

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

LUCAS FIAMENGGHI ANTUNES

**EFEITOS DO SURFACTANTE POLIÉTER SILOXANO NA CAPACIDADE
HIDROFÍLICA DE FILMES DE POLIPROPILENO**

Farroupilha
2019

Antunes, Lucas Fiamenghi, 1981 –

Efeitos do Surfactante Poliéter Siloxano na Capacidade
Hidrofílica de Filmes de Polipropileno – 2019
30 f. : Il. col. ; 30 cm

Orientador: Prof Dr.Douglas Alexandre Simon

Trabalho de conclusão de curso de Pós-Graduação em
Tecnologia e Engenharia de Materiais – Instituto Federal do Rio
Grande do Sul, 2019.

LUCAS FIAMENGGHI ANTUNES

**EFEITOS DO SURFACTANTE POLIÉTER SILOXANO NA CAPACIDADE
HIDROFÍLICA DE FILMES DE POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientador: Prof Dr. Douglas Alexandre Simon

Co-orientador: Prof Dr. Edson Francisquetti

FARROUPILHA

2019



Dissertação intitulada ‘Efeitos do Surfactante Poliéter Siloxano na Capacidade Hidrofílica de Filmes de Polipropileno’, de autoria de Lucas Fiamenghi Antunes, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.^a Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana
‘Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, RS Brasil’

Prof.^a Dr. Eveline Bischoff
‘Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, RS, Brasil’

Prof. Dr. Cristian Schweitzer de Oliveira
‘Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, RS, Brasil’

Prof. Dr. - Douglas Alexandre Simon
Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, RS, Brasil

Prof. Dr. - Edson Francisquetti
Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, RS, Brasil

Prof. Dr. Douglas Alexandre Simon
Coordenador do PPG-TEM

Data de aprovação: 20 de novembro de 2019

Avenida São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95180-000 |
Farroupilha/RS

RESUMO

Indústrias do ramo de embalagens utilizam polímeros como matéria prima, principalmente as poliolefinas, as quais necessitam de um tratamento superficial para que os efeitos decorativos permaneçam na superfície. Para avaliar a eficiência do tratamento superficial, muitas indústrias e pesquisadores utilizam os valores das medições de ângulo de contato. Essas medidas podem ser realizadas em um analisador de ângulo de contato de alto custo. Com o objetivo de obter uma análise de baixo custo e de metodologia simples para o propileno, foi utilizado o modelo de Lamour et al. Para validar esse modelo utilizou-se o programa estatístico ANOVA o qual demonstrou que o método é confiável. Foram produzidos filmes de polipropileno, utilizando surfactante à base de poliéter siloxano nas proporções de 0, 0,5, 1,0 e 3,0 (m%). Os resultados indicaram que o surfactante promoveu uma melhor molhabilidade e conseqüentemente uma maior hidrofiliçidade. Utilizando água, um aumento no teor de surfactante reduziu o ângulo de contato (92,6° a 68,1°) e aumentou a tensão superficial (26,7 a 56,9 mN.m⁻¹). No entanto, com etileno glicol, um aumento no teor de surfactante promoveu uma pequena variação no ângulo de contato (59,1° a 65,1°) e na tensão superficial (5,5 a 5,0 mN.m⁻¹). O surfactante não alterou significativamente o índice de fluidez e não afetou a rugosidade das amostras.

Palavras-chave: ângulo de contato, hidrofiliçidade, molhabilidade, polipropileno.

ABSTRACT

Packaging industries use polymers as their raw material, mainly polyolefins, which require surface treatment for decorative effects to remain on the surface. To evaluate the efficiency of surface treatment, many industries and researchers use contact angle measurement values. These measurements can be performed on a high cost contact angle analyzer. In order to obtain a low cost and simple methodology analysis for the polypropylene, the Lamour et al model was used. To validate this model we used the statistical program called ANOVA which demonstrated that the method is reliable. Polypropylene films were produced using polyether siloxane surfactant in the proportions of 0, 0,5, 1,0 and 3,0 (wt%). The results indicated that the surfactant promoted a better wettability and consequently a greater hydrophilicity. Using water the increase in the surfactant content reduced the contact angle (92,6° to 68,1°) and increased surface tension (26,7 to 56,9 mN.m⁻¹). However, with ethylene glycol, increasing the surfactant content promoted a small variation on the contact angle (59.1° to 65.1°) and on the surface tension (5.5 to 5.0 mN.m⁻¹). The surfactant did not change significantly the melt flow index and not affected the roughness of the samples.

Keywords: contact angle, hydrophilicity, polypropylene, wettability.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa e problema.....	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2 ARTIGO 1: Statistical analysis of the contact angle in a polypropylene film.....	4
3 ARTIGO 2: Effects of Polyether Siloxane Surfactant on the Hydrophilic Capacity of Polypropylene Films.....	17
4. CONCLUSÕES.....	30
5. REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um material termoplástico de estrutura semicristalina e devido à sua alta cristalinidade, lhe confere elevada resistência mecânica, rigidez e dureza, que se mantém à temperaturas relativamente elevadas^[1]. O polipropileno é o polímero mais comumente utilizado, pois é capaz de competir com plásticos de maior custo no mercado e ser utilizado em várias aplicações, devido à sua baixa temperatura de processamento, suas propriedades mecânicas amplas, ponto de fusão relativamente alto, fase cristalina que mantém resistência mecânica à altas temperaturas, disponibilidade e custo, baixa densidade e alta rigidez^[2].

O PP é utilizado na fabricação de não tecidos pelas indústrias que atuam na área de filtração, agricultura, produtos de higiene, vestuário de proteção e também para produção de tapetes^[3]. A molécula do polipropileno é desprovida de grupamentos eletronegativos, resultando na ausência de polaridade, o que confere uma característica hidrofóbica à sua superfície, despertando muito interesse tanto na área de pesquisas das universidades, quanto na área industrial. O uso de biomateriais em aplicações na medicina e áreas afins é uma esfera onde os polímeros são utilizados, substituindo cada vez mais rapidamente outros materiais, como metais, ligas e cerâmicos. Polímeros comumente utilizados nessa área, como poliuretano, poliestireno, polisulfona e PP, apresentam um problema em comum: a hidrofobicidade. A superfície hidrofóbica desses polímeros sintéticos condiciona a sua biocompatibilidade e, portanto diminui sua aplicação potencial. Durante os últimos anos, muitos estudos foram realizados para modificar e melhorar as propriedades físicas e químicas das superfícies poliméricas, a fim de atribuir à superfície do polímero características hidrofóbicas ou hidrofílicas que permitiriam ao PP ser utilizado em inúmeras novas aplicações^[4].

Segundo Zhang, Sun e Xiao^[5] uma maneira de alterar as características hidrofóbicas do PP é através da adição de um tensoativo da família dos poliéteres modificados de trisiloxano. Essa propriedade foi avaliada através do efeito do tensoativo na tensão superficial do polímero, a qual foi determinada através da medida por ângulo de contato, e também foi analisada a interferência do tensoativo na viscosidade do fundido. Normalmente, o valor do ângulo de contato é verificado através de um analisador de ângulo de contato, o qual pode medir também a tensão

superficial e a tensão interfacial, com o inconveniente do seu custo elevado. Para minimizar esses valores Lamour et al^[6] desenvolveram um aparato simples para determinação do ângulo de contato utilizando uma câmera fotográfica de alta resolução, uma câmara escura e um *software* livre chamado *Image J*. Através dos valores obtidos para o ângulo de contato utiliza-se a equação de *Young-laplace* para determinar a molhabilidade a partir da tensão superficial. Neste trabalho utilizou-se o aparato elaborado por Lamour et al^[6] para determinar o ângulo de contato e tensão superficial, através do método da gota sésil e também foi utilizado o método estatístico ANOVA para determinar a confiabilidade do método. Com os dados obtidos estatisticamente foi possível verificar que o aparato utilizado é confiável, dessa forma foram produzidos filmes de PP em uma prensa aquecida, com a adição de diferentes quantidades do surfactante poliéter siloxano nas proporções de 0.0, 0.5, 1.0 e 3.0 (m%), com o intuito de avaliar a capacidade hidrofílica das amostras, através da medida do ângulo de contato, tensão superficial, rugosidade e na viscosidade.

