

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

***ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS
PÓS-TRATAMENTO CORONA***

Autora: Noeli Sellin

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Tese de doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química.

Campinas, 21 de novembro de 2002.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

2003.19526

UNIDADE	RC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	SL48a
V	EX
TOMBO BCI	52068
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/02/03
Nº CPD	

CM00179054-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B ID 276358

Se48a Sellin, Noeli
Análise da superfície de polímeros pós-
tratamento corona / Noeli Sellin. --Campinas, SP:
[s.n.], 2002.

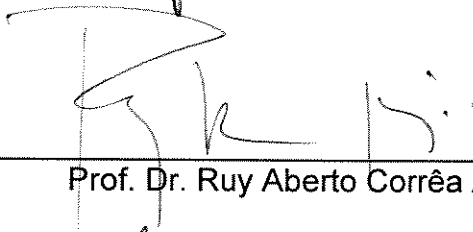
Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímero - Superfície. 2. Polipropileno. 3. Corona
(Eletricidade). 4. Adesão. 5. Medidas de superfície.
I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

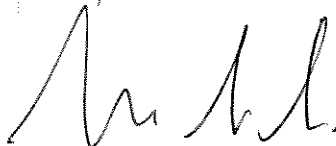
Tese de Doutorado defendida por Noeli Sellin e aprovada em 21 de novembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos – Orientador



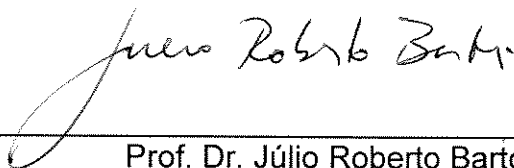
Prof. Dr. Ruy Aberto Corrêa Altafim



Prof. Dr. Mauricio Urban Kleinke

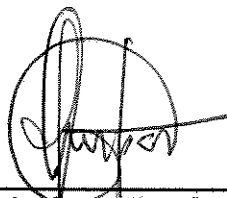


Prof. Dr. Lúcia Helena Innocenti Mei



Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by 'sinézio' and 'campos' in a cursive script.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)

A vertical line extending downwards from the signature, passing through the horizontal line and the text.

Dedico este trabalho às pessoas que mais amo:
meus pais Nirse e Dirceu (in memoriam),
meus irmãos Marcos e Sueli,
meu sobrinho Giulio,
e meu anjo Gustavo.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus por estar sempre presente.

Ao professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela amizade, confiança e orientação neste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP), pela oportunidade profissional e colaboração na realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

Ao Aldo Ciola da Policast pelo fornecimento dos filmes de polipropileno.

Aos professores do DTP pelos ensinamentos e em especial à professora Lúcia pelo empréstimo do medidor de ângulo de contato.

À secretária e amiga Teresa pela colaboração e boas conversas. Aos técnicos Disney pelo apoio e Rodolfo pela colaboração nas análises de FTIR/ATR e DSC.

Ao professor Maurício e à Marta do Laboratório de Interfaces do IFGW/UNICAMP pelas análises de AFM, boa vontade, atenção, paciência, sugestões e também a todo pessoal do laboratório.

À minha querida família pelo carinho, apoio e incentivo durante este trabalho.

Ao Gustavo pelo amor e cumplicidade em todos os momentos.

Às queridas amigas Cris, Ruth, Miriam, Iliana, Cris Evelise, Giovana e Elisandra e aos amigos Jean, Alexandre, Fábio e Gustavo pela amizade, ajuda e por todos os bons momentos que passamos. A todos os amigos...

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente colaboraram para com a realização deste trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS (Congressos, Simpósios, Encontros e Workshops)

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Estabilidade Superficial de Filmes de Polipropileno Tratados por Corona*. Congresso de Materiais do Mercosul (SULMAT 2002), p. 200-206, Joinville - SC, set/2002.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos, Mauricio Urban Kleinke. *Energia Superficial e Morfologia de Filmes de Polipropileno Tratados por Corona*. 6°. Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, vol. 2, p. 398-400, Gramado - RS, nov/2001.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Caracterização da Superfície de Filmes de Polipropileno Tratados por Descarga Corona*, II EPFEQ/UNICAMP (Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química), UNICAMP, p. 131, Campinas, SP, out/2001.

João Sinézio de C. Campos, Noeli Sellin, Cristiane Reis Martins. *Semiconductors Composites Prepared by Photochemical Synthesis. Applications*. VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM 2001), p. 127, Recife - PE, mar/2001.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Study of Aging Phenomenon of Polypropylene Films Treated by Corona Discharge*. VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM 2001), p. Recife - PE, mar/2001.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Análise dos Grupos Químicos da Superfície de PP tratado por Corona*. I Simpósio Mineiro de Ciência dos Materiais (I SMCM), p. 67, Ouro Preto - MG, dez/2001.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos, Mauricio Urban Kleinke. *AFM Surface Characterization of PP Treated By Corona*, XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (XVIII CSBMM), p. 327-328, Águas de Lindóia - SP, out/2001.

Noeli Sellin, Mayra P. Carneiro, João Sinézio de C. Campos. *Efeito de Solvente e Estabilidade nas Propriedades de Molhabilidade de Filmes de Polipropileno Tratados por Corona*, 14°. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) e (MICROMAT), v. 2, p. 188, São Pedro - SP, dez/2000.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Efeito de Tratamentos Corona em Superfície de Filmes de Polipropileno Isotático*, VII Simpósio Latinoamericano de Polímeros (SLAP'2000), VI Congresso Iberoamericano de Polímeros (CIP) e I Simpósio de La Sociedad Latinoamericana de Quitina y Quitosana (SOLAQ), v. 2, p. 147, La Habana, Cuba, nov/2000.

Noeli Sellin, Mayra P. Carneiro, João Sinézio de C. Campos. *Estudo da Superfície de Poliolefinas Tratada por Descarga Corona*, VII Simpósio Latinoamericano de Polímeros (SLAP'2000), VI Congresso Iberoamericano de Polímeros (CIP) e I Simpósio de La Sociedad Latinoamericana de Quitina y Quitosana (SOLAQ), v. 2, p. 375, La Habana, Cuba, nov/2000.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Estudo da Incorporação do Polímero Condutor PPy em Membranas Microporosas de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)*, XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2000), v. 2, p. 9-15, Águas de São Pedro - SP, set/2000.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Study of Polypyrrole (PPy) Conducting Polymer Incorporation in Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, (ICSM'2000), v. 2, p. 128, Gastein - Austria, jul/2000.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Modificação da Superfície de Filme de Polipropileno com Radiação Ultravioleta*, 5º. Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, v. 2, p. 1522-1523, São Paulo, nov/1999.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Estudo da Modificação da Superfície de Polipropileno para Melhoria da Adesão*, I EPFEQ/UNICAMP (Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química), UNICAMP, p. 118, Campinas, SP, out/1999.

TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTA

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Análise dos Grupos Químicos da Superfície de PP tratado por Corona*. *Revista da Pesquisa & Pós-graduação, Universidade Federal de Ouro Preto*, ano 3, v. 3, n. 2 jul/dez. 2001, p. 67. ISSN: 1517-5405 (resumo).

Sellin, N., Campos, J. S. C., Kleinke, M. U. AFM Surface Characterization of PP Treated By Corona, *Acta Microscopica, Supplement A*, november 2001, p. 327-328. ISSN: 0798-4545.

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Estudo da Incorporação do Polímero Condutor PPy em Membranas Microporosas de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)*, *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 19, n. 3, ago/set/out. 2002, p. 21. ISSN: 0102-9843 (resumo).

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. *Análise dos Grupos Químicos da Superfície de PP tratado por Corona*. Trabalho completo submetido para publicação na *Revista Materials Research*. (em revisão).

RESUMO

Os polímeros, em especial as poliolefinas, apresentam baixa energia livre de superfície, caracterizada pela adesão relativamente fraca a outros materiais. Para resolver este problema, suas superfícies são tratadas por diversas técnicas, destacando-se a descarga corona, amplamente utilizada na indústria. Muitos problemas pós-tratamento surgem por falta de entendimento das propriedades de superfície e sua relação com a adesão.

Neste trabalho, estudam-se as modificações causadas na superfície de filmes de polipropileno (PP) isotático tratados por descarga corona. Para isto, os filmes são tratados sob condições ambientes controladas e após o tratamento, parte das amostras é armazenada a diferentes temperaturas, sendo que as armazenadas em temperatura ambiente são retratadas; outra parte é lavada com solventes e também armazenada (temperatura ambiente). As superfícies destes filmes são caracterizadas através de espectroscopia FTIR/ATR, microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato (θ), DSC e teste de descolagem Peel.

O tratamento por descarga corona induz a formação de grupos polares contendo oxigênio na superfície dos filmes e mudanças na topografia, tais como, o aparecimento de novas estruturas, aumento da rugosidade e dimensão fractal, resultando no aumento da energia livre superficial, molhabilidade e melhoria na adesão. Tratamento estendido promove a formação de material oxidado de baixa massa molar, o qual é facilmente removido pela lavagem com solvente.

O envelhecimento ambiente dos filmes tratados e dos tratados/lavados diminui ligeiramente a força de adesão dos filmes em consequência da reorientação (lenta) dos grupos formados na superfície e diminuição da energia livre superficial e da molhabilidade. Envelhecimento acima de 60 °C acelera os efeitos observados no envelhecimento ambiente. O retratamento dos filmes tratados recupera as propriedades superficiais perdidas após o envelhecimento.

Palavras-chave: polipropileno, descarga corona, propriedades de superfície, adesão.

ABSTRACT

Many polymer films (polyolefins) present low energy surfaces, characterised by their relatively weak adhesion to other materials. Numerous methods have been developed to modify polymer surfaces. Among these methods, corona discharge treatment, is widely used in industry.

