



## FUNCIONALIZAÇÃO DE COMPÓSITO TERMOPLÁSTICO TENACIFICADO PARA PROMOVER ADESÃO EM LAMINADOS

Letícia C. Pittol<sup>1\*</sup>, Edison L. Francisquetti<sup>2</sup>, Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>

1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre RS

2 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

[leticia.pittol@ufrgs.br](mailto:leticia.pittol@ufrgs.br)

**Resumo:** Para contornar os problemas de adesão das superfícies dos polímeros poliolefinicos com substratos polares, diversas são as técnicas de modificação de superfície tempo-dependentes disponíveis, como tratamentos por chama, por plasma, descarga corona, entre outros, em que a molhabilidade é ajustada por modificação da energia livre de superfície, porém a instabilidade da energia superficial do substrato poliolefinico após o tratamento resulta na perda da funcionalidade com o passar do tempo, assim o polímero volta a ter as propriedades superficiais iniciais (hidrofóbico). Este trabalho aborda, portanto, uma técnica alternativa de aumento do grau de molhabilidade do substrato polimérico com o uso de agente funcionalizante (AF), e que apresenta maior estabilidade ao longo do tempo, para promover adesão em laminados. Para isso, foram adicionados três teores (1, 3 e 5 pcr) de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM) no compósito PP/EPDM/talco para a funcionalização da superfície. Para avaliar as propriedades dos substratos funcionalizados foram realizados ensaios físicos, químicos e adesivos. Os resultados mostraram que os compósitos funcionalizados obtiveram uma melhora na molhabilidade da superfície através do menor ângulo de contato, tornando-os menos hidrofóbicos. A amostra com 3 pcr de PPgAM foi a que apresentou os melhores resultados de molhabilidade e adesão, sendo considerada, então, a concentração ótima dentre as composições estudadas.

**Palavras-chave:** compósitos termoplásticos, PP, adesão, molhabilidade, funcionalização, PPgAM.

### **FUNCTIONALIZATION OF TOUGHENED THERMOPLASTIC COMPOSITES TO PROMOTE ADHESION IN LAMINATES**

**Abstract:** To overcome the adhesion problems of polyolefin polymers surfaces with polar substrates, various time-dependent surface modification techniques are available, such as flame and plasma treatments, corona discharge, among others, where the wettability is adjusted by modifying the surface free energy. However, the instability of the surface energy of the polyolefin substrate after treatment results in loss of functionality over time, and the polymer recovers initial (hydrophobic) surface properties. This work therefore addresses an alternative technique to increase the degree of wettability of the polymer substrate through the use of a functionalizing agent, which presents greater stability over time, to promote adhesion in laminates. For this, three contents (1, 3 and 5 phr) of polypropylene-graft-maleic anhydride (PPgAM) were added to the PP/EPDM/talc composite for surface functionalization. To evaluate the properties of the functionalized substrates, physical, chemical and adhesive testings were performed. The results showed that the functionalized composites presented an improvement in the wettability of the surface through the lower contact angle, making them less hydrophobic. The sample with 3 phr of PPgAM showed the best wettability and adhesion results, thus being considered the optimum concentration among the studied compositions.

**Keywords:** thermoplastic composites, PP, adhesion, wettability, functionalization, PPgMA.

### **Introdução**

As matérias-primas mais utilizadas pelas empresas do setor polimérico são as resinas termoplásticas, principalmente polipropileno (PP), polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC), que juntos representam 83% da matéria-prima utilizada. Os setores brasileiros que mais consomem produtos plásticos em sua composição são o setor alimentício e de bebidas que corresponde à 16% do consumo; a construção civil, que também corresponde à 16% do consumo, e o setor de automotivo, que corresponde à 15%, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) [1].

