POLÍMERICOS MODIFICADOS  
SUPERFICIALMENTE POR RADIAÇÃO UV/VUV ASSISTIDA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel  
Orientador

Porto Alegre, 2015

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a toda minha família, por todo apoio, incentivo e carinho que recebi durante toda minha trajetória de graduação e pela confiabilidade em todas as decisões tomadas ao longo do curso de química e na vida.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e aos Professores, pela colaboração e disponibilidade das condições para a elaboração deste projeto.

Ao Prof. Daniel Eduardo Weibel, muitíssimo obrigado pela oportunidade de trabalhar como membro de sua equipe e por toda a confiança e paciência, dadas ao longo do desenvolvimento deste projeto. Eu não teria conseguido sem sua ajuda.

Ao Laboratório de Fotoquímica e Superfícies que disponibilizou os equipamentos, para a elaboração deste projeto.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos pelo grande auxílio na realização das análises e pela parceria.

E aos amigos e colegas dos laboratórios E-113 e E-116

## RESUMO

Os polímeros têm sido empregados em inúmeras áreas, porém, muitas vezes não possuem as propriedades superficiais adequadas para seus fins. Assim, seu valor econômico é reduzido em função de sua baixa adesão a outros materiais. Uma das maneiras de se melhorar a adesão de materiais poliméricos é através da modificação superficial por irradiação ultravioleta (UV) e UV de vácuo (VUV) sob uma atmosfera reativa.

Filmes de um elastômero termoplástico estireno-butadieno-estireno (SBS-BR) e polipropileno (PP) foram modificados superficialmente, visando um aumento na hidrofiliabilidade, melhorando sua adesão com cola epóxi. As amostras de SBS-BR foram irradiadas com UV em diferentes tempos e em presença de oxigênio ou ácido acrílico (AA). Já as amostras de PP foram irradiadas com radiação VUV e posterior exposição à oxigênio, verificando-se, por medidas de ângulo de contato com água, um aumento da hidrofiliabilidade quando o tempo de exposição aumentava.

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), com a utilização do acessório de refletância total atenuada (ATR), confirmaram a presença de novos grupos funcionais, C=O, na superfície polimérica após os tratamentos.

A adesão foi investigada mediante a aplicação de uma camada de cola epóxi sobre a superfície tratada da amostra e submetida a um teste de arranque. De acordo com os testes, a adesão das amostras tratadas aumentou em até 20 vezes, dependendo do tratamento e tipo de polímero utilizado. Foi verificado, então, que a adesão aumenta conforme o tempo de irradiação.

A metodologia de enxerto de grupos funcionais hidrofílicos na superfície dos filmes demonstrou a eficiência do método utilizado.

Palavras-chaves: Estireno-butadieno-estireno, UV, VUV, adesão, hidrofiliabilidade, superfície, polipropileno.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Ácido Acrílico

cos – cosseno

FTIR-ATR – Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier no Módulo de Refletância Total Atenuada

N<sub>2</sub> – Nitrogênio

O<sub>2</sub> – Oxigênio

PAA – Poli (ácido acrílico)

PBU – Polibutadieno

PESU – poliéster sulfona

PP – Polipropileno

PSU – Polissulfona

PU – Poliuretano

SBS – Estireno-Butadieno-Estireno

SIS – Estireno-Isopreno-Estireno

TR – Elastômeros Termoplásticos

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

UV – Ultravioleta

VUV – Ultravioleta de Vácuo

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

WCA – Ângulo de contato com água

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Representação esquemática do mecanismo de geração de radicais via processos de fotoiniciação e fotossensibilização .....	13
FIGURA 2 - Estrutura polimérica do Polipropileno .....	15
FIGURA 3 - Constituição do segmento elastomérico da SBS .....	16
FIGURA 4 - Representação do reator utilizado para as fotólises das amostras de PBU .....	21
FIGURA 5 – Reator utilizado nas fotólises das amostras de SBS-BR. Em (a) reator desligado e em (b) com as 5 lâmpadas germicidas ligadas para uso .....	22
FIGURA 6 – Parte superior do reator utilizado nas fotólises das amostras de SBS-BR, mostrando a disposição das lâmpadas .....	22
FIGURA 7 – Reator interno utilizado nas fotólises das amostras de SBS-BR com atmosfera de Ácido acrílico .....	23
FIGURA 8 – Reator VUV utilizado para realizar as fotólises das amostras de PP em atmosfera de N <sub>2</sub> e a lâmpada VUV utilizada como fonte de irradiação .....	23
FIGURA 9 – Representação do equilíbrio de forças de superfície que resultam o WCA .....	24
FIGURA 10 – Variação do WCA em função do tempo de tratamento das amostras de PBU com radiação UV em presença de O <sub>2</sub> e AA .....	27
FIGURA 11 – Variação do WCA das amostras de PBU em função do tempo de envelhecimento .....	28
FIGURA 12 - Variação do WCA em função do tempo de tratamento das amostras de SBS-BR com radiação UV em presença de O <sub>2</sub> e AA .....	29

FIGURA 13 – Variação do WCA das amostras de SBS-BR em função do tempo de envelhecimento .....	30
FIGURA 14 - Variação do WCA em função do tempo de tratamento das amostras de PP com radiação VUV .....	31
FIGURA 15 – Variação do WCA das amostras de PP em função do tempo de envelhecimento .....	32
FIGURA 16 - Espectros FTIR-ATR das amostras de SBS-BR irradiadas com O <sub>2</sub> e AA em tempos de 60 min .....	33
FIGURA 17 – Espectros de FTIR-ATR das amostras de PP sem tratamento e fotolisadas com irradiação VUV .....	34
FIGURA 18 - Resultado de testes de adesão para amostras de SBS-BR tratados com irradiação UV e utilizando O <sub>2</sub> e AA em diferentes tempos .....	35
FIGURA 19 - Resultado de testes de adesão para amostras de PP tratados com irradiação VUV .....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise de 60 minutos .....	37
<b>TABELA 2</b> – Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise em escala industrial .....	38

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>10</b>
2.1 Modificação Superficial de Superfícies.....	10
2.2 Tratamento com Luz Ultravioleta.....	12
2.3.Polipropileno .....	14
2.4 Estireno-Butadieno-Estireno.....	15
<b>3. SITUAÇÃO ATUAL</b> .....	<b>16</b>
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>5. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b> .....	<b>20</b>
<b>6. METODOLOGIA</b> .....	<b>20</b>
6.1. Produção Dos Filmes .....	20
6.2. Fotólises .....	21
6.3. Caracterização Dos Materiais .....	24
6.3.1 Ângulo De Contato Com Água .....	24
6.3.2 Espectroscopia Na Região Do Infravermelho .....	25
6.4. Testes De Adesão.....	25
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
7.1. Caracterização dos Materiais.....	26
7.1.1. Ângulo de Contato com Água.....	26
7.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	32
7.2. Testes de Adesão .....	34
<b>8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL</b> .. ..	<b>37</b>
8.1.Custo das Matérias Primas.....	37
<b>9. CONCLUSÕES</b> .....	<b>38</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>40</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos cada vez mais têm sido utilizados em inúmeras áreas e aplicações. Por possuírem excelentes propriedades e relativo baixo custo, os polímeros estão substituindo diversos materiais atualmente empregados na indústria. Porém, para certas aplicações industriais, como adesão, recobrimentos, produção de filmes finos, biomateriais, devido à natureza inerte dos polímeros e sua baixa energia superficial, estes materiais geralmente não possuem as propriedades adequadas para atender as necessidades exigidas e, por consequência, torna-se difícil a obtenção de um produto que atenda às demandas de mercado.

Para suprir tais necessidades, diversas técnicas de modificação superficial foram sendo desenvolvidas e aprimoradas ao longo dos anos. Esta área apresenta uma grande importância para o futuro da indústria pois trata de uma tecnologia que permite transformar materiais baratos e impróprios para uso em bens materiais valorizados e com grandes utilidades.

A escolha da técnica de modificação superficial é de grande relevância, pois as limitações estabelecidas pelo método irão influenciar de forma direta as propriedades do produto final, pensando-se em um futuro uso industrial e seus devidos custos de produção.

Tratamentos com plasma, corona, ataque químico, tratamentos com chama e deposição metálica são alguns exemplos de tratamentos que estão sendo utilizados para modificar tais superfícies, porém nesses tratamentos não se têm a possibilidade de controlar com precisão a química superficial obtida.

Uma boa alternativa para modificar a superfície do material é o tratamento com radiação UV-assistido na presença de uma atmosfera reativa, capaz de modificar uma ampla gama de polímeros naturais e sintéticos com eficiência e, em muitos casos, as modificações realizadas permanecem por longos períodos de tempo, resultado este que contrasta com outras técnicas estudadas e mencionadas.