In this work, the surface modification of corona treated polypropylene films (PP) is studied. The films are treated by corona discharge in controlled ambient conditions and after treatment, some samples are aged under different temperatures; other samples are washed by immersion in solvent (acetone and water) and also aged. Their surfaces are characterised by FTIR/ATR spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), contact angle (θ), differential scanning calorimeter (DSC) and peel tests.

Discharge treatment introduces oxygen polar groups into the films surface and dramatic change in the topography (new structures, increase in the roughness and fractal dimension), resulting in increased wettability and much enhanced adhesion. Extended oxidation results in the formation of low molecular weight oxidised material (LMWOM), which is easily removed by washing with solvent.

For corona treated PP films ageing at ambient temperature, only a slight decrease in adhesion is observed. This decrease is attributed to the reorientation of oxidised functionalities within the surface region and to slight decrease in the surface free energy and wettability. At elevated storage temperatures, migration of oxidised species out of the surface region occurs leading to significant decreases in the wettability and a loss of surface oxidation. The treated films surface properties lost after ageing are restored by re-treatment.

Keywords: polypropylene, corona discharge, surface properties, adhesion.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	vii
AGRADECIMENTOS	ix
TRABALHOS PUBLICADOS	xi
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
SUMÁRIO	xix
NOMENCLATURA E ABREVIACÕES	xxv

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
--	----------

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
--	----------

II.1	PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE	5
II.1.1	MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO	5
II.1.2	ENERGIA LIVRE OU TENSÃO DE SUPERFÍCIE	6
II.1.3	RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL	11
II.1.4	INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL NA MOLHABILIDADE E ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL	13
II.2	ADESÃO EM POLÍMEROS	14
II.2.1	MECANISMOS DE ADESÃO	14
II.3	MÉTODOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS	17
II.3.1	TRATAMENTO MECÂNICO	17
II.3.2	TRATAMENTO COM REAGENTES QUÍMICOS	18
II.3.3	TRATAMENTO TÉRMICO OU CHAMA	19
II.3.4	TRATAMENTO POR RADIAÇÃO DE FÓTONS OU ULTRAVIOLETA	20
II.3.5	TRATAMENTO POR FEIXE DE ÍONS	21
II.3.6	TRATAMENTO POR PLASMA	22
II.3.7	TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA	24
II.3.7.1	EFEITO DA DESCARGA CORONA NA SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS	27

II.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS	30
II.4.1	MEDIDA EXPERIMENTAL DO ÂNGULO DE CONTATO	31
II.4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR/ATR)	33
II.4.3	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	35
II.4.3.1	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	35
II.4.3.2	ACESSÓRIOS DO AFM E CONSIDERAÇÕES GERAIS	37
II.4.3.3	MODOS DE OPERAÇÃO DO AFM	38
II.4.3.4	CURVAS DE FORÇA VERSUS DISTÂNCIA	40
II.4.4	TESTES DE ADESÃO EM POLÍMEROS	40
II.5	POLIPROPILENO	44

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS **47**

III.1	MATERIAIS	47
III.2	METODOLOGIA	47
III.2.1	PREPARAÇÃO DOS FILMES	47
III.2.1.1	LIMPEZA	47
III.2.1.2	TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA	48
III.2.1.3	LAVAGEM COM SOLVENTE APÓS TRATAMENTO	48
III.2.1.4	ENVELHECIMENTO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES TRATADOS	48
III.2.1.5	RETRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES TRATADOS	49
III.2.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES	49
III.2.2.1	ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE	49
III.2.2.2	COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL E ÍNDICE DE CARBONILA - FTIR/ATR	50
III.2.2.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS - CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	51
III.2.2.4	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	52
III.2.2.5	FORÇA DE ADESÃO - TESTE DE DESCOLAGEM (PEEL TEST)	54

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES **55**

IV.1	INFLUÊNCIA DA LIMPEZA SUPERFICIAL DOS FILMES ANTES DO TRATAMENTO	55
-------------	---	-----------

IV.2	INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS NO TRATAMENTO CORONA	57
IV.3	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CORONA NAS PROPRIEDADES DO VOLUME DOS FILMES	59
IV.4	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CORONA NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	62
IV.4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E OXIDAÇÃO	62
IV.4.1.1	ESPECTROSCOPIA FTIR/ATR	62
IV.4.1.2	ÍNDICE DE CARBONILA (I_C)	64
IV.4.2	TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE E ESTRUTURAS	65
IV.4.2.1	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	65
IV.4.2.2	RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL (AFM)	67
IV.4.2.3	CURVA DE FORÇA VERSUS DISTÂNCIA (AFM)	69
IV.4.3	MOLHABILIDADE E ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL	71
IV.4.3.1	ÂNGULO DE CONTATO (θ)	71
IV.4.3.2	ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL (γ_s)	73
IV.4.4	INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL NA MOLHABILIDADE E ENERGIA SUPERFICIAL	76
IV.4.5	MATERIAL OXIDADO DE BAIXA MASSA MOLAR (LMWOM)	78
IV.4.5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	78
IV.4.5.2	ESTRUTURAS E TOPOGRAFIA	81
IV.4.5.3	CURVA DE FORÇA VERSUS DISTÂNCIA (AFM)	83
IV.4.5.4	MOLHABILIDADE E ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL	84
IV.5	INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO DOS FILMES DE PP TRATADOS NAS MODIFICAÇÕES DA SUPERFÍCIE	88
IV.5.1	ENVELHECIMENTO DOS FILMES TRATADOS POR CORONA	89
IV.5.2	ENVELHECIMENTO DOS FILMES TRATADOS E LAVADOS COM ACETONA	94
IV.6	RETRATAMENTO DOS FILMES DE PP TRATADOS POR CORONA	96
IV.7	FORÇA DE DESCOLAGEM (PEEL TEST 180°)	99
<u>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES</u>		105

<u>CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>		107
--	--	------------

NOMENCLATURA E ABREVIações

a: absorvidade molar	-
AES: espectroscopia eletrônica Auger	-
AFM: microscopia de força atômica	-
ASTM: american society for testing and material	-
b: espessura da substância absorvente	(cm)
BOPP: polipropileno bi-orientado	-
c: concentração das espécies absorvedoras	(mg/l)
D: diâmetro da gota	(mm)
d_p : profundidade de penetração da onda evanescente	(μm)
DSC: calorimetria diferencial exploratória	-
DF: dimensão fractal	-
e: função exponencial	-
eV: elétron volt	-
FTIR/ATR: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	-
H: altura da gota	(mm)
h: altura do ponto (x_i, y_i) no interior da matriz L	(nm)
\bar{h} : altura média da matriz L	(nm)
I: intensidade incidente	-
I_0 : intensidade transmitida	-
I_C : índice de carbonila	-
K: fator de correção topográfica	-
keV: quilo elétron volt	-
KRS-5: brometo de tálio/iodeto de tálio	-
L: comprimento lateral da matriz de amostragem L	(nm)
L_C : comprimento crossover	(nm)
LLDPE: polietileno linear de baixa densidade	-
LFM: microscopia de força lateral	-
LMWOM: low molecular weight oxidized material	-
log: função logarítmica	-
M: comprimento da matriz original M	(nm)

MeV: mega elétron volt	-
MEV: microscopia eletrônica de varredura	-
min: minutos	-
mTorr: mili Torr	-
N: Newton	-
n_c : índice de refração do cristal	-
nm: nanometro	-
n_s : índice de refração da amostra	-
P.A.: para análise	-
PC: policarbonato	-
PC-A: policarbonato derivado de bisfenol-A	-
PC-B: policarbonato derivado de acetofenona	-
PE: polietileno	-
PEAD: polietileno de alta densidade	-
PEBD: polietileno de baixa densidade	-
PET: poli(tereftalato de etileno)	-
PVC: poli(cloreto de vinila)	-
PVDF: poli(fluoreto de vinilideno)	-
PP: polipropileno	-
PI: poliimidas	-
PMMA: poli(metacrilato de metila)	-
r: fator de rugosidade de Wenzel	-
s: segundos	-
S: sólido	-
SIMS: espectroscopia de massa iônica secundária	-
t: tempo de tratamento corona	(s)
TEM: microscopia eletrônica de transmissão	-
T_g : temperatura de transição vítrea	(°C)
T_m : temperatura de fusão	(°C)
UHMW-PE: polietileno de ultra alta massa molar	-
UV: ultravioleta	-

xc: grau de cristalinidade da amostra	(%)
XPS: espectroscopia fotoeletrônica de raios-X	-
x, y, z: direções de deslocamento do piezoelétrico	-
ZnSe: seleneto de zinco	-
α : expoente de rugosidade	-
γ_c : tensão superficial crítica	(mN/m)
γ_L^d : componente de dispersão da energia livre superficial do líquido	(mN/m)
γ_s^d : componente de dispersão da energia livre superficial do sólido	(mN/m)
γ_{LV} : energia interfacial entre as fases líquido e vapor	(mN/m)
γ_L^p : componente polar da energia livre superficial do líquido	(mN/m)
γ_s^p : componente polar da energia livre superficial do sólido	(mN/m)
γ_s : energia livre superficial total do sólido	(mN/m)
γ_{SL} : energia interfacial entre as fases sólido e do líquido	(mN/m)
γ_{SV} : energia interfacial entre as fases sólido e vapor	(mN/m)
λ : comprimento da radiação no cristal	(m)
μm : micrômetro	-
θ : ângulo de contato	(graus)
σ : rugosidade	(nm)
σ_{sat} : rugosidade na saturação	(nm)
ξ : comprimento de correlação paralelo	(nm)
ξ_+ : limite superior do comprimento de correlação paralelo	(nm)
ξ_- : limite inferior do comprimento de correlação paralelo	(nm)
ΔH_f amostra: entalpia de fusão da amostra	(J/g)
ΔH_f 100%: entalpia de fusão do polímero 100% cristalino	(J/g)
$\Delta\gamma_s^d$: variação em γ_s^d (média harmônica)	-
$\Delta\gamma_s^R$: variação em γ_s^d devido à rugosidade superficial	-
$\Delta\gamma_s$: variação em γ_s	-
$\Delta\gamma_s^\alpha$: variação em γ_s^d devido às características fractais	-
Θ : ângulo de incidência	(graus)

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os polímeros de uma maneira geral, apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia livre de superfície. As poliolefinas (PP, PEAD, PEBD, etc.), por exemplo, são polímeros altamente hidrofóbicos (apolares) e com baixa energia livre superficial (31 e 32 mN/m, para PE e PP, respectivamente; ZISMAN 1964). Do ponto de vista de contaminação de superfície, a baixa energia livre superficial e a inércia química são vantajosas, porém estas propriedades tornam as superfícies destes materiais não receptivas à aderência de outras substâncias.