Elastômeros termoplásticos (TPE) à base de polipropileno (PP) e de etilenopropileno-dieno (EPDM) ganharam notoriedade pela facilidade de preparação de compósitos e pela combinação das

altas deformações de um elastômero e do processamento de um termoplástico [2]. As propriedades dos diferentes tipos de blendas de PP/EPDM, são determinados, principalmente, pelo tipo de polipropileno utilizado, teor de eteno no polipropileno copolímero e no EPDM, peso molecular ou viscosidade do PP e do EPDM, distribuição de peso molecular do PP e do EPDM, grau de cristalinidade do EPDM, sistemas de estabilização do PP [3].

Com o objetivo de desenvolver produtos que combinem excelente resistência ao impacto com superior estabilidade dimensional e balanço de tenacidade e dureza, vem-se desenvolvendo compósitos de matriz de blenda PP/EPDM e um reforço particulado, principalmente talco. As maiores aplicações para esses compósitos encontram-se na indústria automobilística, na fabricação de parachoques.

Os materiais poliméricos geralmente possuem uma superfície quimicamente inerte, não porosa e hidrofóbica (baixa energia de superfície), que se caracteriza pela sua fraca aderência a outros materiais [4]. Por isso, há a necessidade de modificação de sua superfície visando aumentar energia de superfície e assim melhorar a interação entre os materiais, facilitando a adesão.

Diversas são as técnicas para a modificação da superfície, entre as mais utilizadas, encontram-se o tratamento por chama, descarga corona e flambagem. Estes processos, porém, são métodos não estáveis de tratamento de superfície, onde a energia superficial do substrato tende a diminuir com o passar do tempo. A funcionalização de poliolefinas, por outro lado, atua diretamente em toda a massa do polímero, fazendo com que o tratamento não seja superficial e tempo-dependente [5]. Essa funcionalização se dá pela inserção de grupos funcionais à estrutura do polímero e o método mais comum para essa inserção de grupos funcionais envolve graftização induzida por radicais livres. Em geral, as reações são feitas utilizando peróxidos, que geram radicais livres na cadeia polimérica ao quais se adicionam moléculas polares [6] e, geralmente, essas moléculas polares são provenientes de monômeros como o anidrido maleico (AM), acetato de vinila, ácido acrílico e metacrilato de glicidila [5].

O presente trabalho tem como objetivo diminuir a hidrofobicidade aumentando o grau de molhabilidade da superfície do compósito PP/EPDM/talco, com o uso de PPgAM como agente funcionalizante do PP, para promover adesão em laminados.

## Experimental

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: polipropileno sindiotático (sPP), monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) e copolímero de propileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM).

A preparação dos compósitos termoplásticos tenacificados foi realizada pela adição dos componentes à um misturador Haake Rheomix OS PolyLab, rosca dupla com razão de comprimento/diâmetro (L/D) de 25, com temperatura da massa entre 161 e 196°C e torque máximo de 17,6 N.m., considerando-se tempo de reação de 5 minutos após a adição dos materiais. Na Tabela 1 são mostradas as composições dos compósitos de PP/EPDM/talco, com e sem adição de agente funcionalizante. O teor de PP, EPDM e talco se mantiveram constantes em todas as formulações.

**Tabela 1:** Composição dos compósitos termoplásticos tenacificados.

Amostra	PP (%m/m)	EPDM (%m/m)	Talco (%m/m)	PPgAM (pcr)
PP0	65	25	10	-
PP1	65	25	10	1
PP3	65	25	10	3
PP5	65	25	10	5

Após a mistura no Haake, os compósitos foram granulados em moinho de facas Retsch SM300, com velocidade das facas de 1000rpm e peneira de 2mm de diâmetro para a injeção de

corpos de prova em uma injetora de bancada Thermo Scientific Haake MiniJet II. A temperatura adotada para a moldagem foi de 190°C, com temperatura de molde de 40°C, sob pressão de injeção de 500bar e pressão de recalque de 350bar, com tempo de injeção de 10s. As amostras foram então caracterizadas pelas suas propriedades de molhabilidade, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pela adesão em folha de alumínio.