Por se tratar de uma técnica de grande simplicidade experimental, além de proporcionar uma boa eficiência reacional, alto grau de pureza e garantir a homogeneidade do produto final com considerável economia de energia e recursos, o tratamento com radiação UV foi utilizado neste projeto tecnológico para modificar a superfície de polímeros sintéticos (polibutadieno e estireno-butadieno-estireno, SBS-BR) visando o aumento da hidrofiliabilidade, que pode acarretar no aumento das propriedades adesivas da superfície. Quando o polímero a ser modificado não tem cromóforos que absorvem na região UV, como no caso do polipropileno, é possível a utilização de radiação ionizante VUV para o propósito desejado de aumento da hidrofiliabilidade superficial.

## **2. ESTADO DA ARTE**

### **2.1. Modificação Superficial de Polímeros**

A modificação superficial proporciona grandes vantagens para que diversos materiais poliméricos se adequem às necessidades de determinado produto, processo ou utilização. Cabe citar que somente a superfície é modificada, deixando o interior do material (bulk) inalterado, e assim preservando as suas propriedades originais, como as propriedades mecânicas. Outra vantagem seria descartar a necessidade de se projetar completamente o sistema molecular de um novo material que atenda as características exigidas, optando-se então pela ampla quantidade de polímeros já disponíveis e estudados.

O principal objetivo da modificação superficial é alterar a superfície do material em estudo, sob qualquer método, sem modificar as características térmicas, físicas e mecânicas do interior do material. Para isso, alguns fatores devem ser levados em conta diante das limitações oferecidas pela técnica:

- Ligações covalentes são desejadas para que o tratamento seja eficaz e duradouro, garantindo a estabilidade da superfície;

- Para aplicações óticas, uma camada fina que não altera tais propriedades do material em questão é apreciável;
- É extremamente necessário que a espessura da superfície modificada seja mínima para que as propriedades mecânicas do material não sejam alteradas;
- Homogeneidade, reprodutibilidade, estabilidade, velocidade, custo razoáveis, e controle de processos devem ser rigorosamente levados em conta. A capacidade de atingir a modificação superficial uniformemente pode ser de grande importância para aplicações mais distintas.
- O controle preciso sobre os grupos funcionais enxertados é uma grande meta a ser alcançada, pois vários grupos funcionais ligados à superfície, como éster, carbonila, hidroxila, carboxila e outros mais podem não ser diferenciados pela técnica no instante da funcionalização.

Durante os últimos anos, diversas técnicas foram aprimoradas com o objetivo de explorar o máximo potencial desta área de pesquisa. Vários resultados satisfatórios têm sido obtidos com algumas dessas técnicas, porém algumas delas não estão livres de certas limitações que poderão alterar o produto final (VORONIN, 2007).

O tratamento com plasma (CHAN *et al.*, 1996) baseia-se na formação de partículas ionizadas que, em contato com uma superfície, irá promover a formação de radicais, podendo ser estes os grupamentos ativos a serem enxertadas na superfície ou, se expostas em presença de gases ou monômeros, viabilizam a formação de ligações covalentes (PETHRICK, 1993;; VORONIN *et al.*, 2006.). Apesar do alto controle experimental oferecidos pela técnica, não há como controlar precisamente quais serão as ligações químicas formadas, resultando em um baixo controle da química superficial final.

O tratamento com descarga em corona (BLYTHE *et al.*, 1978) possui a vantagem de

ocorrer em temperatura e pressão ambiente. Porém assim como no tratamento com plasma, também não há um controle preciso sobre quais serão os grupos enxertados na superfície devido à contaminação por espécies gasosas presentes no ambiente.

A enxertia por meio químico (CHOI *et al.*, 2004) funcionaliza a superfície do polímero através de compostos químicos. Sua maior vantagem é a escolha do monômero a ser enxertado na superfície o que lhe proporciona um controle mais preciso, porém fenômenos como a plastificação da matriz do polímero e a contaminação advinda da utilização de solventes, poderão ocorrer devido ao fato da técnica ocorrer pela interface sólido/líquido. (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

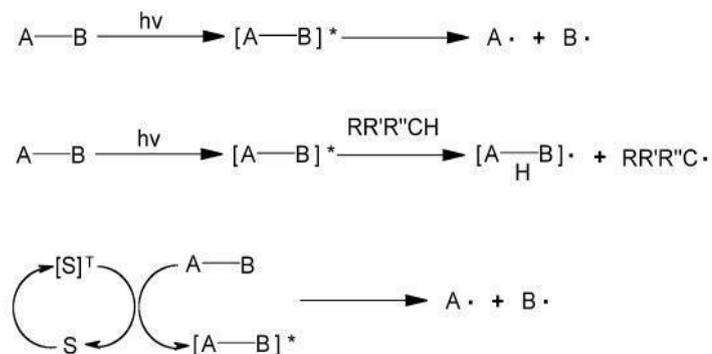
## **2.2. Tratamento com Luz Ultravioleta (UV)**

Uma alternativa para alterar a superfície de materiais poliméricos é o tratamento com radiação eletromagnética. A técnica tem como base a excitação eletrônica das moléculas, induzindo em muitos casos o rompimento das ligações, gerando radicais livres que, na presença de um composto ou monômero reativo, formam ligações covalentes, enxertando-se desta maneira novos grupos funcionais na superfície dos materiais (CHEN, 2008). Os processos de modificação, da mesma forma como na enxertia por meio químico ocorrem na interface entre o polímero e o reagente gasoso, o que elimina problemas como a plastificação e evita a contaminação da superfície. Para que esse tipo de modificação ocorra, alguns critérios relevantes devem ser atendidos pelos polímeros e reagentes escolhidos para a realização da técnica. O polímero deve apresentar em sua estrutura molecular, no mínimo, um grupo fotorreativo, ou seja, um sítio na molécula que, ao interagir com fótons de radiação, seja ativado (excitação, rearranjo, ejeção de elétrons, rompimento de ligação) promovendo um estado metaestável, que em contato com o grupo a ser enxertado, poderá formar a ligação química. Se o polímero não apresentar nenhum grupo fotorreativo, o grupo a ser enxertado deve possuí-lo. Caso o polímero e o monômero não possuam os grupos fotorreativos,

compostos fotossensibilizadores ou foto iniciadores podem ser empregados.

Define-se como foto iniciador um composto que quando exposto a radiação eletromagnética é promovido a um estado energético superior e pode se decompor em espécies radicalares ou então promover a abstração de hidrogênio da cadeia polimérica, originando um sítio ativo para a funcionalização. Existe ainda, outra classe de moléculas fotorreativas denominadas fotossensibilizadores, que passam a um estado energético superior ao receber radiação e antes de voltar ao estado fundamental transferem a energia a outra espécie que pode ser a cadeia polimérica ou para o monômero, originando, desta forma, radicais que ficando na superfície permitem mudar a química superficial (ULBRICHT, 2009). A Figura 1 resume os dois processos.

Figura 1. Representação esquemática do mecanismo de geração de radicais via processos de foto iniciação e fotossensibilização



Fonte: Adaptado de Ulbricht (2009)

A disponibilidade de variadas fontes de radiação e o controle do fluxo de energia das mesmas faz com que o ajuste dos parâmetros da reação, como a velocidade de iniciação e propagação e a extensão das modificações, seja alcançado (GOPAL, 2007). Os processos são geralmente realizados a temperatura ambiente e a necessidade do uso de fotocatalisadores é praticamente nula, bem como a utilização de solventes poluentes ou com elevado grau de toxicidade. O elevado grau de pureza e homogeneidade do produto final, a grande eficiência da

reação e a simplicidade experimental, com considerável economia de recursos e energia, são algumas das diversas vantagens oferecidas pela técnica. Sua maior desvantagem é o tempo de irradiação que é considerado grande em relação a técnicas como o tratamento com plasma (VORONIN, 2007).

### 2.3. Polipropileno

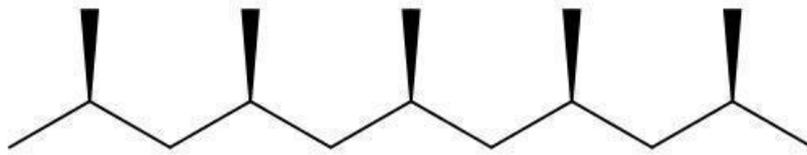
Trata-se de um polímero extremamente versátil que tem como principais qualidades o baixo custo para produção, inércia química, além de possuir ótimas propriedades térmicas e mecânicas, tornando-o um material selecionado para inúmeras aplicações (KARIAN, 2003).

O PP foi descoberto em 1950, na Itália, com o começo da produção de polímeros estereorregulares partindo de catalisadores desenvolvidos para a polimerização de olefinas. O novo polímero começou a gerar interesse e, em pouco tempo, sua produção industrial foi iniciada.