Um valor de energia livre superficial satisfatório varia em função da aplicação do polímero, ou seja, das exigências de adesividade requeridas. Geralmente, a superfície de um polímero deve apresentar energia livre superficial de 10 a 20 mN/m superior à do material com o qual irá interagir, COLTRO e ALVES (2001). Segundo boletim técnico da OPP (ROSA JR., 2001) sobre tratamento corona de poliolefinas, um polímero com energia livre superficial de 30 mN/m precisaria ter energia livre superficial mínima de 40 mN/m para impressão, 42 mN/m para laminação e plastificação e 45 mN/m para união com adesivos.

Por estes motivos, produtos manufaturados com estes polímeros são frequentemente submetidos a tratamentos superficiais com o intuito de alterar as propriedades de superfície, melhorando sua molhabilidade e favorecendo a interação da superfície com solventes, adesivos, revestimentos, tintas, metais, outros polímeros, etc.

As técnicas de modificação de superfícies mais aplicadas na indústria para melhorar adesão de polímeros são: processos estritamente mecânicos, descarga plasma/elétrica (corona, radio frequência, microondas, laser), tratamento químico por oxidação e solvente, tratamento por chama ou térmico e tratamento por UV, FOURCHE (1995), GARBASSI *et al* (1994).

Dentre estas técnicas, o tratamento por descarga corona é amplamente utilizado devido à simplicidade, rapidez, baixa produção de resíduos e permitir tratamento superficial sob condições ambientes (temperatura e pressão).

Durante o tratamento por descarga corona, espécies ativas, tais como íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio (por exemplo, corona em ar: O_2 , O^+ , etc.), bem como outras formas de radiação são geradas, as quais podem reagir com a superfície do polímero ocasionando quebra de cadeias e formação de radicais, criando assim grupos polares na sua superfície e consequentemente, aumentando a sua energia livre superficial e propriedades de adesão.

Além de mudança na natureza química superficial (oxidação), estudos já realizados usando a descarga corona como tratamento de superfície, incluem alteração na topografia, ocasionando aumento da rugosidade ou aspereza superficial, que contribuem para facilitar a ancoragem de tintas ou adesivos na superfície de polímeros, LECLERQ *et al* (1977), CARLEY e KITZE (1978).

Em geral, as modificações na superfície dos polímeros ocasionadas pelo tratamento por descarga corona e outras técnicas, podem mudar em função do tempo e das condições de armazenamento destes materiais. Enquanto em alguns polímeros as propriedades superficiais se mantêm por várias semanas após o tratamento, em outros desaparecem da superfície em poucos dias ou até horas. Isto ocorre devido às cadeias poliméricas terem maior mobilidade na superfície do que no volume, seguindo reorientarem-se em resposta às condições ambientais a que estes materiais são armazenados, CHAN *et al*, 1996.

Apesar da modificação superficial de materiais poliméricos por descarga corona já ter sido estudada por vários autores e ser amplamente utilizada na indústria, muitos problemas pós-tratamento surgem por falta de um melhor entendimento das propriedades de superfície mais relevantes e da maneira como estas influenciam na adesão destes materiais.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo analisar os efeitos causados pelo tratamento por descarga corona na superfície de filmes de polipropileno (PP), avaliando as modificações nas propriedades físico-químicas superficiais, tais como: composição química, rugosidade e dimensão fractal, molhabilidade e energia livre superficial. Pretende-se com isso dominar as relações causa-efeito no sentido de melhor compreender tais propriedades para aplicações na indústria de processamento de polímeros, onde se necessita de propriedades de adesão entre polímeros e outros materiais (impressão, metalização, biocompatibilidade, auto-adesão, etc.). Para isso, os filmes serão caracterizados, antes e após

tratamento corona, através das técnicas de espectroscopia FTIR/ATR (índice de carbonila), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato (θ) (energia livre superficial), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e teste de descolagem Peel (adesão).

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE

II.1.1 MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO

O fenômeno de molhabilidade de um sólido por um líquido é melhor entendido pelo estudo do ângulo de contato. Métodos de medida de ângulo de contato têm sido desenvolvidos extensivamente e existem muitos dados confiáveis e vasta literatura sobre ângulo de contato, ZISMAN (1964), OWENS e WENDT (1969), MARMUR (1996), COMYN (1997), MARMUR (1999).

Em 1805, Young (ZISMAN, 1964) propôs tratar o ângulo de contato (θ) de um líquido como o resultado do equilíbrio mecânico de uma gota depositada numa superfície plana sólida (suave e homogênea) sob a ação de três forças de superfície (figura 1):

γ_{LV} : energia interfacial entre as fases líquido e vapor (mN/m);

γ_{SL} : energia interfacial entre as fases sólido e do líquido (mN/m), e

γ_{SV} : energia interfacial entre as fases sólido e vapor (mN/m).

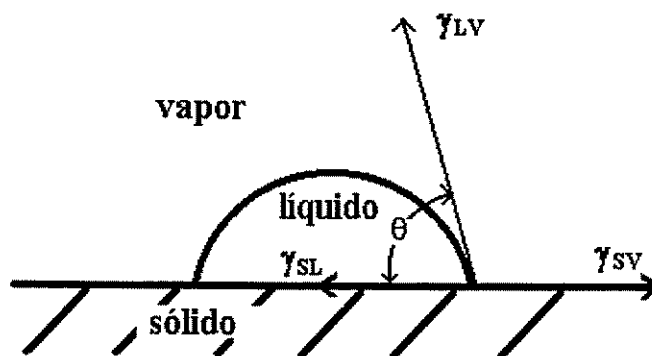


Figura 1: Ângulo de contato (θ)

Onde:

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

O valor do ângulo de contato varia entre 0° e 180° , de acordo com a figura 1. Sendo que quando $\theta = 0^\circ$ o líquido molha a superfície do sólido completamente e espalha-se livremente sobre a superfície a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície, e quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não espalha completamente sobre a superfície. Alguns experimentos revelam que cada líquido molha um tipo de sólido em alguma extensão, ou seja, $\theta < 180^\circ$.

Numa superfície sólida homogênea, o ângulo de contato é independente do volume da gota líquida. Isto, desde que a tendência para o líquido espalhar ou molhar a superfície do sólido aumenta quando θ diminui, sendo neste caso o ângulo de contato uma medida inversa do espalhamento ou molhabilidade, CHAN (1994).

II.1.2 ENERGIA LIVRE OU TENSÃO DE SUPERFÍCIE

Todas as moléculas que estão no interior de uma substância encontram-se sob a ação de forças do tipo van der Waals em todas as direções, porém isto não é observado com as moléculas que constituem a superfície. Devido à diferença entre volume e superfície, funções termodinâmicas também foram atribuídas a esta, como por exemplo, a energia livre de superfície e a tensão superficial, sendo esta definida como a variação da energia livre superficial com a variação da área superficial. Portanto, a tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar uma superfície em uma unidade de área, reversivelmente, CHAN (1994).

As moléculas da superfície tendem a se orientar para o volume, devido sofrerem uma atração simétrica, conseqüentemente, uma forma geométrica com menor área é preferida, por exemplo, gotas esféricas em líquidos. No caso de líquidos, a tensão superficial pode ser definida como uma força atuando paralelamente à superfície por unidade de comprimento. Porém, no caso dos sólidos, as moléculas que atuam na superfície não são equivalentes e a velocidade com que elas podem se arranjar de maneira a se tornarem equivalentes é pequena, COSTA (1982).

A maioria dos líquidos, exceto os metálicos, apresenta energia livre de superfície menor que 100 mN/m. Alguns materiais sólidos, como, por exemplo, metais, rubi, diamante e a sílica, possuem energia livre superficial na faixa de 500-5000 mN/m, apresentando assim superfícies com alta energia, na qual a maioria dos líquidos orgânicos e inorgânicos se espalha com certa facilidade. No caso dos polímeros, estes possuem uma energia livre superficial inferior a 100 mN/m, sendo, portanto considerados materiais de baixa energia, BRANDUP (1975).

Estimativa da energia livre superficial de sólidos com base na natureza das forças intermoleculares envolvidas tem sido muito recentemente estendida, e pesquisa neste campo é abundante. Vários estudos correlacionando dados de ângulo de contato com propriedades de tensão superficial ou energia livre superficial, podem ser encontrados na literatura, como em ZISMAN (1964), WU (1969), OWENS e WENDT (1969), WU (1971), SCHWARCZ (1974), KO *et al* (1981) e SAITO e YABE (1983).