1.1 Justificativa e problema

O PP é uma resina termoplástica de baixa densidade, fácil processabilidade, baixo custo, possui resistência química, boa estabilidade térmica, dentre outras características, também apresenta um bom equilíbrio entre essas propriedades. O PP apresenta o efeito de dobradiça, que é a possibilidade de fazer uma dobra no material sem a necessidade de preparação, ou seja, pode-se fazer peças com dobras no próprio material^[7]. Todas essas características tornam o PP um dos polímeros utilizados grandemente na indústria automobilística e em embalagens^[8], mas devido a sua natureza química ele é um polímero apolar, o qual não possui afinidade com a água, pois possui característica hidrofóbica^[4,8]. Desta forma, existe uma limitação de seu uso em determinados segmentos da indústria, sendo que alguns métodos estão disponíveis para aumentar sua molhabilidade e modificar a sua superfície, tais como: corona, fotoquímica envolvendo a exposição da superfície à radiação ultravioleta a vácuo (VUV) e o tratamento por plasma^[8].

Segundo Wanke et al os tratamentos de superfície que envolvem radiação ultravioleta à vácuo e por plasma, com o passar do tempo tornam a superfície

novamente hidrofóbica, provavelmente associado ao próprio tratamento, pois dependendo das condições e do tipo de tratamento a recuperação hidrofóbica pode ser mais ou menos lenta^[8]. Zhang, Sun e Xiao estudaram a adição de aditivos químicos para auxiliar a superfície de filmes de PP adquirir características hidrofílicas^[5].

Neste trabalho foi estudado o comportamento hidrofílico e viscoso das amostras de filmes de PP após a adição do surfactante poliéter siloxano, pois na pesquisa realizada por Zhang, Sun e Xiao com 16 aditivos, esse surfactante apresentou um grande aumento na hidrofiliidade, sendo também o mais estável para o processamento^[5].

1.2 Objetivos

Abaixo são apresentados o objetivo geral e os desdobramentos em objetivos específicos.

1.2.1 Objetivo geral

Alterar o comportamento hidrofílico do PP através da adição de surfactante a base de poliéter siloxano, sem alterar de forma significativa o seu índice de fluidez.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o método de Lamour et al^[6];
- Medir o ângulo de contato e a tensão superficial das amostras com e sem modificação;
- Determinar a componente polar;
- Avaliar a molhabilidade, visando analisar o comportamento hidrofílico do material;
- Comparar os índices de fluidez de amostras com e sem poliéter siloxano.

2. ARTIGO 1: STATISTICAL ANALYSIS OF THE CONTACT ANGLE IN A POLYPROPYLENE FILM

Artigo apresentado no 3º Seminário de Pós-Graduação do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.

Statistical analysis of the contact angle in a polypropylene film

Lucas Fiamenghi Antunes¹, Edson Francisquetti^{1*}

*Orientador

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) - *Campus* Farroupilha. Farroupilha, RS, Brasil.

Resumo

Indústrias do ramo de embalagens utilizam polímeros como matéria prima, principalmente as poliolefinas, as quais necessitam de um tratamento superficial para que os efeitos decorativos permaneçam na superfície. Para avaliar a eficiência do tratamento superficial, muitas indústrias e pesquisadores utilizam os valores das medições de ângulo de contato. Neste trabalho foi avaliada a eficiência da medida do ângulo de contato em um filme de polipropileno que utiliza uma metodologia simples e de baixo custo, utilizando uma câmera fotográfica de alta resolução, um *software* livre, normalmente o *ImageJ*, para se obter os valores dos ângulos de contato, e a equação de *Young-laplace* para determinar a molhabilidade através da medida da tensão superficial. O processo de calandragem foi utilizado para se obter quatro filmes de polipropileno, com adição crescente de um aditivo a base de poliéter siloxano, com a finalidade de alterar os valores dos ângulos de contato e conseqüentemente a tensão superficial. Para determinar as medidas dos ângulos de contato, utilizou-se o método da gota séssil, sendo esse tipo de medida usualmente chamado de estática. Os ângulos de contato foram obtidos através da média da medida dos lados direito e esquerdo de cada gota, sendo que para cada amostra foram realizadas quatro medições sobre o mesmo filme. Os valores obtidos dos ângulos de contato e da tensão superficial foram analisados estatisticamente, sendo que foi utilizado o método chamado ANOVA para realizar a interpretação dos resultados. Os resultados apresentaram valores variando de 103,4° a 87,3° para o ângulo de contato e valores de 26,7 mN.m⁻¹ a 56,9 mN.m⁻¹ para tensão superficial.

Como esperado se observou a diminuição do ângulo de contato e o aumento da tensão superficial com a adição do aditivo. O estudo mostrou que é possível e confiável a utilização do aparato proposto para determinar a molhabilidade. As amostras que continham 1% e 3% de aditivo em massa foram as que apresentaram os melhores resultados para a alteração da capacidade hidrofóbica para hidrofílica.

Palavras-chave: Ângulo de contato; Polipropileno; Tensão superficial.

Abstract

Industries in the packaging industry use polymers as raw materials, mainly polyolefins, which require a surface treatment so that the decorative effects remain on the surface. To evaluate the efficiency of surface treatment, many industries and researchers use the values of contact angle measurements. In this study the efficiency of the contact angle measurement was evaluated in a polypropylene film that uses a simple and low cost methodology, using a high resolution photographic camera, a free software, usually the ImageJ, to obtain the values of the contact angles, and the Young-laplace equation to determine wettability by measuring surface tension. The calendering process was used to obtain four films of polypropylene, with increasing addition of an additive in order to change the values of the contact angles and consequently of the surface tension. To determine the measurements of the contact angles, the sessile drop method was used, and this type of measurement is usually called static. The contact angles were obtained through the mean of the left and right sides of each drop, and four measurements were taken for each sample on the same film. The values obtained from the contact angles and the surface tensions were analyzed statistically, using the method called ANOVA to perform the interpretation of the results. The results presented values ranging from 103,41° to 87,30° for the contact angle and values from 0,047 N/m to 0,026 N/m for surface tension. As expected the decrease of the contact angle and the surface tension with the addition of the additive was observed. The study showed that it is possible and reliable to use the proposed apparatus to determine wettability. The samples containing 1% and 3% of the bulk additive showed the best results for the alteration of hydrophobic to hydrophilic capacity.

Keywords: Contact angle; Polypropylene; Surface tension.

1. Introdução

Filmes de polipropileno são muito utilizados para produção de embalagens, normalmente possuem características hidrofóbicas em virtude de sua estrutura molecular, e muitas vezes é necessário modificar esta característica, tornando a superfície do polipropileno mais hidrofílica. Uma maneira de determinar a hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade de um material é analisar sua molhabilidade, que pode ser também considerada como um fenômeno cinético, uma vez que a molhabilidade de um polímero é também necessária para um bom mecanismo de adsorção^[1].

O ângulo de contato entre a borda de uma gota de água e uma superfície de um substrato reflete a molhabilidade da superfície do filme através da água. As medições de ângulo de contato são um método simples para determinar a capacidade hidrofóbica ou hidrofílica do produto químico ligado na superfície do substrato^[2].

Para determinar o ângulo de contato entre um líquido e um sólido, basta que uma gota de líquido puro seja derramada em uma superfície sólida plana, onde as forças adesivas que atuam entre o líquido e a superfície sólida favoreçam a propagação da gota, enquanto que as forças de coesão dentro do líquido neutralizam o espalhamento^[3]. Quando se deseja determinação do ângulo de contato com alto nível de precisão, deve-se utilizar um goniômetro, o qual realiza várias medições automaticamente, reduzindo assim o erro.

Este trabalho objetivou a determinação do ângulo de contato através de um aparato simples que utiliza uma câmara fotográfica de alta resolução associada a um ambiente escuro onde a gota foi colocada, conforme o trabalho desenvolvido por Lamour Et al. Os valores obtidos do ângulo de contato, entre a superfície das amostras de PP e a água, foram utilizados para determinar a tensão superficial, utilizando o método de *Young-laplace* (1)^[4], pois foi considerado que a gota de água está em equilíbrio.

$$\gamma_s - \gamma_{sL} = \gamma_L \cdot \cos\theta \quad (1), \text{ sendo que:}$$

- θ : ângulo de contato da gota;
- γ_s : tensão superficial do sólido vapor;

- γ_L : tensão superficial líquido vapor;
- γ_{SL} : tensão superficial sólido líquido.

O valor de γ_L é tabelado e na temperatura de 20°C é 72,8 mN.m⁻¹[5], bem como o valor de γ_S que é na ordem de 30,7 mN.m⁻¹[6]. O valor de θ foi determinado através do *software ImageJ* e o valor que precisa ser calculado é o γ_{SL} .

2. Materiais e Métodos

Nessa pesquisa foram utilizados filmes polipropileno produzidos por calandragem.

2.1 Materiais

Foi utilizado o Polipropileno de alto índice de fluidez (Braskem H107) e o aditivo Tegopren 5840 (Evonik, a base de poliéter siloxano).