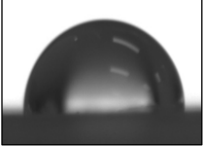
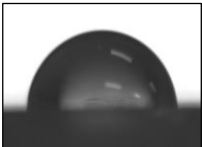
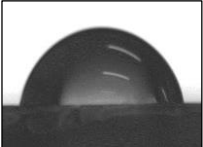
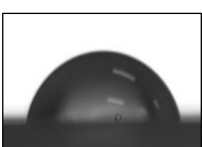
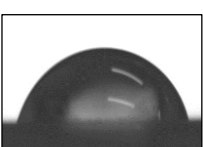
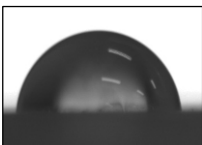
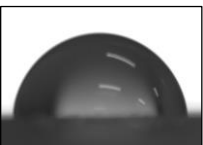
A molhabilidade foi avaliada a partir de medidas de ângulo de contato, utilizando um tensiômetro da marca GBX com uma câmera CCD que captura imagens de gotas dispostas sobre as amostras acoplada ao aparelho. A análise do ângulo de contato foi realizada nas amostras injetadas, previamente limpas com acetona, onde foram depositadas sete gotas de um líquido polar (água deionizada). Essa análise foi repetida após 30 dias para avaliar a estabilidade da funcionalização.

A caracterização da superfície da amostra foi realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR-ATR) utilizando um espectrofotômetro da marca PerkinElmer, modelo Frontier, com análise de componentes em uma faixa de 4000 a 500cm<sup>-1</sup>. Foram realizadas dez varreduras e os ensaios seguiram a norma ASTM D3677.

Para a avaliação da adesão, grânulos de cada amostra foram laminados em prensa hidráulica com aquecimento, modelo Solar SL11, entre duas folhas de alumínio, a 200°C, com 10 minutos de contato e 10 minutos de compressão de 7 toneladas. Após o resfriamento, foram feitas tentativas de descolamento da folha de alumínio da superfície das amostras.

## Resultados e Discussão

Na Fig. 1 são apresentados os valores dos ângulos de contato para o líquido polar (água deionizada), realizados no primeiro dia e 30 dias após a preparação da mistura. Os valores mostram a estabilidade química da funcionalização das amostras, uma vez que o ângulo de contato para cada amostra permaneceu similar.

Amostra	Ângulo (dia 0)		Ângulo (dia 30)	
PP0		86,5° ± 1,46		86,5° ± 0,5
PP1		73,3° ± 5,6		72,8 ± 2,64
PP3		71,1° ± 3,95		70,6° ± 5,76
PP5		74,8° ± 2,77		73,12° ± 0,5

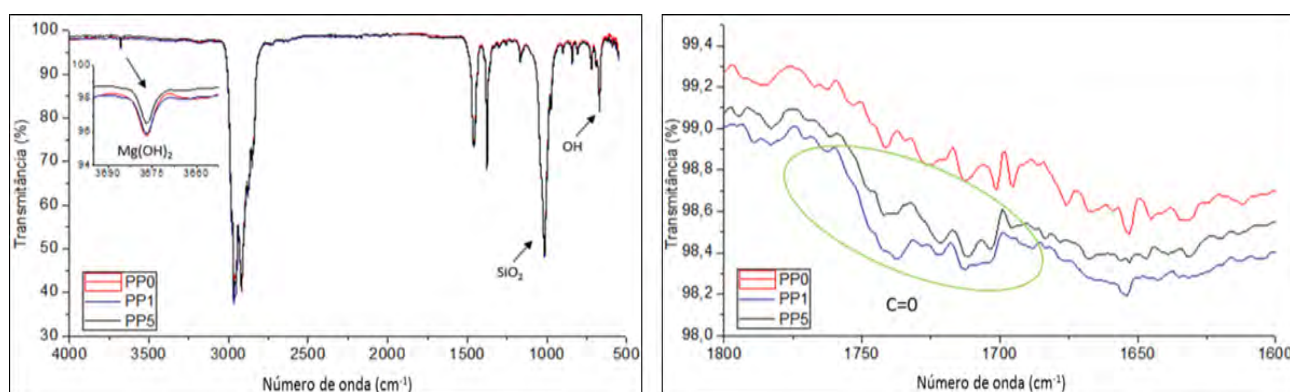
**Figura 1:** Ângulo de contato da água deionizada com a superfície das amostras com e sem adição de agente funcionalizante no dia 0 e dia 30.