II.1.2.1 Método de Zisman (Tensão superficial crítica)

ZISMAN (1964) caracterizou algumas superfícies de polímeros por medidas de ângulo de contato de uma série de líquidos orgânicos, e graficando os dados na forma de $\cos\theta$ versus tensão (energia livre) superficial dos líquidos (γ_{LV}), obteve uma relação linear (figura 2). Quando $\theta = 0^\circ$, ou $\cos\theta = 1$, o líquido espalha sobre a superfície e a tensão superficial do líquido é então igual à tensão superficial crítica (γ_C) do polímero. Os valores de γ_C para cada polímero são obtidos da interseção da linha horizontal, $\cos\theta = 1$, com a linha reta extrapolada do gráfico.

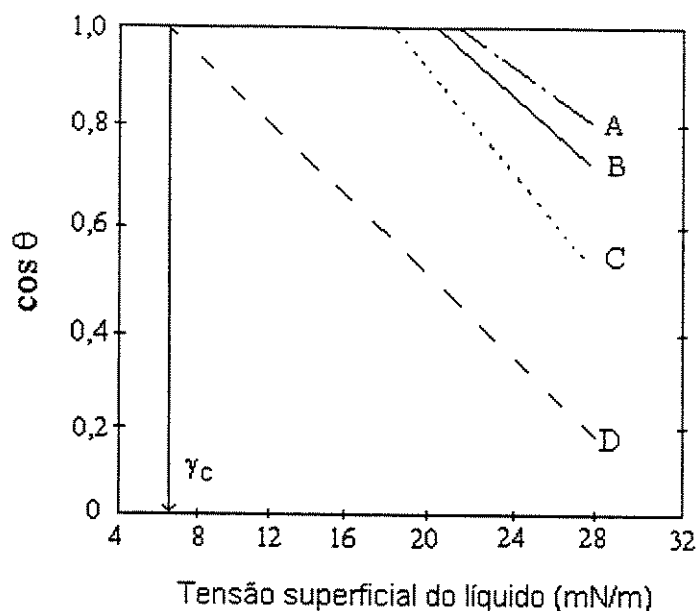


Figura 2: Tensão superficial crítica; A: politetrafluoretileno (PTFE), B: Teflon (FEP), C: poliperfluorpropileno e D: monocamada de ácido perfluorláurico, ZISMAN (1964).

A tabela I mostra valores de tensão superficial crítica para vários polímeros. A tensão superficial crítica dos sólidos poliméricos varia com a composição química das moléculas da superfície, assim para polímeros fluorocarbonados, a substituição de átomo de flúor por átomos de hidrogênio aumenta a tensão superficial crítica. Este acréscimo também foi observado quando se tem a substituição do átomo de hidrogênio do polietileno (PE) por átomos de cloro (polímeros clorocarbonados), BRANDUP (1975). Polímeros que têm superfícies ricas em oxigênio como o poli(tereftalato de etileno) apresentam tensão superficial crítica maior do que aqueles contendo átomos de carbono e hidrogênio expostos na superfície. Zisman concluiu destes resultados que a tensão superficial crítica ou a molhabilidade é determinada pela natureza e empacotamento dos átomos expostos na superfície e independe da natureza e arranjos dos átomos mais distantes. Isto explica a extrema localização do campo de força atrativo ao redor das superfícies dos sólidos com átomos ligados covalentemente na superfície, os quais são responsáveis pela adesão entre uma grande variedade de líquidos e sólidos. Pode ser observado também, da tabela I, que γ_c para a maioria dos polímeros apresentados, estão bem abaixo da tensão

(energia livre) superficial da água (72 mN/m), sendo estes hidrofóbicos, ou seja, com baixa molhabilidade relativa à água.

Tabela I: Tensão superficial crítica de diferentes polímeros, ZISMAN (1964).

Polímero	γ_c (mN/m) à 20°C
polihexafluorpropileno	16,2
politetrafluoretileno	18,5
politrifluoetileno	22
poli(fluoreto de vinilideno)	25
poli(fluoreto de vinila)	28
polietileno	31
politrifluorcloroetileno	31
polipropileno	32
poliestireno	33
poli(álcool de vinila)	37
poli(cloreto de vinilideno)	40
poli(cloreto de vinila)	40
poli(tereftalato de etileno)	43

II.1.2.2 Média Geométria e Média Harmônica

Na equação de Young (equação 1), apenas o ângulo de contato e a energia livre superficial do líquido são obtidos por determinação experimental direta. Para estimar adesão em materiais sólidos, como os polímeros, é necessário que algumas relações entre a energia livre de superfície do sólido (γ_s) e as energias interfaciais com vapor e líquido (γ_{sv} e γ_{sl}) sejam conhecidas.

Para sistemas nos quais apenas forças de dispersão atuam, FOWKES (1964) propôs o seguinte modelo para a energia interfacial sólido-líquido:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} \quad (2)$$

Onde γ_s^d e γ_L^d são as componentes de dispersão da energia livre superficial do sólido e do líquido, respectivamente. Combinando a equação de Young com a equação 2, podemos escrever:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} \quad (3)$$

Devido existirem outras interações entre as fases sólidas e líquidas através de suas interfaces, Fowkes estendeu sua equação incluindo todas as interações não dispersivas. Kaible reescreveu a equação de Fowkes assumindo que uma aproximação por *média geométrica* também era apropriada para forças polares, CHAN (1994).

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2 (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (4)$$

Onde γ_S^p e γ_L^p estão relacionados às contribuições polares da energia livre superficial do sólido e do líquido, respectivamente.

WU (1971) considerou que a *média harmônica* fornecia resultados mais consistentes para interações entre sistemas de baixa energia (tais como líquidos e adesivos em polímeros), enquanto que a *média geométrica* seria mais apropriada para sistemas de alta energia (tais como adesivos em metais) e propôs a seguinte expressão:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 4 (\gamma_S^d \gamma_L^d) / (\gamma_S^d + \gamma_L^d) + 4 (\gamma_S^p \gamma_L^p) / (\gamma_S^p + \gamma_L^p) \quad (5)$$

Das medidas de ângulo de contato de dois líquidos diferentes, dos quais se conhecem os valores de γ_{LV} , γ_L^p e γ_L^d , COMYN (1997) e OWENS (1969), sobre uma superfície sólida e usando a *média geométrica* (equação 4) ou a *média harmônica* (equação 5), obtêm-se um sistema de duas equações e duas incógnitas, γ_S^p e γ_S^d . O somatório das componentes polar e de dispersão da energia livre superficial do sólido fornece uma aproximação razoável para a energia livre superficial (total) do sólido (γ_S), CHAN (1994)

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (6)$$

II.1.3 RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL

Nos últimos anos, o conceito de geometria fractal foi adotado para caracterizar a morfologia superficial de diferentes materiais, BARABÁSI *et al* (1995) e MEAKIN (1998).

Um objeto geralmente é chamado de fractal quando apresenta uma forma geométrica áspera e fragmentada e que pode ser dividido em partes, sendo estas partes uma cópia reduzida do objeto inteiro, MANDELBROT (1983). Este objeto pode ter comportamento de auto-similaridade ou auto-afinidade quando escalonado por um determinado fator. Um objeto é auto-similar se quando ampliado por várias vezes, ele reproduz a mesma imagem geométrica só que em maior tamanho, e será auto-afim quando a superfície cresce com diferentes fatores de escalas em diferentes direções espaciais, mas mantém suas propriedades físicas características, DOTTO e KLEINKE (2002).

Se a superfície apresenta um comportamento de auto-afinidade, o crescimento é caracterizado por depender do expoente de rugosidade (α), o qual está associado à dimensão fractal da superfície, assim:

$$\sigma(L) \sim L^\alpha \quad (7)$$

e

$$\sigma(L) = \left\langle (h - \bar{h})^2 \right\rangle^{1/2} \quad (8)$$

onde σ é a rugosidade, L é o comprimento lateral da matriz, h é a altura do ponto (x_i, y_i) no interior da matriz L e \bar{h} é a altura média da matriz L .

Microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica bastante útil para obter imagens topográficas de superfícies, das quais podem ser obtidos os parâmetros de rugosidade e dimensão fractal. A imagem topográfica obtida por AFM, consiste de uma matriz formada por valores de altura relativa da amostra nas posições x_i e y_i .

O método da rugosidade como função da correlação destas alturas, usando dados obtidos das imagens AFM, pode ser usado para calcular a

rugosidade por duas maneiras: (1) análise por múltiplas matrizes, onde são obtidas várias matrizes M originais, com $M \times M$ valores de altura, porém variando os tamanhos, e (2) análise por imagem única, onde se obtém uma única matriz M , e as amostragens são feitas de várias outras matrizes L menores, tendo diferentes valores de altura ($M \times M$) e tamanhos, DOTTO e KLEINKE (2002).

Um gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral das matrizes de amostragem (L) apresenta uma região de saturação e uma região de auto-afinidade. A região de auto-afinidade é definida pela inclinação linear para baixos valores de L , e este valor da inclinação é igual a α . Para grandes valores de L , a rugosidade atinge uma saturação (σ_{sat}). O comprimento de transição entre a região de saturação define um comprimento *crossover* (L_c).

A dimensão fractal (DF) para uma superfície bidimensional, segundo BARABÁSI *et al* (1995) e MEAKIN (1998), pode ser relacionada a α por:

$$DF = 3 - \alpha \quad (9)$$

Um modelo analítico para descrever o comportamento da rugosidade para diferentes sistemas experimentais, usando uma função de correlação-K foi proposto por PALASANTZAS *et al* (1993). Este modelo propõe uma forma analítica para o gráfico $\sigma(L)$ versus L , a qual é apresentada, numa versão simplificada:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_{sat}^2}{\left(1 + \frac{4\pi^2 \xi^2}{2\alpha L^2}\right)^\alpha} \quad (10)$$

Onde ξ é o comprimento de correlação paralelo. Os parâmetros do modelo de correlação-K são estimados a partir de um ajuste dos dados experimentais.