É um termoplástico de cadeia linear com saturação praticamente nula, obtido pela polimerização de monômeros de propileno. O polipropileno pertence à classe das poliolefinas e pode ser utilizado em uma ampla faixa de temperaturas por conta de sua  $T_g$  baixa ( $-18^\circ\text{C}$ ). Sua temperatura de fusão varia entre  $120^\circ\text{C}$  e  $220^\circ$  (WANG, 2013), que irá depender da taticidade da cadeia, a qual pode ser atático, isotático ou sindiotático. Em sua forma comercial o polímero não apresenta estereorregularidade completa e possui um grau de isotaticidade que varia entre 88% e 97%, sendo que quanto maior o teor de polímero isotático, maior será sua cristalinidade, ponto de fusão e resistência à tração e dureza (KARIAN, 2003).

Sua natureza é apolar, hidrofóbica e de baixa rugosidade, sendo empregado em inúmeras aplicações, como na indústria alimentícia, têxtil (MICUSIK, 2007, automobilística (HUFENBACH, 2011), médica (DOLCE, 2012), e inúmeras outras. As configurações das disposições dos grupamentos metila estão representados na Figura 2.

Figura 2. Estrutura polimérica do Polipropileno



Por estas razões o PP se apresenta como um dos polímeros termoplásticos mais relevantes do mercado atualmente e por isso suas aplicações se estendem desde a produção de polímeros especiais ao uso componentes de blendas e compósitos. Porém a sua baixa compatibilidade com outros materiais por conta de suas propriedades superficiais como a hidrofobicidade, tem exigido a sua modificação superficial ou estrutural, para que possa ser aplicável em um número maior de casos.

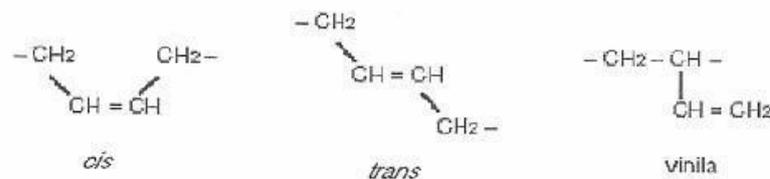
#### 2.4. Estireno-Butadieno-Estireno

Elastômeros termoplásticos (TR) do tipo Estireno-Butadieno-Estireno (SBS), são copolímeros que combinam as propriedades da borracha com a facilidade de processamento dos plásticos (BRYDSON, 1988). Esses materiais representam um marco importante na evolução do processamento de polímeros, uma vez que o produto final obtido exibe todas as características dos elastômeros tais como, tenacidade, elasticidade, além de uma ampla faixa de valores de dureza, sem a necessidade de utilização do método tradicional de vulcanização (PETHOLDZ, 1989). Permite o uso em embalagens onde se requer flexibilidade e resistência à quebra por choque mecânico, além de serem utilizados em solados de calçados, em revestimentos de fios e cabos de peças automotivas.

As borrachas termoplásticas estirênicas apresentam uma estrutura química composta de duas fases, onde a fase estirênica é dispersa na fase elastomérica.

Esta fase pode ser composta de isopreno (SIS) ou butadieno (SBS). Em ambos os casos, o segmento elastomérico contém duplas ligações que são reativas e limitam a estabilidade do elastômero diante de interações com radiação ultravioleta (HOLDEN, 1975). No caso do SBS, o segmento elastomérico pode ser constituído de duplas ligações *cis* e *trans* originadas na polimerização 1,4 do butadieno e de duplas vinílicas obtidas na polimerização 1,2 conforme a Figura 3. Estudos sobre a reticulação do SBS através de radiação ultravioleta mostraram que no butadieno, as duplas ligações vinílicas são mais reativas do que as duplas *cis* e *trans* frente a radiação (MATEO, 2000)

Figura 3. Constituição do segmento elastomérico da SBS



### 3. SITUAÇÃO ATUAL

O tratamento de materiais poliméricos com radiação ultravioleta (UV) ou UV de vácuo (VUV) consegue efeitos semelhantes ao tratamento com plasma, tais como hidrofobicidade e modificações das propriedades químicas da superfície, porém, com certas diferenças que remetem à vantagens e desvantagens (SEKIGUSHI, 1996). As vantagens proporcionadas pelo tratamento com radiação UV chamou a atenção de diversos pesquisadores para que optassem pela utilização deste tipo de radiação para controlar a formação de radicais livres na superfície do material e modifica-la de maneira desejada. Alguns estudos utilizando radiação laser e lâmpadas de alta potência (CHAN, 1996) ou uma combinação de radiação UV com oxidação com ozônio (ZHU, 2004), mostram que a incorporação de diferentes grupos funcionais na superfície pode ser realizada.

Estudos sobre os mecanismos de reação de várias membranas de poliimidas contendo grupos cromóforos ftalimida foram realizados. Foi constatado que as membranas sofreram um processo foto-oxidativo induzindo uma modificação superficial quando a mesma foi irradiada com radiação UV. O mecanismo proposto sugere a abstração de hidrogênio do cromóforo. Os radicais formados então reagem rapidamente com oxigênio, formando radicais peróxidos ( $\text{ROO}\cdot$ ) e também com átomos de hidrogênio abstraídos, formando peróxidos ( $\text{ROOH}$ ) (MEIER, 1993).

Ao expor filmes de PSU e poliétersulfona, (PESU) sob radiação UV em presença de água deionizada, observou-se uma grande redução do ângulo de contato em água (WCA) (BORMASHENKO, 2008). Esse resultado foi explicado devido a foto-oxidação dos filmes e também pela liberação de surfactantes de baixo peso molecular (ácido dissulfônico), resultante da reação dos íons de sulfato liberados pela quebra das ligações da PSU e PESU. Porém a metodologia não obteve um resultado duradouro e o polímero recuperou suas propriedades hidrofóbicas.

O solvente utilizado na enxertia também poderá interferir nos resultados. Experiências envolvendo o enxerto de ácido metacrílico e ácido acrílico em superfícies de polietileno utilizando radiação UV foram realizadas (WANG E BROWN, 1994). Comparando diferentes solventes alifáticos, aromáticos e polares, os autores constataram que os solventes mais favoráveis para realizar a modificação superficial são: clorofórmio e o ciclohexano, enquanto o etanol e tolueno se apresentaram desfavoráveis ao tratamento, pois interferem na absorção de radiação UV. Fato que afeta diretamente os valores de hidrofobicidade obtidos no final do processo.

Para resolver tal problema, a utilização da interface sólido/gás ou sólido/vapor se mostra como uma excelente alternativa. Além de eliminar a utilização do solvente a técnica também acrescenta como parâmetros controláveis a pressão do gás ou vapor utilizado, o qual representa um papel importante na modificação da superfície.

Tendo em vista tais qualidades, a enxertia induzida por radiação UV é uma ótima técnica para modificar superfícies poliméricas e com ela se pode melhorar

algumas propriedades que estão diretamente relacionadas com a classe de grupos químicos tais como: biocompatibilidade e adesão. Por exemplo, quando é necessário melhorar a molhabilidade de uma superfície, o enxerto de grupamentos oxigenados, nitrogenados ou outros grupamentos hidrofílicos mostra uma extrema efetividade no aumento da hidrofiliabilidade (JANORKAR, 2006).

Estudos sobre a modificação superficial do poliuretano (PU) utilizando luz UV foram realizados. (RAJAJEYAGANTHAN *et al.*, 2011; WEIBEL *et al.*, 2009; WEIBEL *et al.*, 2007). Os estudos relatam aumentos na concentração de grupamentos oxigenados que correspondentemente irá aumentar a hidrofiliabilidade da superfície polimérica pelo fato da modificação ocorrer em presença de oxigênio ao passo que a concentração de carbono decai. Quando a modificação ocorreu sob atmosfera de vapores de ácido acrílico (AA), a formação de um filme de ácido poli (ácido acrílico) (PAA) sobre a amostra do polímero foi confirmada, além da enxertia de grupamentos oxigenados como carbonila e hidroxila na superfície.

A absorção da luz em certos comprimentos de onda pelos grupos carbonilas, resultam na formação de radicais, que podem reagir com os outros radicais gerados pela cisão homolítica do poliéster ou abstrair hidrogênios da cadeia polimérica. Esses radicais são os responsáveis pela eficiente reação de polimerização observadas em WEIBEL (2010) e WEIBEL *et al.* (2009), cuja metodologia conseguiu formar uma camada de PAA quando polímeros são irradiados com radiação UV sob uma atmosfera de vapores de AA.

#### 4. OBJETIVOS

Este projeto tecnológico tem como objetivo geral melhorar a adesão de superfícies de materiais poliméricos modificados pela combinação da radiação eletromagnética e a presença de vapores e gases reativos.

Para atingir o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

1. Modificação da superfície de filmes finos de polibutadieno (PBU) induzidos por radiação eletromagnética UV em presença de O<sub>2</sub> e AA.
2. Modificação de superfície do filme polimérico sintético (SBS-BR) induzido por radiação eletromagnética UV em presença de O<sub>2</sub> e AA
3. Modificação da superfície do filme polimérico sintético (PP) induzido por radiação eletromagnética VUV em presença de O<sub>2</sub>
4. Estudo da adesão entre a superfície dos materiais modificados e a cola epóxi.