Inicialmente, para a mostra PP0, sem adição de PPgAM, o ângulo de contato da água com o substrato foi em média 86,5°. Para as amostras funcionalizadas, o ângulo de contato apresentou uma

queda, dando sinais de melhora na molhabilidade. A amostra PP3 foi a que apresentou menor ângulo de contato, aproximadamente 71°, em comparação com as demais composições.

Após 30 dias, os testes foram repetidos e as amostras mantiveram a mesma tendência de molhabilidade, com ângulos de contato muito semelhantes aos encontrados na primeira medição. A repetibilidade dos resultados comprova a estabilidade do processo de funcionalização, mostrando que a reação não é tempo-dependente, pois com o passar do tempo o tratamento não perdeu a funcionalidade.

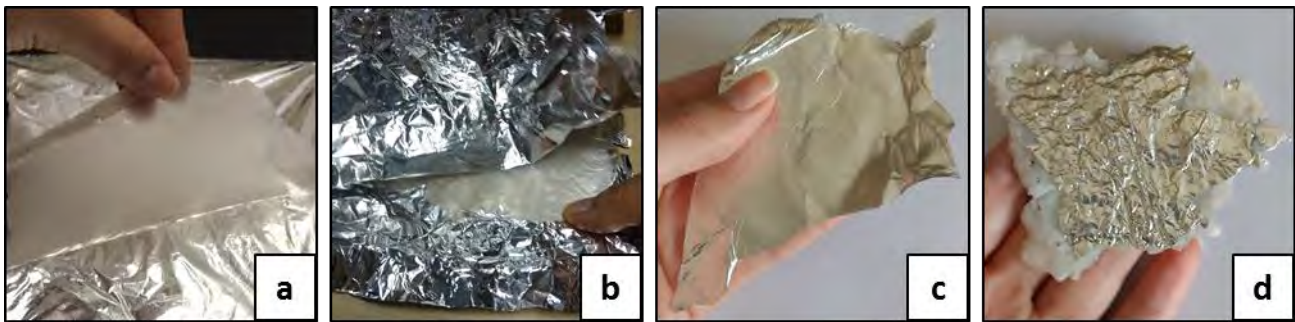
A Fig. 2-a apresenta os espectros de FTIR-ATR das amostras sem adição de agente funcionalizante e com a adição de 1 e 5 pcr (partes por cem de resina) de PPgAM. Verifica-se que todas as amostras apresentaram as bandas na região de 671  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao grupo hidroxila (OH), em 1016  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao  $\text{SiO}_2$ , e em 3677  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Todas essas bandas estão relacionadas à presença da carga mineral, talco, cuja a composição química é  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Na Fig. 2-b observa-se a presença do pico das deformações por estiramento dos grupos carbonilas do anidrido maleico entre 1740 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Silveira et al, 2012 [5], tais vibrações deveriam ocorrer próximas a 1790  $\text{cm}^{-1}$ . O deslocamento dessas vibrações pode estar ligado ao fato da presença da carga inorgânica talco, que causa interferência nos espectros. A presença dessas vibrações, mesmo que fracas, evidenciam a presença do PPgAM no substrato.



**Figura 2:** Espectros de FTIR-ATR das amostras de compósito de PP/EPDM/talco com 0,1 e 5 pcr de agente funcionalizante na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (a) e na faixa de 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  (b).