II.1.4 INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL NA MOLHABILIDADE E ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

A equação de Young (equação 1) foi desenvolvida considerando o equilíbrio entre uma gota de líquido e uma superfície suave e homogênea. Se a superfície apresenta irregularidades topográficas (rugosidade), o balanço de forças sugerido pela equação de Young falha. Wenzel em 1936 (CHAN, 1994) reconheceu esta dificuldade e propôs uma correção para superfícies irregulares. Um aumento da área da superfície na interface gota/substrato aumenta também a energia livre de superfície, e conseqüentemente;

$$\cos\theta_R = r \cos\theta \quad (11)$$

Onde $\cos\theta_R$ é o cosseno do ângulo de contato em uma superfície rugosa ou fractal, e r é o fator rugosidade, definido como a razão da área atual de uma superfície rugosa pela área projetada geométrica.

O efeito das características fractais no equilíbrio energético de superfícies foi discutido por HAZLETT (1990). O modelo de Hazlett incorpora as propriedades fractais no contexto da correção do ângulo de contato:

$$\cos\theta_R = (\xi/\xi_+)^{(\alpha-1)/2} \cos\theta \quad (12)$$

Onde ξ_- e ξ_+ são os limites inferior e superior dos comprimentos de correlação (paralelos à superfície). O comportamento fractal em superfícies naturais é tipicamente limitado na região, $\xi_- < L < \xi_+$.

Nas mesmas condições experimentais, $\cos\theta_R > \cos\theta$ ou $\cos\theta_R = K\cos\theta$, onde o fator de correção topográfica K é sempre maior que 1. Uma fração de aumento em γ_S é devido à efeitos topográficos, e pode ser expressa por

$$\Delta\gamma_S = \gamma_{LV}(\cos\theta_R - \cos\theta) = [(K-1)/K] \gamma_{LV} \cos\theta_R \quad (13)$$

Onde γ_{LV} é a energia livre superficial do líquido usado (no caso, água) e K é igual a r e $(\xi/\xi_+)^{(\alpha-1)/2}$, para as contribuições da rugosidade e fractal, respectivamente. As contribuições de uma superfície rugosa ($\Delta\gamma_s^r$) em γ_s pode ser obtida da equação 11 e as contribuições de uma superfície fractal ($\Delta\gamma_s^\alpha$), da equação 12. Uma superfície suave apresenta $\alpha=1$ e $r=1$, e consequentemente os termos da contribuição topográfica são nulos.

Estes modelos são usados para avaliar a influência das características fractais da superfície na componente de dispersão da energia livre de superfície.

II.2 ADESÃO EM POLÍMEROS

Importantes aplicações dos polímeros necessitam que estes sejam aderentes a outras substâncias. Por exemplo, adesão de tintas em embalagens poliméricas, adesão de fina camada metálica em peças decorativas, junção de estruturas de plásticos de engenharia usando adesivos, fitas adesivas, etc.

Junções adesivas fortes podem ser formadas pela ação de várias forças físicas e químicas, porém exigem um contato muito íntimo entre as partes e, a molhabilidade de superfícies poliméricas por adesivos é quase sempre necessária para o desenvolvimento de juntas adesivas fortes.

Os principais mecanismos de adesão envolvendo forças físicas e químicas são: adsorção física, ligação química, difusão, atração eletrostática, ligação mecânica, camada limite fraca, COMYN (1997). Estes mecanismos podem atuar num sistema particular, individualmente ou algumas vezes em conjunto.

II.2.1 Mecanismos de Adesão

- **Adsorção Física**

Como todas as ligações adesivas envolvem contato íntimo entre as moléculas, adsorção física deve sempre contribuir para a adesão. É caracterizada por forças de van der Waals, as quais incluem as forças de Keeson que surgem de moléculas com dipolos permanentes, as forças de Debye causadas por uma

molécula com dipolo permanente induzindo um dipolo a uma molécula vizinha por polarização e as forças de dispersão de London originadas de dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro da molécula. Estas forças de London representam a maior parte ou totalmente as forças atrativas em polímeros tais como polietileno (PE), como mostrado por SCHULTZ e NARDIN (1994). Medida de ângulo de contato é uma maneira de investigar a adesão por adsorção física. Estas são as forças mais fracas que contribuem para juntas adesivas, porém são muito eficientes para torná-las fortes.

- **Ligações químicas**

Este mecanismo envolve a formação de ligações covalentes, iônicas ou de hidrogênio através da interface. Ligações covalentes podem ser formadas entre grupos isocianatos de adesivos e átomos de hidrogênio ativos (tais como hidroxila) presentes na superfície de madeira ou papel onde ligações Si-O e C-O podem ser formadas e ocasionar forte adesão, COMYN (1997). Uma outra possibilidade é a reação de adesivo epóxi com uma superfície contendo grupos amina para dar ligações C-N. Ligações hidrogênio provavelmente contribuem para aderir selos postais em envelopes, nos quais o adesivo (poli álcool vinílico) e o papel (fibras de celulose) contêm grupos -OH.

BRIGGS et al (1980) mostrou que a auto-adesão de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET) tratados por corona ocorre via ligação H dos grupos fenólicos com grupos carbonilas do filme tratado. OWENS (1975) mostrou que a auto-adesão entre filmes de polietileno (PE) tratados por corona ocorre através da ligação entre grupos cetonas e hidrogênio, com os grupos carbonila, formados pelo tratamento.

- **Interdifusão**

Para dois polímeros em contato, a interdifusão ocorre se as cadeias são móveis (ou seja, a temperatura deve estar acima da temperatura de transição vítrea dos dois) e compatíveis. Como muitos polímeros são incompatíveis, incluindo aqueles com estruturas químicas muito similares como polietileno e polipropileno, geralmente a teoria da interdifusão é aplicada apenas quando pela fusão das superfícies dos polímeros, ou quando suas superfícies são cobertas

com adesivos de contato e são pressionadas. Outro exemplo é inchar duas superfícies de poliestireno com butanona (solvente termodinâmico) e juntá-las sob pressão. O solvente diminui a temperatura de transição vítrea abaixo da ambiente enquanto a difusão ocorre e depois evapora. Existem alguns pares de polímeros compatíveis devido a interações específicas, como poli (metacrilato de metila) e poli (cloreto de vinila) (PVC), os quais permitem interdifusão quando adesivos acrílicos são usados para aderir ao PVC, COMYN (1997).

- **Atração eletrostática**

Atração eletrostática ocorre se dois metais são colocados em contato e elétrons são transferidos de um para o outro formando uma dupla camada elétrica, a qual gera uma força de atração. No caso de polímeros que são materiais isolantes, a atração eletrostática vai depender da distância e da densidade dos transportadores de cargas elétricas presentes nas superfícies, podendo em alguns casos, a força eletrostática ser comparável ou maior que a de van der Waals, GARBASSI (1994).

- **Ligação Mecânica**

Se um substrato tem uma superfície irregular, então o adesivo pode penetrar nas irregularidades e endurecer. Ligação mecânica contribui principalmente para ligações adesivas em materiais porosos, tais como madeira e tecidos. Para aderir metais em polímero, por exemplo, cobre em polipropileno, este último é tratado quimicamente. O tratamento cria uma superfície rugosa no polímero e a adesão do metal ocorre principalmente por ligação mecânica, GARBASSI (1994). Este também é o mecanismo presente na ancoragem das restaurações dentárias.

- **Camada Limite Fraca**

Superfícies limpas podem ligar-se fortemente a adesivos, mas alguns contaminantes, tais como ferrugem, óleos e graxas formam uma camada coesiva fraca. Porém, nem todos os contaminantes formam camadas limites fracas, e em algumas circunstâncias podem ser dissolvidos pelo adesivo. Por exemplo,

adesivos acrílicos apresentam algumas propriedades superiores às dos epóxis devido dissolverem óleos e graxas, COMYN (1997).

No caso de polímeros, dos vários mecanismos de adesão descritos anteriormente, interações químicas e adsorção física têm um caráter geral e ampla aplicação. As interações e ligações dependem da natureza química dos substratos, do contato íntimo (força de atração) das partes a serem aderidas e das condições onde a adesão é estabelecida. Desta forma, a melhor maneira de aumentar as propriedades de adesão dos polímeros parece envolver suas propriedades químicas, as quais podem ser modificadas por tratamentos de superfície.

II.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS

A maioria dos polímeros apresenta superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia livre superficial o que os torna não receptivos à aderência de outras substâncias (tintas, metais, adesivos). Por este motivo, filmes, chapas e objetos fabricados com estes materiais são tratados com técnicas específicas com o intuito de alterar suas propriedades de superfície favorecendo a interação e a adesão da sua superfície com outras substâncias. Os métodos usados para tratar superfícies de polímeros vão desde tratamentos chama convencionais, abrasão mecânica, químicos/solventes e elétricos (como descarga corona) a tratamentos plasma modernos e técnicas de irradiação por feixe de partículas (elétrons, íons, nêutrons, fótons).