## **5. PROPOSTA TECNOLÓGICA**

Contando com uma grande variedade de fontes de radiação disponíveis, um alto índice de controle experimental, procedimento experimental simples e de baixo custo, e de não depender do auxílio de fotocatalisadores, a técnica de enxerto induzido por radiação UV e VUV, se mostra altamente vantajosa diante de outras técnicas anteriormente citadas, proporcionando à superfícies modificada um baixo grau de contaminação e boa homogeneidade.

Este projeto tecnológico propõe uma metodologia capaz de modificar a superfície de um elastômero (estireno-butadieno-estireno - SBS-BR) e um polímero sintético (Polipropileno - PP) utilizando radiação UV em presença de gases e vapores reativos, como metodologia de modificação superficial visando um aumento da hidrofiliabilidade superficial que acarretará em um aumento da adesão entre os substratos poliméricos e a superfície.

## **6. METODOLOGIA**

### **6.1. Preparação dos Filmes**

Os polímeros utilizados neste projeto foram o polímero Polibutadieno (PBU) fornecido em colaboração com a professora Marly Jacobi, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O elastômero SBS foi fornecido pela empresa Arteccla<sup>®</sup> (nome comercial SBS-BR) e o polímero sintético PP fornecido pela empresa Braskem<sup>®</sup>. Para a solução de PBU utilizou-se Clorofórmio Fmaia (99,8%). Os gases, Oxigênio 99,99% e Nitrogênio 99,999% da Air Liquide Brazil Ltda., foram utilizados como recebidos. Ácido Acrílico >99% obtido da Merck S.A.

Todos os instrumentos e materiais utilizados foram lavados com uma sequência de três solventes, em ordem crescente de polaridade, a fim de remover qualquer contaminante orgânico. Os solventes utilizados foram Heptano Synth (99,0%), Clorofórmio Fmaia (99,8%) e Álcool Isopropílico Synth (99,5%).

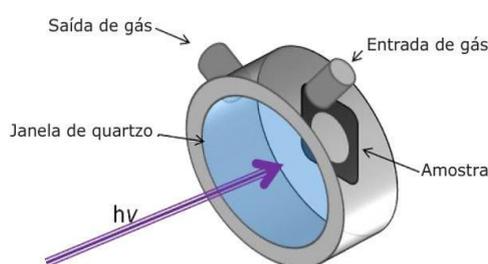
Os filmes de PBU foram preparados pela técnica de revestimento rotacional, *spin-coating*, (~ 1500-2000 rpm) aplicando-se duas gotas (~0,1mL) de uma solução  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de PBU sobre um substrato de aço inoxidável de 1 cm x 1 cm.

## 6.2 Fotólises

A primeira etapa do estudo consistiu no tratamento de filmes de PBU preparados no laboratório com o objetivo de sistematizar o tratamento. Estas experiências com irradiação UV foram realizadas a temperatura ambiente com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (250 W comercial), na qual se retirou o vidro externo, deixando o bulbo interior de quartzo exposto. Os raios UV foram focados utilizando uma lente de quartzo para obter uma área de iluminação homogênea de ~ 1 cm<sup>2</sup>. Os filmes de PBU foram inseridos em um reator fotoquímico (Figura 4) contando com uma janela de quartzo de 2,54 cm de raio permitindo a passagem dos raios UV. Realizou-se o tratamento com radiação UV na presença de diferentes gases (O<sub>2</sub> e AA) para funcionalizar a superfície polimérica com grupos funcionais polares.

Um fluxo de nitrogênio, foi utilizado para introduzir os vapores de AA de alta pressão dentro do reator fotoquímico. Manteve-se o fluxo dos gases constante e controlado em aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/min. As triplicatas de amostras foram tratadas com tempos de fotólise diferentes (0, 15, 30, 60 min).

Figura 4. Representação do reator utilizado para as fotólises das amostras de PBU



As modificações com irradiação UV das amostras de SBS-BR foram realizadas a temperatura ambiente em um reator de bancada (Figura 5) composto por uma caixa retangular em alumínio, que também conta com entrada e saída dos gases, mas nesse caso a fonte de irradiação foram 5 lâmpadas germicidas de 6 W como demonstrado na Figura 6.

Para as amostras funcionalizadas com AA, o sistema foi adaptado com um reator interno secundário (Figura 7) e foram utilizados apenas três das cinco lâmpadas germicidas, com fluxo de  $N_2$  de  $10-20 \text{ cm}^3/\text{min}$ . O mesmo fluxo foi utilizado para as amostras tratadas com  $O_2$ . Os tempos de irradiação das amostras com  $O_2$  e AA foram de 0, 15, 30 e 60 minutos.

Figura 5. Reator utilizado nas fotólises das amostras de SBS-BR. Em (a) reator desligado e em (b) com as 5 lâmpadas germicidas ligadas para uso.

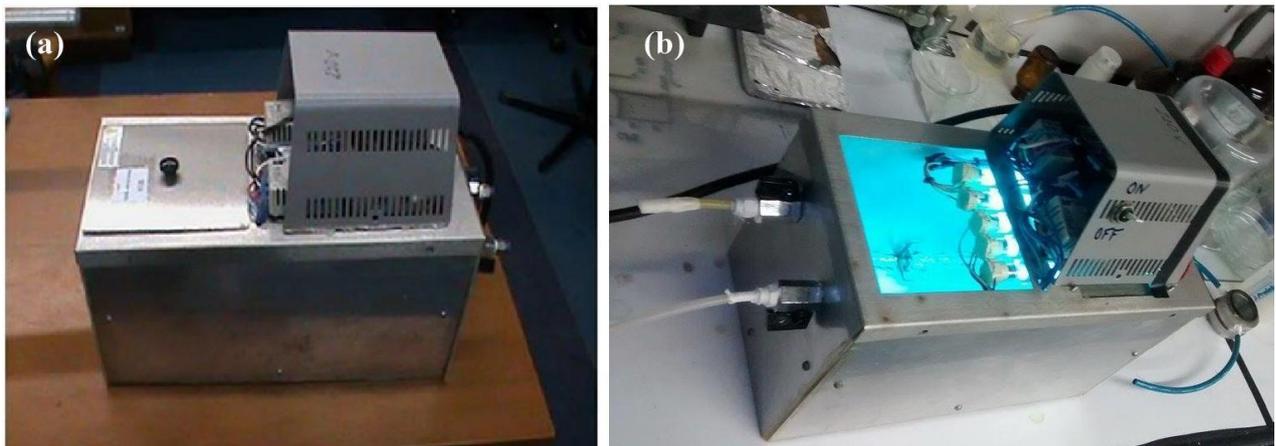


Figura 6. Parte Superior do reator utilizado nas fotólises das amostras de SBS-BR, mostrando a disposição das lâmpadas.

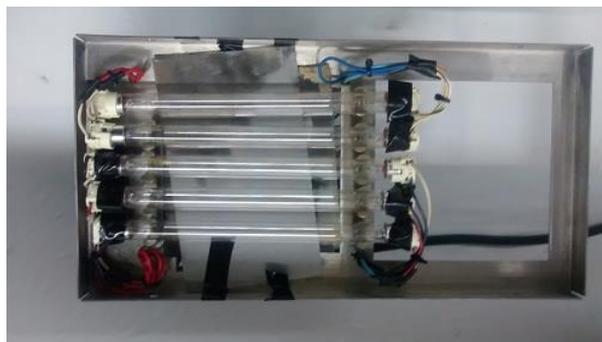


Figura 7. Reator interno utilizado nas fotólises das amostras de SBS-BR com atmosfera de Ácido acrílico



Em caráter experimental, foram realizadas fotólises com amostras de PP em um reator VUV que conta com entrada e saída de gases como representado na FIGURA 8. As amostras foram irradiadas utilizando uma lâmpada Hammatsu de D<sub>2</sub> emitindo a 7,6 eV (163 nm) em presença de N<sub>2</sub> com fluxo constante de 10-20 cm<sup>3</sup>/min em diferentes tempos (0, 15, 30, 60 min). Após a irradiação um fluxo de O<sub>2</sub> foi introduzido para oxidar os radicais formados durante a iluminação VUV.

Figura 8. Reator VUV utilizado para realizar as fotólises das amostras de PP em atmosfera de N<sub>2</sub> e a lâmpada VUV utilizada como fonte de irradiação



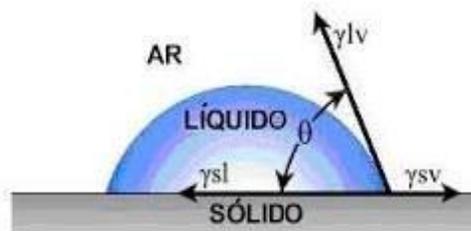
### 6.3. Caracterização das Superfícies

#### 6.3.1 Ângulo De Contato Com Água (Wca)

O Ângulo de contato (WCA) com água da superfície de um material indica, através das propriedades físico-químicas dos meios de contato (sólido, líquido, vapor), se essa possui propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas.