2.2 Processo de Calandragem

Para o processo de calandragem foi utilizado 150 g de cada uma das amostras em um misturador intensivo *Disercom*, câmara de fusão de capacidade de 150 g e uma calandra paralela com dois rolos aquecidos, com distância entre rolos de 2 μ m, o cilindro dianteiro foi aquecido a 100°C e o posterior com temperatura de 90°C da marca H3M. O tempo médio de processamento para cada amostra foi de 3 minutos.

2.3 Ângulo de Contato

O método utilizado para medir os ângulos de contato foi o de uma gota séssil estática depositada^[4] sobre uma superfície sólida, no caso o filme de PP. Nesse método, uma gota de um líquido devidamente purificado, no caso desse estudo foi utilizado água deionizada, é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma seringa.

No experimento foram inseridas 4 gotas de água deionizada para cada filme. Dessa maneira, foram analisadas 4 imagens para cada filme, sendo que para cada gota foi medido o ângulo do lado direito e esquerdo da imagem, conforme a imagem da Figura 1. Para cada gota foi obtida uma imagem para determinar o ângulo de contato que foi analisado utilizando o *software livre ImageJ*.

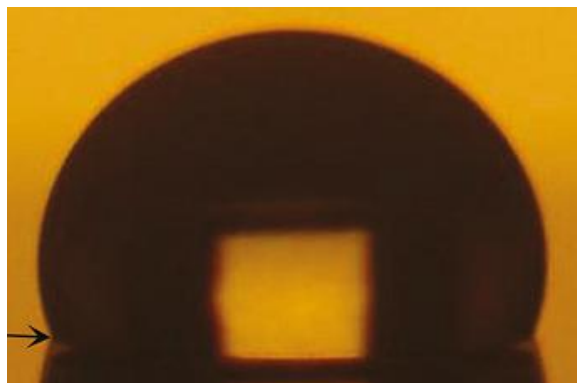


Figura 1: Imagem da gota com o aparato montado por Lamour et al

2.4 Tensão Superficial

Nos tratamentos de tensões superficiais podem-se utilizar reagentes químicos que são usados para modificar superfícies poliméricas hidrofóbicas em superfícies hidrofílicas e rugosas^[7]. Nesse experimento foi utilizado o poliéter siloxano, pois de acordo com a literatura existente apresentou melhor eficiência^[8]. Através do método de *Young-laplace* foi calculado o valor da tensão superficial do sólido com o líquido (γ_{SL}).

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise Estatística do Ângulo de Contato

Na Figura 2 é apresentada a média dos ângulos de contato e o desvio padrão para cada amostra estudada, sendo assim é possível verificar que o aditivo possui influência no estudo, visto que o valor do ângulo de contato diminui com a adição do aditivo.

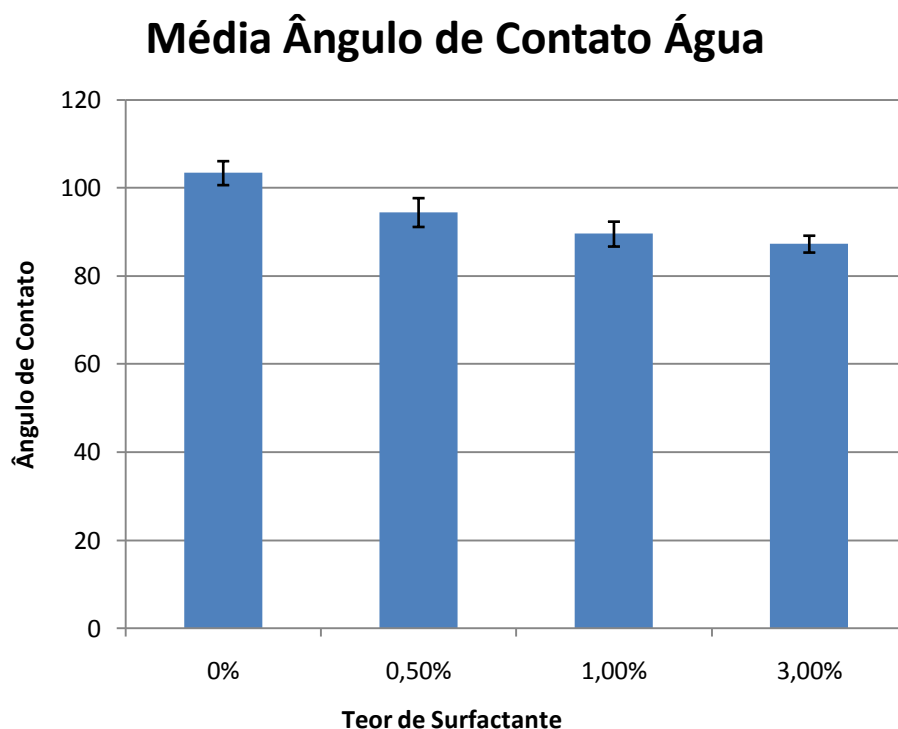


Figura 2: Média do ângulo de contato da água deionizada das amostras avaliadas

Foi analisado o resultado dos ângulos de contato para cada amostra utilizando a ferramenta de análise estatística dos dados ANOVA^[9].

De acordo com o resultado da Figura 3 é possível observar que o experimento apresenta uma distribuição normal, pois a maioria dos pontos está próximo da linha de tendência. Os pontos mais afastados da linha de tendência podem ocorrer por alguns fatores, tais como: erros na observação do experimento e imprecisão do operador.

Resíduos x Probabilidade Normal

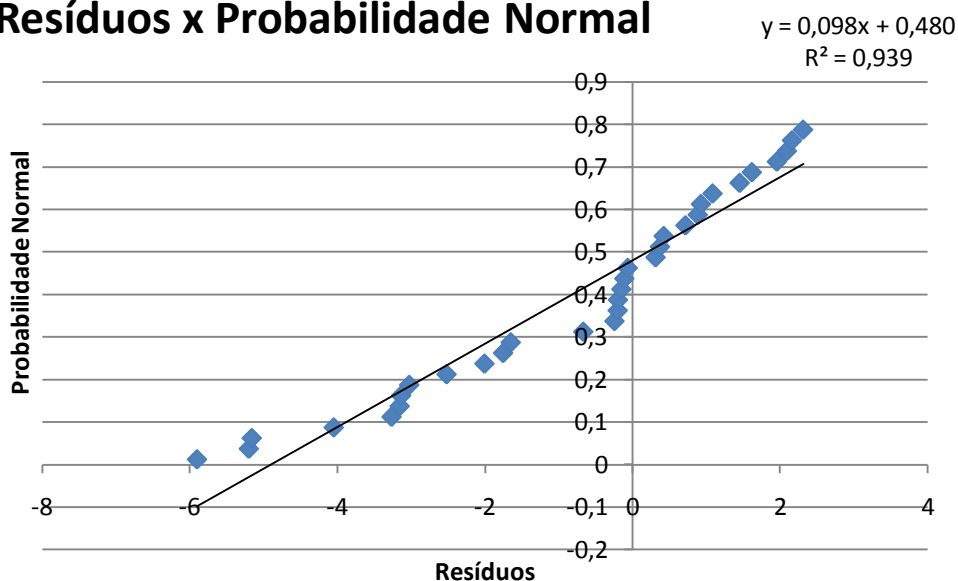


Figura 3: Gráfico Resíduos x Probabilidade Normal para o ângulo de contato das amostras avaliadas

A Figura 4 auxilia na detecção de variância inconsistente, sendo que nesse caso é possível verificar que a variância das observações não são discrepantes, portanto a análise é confiável. Os resíduos apresentam uma variação maior na amostra com PP puro sem adição de aditivo. Os resíduos apresentam variância pequena nas amostras onde houve o acréscimo de aditivo.