II.3.1 TRATAMENTO MECÂNICO

Este tipo de modificação de superfície envolve técnicas simples como esfregação com misturas abrasivas, jateamento de areia, etc. Estes procedimentos são fáceis de aplicar, porém apresentam muitas desvantagens. É difícil controlar a quantidade de material removido no procedimento,

irregularidades na superfície podem ser produzidas por deficiência no controle das variáveis do processo, e sedimentos ou areia podem continuar depositados na superfície após o tratamento, necessitando de limpeza da superfície. No entanto, métodos mecânicos de modificação de superfície são bastante usados na preparação de polímeros para adesão com outros materiais, nos casos onde ligações fortes e especificações rígidas não são necessárias, SNOGREN (1974).

II.3.2 TRATAMENTO COM REAGENTES QUÍMICOS

No tratamento com reagentes químicos, os polímeros são imersos em reagentes químicos durante um certo período de tempo a uma dada temperatura. Nestas condições ocorre a oxidação superficial e o aumento da rugosidade, ocasionando melhora das propriedades de molhabilidade e adesão do polímero. Vários reagentes químicos (ácidos, bases, solventes, etc.) ou soluções destes podem ser usados e a escolha do reagente e das condições experimentais dependem da natureza do polímero a ser tratado.

No caso do uso de solventes, as superfícies são atacadas pelo solvente fazendo-as incharem e amolecerem podendo então ser aderidas apenas com pressão moderada. O solvente deve ser suficientemente volátil para evaporar num intervalo de tempo razoavelmente pequeno, para dar uma forte adesão. Se muito solvente for usado, o polímero pode se dissolver ou distorções das partes podem ocorrer na interface da solda. Por outro lado, quantidades inadequadas de solvente resultam em áreas que não são amolecidas e então não participam na formação da solda, levando assim a uma junta fraca. Ligação por solvente, na qual uma superfície de polímero solvatado é pressionada contra um substrato diferente, pode ser um meio efetivo de anexar partes de plástico a outros materiais, sem o uso de um adesivo auxiliar. As ligações resultantes são geralmente quebradiças, sendo assim usadas com melhor resultado em aplicações estáticas, KOSSOWSKY (1989).

Estudos realizados por NOVÁK (1996) mostraram que a energia livre superficial de filmes de polipropileno (PP) tratados por vapor de cloreto crômico aumentou devido ao aparecimento de grupos carbonila originados da oxidação da

superfície, sendo que este aumento foi dependente do tempo de tratamento e da temperatura.

BAG *et al* (1998) trataram a superfície de filmes de polietileno (PE) por imersão em ácido nítrico fumegante por diferentes tempos e temperatura de $\pm 70^{\circ}$ C. Análises da superfície tratada mostraram a presença de grupos polares, principalmente, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{NO}$ e aumento da rugosidade, os quais ocasionaram melhora na adesão dos filmes (aumento do desempenho mecânico dos laminados).

Embora o tratamento químico de superfície de polímeros usando reagentes químicos tem mostrado resultados satisfatórios no sentido de melhorar propriedades adesivas, seu uso é complicado pelo fato de que os solventes usados e resíduos formados são indesejados do ponto de vista ambiental e progressivamente vem sendo substituído por outros tratamentos menos poluentes.

II.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO OU CHAMA

O tratamento por chama tem sido utilizado industrialmente há muito tempo para modificar superfícies de polietileno, polipropileno e alguns outros plásticos por ser uma técnica relativamente simples, rápida e de baixo custo. Pode ser usado para tratar superfície de objetos com formas irregulares e tem sido bem aplicado a folhas e filmes. Neste tratamento, o polímero é exposto à chama de um queimador com uma mistura de ar/gás fixa para obter uma chama oxidante e estável. Os gases mais usados são metano, propano e butano puros ou misturas destes. Normalmente uma chama oxidante e muito quente (1000 a 2000°C) é utilizada. Os principais parâmetros que devem ser controlados e que influenciam no tratamento são: composição da mistura gasosa, fluxo de gás, duração do tratamento e distância entre a chama e a superfície do polímero. O contato entre a chama e a superfície do filme deve ser muito breve para evitar distorção, fusão, ou queima do material. Sítios insaturados, aumento da energia livre superficial e orientação da superfície têm sido citados como alguns dos efeitos do tratamento chama, FOURCHE (1995).

Estudos realizados por PAPIRER *et al* (1992) mostraram que o tratamento chama (mistura ar-metano) de superfície de filmes de poliolefinas (PE e PP) e copolímero poli(propileno/etileno) levou à formação de novos grupos contendo oxigênio (hidroxila, carbonila e carboxila) na superfície dos filmes, os quais segundo medidas de ângulo de contato, ocasionaram um aumento na molhabilidade e tensão superficial necessários para adesão. Os dados obtidos por ESCA mostraram a ocorrência de dois mecanismos na modificação: ataque inicial da cadeia polimérica levando a formação de grupos químicos seguido pela quebra de cadeias e degradação, a qual foi observada pela presença de materiais oxidados de baixa massa molar (LMWOM - low molecular weight oxidized material).

GARBASSI *et al* (1987) estudaram os efeitos do tratamento chama em superfícies de polipropileno. A energia livre superficial do polímero aumentou aproximadamente 15 vezes em relação à do polímero não tratado. Observaram também a formação de grupos hidroxílicos e em menor quantidade, grupos carbonílicos e carboxílicos, e estes grupos favoreceram a adesão entre polipropileno e tintas à base de poliuretana.

II.3.4 TRATAMENTO POR RADIAÇÃO DE FÓTONS OU ULTRAVIOLETA

Fótons com baixo comprimento de onda são espécies energéticas usadas para ativar muitas reações químicas. A radiação ultravioleta (UV) tem sido estudada, principalmente, para observar seus efeitos nas propriedades dos materiais poliméricos (degradação oxidativa), em processos de fotopolimerização, cura de resinas e adesivos. Seu uso na modificação de superfícies poliméricas tem sido caracterizado por descargas silenciosas, simplicidade na montagem e facilidade de manuseio, além da possibilidade de irradiar grandes áreas superficiais de geometria complexa, por exemplo, em aplicações industriais de plásticos metalizados na indústria automotiva, no campo de protetores eletromagnéticos e tecnologia de embalagens, GARBASSI *et al* (1994). A luz UV, em particular, possui uma profundidade de penetração limitada, no entanto a alta absorção pelos polímeros propicia a quebra de ligações e alterações das

propriedades dos mesmos. A modificação da superfície depende fortemente do comprimento da radiação UV, geralmente entre 250 e 400 nm, e da presença de oxigênio, sendo que outras atmosferas (N₂, Ar, etc.) também podem ser usadas.

Um grande emprego da luz UV para tratamento de superfície de polímeros está no processo de fotocauterização, com aplicações em microeletrônica, óptica, técnicas de embalagens e placas de circuitos impressos, como mostrado em trabalhos de ESROM e KOGELSCHATZ (1992) e de ZHANG *et al* (1993).

VAN DER WEL *et al* (1993) estudaram as modificações na superfície de policarbonatos (PC), derivados de bisfenol-A (PC-A) e de bisfenol de acetofenona (PC-B), quando expostos à luz UV gerada por uma lâmpada de mercúrio com comprimentos de onda na faixa de 185 a 254 nm, sendo os experimentos realizados em atmosferas de argônio e ar. Os filmes de PC tratados com UV mostraram quebras de cadeias principais, reações de foto-oxidação e presença de grupos hidroxilas na superfície do PC. Estes grupos -OH aumentaram a energia de superfície dos filmes, melhorando a adesão entre um metal e a superfície de PC.

Estudo de auto-adesão de filmes de poli(tereftalato de etileno) (PET) utilizando luz UV produzida por lâmpada de mercúrio de alta pressão para tratamento da superfície no vácuo e no ar, foi mostrado por OWENS (1975). O processo que ocorreu durante o tratamento por UV do filme PET foi de foto-oxidação levando a formação de grupos químicos responsáveis pela auto-adesão, ou seja, houve um aumento da polaridade da superfície do filme com o tratamento. Testes químicos e físicos mostraram que a ligação adesiva ocorreu entre os hidrogênios dos grupos fenólicos, criados pelo UV na superfície, com os grupos carbonilas e carboxílicos criados na outra superfície.

II.3.5 TRATAMENTO POR FEIXE DE ÍONS

Íons são espécies com alta capacidade de transferência de energia que podem causar vários efeitos na morfologia e estado químico de superfícies poliméricas. A interação fundamental entre um feixe de íon e um filme polimérico ocorre através de colisões elásticas e inelásticas entre os íons que são projetados

e os átomos ou moléculas da superfície polimérica. Esta interação provoca, principalmente, quebra de cadeias, evaporação, carbonização, ionização e produção de radicais livres, os quais gradual e continuamente modificam ou degradam as propriedades químicas e físicas de polímeros, CHAN (1994). A modificação superficial depende da energia e do tipo de íon usado, da dose do feixe e da natureza do polímero.

Tratamentos da superfície de polietileno (PE) por feixe de íons de oxigênio e nitrogênio foram realizados por SPRANG *et al* (1995). Os resultados mostraram que a componente polar da energia livre superficial das amostras de PE tratadas aumentou com o aumento da energia do feixe de íon, ocasionando um aumento na energia livre superficial total do PE, o qual é necessário para melhorar as propriedades de adesão. Feixe de íons de oxigênio ocasionou maior aumento na componente polar da energia livre superficial do que o tratamento por feixe de íons de nitrogênio.

EKTESSABI e YAMAGUCHI (2000) investigaram a interação entre feixes de íons de oxigênio de baixa (1 e 3 keV) e alta (1 MeV) energia e a superfície de filmes de poli(tereftalato de etileno) (PET). Observações de microscopia de força atômica (AFM) da superfície de PET irradiada revelaram que um aumento da dose do feixe de íons aumentou a rugosidade média da superfície. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) revelaram que a radiação por feixe de íons de oxigênio ocasionou quebra das cadeias na superfície do filme e diminuição da razão atômica O/C, criando uma superfície rica em carbono.