O ângulo de contato  $\theta$ , representado na Figura 9, é determinado pelo balanço de forças das tensões superficiais ( $\gamma$ ), ao longo da linha de contato entre a gota e a superfície.

Figura 9. Representação do equilíbrio de forças de superfície que resultam o ângulo de contato com água



Este ângulo é representado pela Equação de Young:

$$\theta = \cos^{-1}[\gamma_{sv} - \gamma_{sl}/\gamma_{lv}]$$

O comportamento da gota sobre a superfície analisada mostra o grau de molhabilidade que esta possui. Para  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  a superfície é considerada como hidrofílica e para  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  a superfície é tida como hidrofóbica.

Para as medições dos ângulos de contato de todas as amostras utilizadas neste projeto, foi utilizado o equipamento Krüss DSA30, com a análise realizada pelo software DSA4 – DropShapeAnalysis – versão 4.00.1.1(HS).

### 6.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIT-ATR)

As análises de infravermelho das amostras de SBS-BR e de PP tratadas e não tratadas, foram realizadas em aparelho Bruker, modelo Alpha-P de módulo ATR com prisma de diamante. Os espectros foram obtidos em corridas de 32 scans, com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , antes e após as irradiações UV.

### 6.4 Testes de Adesão

Após os tratamentos, a cola epóxi [(PVC 110 AFL (L16)], fornecida pela empresa ARTECOLA, foi colocada nas superfícies dos filmes modificados superficialmente e, finalmente, as amostras modificadas foram encaminhadas para o laboratório de materiais poliméricos, onde foram realizados testes de adesão nas amostras antes e depois dos tratamentos fotoquímicos para medir a adesão existente entre os substratos poliméricos e a cola epóxi aplicada.

Pinos de tração de 10 mm denominados “dollys” foram colados nas amostras misturando os dois componentes da cola Araldite 2011 (*Huntsman Advanced Materials Americas Inc.*, EUA) e deixou-se secando por 24 h em exposição à luz.

Uma fita adesiva foi colada em volta do pino para fixá-lo junto às amostras. Após o período de secagem da cola, a fita adesiva foi removida e uma ranhura com um estilete foi feita no recobrimento em torno do pino de tração para facilitar a remoção do pino e obter um valor mais exato de força de arranque.

Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios *Positest* modelo AT-A em modo automático. O pino de tração foi acoplado ao equipamento de ensaio e então arrancado da superfície da amostra com uma força de arranque de 10 MPa/s.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1. Caracterização das Superfícies

#### 7.1.1. Ângulo de Contato com Água (WCA)

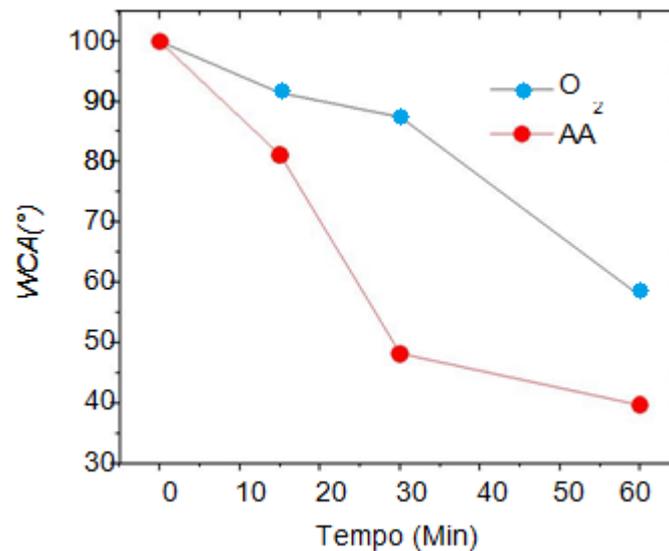
Os Filmes de PBU irradiados com radiação UV, tanto sob atmosfera de O<sub>2</sub> quanto AA apresentaram uma grande redução de seu WCA.

O PBU geralmente apresenta um WCA no valor de 100°, ou seja, apresenta uma propriedade hidrofóbica. Após o tratamento fotoquímico em diferentes tempos como representado na Figura 10, os filmes mostraram uma tendência de redução de WCA com o tempo de fotólise.

A menores tempos o decréscimo do ângulo é mais acentuado para as amostras irradiadas em presença de AA, como visto na Figura10, para um tempo de tratamento com AA de 15 min as amostras apresentaram um WCA de ~ 80°, enquanto que para as amostras tratadas com O<sub>2</sub> o WCA foi de ~90°.

Para maiores tempos de tratamento existe uma tendência das amostras tratadas com AA de estabilizar-se o valor do WCA em ~40-45°, enquanto que para o PBU tratado com O<sub>2</sub> a redução do WCA continua a tempos maiores.

Figura 10: Variação do WCA em função do tempo de tratamento das amostras de PBU com radiação UV em presença de O<sub>2</sub> e AA

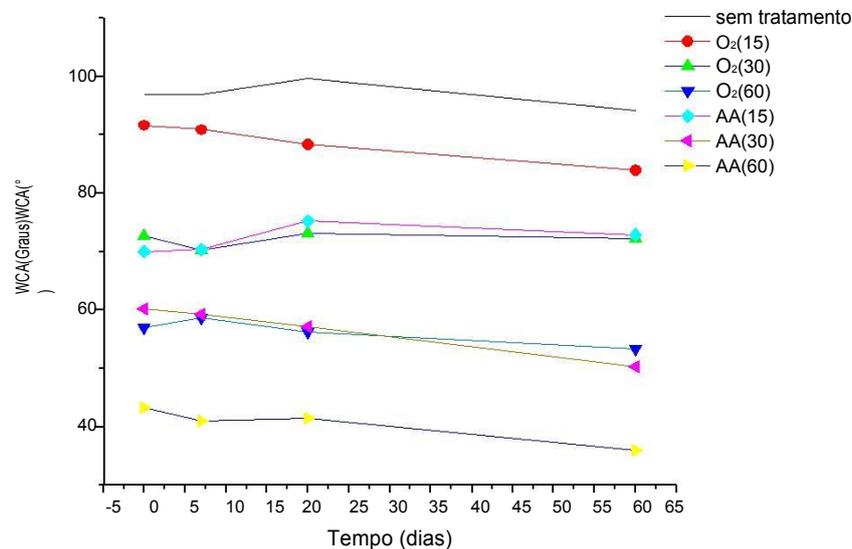


Esta redução do WCA, tanto nos tratamentos com AA como nos tratamentos com oxigênio demonstram que as amostras adquiriram características hidrofílicas devido a inserção de grupos polares na superfície. A amostra sem tratamento é considerada hidrofóbica e, conforme o aumento no tempo de ambos os tratamentos, o grau de hidrofilicidade também aumenta.

Observa-se que o tratamento com AA é mais efetivo na busca da hidrofilicidade em comparação com o tratamento com O<sub>2</sub>, pois, em tempos mais curtos, adquirem-se ângulos de contato menores.

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 como demonstrado na Figura 11, não sendo constatado aumento significativo na hidrofilicidade de nenhuma superfície de amostra, demonstrando que o tratamento proporciona um resultado duradouro e eficiente.

Figura 11: Variação do WCA das amostras de PBU em função do tempo de envelhecimento



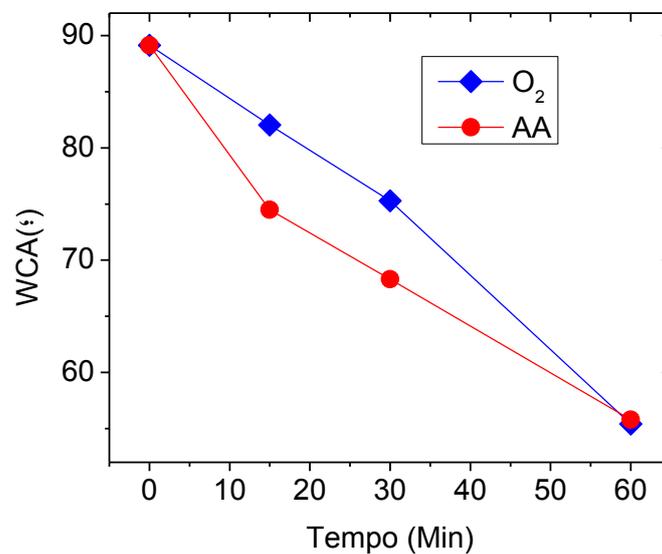
Após o estudo realizado com PBU onde se mostrou que o tratamento fotoquímico na presença de atmosferas de O<sub>2</sub> e AA consegue aumentar a molhabilidade das superfícies tratadas se precedeu a tratar as amostras comerciais de SBS-BR. Assim foi possível observar que as amostras de SBS-BR irradiadas com UV na presença de O<sub>2</sub> e AA, apresentaram um comportamento semelhante aos dos filmes de PBU tanto sob atmosfera de O<sub>2</sub> quanto AA apresentando reduções consideráveis de seu WCA e demonstrando uma tendência de redução com o tempo de fotólise como representado na FIGURA 12.