Valor Ajustado x Resíduos

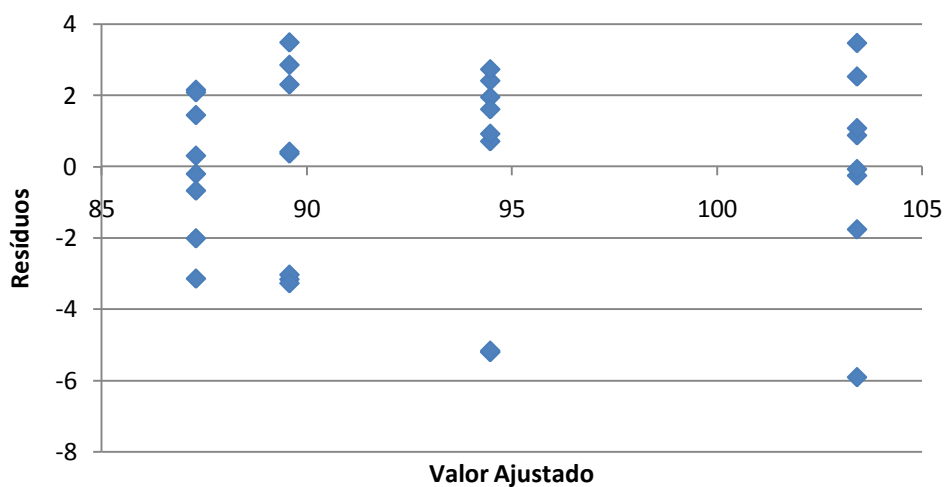


Figura 4: Gráfico Resíduos x Variância para o ângulo de contato das amostras avaliadas

Após conduzir o experimento foi realizada uma interpretação dos resultados, através do método de Tukey^[9], com o intuito de realizar a análise estatística e verificar a adequação do modelo de método estatístico utilizado. Nesse contexto foram utilizadas as amostras da seguinte maneira:

- y1: amostra com 1% de aditivo;
- y2: amostra com 3% de aditivo;
- y3: amostra com 0,5% de aditivo;
- y4: amostra com PP Puro sem aditivo.

Como foi utilizado nos cálculos um índice de confiança de 95% para o experimento, através desse método é possível concluir que $y1 = y2$ para o teste de Tukey. Dessa maneira, pode-se considerar que as médias das amostras dos aditivos com 1% e 3% são iguais.

Tabela 1. Resultado do Método de Tukey para o ângulo de contato

Ângulo de Contato			
Médias	Diferença das Médias	Módulo	Comparando com Tukey
y1-y2	2,28	2,28	igual
y1-y3	-4,89	4,89	diferente
y1-y4	-13,83	13,83	diferente
y2-y3	-7,17	7,17	diferente
y2-y4	-16,11	16,11	diferente
y3-y4	-8,94	8,94	diferente

3.2 Análise Estatística da Tensão Superficial

Na Figura 5 é apresentada a média da tensão superficial e o desvio padrão para cada amostra estudada, dessa maneira é possível verificar que o valor da tensão superficial aumenta com a adição do aditivo.

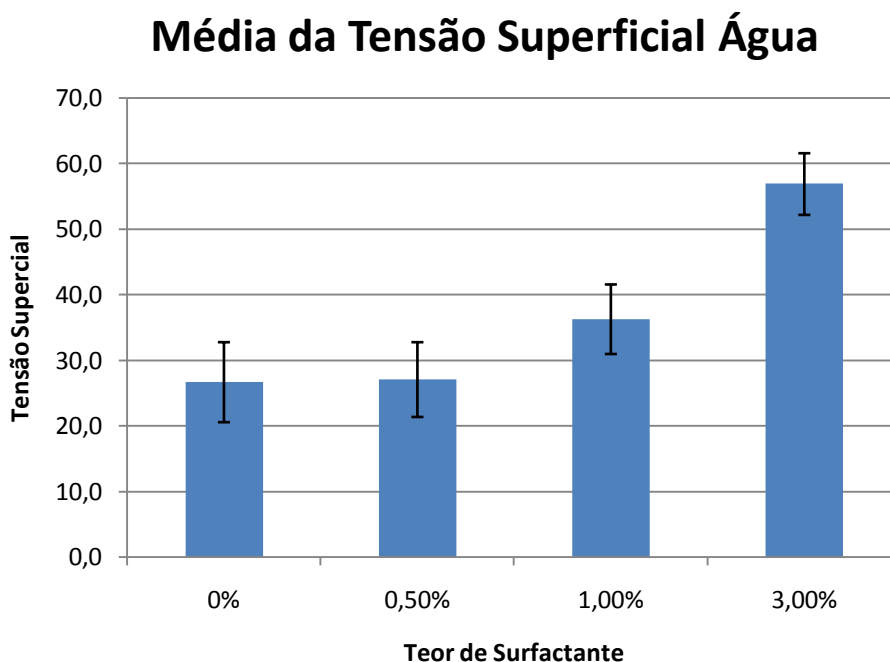


Figura 5: Média da tensão superficial da água deionizada das amostras avaliadas

Quando o valor da tensão superficial é inferior ao do filme, no caso PP Puro cuja tensão superficial é na ordem de $30,7 \text{ mN.m}^{-1}$, significa que o aditivo funciona como plastificante, pois ocorre a separação das cadeias de PP e a incorporação de grupos polares na superfície^[10], em função da utilização do aditivo poliéter siloxano que tem característica polar. Dessa maneira, analisando o valor da tensão superficial médias para os testes realizados, identificamos que as amostras com 1% e 3% de aditivo melhoram a molhabilidade do filme por apresentar tensão superficial superior ao do PP puro.

Também foi utilizado a ferramenta de análise estatística dos dados ANOVA^[9] para analisar a tensão superficial.

De acordo com o resultado da Figura 6 é possível observar o mesmo resultado encontrado para o ângulo de contato, visto que o experimento apresenta uma distribuição normal, pois a maioria dos pontos está próximo da linha de tendência.

Resíduos x Probabilidade Normal

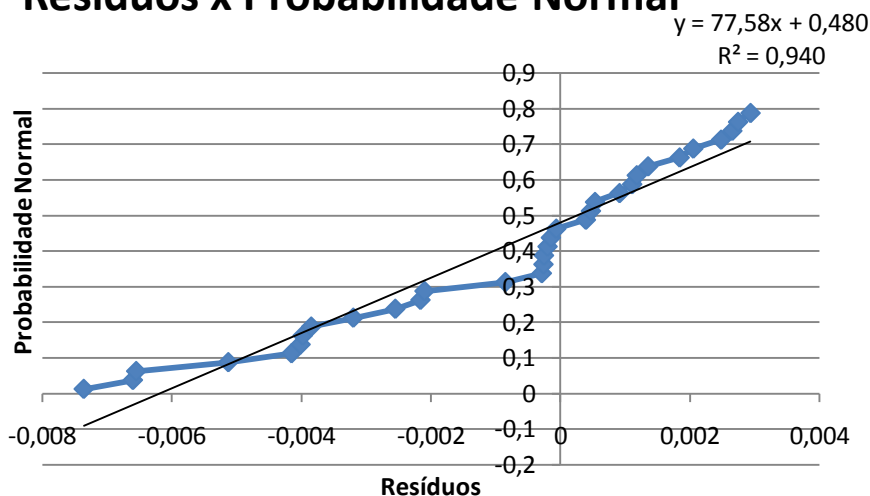


Figura 6: Gráfico Resíduos x Probabilidade Normal para a tensão superficial das amostras avaliadas

De acordo com o resultado da Figura 7 é possível observar um resultado muito similar ao encontrado para o ângulo de contato, visto que é possível verificar que a variância das observações não são discrepantes, portanto a análise é confiável, sendo que para a amostra com PP puro sem adição de aditivo, os resíduos apresentam uma variação maior. Nas amostras onde houve o acréscimo de aditivo, os resíduos apresentam uma variância pequena.

Valor Ajustado x Resíduos

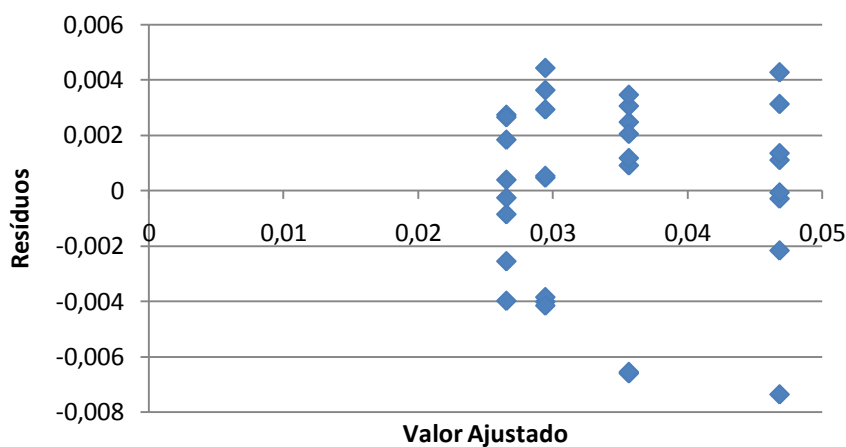


Figura 7: Gráfico Valor Ajustado x Resíduos para a tensão superficial das amostras avaliadas

Como foi utilizado nos cálculos um índice de confiança de 95% para o experimento, através desse método é possível concluir que $y_1 = y_2$ para o teste de Tukey. Dessa maneira, pode-se considerar que as médias das amostras dos aditivos com 1% e 3% são iguais.