II.3.6 TRATAMENTO POR PLASMA

O plasma é um estado diluído da matéria, semelhante a um gás ionizado, no qual partículas carregadas (átomos, moléculas, íons positivos e negativos, radicais e espécies excitadas) estão em tais proporções que o meio está globalmente neutro. Plasmas iônicos são criados numa variedade de gases (He, Ar, Kr, Ne, Xe, ar, NH₃, N₂, CO₂, O₂) por meio de corrente elétrica direta (aplicada entre eletrodos), radio frequência, ou fontes de energias de microondas e geralmente são formados em câmaras à baixa pressão (da ordem de mTorr). Os

parâmetros de tratamento são: geometria da amostra/câmara, pressão, fluxo do gás e parâmetros eletromagnéticos (frequência, tensão, etc.).

Dependendo do estado térmico do gás ionizado, podem existir dois tipos de plasma, o quente e o frio. Geralmente plasmas quentes, caracterizados por temperatura média entre 1500 e 3500 °C, são usados na metalurgia em tratamentos de materiais metálicos para aumentar a dureza das ligas metálicas, revestimento superficial, etc. Os plasmas frios, com temperatura inferior a 100 °C, são mais adequados no tratamento de polímeros e materiais com baixo ponto de fusão, GARBASSI (1994).

A modificação de uma superfície polimérica exposta ao plasma ocorre através do impacto das espécies fortemente reativas do plasma com as moléculas superficiais do polímero, ocasionando reações que vão modificar a composição da superfície. As ligações iniciais dos polímeros são trocadas por novas funções, as quais alteram a energia superficial do material. A profundidade da penetração do plasma é pequena e uma quantidade de polímero é removida. O tratamento por plasma pode ser aplicado a uma grande variedade de plásticos incluindo poliolefinas, poliésteres e polímeros fluorados.

HARTH e HIBST (1993) estudaram a modificação de superfície de polipropileno (PP) em plasmas de oxigênio, nitrogênio e ar à baixa pressão. Através da análise da superfície de PP tratada por plasma de oxigênio, os autores mostraram que houve aumento no conteúdo de oxigênio e de átomos de C ligados a átomos de O, sendo a maior parte formada por ligações simples e em menor quantidade ligações duplas (carbonilas). A funcionalização química da superfície de PP foi acompanhada por drástica melhora na molhabilidade da superfície do filme, resultando num ângulo de contato bem abaixo do encontrado para PP não tratado e ocorreu também aumento da rugosidade na superfície do filme. Comparando-se estes resultados com os outros plasmas, nitrogênio e ar, utilizados pelos autores, o tratamento plasma de O₂ puro, levou a uma concentração de O na superfície de 15% enquanto o conteúdo de N foi negligenciável. O tratamento plasma com ar diminuiu ligeiramente o conteúdo de O a ~12%, porém aumentou o conteúdo de N a 8%, sendo este último muito próximo ao obtido por plasma de N₂. Os filmes de PP tratados por plasma foram

ainda testados em diferentes aplicações, com, por exemplo, laminação de PP com alumínio, na qual testou-se a força de adesão entre os componentes e observou-se um grande aumento na adesão dos filmes tratados em relação aos não tratados.

Superfícies de fibras de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW-PE) foram modificadas por GAO e ZENG (1993), através de tratamento plasma de oxigênio para melhoria da adesão superficial com resina. A adesão fibra/resina aumentou quatro vezes mais depois do tratamento plasma. Monofilamentos com diâmetros maiores apresentaram melhor adesão, devido uma maior distância entre os filamentos proporcionar maior interação com a resina e também aumentar a área para formação de grupos oxigênio na superfície.

AUMANN et al (2001) concentraram seus estudos na modificação da superfície de polietileno por plasma de oxigênio (radio frequência e microondas) para obter superfícies com propriedades adesivas em tempos de tratamento muito baixos. Uma superfície hidrofílica caracterizada pelo aumento da componente polar da tensão superficial, foi alcançada em ~200 milissegundos. O processo de modificação apresentou um comportamento exponencial, o qual foi dependente do tipo de plasma utilizado. A componente polar da tensão superficial alcançou um nível de saturação aproximadamente constante em ambos os plasmas.

II.3.7 TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA

As coronas são de importância técnica considerável, sendo úteis como fontes de partículas carregadas, tanto industrialmente como acadêmica no estudo de fenômenos. Geralmente são fáceis de iniciar e operar. Suas principais aplicações são: modificação de superfícies de materiais para alcançar propriedades adesivas (FARLEY e MEKA, 1994), neutralização de cargas estáticas acumuladas em carpetes (KESSLER e FISHER, 1997), precipitadores eletrostáticos (CHAN e BAI, 1999), crescimento microbial em filmes poliméricos para acelerar a biodegradação (MATSUNAGA e WHITNEY, 2000), remoção de gases poluentes (KOGOMA et al, 2001), tratamento de água e de efluentes líquidos (YAN et al, 2001), etc.

A descarga corona é produzida em um gás (ar, N_2 , O_2 , e outros) quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos, por exemplo, uma ponta e um plano (figura 3) ou outras geometrias: esfera-plano, bastão-plano, placas paralelas, etc. Nas regiões de alto campo elétrico, ocorre a ionização do gás produzindo vento corona (ocasionado pela colisão de elétrons com as espécies gasosas durante sua passagem pelo espaço entre os eletrodos) e espécies ativas (íons e moléculas excitadas). No caso da aplicação da descarga corona para tratamento de superfícies, se um material (por exemplo, um polímero) for colocado sobre a placa (figura 3), as espécies ativas podem agir sobre ele e causar modificações na sua superfície.

A placa é geralmente coberta com um material isolante (borracha de silicone, poliéster e cerâmica) para prevenção de arcos entre os eletrodos. Os parâmetros que influenciam nas propriedades superficiais dos filmes tratados por descarga corona são: tensão aplicada, distância entre a ponta e o filme, tempo de tratamento, atmosfera utilizada, umidade relativa e temperatura.

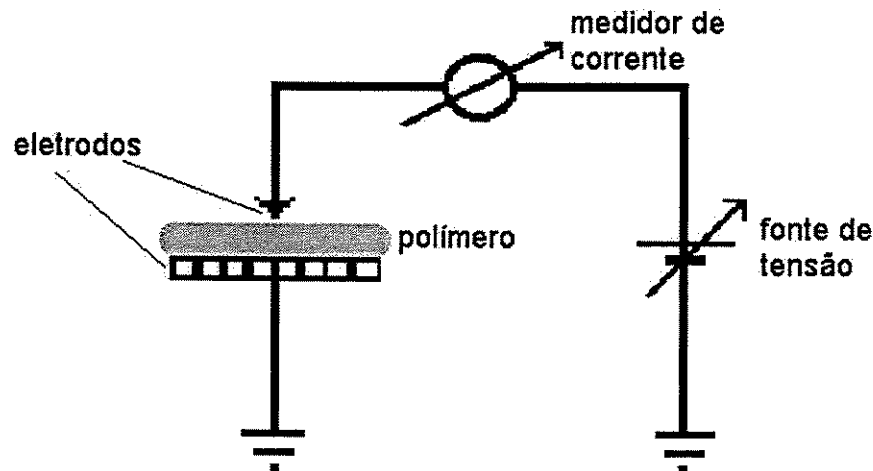


Figura 3: Sistema corona ponta-plano, SINÉZIO (1990).

A corona pode ser positiva ou negativa quando se aplica uma tensão positiva ou negativa no eletrodo, respectivamente. Tipicamente, em ar atmosférico, a corona negativa pode passar através dos seguintes estágios (ou descargas) quando a corrente é aumentada (geralmente pelo aumento da tensão):

- 1) corrente não auto-sustentada;
- 2) corona pulso Trichel (auto-sustentada) observada em gases eletrônicos;

- 3) luminosidade estacionária;
- 4) correntes contínuas;
- 5) ruptura por faíscas

No caso das coronas positivas têm-se, tipicamente, os seguintes estágios (ou descargas):

- 1) corrente não auto-sustentada;
- 2) pulsos explosivos e/ou correntes contínuas (não auto-sustentadas) observada em gases eletrônicos;
- 3) luminosidade e/ou corrente contínua de pré-ruptura;
- 4) ruptura por faíscas

O plasma utilizado para introduzir elementos intersticiais na superfície de materiais é a descarga luminosa visível, KOSSOWSKY (1989); sendo que os demais estágios, ou não são eficientes para gerar as espécies necessárias e modificar a superfície ou podem danificar o material, por exemplo, causando ruptura. Pode ser visto pela figura 4, que uma descarga luminosa plasma contém uma alta densidade de elétrons ($1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$) com uma energia média na faixa de 1 a 20 eV. Os elétrons desta faixa de energia são muito efetivos na ionização ou dissociação de moléculas diatômicas para produzir precisamente as espécies que são necessárias para o processo, ou seja, átomos quimicamente ativos.