A superfície do elastômero sem tratamento apresentou um WCA no valor de 90°, comprovando sua natureza hidrofóbica, e observou-se que ambas as amostras fotolisadas em atmosferas de O<sub>2</sub> e AA apresentaram uma tendência de redução com o tempo de fotólise semelhante, sendo praticamente idêntico o valor do ângulo de contato das amostras fotolisadas durante 60 minutos.

Este fato é devido à diferença de intensidade das irradiações das amostras. Como era esperado que o tratamento sob atmosfera reativa de AA apresentasse valores de WCA menores quando comparado ao tratamento com oxigênio de acordo

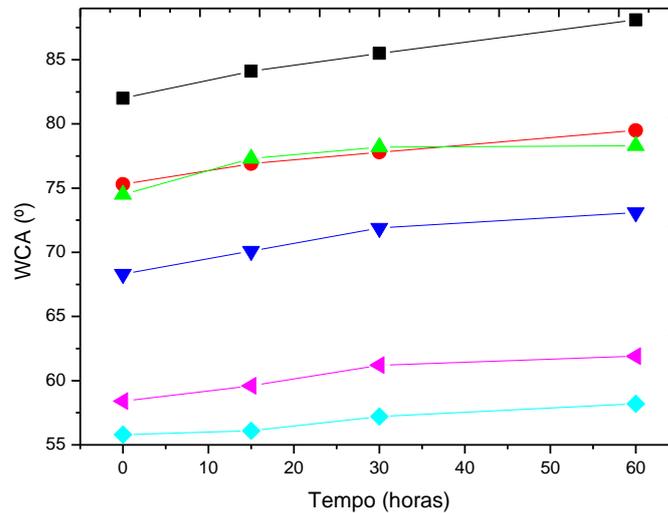
com o estudo com PBU. O número de lâmpadas utilizadas na fotólise utilizando AA fora reduzido a fim de se obter uma redução do ângulo de contato com menor gasto energético. Comprovando que com uma fonte de irradiação de menor potência poderemos obter o mesmo resultado satisfatório utilizando o método com O<sub>2</sub>.

Figura 12: Variação do WCA em função do tempo de tratamento das amostras de SBS-BR com radiação UV em presença de O<sub>2</sub> e AA



Os WCA dessas amostras também foram observados por um período de 2 meses, e observou-se que o WCA modificou razoavelmente para todas as amostras como mostrado na Figura 13, não sendo constatado aumento significativo no WCA de nenhuma superfície de amostra, demonstrando mais uma vez a eficiência e durabilidade que o tratamento proporciona para a superfície de amostra.

Figura 13. Variação do WCA das amostras de SBS-BR em função do tempo de envelhecimento

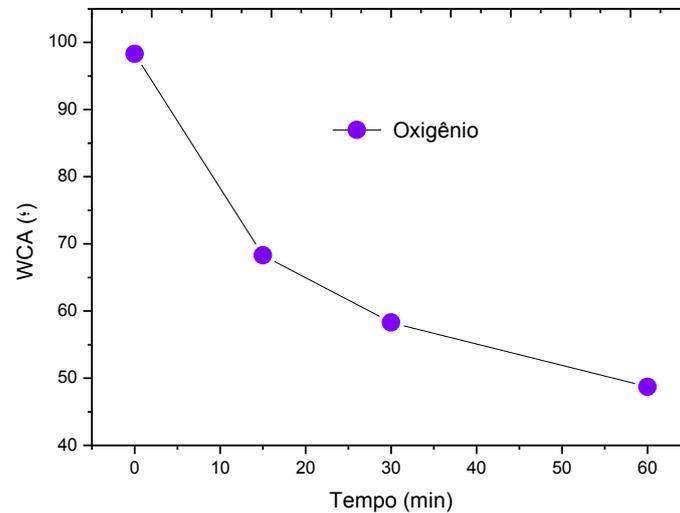


O estudo de irradiação VUV das amostras de PP irradiadas com radiação VUV, também apresentou uma grande redução de seu WCA.

O WCA do PP sem tratamento apresentou um valor de  $100^\circ$ , ou seja, também sendo considerada uma superfície hidrofóbica. Após o tratamento fotoquímico em diferentes tempos como representado na Figura 14, os filmes mostraram uma tendência de redução de WCA com o tempo de fotólise.

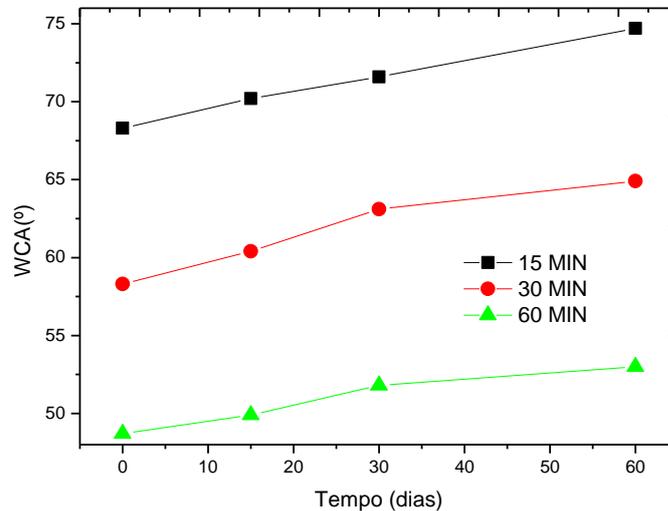
A amostra que apresentou menor decréscimo do WCA foi a de 15 min com uma diferença de  $\sim 30^\circ$ , e a amostra que apresentou o maior decréscimo do WCA foi o da amostra irradiada por mais tempo (60 min) com um WCA de  $\sim 50^\circ$ .

Figura 14: Variação do WCA em função do tempo de tratamento das amostras de PP com radiação VUV



Para verificar mais uma vez a durabilidade do tratamento, os WCA dessas amostras também foram observados por um período de dois meses, e observou-se que o WCA modificou razoavelmente para todas as amostras como mostrado na Figura 15, sendo constatado um pequeno aumento praticamente constante do ângulo de contato da amostra, mas mantendo o material hidrofílico após dois meses de medidas.

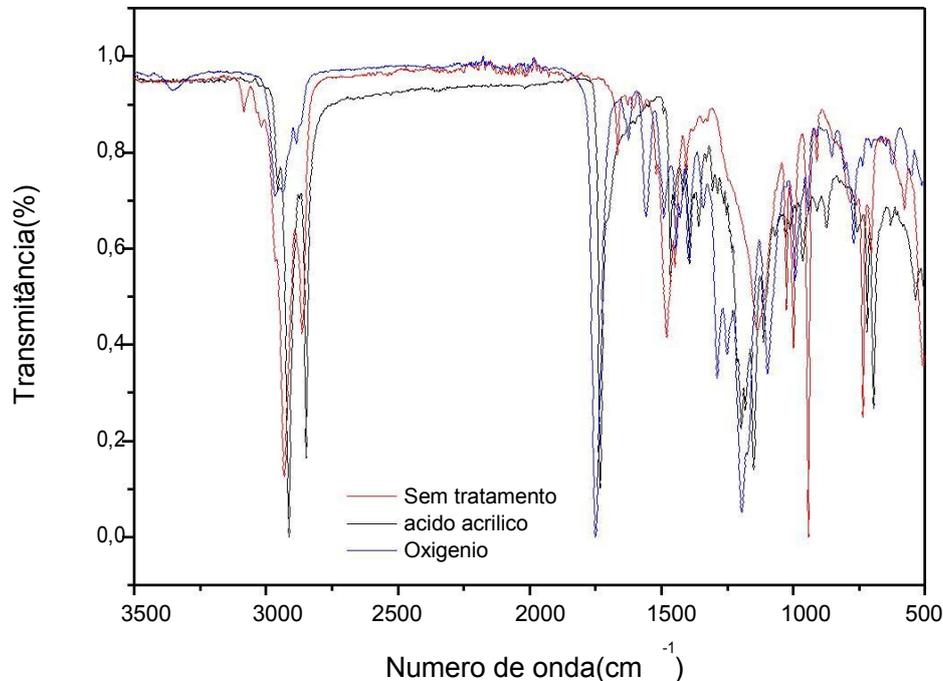
Figura 15. Variação do WCA das amostras de PP em função do tempo de envelhecimento.