Da mesma forma que ocorreu com a análise do ângulo de contato, após conduzir o experimento foi realizada uma interpretação dos resultados, através do método de Tukey^[9], sendo que:

- y_1 : amostra com 1% de aditivo;
- y_2 : amostra com 3% de aditivo;
- y_3 : amostra com 0,5% de aditivo;
- y_4 : amostra com PP Puro sem aditivo.

Também foi utilizado nos cálculos um índice de confiança de 95% para o experimento, e essa análise possibilita verificar que $y_1 = y_2$ para o teste de Tukey. Sendo assim, pode-se também considerar que as médias das amostras dos aditivos com 1% e 3% são iguais.

Tabela 2. Resultado do Método de Tukey para a tensão superficial

Tensão Superficial			
Médias	Diferença das Médias	Módulo	Comparando com Tukey
y1-y2	0,002	0,002	igual
y1-y3	-0,006	0,006	diferente
y1-y4	-0,017	0,017	diferente
y2-y3	-0,009	0,009	diferente
y2-y4	-0,020	0,020	diferente
y3-y4	-0,011	0,011	diferente

4. Considerações Finais

Através da análise estatística dos resultados é possível concluir que o método proposto por Lamour Et al foi possível determinar as medidas de ângulo de contato com confiabilidade. Também foi possível avaliar que a adição do aditivo utilizado possui interferência sobre o ângulo de contato e tensão superficial das amostras. As amostras com 1% e 3% de aditivo foram as que apresentaram melhores resultados

para a mudança da capacidade hidrofóbica para hidrofílica, pois ficou evidenciado no método de Tukey que elas não apresentam diferenças significativas entre si.

Quando comparamos os resultados estatísticos do ângulo de contato com a tensão superficial, podemos observar que a análise dos resultados são muito parecidas. Dessa maneira, pode-se considerar que os resultados e os experimentos realizados são confiáveis.

5. Referências

1. Costa, T.H.C.; FEITOR, M.C.; Alves Junior, C.; Bezerra, C.M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Revista matéria**, v. 13, n. 1, p. 65-76, 2008.
2. WADE JR, William L.; MAMMONE, Robert J.; BINDER, Michael. Surface properties of commercial polymer films following various gas plasma treatments. **Journal of applied polymer science**, v. 43, n. 9, p. 1589-1591, 1991.
3. LAMOUR, Guillaume; HAMRAOUI, Ahmed; BUVAILO, Andrii; XING, Yangjun; KEULEYAN, Sean; PRAKASH, Vivek; BAFROOEI, Ali Eftekhari; BORGUET, Eric. Contact angle measurements using a simplified experimental setup. **Journal of chemical education**, v. 87, n. 12, p. 1403-1407, 2010.
4. HEJDA, F.; SOLAR, P.; KOUSAL, J. Surface free energy determination by contact angle measurements—a comparison of various approaches. In: **WDS**, v. 10, p. 25-30, 2010.
5. GOOD, Robert J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. **Journal of adhesion science and technology**, v. 6, n. 12, p. 1269-1302, 1992.
6. RYNTZ, Rose A.; YANEFF, Philip V. (Ed.). **Coatings of polymers and plastics**. CRC Press, 2003.

7. CHAN, Chi Ming. **Polymer surface modification and characterization**. 1993.
8. ZHANG, Dong; SUN, Christine; XIAO, Jihua. Effect of selected additives on surface energy of fibers and meltblown nonwovens. **Textile research journal**, v. 76, n. 3, p. 261-265, 2006.
9. MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. John wiley & sons, 2017.
10. GOMATHI, N.; NEOGI, Sudarsan. Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 17, p. 7590-7600, 2009.

3. ARTIGO 2: EFFECTS OF POLYETHER SILOXANE SURFACTANT ON THE HYDROPHILIC CAPACITY OF POLYPROPYLENE FILMS

Artigo aceito para publicação da Revista Polímeros que possui indicador Qualis A2 – Engenharias II. Fator de impacto 2016: 0.571.

Polímeros - ISSN 1678-5169

Type of article: Original Articles

Effects of Polyether Siloxane Surfactant on the Hydrophilic Capacity of Polypropylene Films

Lucas Fiamenghi Antunes*, Douglas Alexandre Simon, Rudinei Fiorio, Edson Francisquetti

Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais, PPGTEM, Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, RS, Brazil

*lucarque@yahoo.com.br

Abstract

To evaluate the hydrophilic capacity, polypropylene and surfactant (polyether siloxane) samples were extruded in the proportions of 0.0, 0.5, 1.0 and 3.0 (wt%) and films were obtained in a heated press. The samples were submitted to measurements of contact angle, surface tension, melt flow index and surface roughness. The results indicated that increasing surfactant content promoted better wettability and consequently higher hydrophilicity. Using water, the increase in the surfactant content reduced the contact angle (92.58° to 68.10°) and increased the surface tension (26.7 to 56.9 mN.m^{-1}). However, with ethylene glycol, increasing the surfactant content promoted a small variation on the contact angle (59.14° to 65.10°) and on the surface tension (5.5 to 5.0 mN.m^{-1}). The surfactant promoted a slight change in the melt flow index but not affected the roughness of the samples.

Keywords: hydrophilicity, polyether siloxane, polypropylene, wettability.

1. Introduction

Polypropylene (PP) is currently one of the most studied polymers, mainly because of its interesting properties as moderate rigidity above glass transition temperature, relatively high melting point (allowing its use at temperatures higher than 100°C), low density, hydrophobic characteristics, diversity in mechanical properties, low cost and high availability^[1,2].

PP can also be used for the manufacture of non-woven products, which are widely used in filtration processes, agriculture, hygiene products, protective clothing and also for the production of carpets^[3]. The manufacture of non-woven products usually occurs through melt-blown or spunbond processes. The most common process is melt blown, which is an extrusion process in which the molten polymer passes through air jets after exiting the extrusion die, causing the diameter of the fiber to decrease when in contact with ambient air, forming a web^[4].

Due to the wide range of non-woven applications, sometimes it is necessary to modify the characteristics of the resin from hydrophobic to hydrophilic in order to provide adsorption ability for certain fluids^[2]. Several studies have been carried out to investigate this modification; the contact angle measurement is usually an indicative of wettability (hydrophilicity). The tendency of a liquid to spread or wet the surface of a solid increases as the contact angle decreases. Thus, the contact angle represents an inverse measurement of wettability^[5].

When the contact angle (θ) is lower than 90°, the surface can be characterized as hydrophilic (considering water as the liquid). When the angle is between 90° and 180°, it can be said that the surface is hydrophobic, being called predominantly non-wetting^[6]. Andersen and Taboryski^[7], after several analyses of the drops shapes, traced a drops profile as shown in Figure 1.

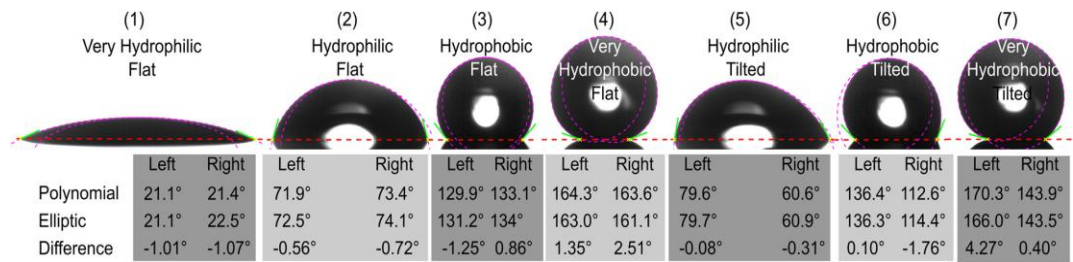


Figure 1: Drops profile (1), (2), (5): $\theta < 90^\circ$ = hydrophilic; (3), (4), (6), (7): $\theta > 90^\circ$ = hydrophobic.

The modification of the hydrophobic to hydrophilic capacity of the non-woven PP is commercially important, considering the applications for automotive components, such as: benches, internal part of doors, for the protection of the instruments of dashboards, aiming the replacement of the natural fibers, which degrade in a short period of time^[8]. However, for the utilization of non-woven PP in substitution of natural fibers, the PP needs an industrially and economically viable modification.

Wang et al^[9] investigated the improvement of the hydrophilic properties of the non-woven surface of polypropylene using a plasma atmosphere by dielectric barrier discharge in nitrogen at atmospheric pressure. The authors characterized the samples by contact angle measurements, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), before and after the plasma treatment. Their results showed that the surface of the samples presented hydrophilic properties after the plasma treatment, evidenced by the reduction of the contact angle; the plasma treatment also promoted an increase in the surface roughness and the introduction of oxygen- and nitrogen-containing polar groups on the surface of PP.