Todos os espectros apresentaram alto ruído. Esse resultado é esperado pois a técnica de FTIR-ATR atenua os feixes de infravermelho, analisando superficialmente a amostra, onde qualquer defeito superficial, rugosidades, opacidades, entre outros problemas influenciam a medida. Outro fator que influenciou a intensidade da banda das carbonilas foi o fato de o anidrido maleico também atuar como agente compatibilizante entre os componentes de compósito e, como a técnica avalia a superfície da amostra, os espectros relacionados às vibrações dos grupos carbonilas provenientes do anidrido maleico que atua internamente, como agente compatibilizante, não foram capturados, apenas os que ficaram na superfície como agente funcionalizante, gerando um sinal de baixa intensidade.

Os resultados obtidos na tentativa de descolamento da folha de alumínio, conforme a Fig.3, indicam que as amostras de filme de compósito modificadas apresentam maiores forças de adesão que a amostra não modificada. Este desempenho pode ser explicado pela presença de grupos polares (C=O) derivados do agente funcionalizante PPgAM, que pode elevar a energia de superfície do substrato polimérico e assim facilitar a interação com a superfície do alumínio que possui uma energia superficial de 35 a 39  $\text{mN/m}$ , sem tratamento [7] contribuindo para aumentar a resistência ao descolamento. Tais resultados também são encontrados por Silveira et al., 2012 [5], no tratamento de filmes de PELBD com PPgAM.



**Figura 3:** Tentativas de descolamento da folha de alumínio dos substratos (a) PP0, (b) PP1, (c) PP3 e (d) PP5.

### Conclusões

A partir das análises de ângulo de contato foi possível concluir que a funcionalização aumentou e estabilizou a molhabilidade da superfície, tornando os substratos menos hidrofóbicos, tendo o ângulo de contato estabilizado ao longo do período avaliado (um mês). Os resultados dos espectros de FTIR-ATR evidenciaram a presença de anidrido maleico nos compósitos, visto que os espectros das amostras funcionalizadas apresentaram picos característicos do estiramento das bandas do grupo carbonila provenientes do anidrido maleico, mas não evidenciam que a funcionalização realmente ocorreu. As tentativas de descolamento da folha de alumínio dos substratos funcionalizados mostram que a presença do agente funcionalizante dificultou o descolamento, indicando aumento na adesão do compósito no laminado. A concentração de 3 pcr de agente funcionalizante, mesmo que tenha apresentado resultados semelhantes à concentração de 5pcr, é a mais indicada do ponto de vista experimental e econômico.

Por fim, ao analisar todos os resultados, pode-se concluir que o uso do agente funcionalizante PPgAM é uma alternativa aos tratamentos convencionais de modificação de superfícies, uma vez que possuem maior estabilidade ao longo do tempo e ainda por não agredir ao meio ambiente e a saúde do operador, uma vez que os processos convencionais geram ozônio e também podem ocasionar corrosão em metais, necessitando no entanto estudos mais aprofundados com controle maior de reação para conseguir melhorar os resultados de adesão.

### Agradecimentos

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS, em especial à Caroline Barbosa e Fernando Spiekermann, pela ajuda e trabalho em equipe e à empresa Trinseo pelo fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho.

### Referências Bibliográficas

1. ABIPLAST, Perfil 2012: “Indústria brasileira de transformação de material plástico”, 2012. Disponível em: [http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012\\_versao\\_eletronica.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf). Acesso em: 06/10/2016.
2. F.F.F. Braga; C.R.G. Furtado; M.G. Oliveira, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.22, n.3, p.267-272, 2012.
3. E.R. Simielli, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.3, n.1, p.45-49, 1993.
4. Manrich, S.; Santana, R.M.C., “Synthetic paper from plastic waste: influence of a surface treatment with corona discharge”. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.114, n.6, p.3420-3427, 2009.
5. M.R. da S. Silveira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
6. A.H.O. Felix; R.S. Mauler; S.M.B. Nachtigall; T. Ojeda, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.8, n.4, p.69-76, 1998.
7. E. Bittencourt; T. Garcia; Z. Jova, *Ciência e Tecnologia*, vol.13, n.22/23, p.63-69, 2010.