### 7.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

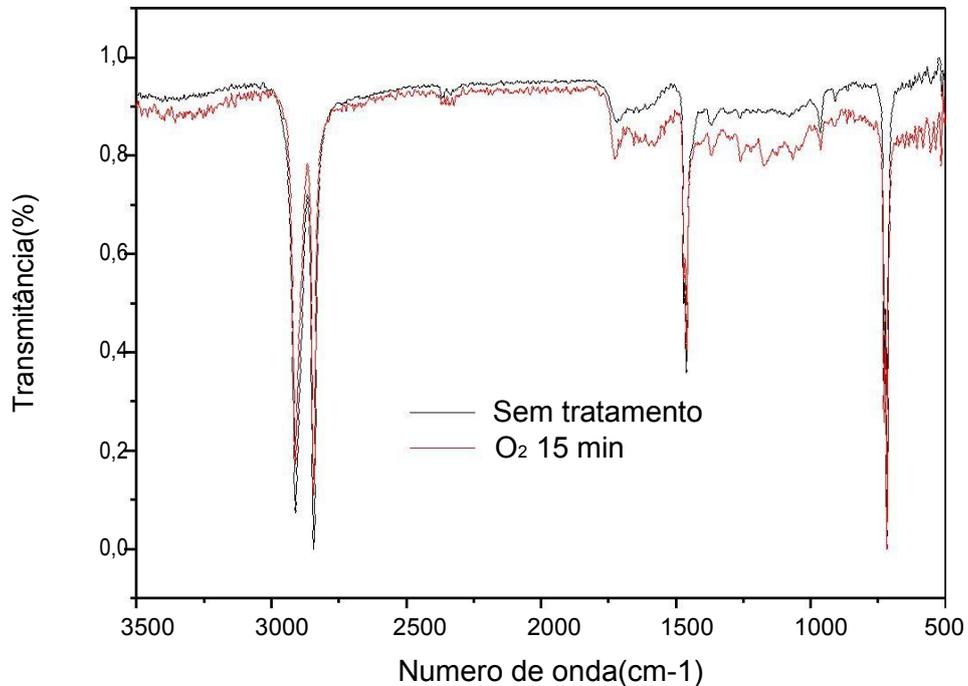
Com o objetivo de identificar os grupos funcionais enxertados na superfície realizou-se análise de FTIR-ATR, como se pode observar na FIGURA 16, os espectros FTIR-ATR para o SBS-BR sem tratamento e com 60 min de fotólise com O<sub>2</sub> e AA apresentaram as bandas correspondentes a grupos hidroxila e carbonila aparecem com sinais intensos em seus intervalos correspondentes, sendo um forte indicativo de um possível filme de poliácido acrílico. Outra banda também revelada no espectro é a de flexão –C-O (RIVATON, 1999), nos arredores de  $1280\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma formação de éster. Nas amostras que foram tratadas com radiação UV e O<sub>2</sub>, os espectros mostrados na Figura 16, revelam os mesmos grupos, porém com uma banda de hidroxila não tão intensa como no caso em que se utiliza o AA.

Figura 16. Espectros FTIR-ATR das amostras de SBS-BR irradiadas com O<sub>2</sub> e AA em tempos de 60 min.



Na Figura 17 observamos o espectro FTIR-ATR para o PP sem tratamento e com 15 min de fotólise, foi possível observar os picos referentes ao polímero em 2948, 2916, 2867 e 2837  $\text{cm}^{-1}$  referentes a bandas de absorção do estiramento C-H e em 1455 e 1375  $\text{cm}^{-1}$  referentes à deformação angular dos grupos C-H (LIANG, 1961). Porém não é apresentada nenhuma alteração comprovando a inerteza de grupamentos polares na superfície via tratamento VUV. Devido a que a radiação VUV é fortemente absorvida nos primeiros ~50-100 nm do material, dependendo do coeficiente de absorção molar, e a técnica FTIR-ATR registra o sinal (onda evanescente) dentro de uma profundidade de ~1-3  $\mu\text{m}$ , a técnica não tem sensibilidade suficiente para observar variações no sinal de absorção infravermelho no tratamento VUV. Para detectar os grupos funcionais superficiais uma técnica de maior sensibilidade superficial como a espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) deveria ser utilizada.

Figura17. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PP sem tratamento e fotolisado com irradiação VUV.



## 7.2. Testes de Adesão

Medidas de adesão realizadas pelo método de arranque (*pull-off*) foram efetuadas nos polímeros para avaliar as variações encontradas na aderência entre o substrato e o adesivo aplicado após diferentes períodos de tratamento.

Os resultados dos testes de adesão realizados nas amostras de SBS-BR são apresentados na Figura 18 e os testes realizados nas amostras de PP estão apresentados na Figura 19.

Observa-se as diferentes forças adesivas para o elastômero sem tratamento e para as amostras tratadas por, 15 min, 30 min e 60 min. Com um aumento do tempo de irradiação, uma melhora na adesão é observada. Quando as amostras são irradiadas por 15 min com atmosfera de O<sub>2</sub> e AA, a força adesiva aumenta

alcançando 9,5 N/cm<sup>2</sup> e 24 N/cm<sup>2</sup> e, desta forma, ultrapassam o valor encontrado para a amostra sem tratamento, de 2,5 N/cm<sup>2</sup>. A força adesiva máxima encontrada foi após 60 min de tratamento com radiação UV com atmosfera de AA, alcançando um valor de 42 N/cm<sup>2</sup>, isto é, uma força adesiva 17 vezes maior do que a amostra não tratada. As amostras de PP demonstraram um comportamento parecido com o observado com o elastômero sendo o melhor resultado de colagem o tratamento realizado em 60 minutos com uma força de arranque de 64 N/cm<sup>2</sup>, resultando uma força 13x maior do que a amostra sem tratamento que apresentou uma força de arranque de 5 N/cm<sup>2</sup>.

Figura 18. Resultado de testes de adesão para amostras de SBS-BR tratados com irradiação UV e utilizando O<sub>2</sub> e AA em diferentes tempos

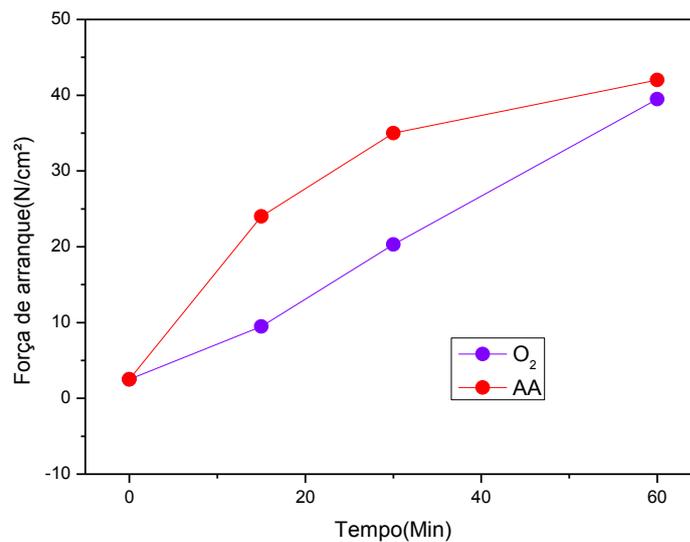
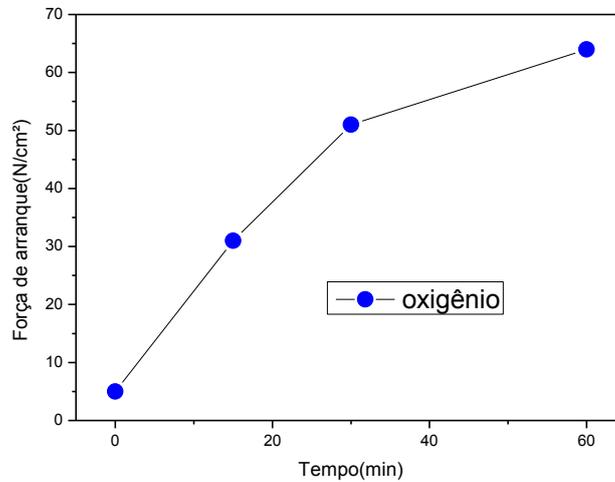


FIGURA 19. Resultado de testes de adesão para amostras de PP tratados com irradiação VUV



O aumento na força adesiva ocorre provavelmente devido à formação de ligações covalentes na interface entre o substrato modificado e a cola epóxi. A formação das ligações covalentes ocorre a partir das reações radiculares iniciadas fotoquimicamente através da absorção de radiação UV e geração de radicais livres na região superficial polimérica.

Considerando que sem tratamento fotoquímico a cola epóxi era aderida apenas por interações intermoleculares, a formação de ligações químicas entre o polímero e o adesivo representou um aumento na adesão, como pode ser observado nas Figuras 18 e 19.

As amostras de SBS-BR após o tratamento fotoquímico apresentam uma força adesiva maior se comparado às amostras sem tratamento, devido à formação dessas novas ligações. É possível observar quando tempos mais longos de irradiação, como 60 min são utilizados, a força adesiva aumenta em relação ao valor medido para 15 min de tratamento com O<sub>2</sub> e AA como atmosferas reativas, alcançando 39,5 e 42,0 N/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Resultado similar foi obtido para amostras de PP quando irradiadas com radiação VUV e logo expostas a uma atmosfera de oxigênio.