In order to modify the wettability of PP, Wanke et al^[10] compared the plasma surface treatment with the ultraviolet vacuum technique (VUV) aiming to introduce functional groups containing oxygen in the material. The samples were analyzed by FTIR, atomic force microscopy (AFM) and contact angle with the objective of evaluating the chemical and physical changes of the PP surface. The authors observed that plasma treated samples presented better efficiency when compared to those treated by VUV; the plasma treated samples required a shorter exposure time to obtain the same contact angle. The chemical modification that occurred in both processes was observed after a 14-day exposure to plasma and ultraviolet light,

which was measured by FTIR. The AFM analysis did not show change in the roughness of the samples after the exposure period.

Zhang, Sun and Xiao^[11] studied the effects of the wettability of 16 additives introduced into the non-woven fibers produced by the melt-blown process. The effect of the additives on the surface tension of the polymers was determined by the measurement of the contact angle, and also the interference of the additive in the melt viscosity. The additives were divided into five groups according to their chemical functionality; the additive that presented the best performance reducing the surface tension was a surfactant of the family of the polyethers modified with trisiloxane.

The aim of this study was to investigate and evaluate the effect of the addition of polyether siloxane in a polypropylene film in order to increase the hydrophilic characteristics, allowing the sorption of polar materials, such as water.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

The polypropylene (PP, H107, Braskem) used was a homopolymer, whose density is 905 kg/m³ and the melt flow index (MFI) is 80 g/10min (230°C/2.16kg). The surfactant used corresponds to a polyether siloxane (Tegopren 5840, Evonik), nonionic, liquid material.

2.2 Sample Preparation

The compounds studied contained 0, 0.5, 1.0 and 3.0 wt% of surfactant, according to Table 1. Before the extrusion process, PP granules and the surfactant used (a liquid at room temperature) were manually mixed for 5 minutes. After the manual mixing, the samples remained at rest for seven days. After this period the samples were extruded in a twin-screw co-rotating extruder (MScientific, Lab Tech Engineering Company), with mass temperature of 195°C and screw rotation of 220 rpm, obtaining pellets from which four films were produced in a heated press (210°C, 29.4 MPa, 4 minutes). The test specimens were obtained from these films.

Table 1. PP Samples + Surfactant

Product	Sample			
	1	2	3	4
Quantity surfactant (%)	0.0	0.50	1.0	3.0
Surfactant mass (g)	0	10	20	60
PP mass (g)	2000	1990	1980	1940

2.3 Characterization

2.3.1 Contact Angle Measurements

To measure the contact angles, deionized water, ethylene glycol, a high definition photographic camera and the software SurfTens 4.7 were used.

The method used to perform the contact angle measurements was the "sessile drop". This method consists of depositing a drop of a liquid on a solid surface; the droplet is magnified with a lens, and the contact angle is measured by the principle of the goniometer. The contact angle was defined as the angle between the tangent of liquid interface - air and the tangent between the solid interface - air, as shown in Figure 2.



Figure 2: Contact angle setting

For each sample, 6 measurements of the contact angle were made and the average of these measurements was used to express the result.

2.3.2 Surface Tension

The surface tension was obtained by using Young's method, considering that the drop is in equilibrium, applying Young's equation (1)^[12].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

- θ : drop contact angle;
- γ_{SV} : surface tension of the solid vapor;

- γ_{LV} : surface tension liquid vapor;
- γ_{SL} : surface tension of solid liquid.

Table 2 shows the values of γ_{LV} and γ_{SV} under the normal conditions of temperature and pressure. The γ_{SL} value was obtained experimentally through the measurement of the contact angle.

Table 2: Tabulated Values γ_{LV} e γ_{SV}

Sample	γ_{LV} (mN.m ⁻¹)	γ_{SV} (mN.m ⁻¹)	Reference
Deionized Water	72.8	-----	[13]
Ethylene Glycol	47.7	-----	[14]
Pure PP	-----	30.7	[15]

2.3.3 Roughness

The surface roughness was determined by the standard NBR ISO 4287^[16]. The values were obtained from the arithmetic average of 6 measurements for each sample, using a TR110 surface roughness tester. The method used was the roughness average (Ra) that is obtained from the arithmetic average of the absolute values of the ordinates of the spacings of the roughness profile points, in relation to the medium line, within the measurement path, which in this case was 2 cm².

2.3.4 Melt Flow Index (MFI)

The melt flow index (MFI) was measured at 230°C and 2.16 kg on an Instron plastomer according to the standard ASTM D1238^[17]. The average results were obtained from 10 measurements with the objective of evaluating the influence of the surfactant on the fluidity of the compound and consequently associated with possible effects in the processing.

3. Results and Discussions

3.1 Contact Angle

The contact angle measurement was used to determine the hydrophobic/hydrophilic character of the polypropylene using deionized water and ethylene glycol. In this study an average contact angle of 92.58° was obtained for the

unmodified PP in water. A similar result was found by Brow and Bhushan^[13] who obtained a measure of 96° using water and PP.

Figure 3 shows the average contact angle values obtained for each sample. For the deionized water, it was observed that the addition of the surfactant reduces the contact angle value. However, for the ethylene glycol, an increasing trend for the contact angle was observed with the increase in the surfactant content. This difference is related to the higher hydrophilic character of the water compared to the ethylene glycol. For the water, the lower contact angle result was obtained with the addition of 3.0 wt% of surfactant. A similar behavior was also observed by Zhang, Sun and Xiao^[11] with deionized water. The contact angle change in ethylene glycol shows changes in the apolar component influenced by the surfactant characteristics (polyether siloxane). Wang, Bratko and Luzar^[18] studied the contact angle variation in a natural (protein-based) and a synthetic (graphene layers functionalized with polar and apolar groups) surface. These authors observed that, along the surface, the angle varied according to the influence of neighboring groups. The influence of the polar (hydroxyl) and apolar (ethylene) segments of the ethylene glycol, as well as the chemical groups present in the surfactant (ether, methyl, and siloxane), can have the same effect.

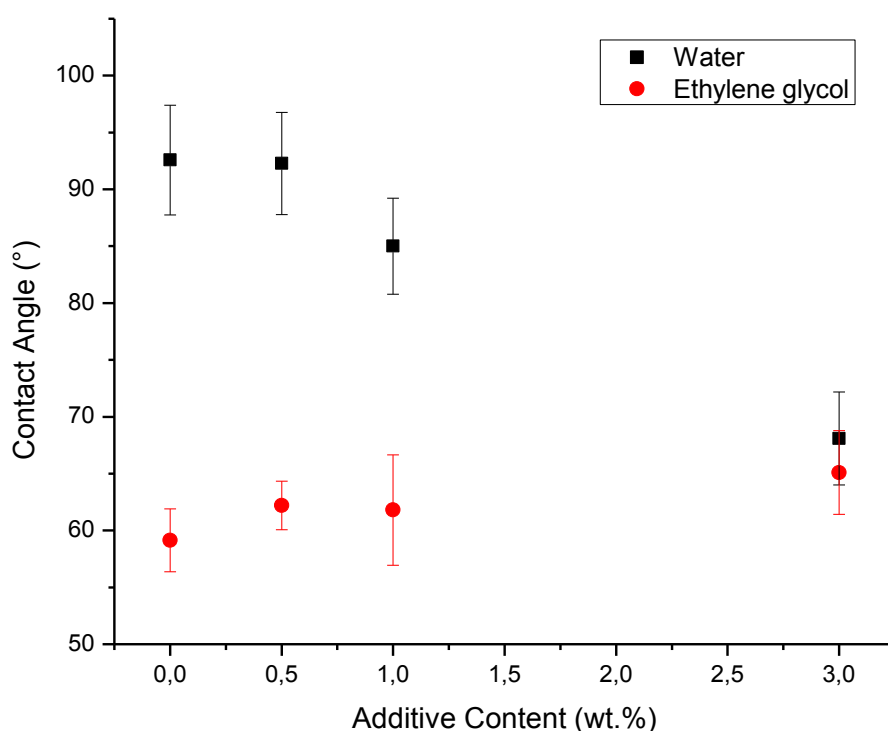


Figure 3: Contact angle in PP films with different surfactant concentrations

3.2 Surface Tension

Figure 4 shows the averages obtained from surface tension (solid/liquid) for water and ethylene glycol. It is observed that a variation of the surface tension occurs as the concentrations of the surfactant are increased, possibly due to the fact that the surfactant is migrating to the surface of the samples, increasing the concentration of siloxane molecules on the PP surface. This migration can increase the hydrophilicity and the surface tension. Farris et al^[19] studied some features to improve the wettability and adhesion properties of polyolefin surfaces, proven through the reduction of the contact angle and consequently for the increase of the surface tension, which changed the shape of the drop from spherical to laminate. Similar behaviours are verified in Figures 3 and 4 for water where the decrease of the contact angle and the increase of surface tension occurs. However, in ethylene glycol, the increase trend for the surface tension is possibly associated with an

interaction with neighboring groups (methyl and ethers), as described by Wang, Bratko and Luzar^[18].