## 8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL

### 8.1. Custo das Matérias-Primas

Para realização das fotólises em escala industrial, inicialmente foi realizada uma pesquisa de mercado para avaliar os preços das matérias-primas utilizadas na fotólise do SBS-BR utilizando o tratamento por irradiação UV. Na Tabela 1, estão relacionados os respectivos valores de mercado com as quantidades (Fontes: Sigma-Aldrich, Orion, White Martins e CEEE). Nesse cálculo realizado não foi levado em conta o custo de compra e nem de manutenção dos reatores, material de vidro e quartzo, mangueiras, reguladores de pressão, mantas magnéticas e outros materiais necessários para os tratamentos.

Tabela 1 – Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise de 60 minutos.

<b>Matéria Prima</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Custo</b>
Lâmpadas	5 Lâmpadas	R\$75,13
Nitrogênio	900 cm <sup>3</sup>	R\$<0,01
Oxigênio	900 cm <sup>3</sup>	R\$<0,01
Ácido Acrílico	10 mL	R\$0,70
Eletricidade	0,96kW/h	R\$0,35

Para os cálculos das quantidades de matéria prima necessárias para uma possível escala industrial, construiu-se a Tabela 2 em que está relacionado à quantidade de matéria prima necessária para uma fotólise considerando 8h de iluminação contínua e utilizando uma lâmpada de 400 W.

Tabela 2 – Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise em escala industrial

<b>Matéria Prima</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Custo</b>
Lâmpadas	1 Lâmpada	R\$100
Nitrogênio	998,4 m <sup>3</sup>	R\$0,50
Oxigênio	998,4 cm <sup>3</sup>	R\$0,42
Ácido Acrílico	1000 mL	R\$496,30
Eletricidade	96kW/h	R\$41,68

O custo total para a funcionalização da superfície de SBS-BR em escala industrial foi de R\$ 638,9 para uma fotólise feita com uma lâmpada de 400 W, tempo de duração de 8h e fluxo de gases de 10cm<sup>3</sup>/min. É possível concluir que o tratamento com irradiação UV possui custo viável para sua produção em escala industrial.

## 9. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostraram que a metodologia utilizada de tratamento de radiação eletromagnética (UV ou VUV) na presença de atmosferas reativas permite modificar permanentemente a superfície dos polímeros estudados dentro do período máximo investigado de dois meses.

Amostras poliméricas que originalmente apresentavam superfícies hidrofóbicas (PBU, SBS-BR e PP), após irradiação tanto com radiação UV quanto com VUV na presença de atmosferas reativas, foram convertidas em hidrofílicas. O aumento da molhabilidade foi proporcional ao tempo de irradiação: a maior tempo de irradiação a superfície é mais hidrofílica.

Análise de FTIR-ATR para os tratamentos UV permitiu conhecer o tipo de grupos funcionais enxertados na superfície após os tratamentos e compreender que o aumento da hidrofílicidade se deve principalmente à incorporação de grupos

polares como, C=O na superfície polimérica.

O aumento da molhabilidade teve como resultado imediato o aumento da adesão de uma cola epóxi à superfície modificada superficialmente representando aumentos de ~10 e ~13 vezes com respeito aos polímeros sem tratamento para tratamentos UV e VUV respectivamente.

A metodologia utilizada de modificação superficial de polímeros é simples de ser implementada em escala maior do que a de bancada e com o uso de fontes com maior fluxo de fótons na região espectral de absorção do polímero, é possível reduzir os tempos de irradiação para adequá-los às necessidades da indústria.

Quanto ao planejamento da produção em escala industrial, obteve-se um processo de razoável viabilidade prática e econômica para a modificação superficial que, apresenta resultados eficazes e de baixo custo, o que comprova o potencial para competir no mercado.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLYTHE, A. R., et al. Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of auto adhesion. **Polymer**, v. 19, n. 11, p. 1273-1278, 1978.

BORMASHENKO, E.; POGREB, R.; WHYMAN, G.; BORMASHENKO, Y.; JAGER, R.; STEIN, T.; SCHECHTER A.; AURBACH D. The reversible giant change in the contact angle on the polysulfone and polyethersulfone Films Exposed to UV irradiation. **Langmuir**, v. 24, n. 12, p. 5977-5980, 2008.

BRYDSON, J.A. **Rubbery Materials and their Compounds. 5.ed. London and New York:** Elsevier science publishers ltd, London and New York, 1988.

CHEN, H., et al. Biocompatible polymer materials: Role of protein–surface interactions. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 11, p. 1059-1087, 2008.

CHOI, H.-S., et al. Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, n. 1, p. 55-64, 2004.

DOLCE, C.J., ET AL., Evaluation of Soft Tissue Attachments to a Novel Intra-abdominal Prosthetic in a Rabbit Model. **Surgical Innovation**, v. 19, n. 3, p. 295, 2012.

GOPAL , R.; ZUWEI, M.; KAUR, S.; RAMAKRISHNA, S.; Surface Modification and Application of Functionalized Polymer Nanofibers. **Molecular building blocks for nanotechnology: from diamondoids to nanoscale materials ans applications.** Springer Berlin / Heidelberg, p 72-91. 2007.

HOLDEN, G. in **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2.ed. New York: 5 416 John-Wiley & sons, 1985.

HUFENBACH, W., ET AL., Polypropylene/glass fibre 3D-textile reinforced composites for automotive applications. **Materials & Design**, v. 32, n. 3, p. 1468-1476, 2011.

JANORKAR A.V.; PROULX S.E.; METTERS A.T.; HIRT D.E. Surface-confined photopolymerization of single- and mixed- monomer system to tailor the wettability of poly(L-lactide) film. **Journal Polym Sci: Part A: Polym. Chem**, v. 44, n. 22, p. 6534-6543, 2006.

KARIAN, H.G., **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 2.ed. Michigan: Marcel Dekker, Inc. 740, 2003.

KESSLER, F., et al. Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: benefits in relation to plasma treatment. **Polymer International**, v. 62, n. 2, p. 310-318, 2013.

LIANG, C.Y. and Pearson, F.G., Infrared spectra of crystalline and stereoregular polymers: Part I. Polypropylene. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 290, 1961.

MATEO J.L.; Bosch P.; Serrano, J.; Calvo,M.; sorption and diffusion of organic solvents through photo-crosslinked SBS block copolymers **European Polymer Journal**, v. 36, n. 9, p. 1903-1910, 2000.

MEIER, I. K.; Langsan, M.; Photochemically induced oxidative surface modification of polyimide films. **Journal of Polymer Science A: Polymer Chem**, v. 31, n. 1 . p. 83-89, 1993.

MIČUŠÍK, M., ET AL., Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 22, p. 914-923, 2007.

MITCHELL, S. A., et al. Orientation and confinement of cells on chemically patterned polystyrene surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 46, n. 2, p. 108-116, 2005.

PETZHOLD, C. L - **Influência de ligações de Hidrogênio sobre as propriedades de elastômeros e ligas elastoméricas**.1989. 143 f. Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **1989**.

RAJAJEYAGANTHAN, R., et al. Surface Modification of Synthetic Polymers Using UV Photochemistry in the Presence of Reactive Vapours. In: 10<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 13/10/2009. Foz do Iguaçu. **Macromolecular Symposia**. WILEY-VCH Verlag, v. 299-300, p. 175-182.

RIVATON, A.; GARDETTE, J.L. Photodegradation of polyethylene and polysulfone. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3 , p. 385-403, 1999.

ULBRICHT M.; HE D.; SUSANTO H.; Photo-irradiation for preparation, modification and simulation of polymeric membranes. **Progress in Polymer Science**,vol. 34 , n.1, p. 62–98, 2009

VORONIN, S. A., et al. Time-resolved mass and energy spectral investigation of a pulsed polymerising plasma struck in acrylic acid. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 768-775, 2006.

WEIBEL, D. E., et al. Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 18, p. 5489-5495, 2009.

WEIBEL, D. E., et al. Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 293, n. 1–2, p. 124-132, 2007.

WANG, C., et al.,  $\beta$ -Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of  $\beta$ -nucleating agent and different crystallinity poly(ethylene terephthalate). **Thermochimica Acta**, v. 559, n. 1, p. 17-22, 2013.

WANG, H.; BROWN, H.R. Ultraviolet grafting of metacrylic acid and acrylic acid on high-density polyethylene in different solvents and the wettability of grafted high-density polyethylene. I. Grafting. **Journal of Polym Sci: Part A: Polym Chem**, v. 42, n. 2, p. 253-262, 2004.

WANG, H.; BROWN, H.R. UV grafting of metacrylic acid and acrylic acid on high-density polyethylene in different solvents and the wettability of grafted high-density polyethylene. II. Wettability. **Journal of Polym Sci: Part A: Polym Chem**, v. 42, n. 2, p. 263-270, 2004.

WIRSÉN, A., et al. Solvent-Free Vapor-Phase Photografting of Acrylamide onto Poly(ethylene terephthalate). **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2697-2702, 2005.

WIRSÉN, A., et al. Solvent free vapour phase photografting of acrylamide onto poly(methyl methacrylate). **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4554-4561, 2005.