Zhang, Sun and Xiao^[11] observed a variation of the surface tension when adding a polyether to the PP, and associated this change to a possible migration of the polyether from the solid interior to the surface of PP, thus increasing the PP hydrophilicity.

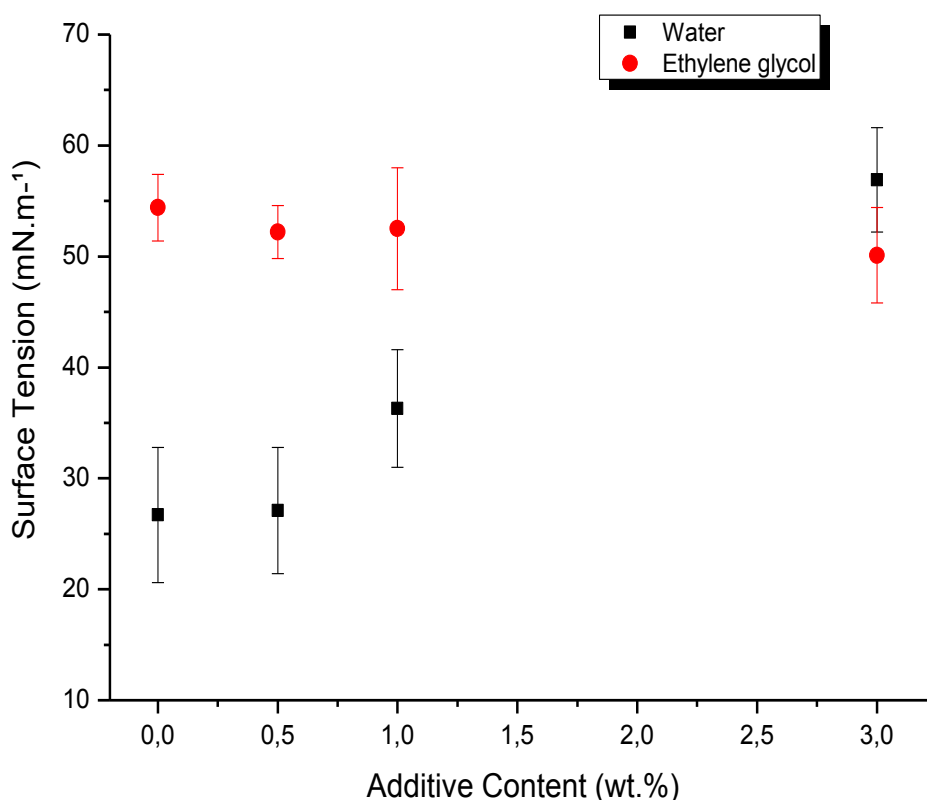


Figure 4: Surface Tension in PP films with different surfactant concentrations

3.3 Roughness

Figure 5 shows the average of the surface roughness obtained for the samples. It was observed that there was no significant variation among the roughness of the studied samples. Therefore, the contact angle variation observed was mainly related to the surfactant content. Grundke et al^[20] highlighted that the study of the relation between contact angle and roughness has increased greatly in the last decades, especially studying wettability as a factor for self-cleaning products.

They proved that increasing the surface roughness causes variations in the contact angle measurement in the range of 40°.

The relation between contact angle and roughness was studied by Morrow^[21] which indicates that the preparation of a smooth solid surface is recognized as an important factor in obtaining reproducible results. In this work, it was not possible to observe a significant variation for the roughness, indicating that the surfactant promoted the modification of the contact angle values.

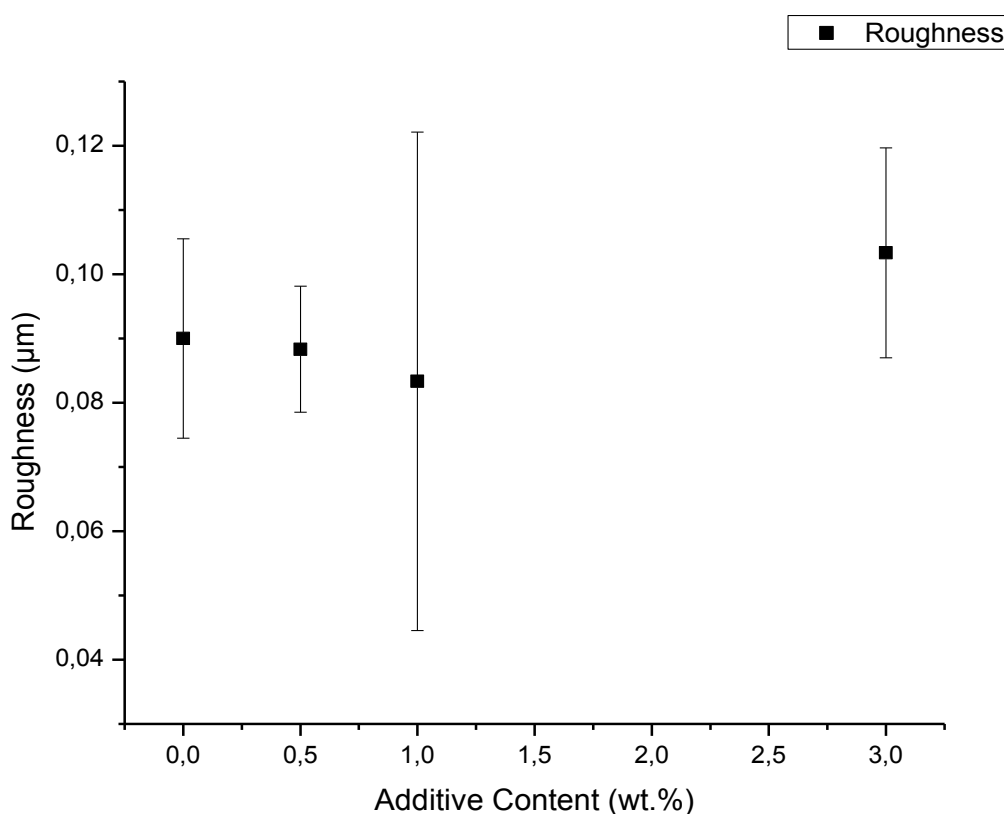


Figure 5: Roughness in PP films with different surfactant concentrations

3.4 Melt Flow Index (MFI)

Figure 6 shows the melt flow index results for the studied samples. From Figure 6, it is observed that the addition of surfactant in concentrations of 1.0 and 3.0 wt% induced to a slight increase in the MFI. This was expected due to a lubricant effect of the surfactant.

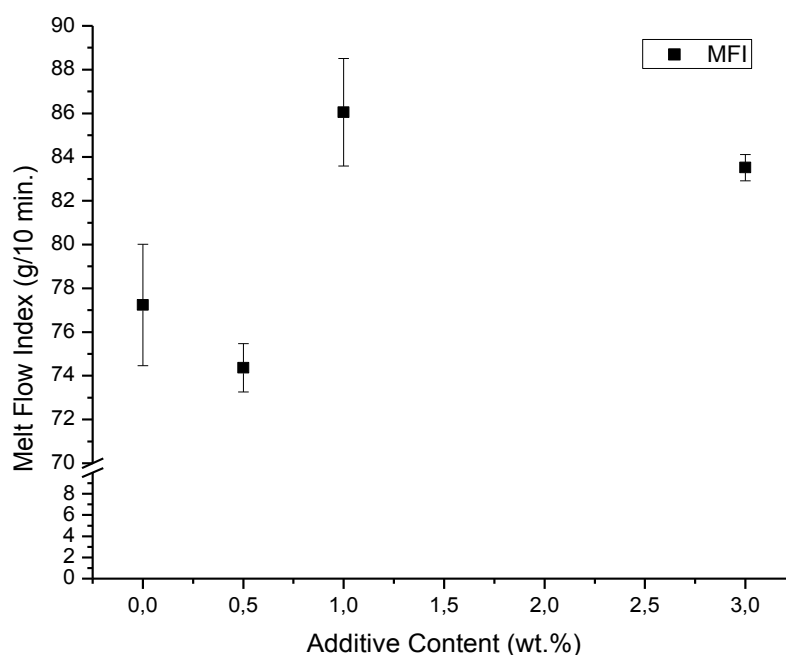


Figure 6: MFI in PP films with different surfactant concentrations

4. Conclusions

The addition of the polyether siloxane provided a variation in the hydrophilic capacity of the polypropylene, where an addition of 3.0 wt% of surfactant promoted the highest increase in the hydrophilicity, substantially reducing the contact angle when deionized water was used. When ethylene glycol was used, no significant variation of the contact angle was observed.

The surface tension variation suggests that the surfactant can migrate to the surface of the polypropylene film, increasing the wettability and consequently promoting a reduction in the contact angle value.

The modification of the contact angle was not influenced by the roughness, since all the samples presented similar roughness.

Increasing the surfactant content did not cause a large modification on the MFI values.

5. References

1. Spadetti, C., Alves da Silva Filho, E., Lopes de Sena, G., & Vital Paixão de Melo, C. (2017). Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 27(número especial), 84-90. doi: 10.1590/0104-1428.2320
2. Hutten, I.M. (2016). *Handbook of nonwoven filter media*. Delray Beach: Elsevier Ltd.
3. Soltani, I., & Macosko, C.W. (2018). Influence of rheology and surface properties on morphology of nanofibers derived from islands –in-the-sea meltblown nonwovens. *Polymer*, 145, 21-30. doi: 10.1016/j.polymer.2018.04.051
4. Zhang, H., Liu, J., Zhang, X., Huang, C., & Jin, X. (2017). Online prediction of the filtration performance of polypropylene melt blown nonwovens by blue-colored glow. *Journal of Applied Polymer Science*. Retrieved from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.45948>
5. Chan, C.M. (1994). *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich: Hanser/GardnerPublications.
6. Lamour, G., Hamraoui, A., Buvailo, A., Xing, Y., Keuleyan, S., Prakash, V., Bafrooei, A.E., & Borguet, E. (2010). Contact angle measurements using a simplified experimental setup. *Journal of chemical education*, 87(12), 1403-1407. doi: 10.1021/ed100468u
7. Andersen, N. K., & Taboryski, R. (2017). Drop shape analysis for determination of dynamic contact angles by double sided elliptical fitting method. *Measurement Science and Technology*, 28(4), 047003. doi: 10.1088/1361-6501/aa5dcf
8. Sullins, T., Pillay, S., Komus, A., & Ning, H. (2017). Hemp fiber reinforced polypropylene composites: The effects of material treatments. *Composites Part B: Engineering*, 114, 15-22. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816320522?via%3Dihub>
9. Wang, K., Wang, W., Yang, D., Huo, Y., & Wang D. (2010). Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma. *Applied Surface Science*, 256, 6859-6864. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.101
10. Wanke, C. H., Barbosa, L. G., Hübner, J. V. M., Horowitz, F., Mauler, R. S., & Oliveira, R. V. B. D. (2012). Recuperação hidrofóbica de polipropileno tratado por VUV ou plasma. *Polímeros*, 22(2), 158-163. Retrieved from http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop_0919.pdf
11. Zhang, D., Sun, C., & Xiao, J. (2006). Effect of selected additives on surface energy of fibers and meltblown nonwovens. *Textile research journal*, 76(3), 261-265. doi: 10.1177/0040517506053905
12. Kan, M., Kawasaki, H., & Suzumura, F. (2017). A Wettability Evaluation on Superhydrophobic and Hydrophobic Surface. *The 4th International Conference on Design Engineering and Science*. Retrieved from <http://www.jsde.or.jp/icdes/proceedings/4th-2017/PDF/162.pdf>
13. Brown, P. S., & Bhushan, B. (2017). Liquid-impregnated porous polypropylene surfaces for liquid repellency. *Journal of colloid and interface science*, 487, 437-443. doi: 10.1016/j.jcis.2016.10.079
14. Dean, J.A. (1999). *Lange's handbook of chemistry*. Knoxville: McGraw-Hill, Inc.
15. Ryntz, R.A., Yanoff, P.V. (2003). *Coating of polymers and plastics*. New York: Marcel Dekker.

16. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 4287: 2002: especificações geométricas do produto (GPS). Rugosidade: método do perfil: termos, definições e parâmetros da rugosidade.
17. American Society for Testing and Materials. “ASTM D1238-04: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer”, West Conshohocken (2004).
18. Wang, J., Bratko, D., & Luzar, A. (2011). Probing surface tension additivity on chemically heterogeneous surfaces by a molecular approach. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(16), 6374-6379. doi: [10.1073/pnas.1014970108](https://doi.org/10.1073/pnas.1014970108)
19. Farris, S., Pozzoli, S., Biagioni, P., Duó, L., Mancinelli, S., & Piergiovanni, L. (2010). The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review. *Polymer*, 51, 3591-3605. doi: 10.1016/j.polymer.2010.05.036
20. Grundke, K., Pöschel, K., Synytska, A., Frenzel, R., Drechsler, A., Nitschke, M., Cordeiro, A.L., & Welzel, P. B. (2015). Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces—Toward the understanding and control of wettability for different applications. *Advances in colloid and interface science*, 222, 350-376. doi: 10.1016/j.cis.2014.10.012
21. Morrow, N. R. (1975). The effects of surface roughness on contact: angle with special reference to petroleum recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 14(04), 42-53. doi: 10.2118/75-04-04

4. CONCLUSÕES

O método de Lamour et al^[1] é confiável para determinar as medidas de ângulo de contato, visto que com os resultados obtidos, verificou-se uma melhor molhabilidade. A adição do poliéter siloxano proporcionou uma variação na capacidade hidrofílica do polipropileno, sendo que com uma adição de 3% em peso do surfactante apresentou os melhores resultados na hidrofilicidade dos filmes, reduzindo substancialmente o ângulo de contato, quando utilizado água deionizada.

A variação da tensão superficial sugere que ocorre a migração do surfactante para a superfície do filme de polipropileno, provocando o aumento da molhabilidade, demonstrando o comportamento hidrofílico dos filmes, principalmente a amostra com adição de 3% em peso do surfactante, e conseqüentemente ocorre à diminuição do valor do ângulo de contato.

A modificação do ângulo de contato não sofreu influência da rugosidade, pois todas as amostras apresentavam rugosidade semelhante.

Apesar do aumento da concentração do surfactante nas amostras, este não provocou alteração nos valores de MFI.

A adição de poliéter siloxano em polipropileno demonstrou potencial de uso em diversos segmentos da indústria, principalmente como mantas de retenção de derramamento de produtos polares em acidentes, também pode ser utilizado na confecção de tapetes absorventes para animais de estimação e retenção de produtos químicos, dentre outras situações onde se deseja absorver produtos polares.

Quando comparamos o método utilizado com os estudos do Wanke et al^[8] e de Zhang, Sun e Xiao^[5], podemos observar que encontramos resultados similares na redução do ângulo de contato, melhorando assim a molhabilidade do substrato, quando associado com água deionizada.

REFERÊNCIAS

1. Strapasson, Reinaldo. **Valorização do Polipropileno Através de sua Mistura e Reciclagem**. 2004. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
2. Spadetti, C., Alves da Silva Filho, E., Lopes de Sena, G., & Vital Paixão de Melo, C. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27(número especial), p. 84-90, 2017. doi: 10.1590/0104-1428.2320
3. Soltani, I., & Macosko, C.W. Influence of rheology and surface properties on morphology of nanofibers derived from islands –in-the-sea meltblown nonwovens. **Polymer**, v. 145, p. 21-30, 2018. doi: 10.1016/j.polymer.2018.04.051
4. Leal, Pedro H. de M.; Ramanathan, Rajajeyaganthan; Weibel, Daniel E. Controle da Hidrofilicidade e Hidrofobicidade em Filmes de Polipropileno por Irradiação UV Assistida na Presença de Vapores Reativos. In: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009. **Anais eletrônicos**: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1258.pdf>. 2009.
5. Zhang, D., Sun, C., & Xiao, J. Effect of selected additives on surface energy of fibers and meltblown nonwovens. **Textile research journal**, v. 76, n. 3, p. 261-265, 2006. doi: 10.1177/0040517506053905
6. LAMOUR, Guillaume; HAMRAOUI, Ahmed; BUVAILO, Andrii; XING, Yangjun; KEULEYAN, Sean; PRAKASH, Vivek; BAFROOEI, Ali Eftekhari; BORGUET, Eric. Contact angle measurements using a simplified experimental setup. **Journal of chemical education**, v. 87, n. 12, p. 1403-1407, 2010.
7. Bispo, Sistanley J. L. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Biocompósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras Naturais**. 2011. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
8. Wanke, C. H., Barbosa, L. G., Hübner, J. V. M., Horowitz, F., Mauler, R. S., & Oliveira, R. V. B. D. Recuperação hidrofóbica de polipropileno tratado por VUV ou plasma. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 158-163, 2011. Retrieved from http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop_0919.pdf