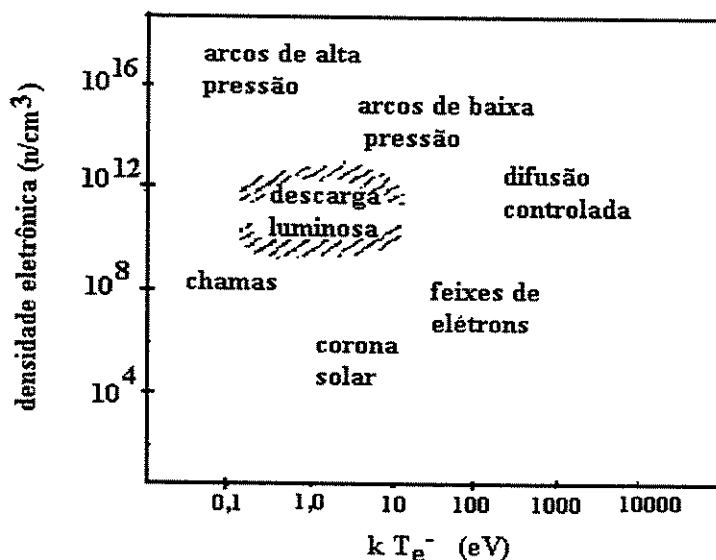


Figura 4: Densidade em função da energia dos elétrons (n: número de elétrons), KOSSOWSKY (1989).

II.3.7.1 Efeito da Descarga Corona na Superfície de Polímeros

A descarga corona, em ar atmosférico, consiste de íons carregados positivamente, elétrons, e espécies excitadas ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio. As espécies metaestáveis de oxigênio reagem com moléculas na atmosfera para gerar ozônio, um poderoso agente oxidante. As energias das partículas (1-20 eV) são suficientes para quebrar ligações C-C e C-H (2,54 eV e 3,79 eV, respectivamente) e gerar radicais livres na superfície do polímero, os quais podem reagir com os átomos de oxigênio e formar grupos polares (principalmente, COH, C=O, C-O), FARLEY e MEKA (1994). As seguintes reações são propostas para representar a oxidação da superfície de polipropileno (PP):

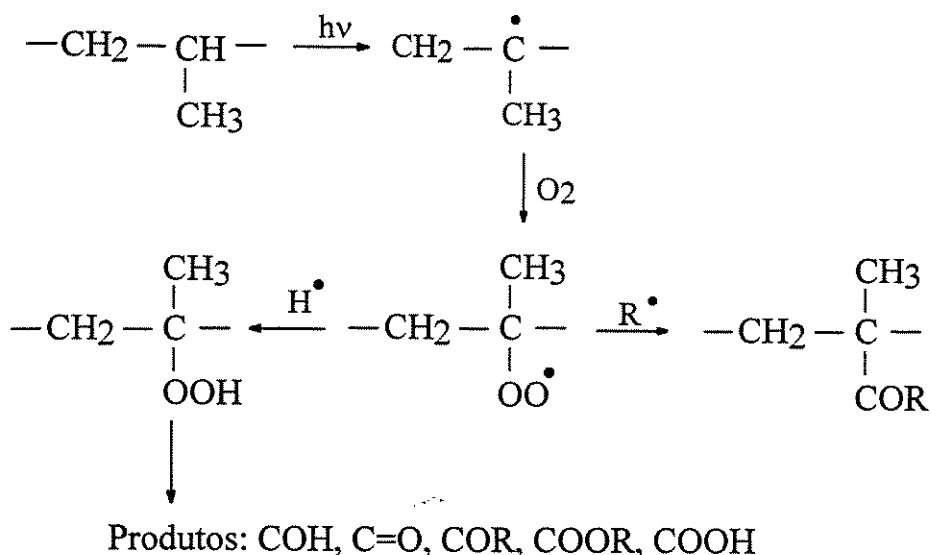


Figura 5: Mecanismo de oxidação superficial de polipropileno.

Este mecanismo envolve apenas oxigênio como espécies reativas, porém outras possibilidades podem existir para introdução de funcionalidades contendo oxigênio na superfície através de reações com água, com ozônio, óxidos de nitrogênio e derivados, mas estes estão presentes em níveis muito baixos, BRIGGS *et al* (1983).

AMOUROUX (1982) estudou a influência de parâmetros elétricos da descarga corona em ar na modificação da molhabilidade de um filme de poli

(tereftalato de etileno) (PET). A descarga corona gerou espécies ativas que promoveram a fixação de O e N na superfície do filme de PET, através de quebra de ligações, reticulação e oxidação. Este estudo mostrou que a intensidade da corrente e a distância entre os eletrodos influenciaram no tratamento. Um aumento da intensidade da corrente aumentou o número de cargas e de espécies enxertadas na superfície. Quanto à distância entre os eletrodos, sua ação sobre o número de espécies fixadas foi exponencial. O aumento da quantidade de O enxertado na superfície do polímero aumentou a molhabilidade superficial.

BRIGGS *et al* (1980) utilizaram a descarga corona em ar para tratar superfície de poli(tereftalato de etileno) (PET) e mostraram que o tratamento induziu a quebra de ligações e formação de grupos fenólicos (OH) e ácidos carboxílicos (COOH) na superfície, resultando no aumento da molhabilidade e adesão via ligação-H dos grupos fenólicos com grupos carbonilas.

Descarga corona foi utilizada por OWENS (1975) para tratar superfície de filmes de polietileno (PE) na forma de folhas, a fim de conseguir auto-adesão entre os mesmos. Com o tratamento houve a formação de cetonas enolizáveis na cadeia do filme; estes grupos e os hidrogênios enólicos ligam-se com os grupos carbonilas no outro filme quando os dois são aquecidos sob pressão, ocasionando assim a adesão entre eles.

FARLEY e MEKA (1994) estudaram os efeitos do tratamento corona no poli(etileno linear de baixa densidade) (LLDPE), enfatizando a selabilidade à quente (fechamento com lacre) dos filmes tratados. Foi mostrado neste trabalho, que o tratamento corona ocasionou um decréscimo na força de selabilidade de 25% quando a energia livre superficial aumentou de 31 para 56 mN/m, e isto ocorreu devido à ligação-H dos grupos polares entre as superfícies oxidadas dos filmes tratados.

O tratamento corona é frequentemente aplicado a filmes poliméricos que podem ser movidos rapidamente após o tratamento para outros processos numa produção. O tratamento fornece pontos de ancoramento físicos e químicos para tintas e também produz uma superfície estável por certo período de tempo, de acordo com BRISTON e KATAN (1974). Devido à possibilidade de ligações voltarem a acontecer, mesmo fracamente; reações secundárias com espécies presentes no ar atmosférico, e contaminantes serem gradualmente adsorvidos, do

ponto de vista prático, o tratamento corona é seguido imediatamente por impressão, laminação, etc.

Como mostrado anteriormente, o efeito primário da descarga corona em poliolefinas é a oxidação da superfície do filme, melhorando sua molhabilidade e adesão à tinta, auto-adesão, metalização, laminação, etc. Um outro possível resultado do tratamento corona em polímeros é o aumento da rugosidade da superfície. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de filmes de polietileno tratados por corona mostra que apenas tempos de tratamentos muito prolongados (acima de 30 s) causam aumento na rugosidade superficial, KIM *et al* (1971), ao contrário de filmes tratados por plasma, os quais mesmo em curtos tempos de tratamento (da ordem de segundos) causam enrugamento da superfície, HARTH *et al* (1993), SPRANG *et al* (1995), COEN *et al* (1996).

HARTH *et al* (1993) estudaram a modificação da superfície de filmes de polipropileno (PP) por plasma de oxigênio e nitrogênio e observaram um aumento da rugosidade superficial. Porém, teste de adesão mostrou que a rugosidade não melhorou as propriedades adesivas do material como seria esperado de um modelo de adesão mecânica, no qual ancoramento físico pelo recobrimento (no caso, PP coberto por camada de alumínio) é o principal mecanismo de adesão.

A modificação da superfície de polietileno (PE) por plasma e feixe de íons foi estudada por SPRANG *et al* (1995), os quais observaram que os tratamentos causaram aumento da rugosidade superficial do filme, porém esta teve pequena influência no ângulo de contato e na tensão superficial, mesmo para tempos de tratamento prolongados.

A oxidação da superfície de polímeros, como polipropileno e poli(tereftalato de etileno) por tratamento corona é acompanhada por considerável quebra de cadeias, levando à formação de material oxidado de baixa massa molar (LMWOM) na superfície, o qual passa a fazer parte da estrutura do material e pode afetar propriedades de molhabilidade e adesão em alguma extensão segundo STROBEL *et al* (1992).

XIAO (1995) mostrou que a limpeza com acetona de filmes de polipropileno e polietileno tratados por corona resultou num aumento do valor do ângulo de contato dos filmes, porém não retornou aos valores dos filmes não

tratados. A diminuição da molhabilidade superficial dos filmes foi devido à acetona remover alguns grupos polares introduzidos pelo tratamento. Este resultado foi comprovado por espectros infravermelho da acetona usada na limpeza dos filmes tratados, através dos quais picos característicos de grupos C=O e C-O foram observados, ou seja, uma parte dos grupos oxidados na superfície durante o tratamento não está fixa, sendo solúveis em acetona. Porém, outra parte permanece na superfície.

NIE *et al* (1999) mostraram através de microscopia de força atômica (AFM) que tempos de tratamento em corona e UV prolongados causam uma drástica mudança na morfologia superficial de filmes de polipropileno (PP), caracterizada pelo aparecimento de gotas na superfície. Oxidação estendida de PP resulta na quebra de cadeias e formação de material oxidado de baixa massa molar, o qual os autores acreditam ser o material que formam as gotas.

II.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS

Para verificar a eficiência do tratamento da superfície dos polímeros existem diversas técnicas, as quais encontram-se bastante disponíveis atualmente. Dentre as mais indicadas têm-se ângulo de contato (energia livre superficial), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier equipada com acessório para reflexão total atenuada (FTIR/ATR), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de massa iônica secundária (SIMS), espectroscopia eletrônica Auger (AES), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica exploratória (MEV), COMYN (1997), KLÖPFFER (1983) e CHAN (1994) e testes de força de adesão (teste de cisalhamento, descolagem, etc.).

A caracterização detalhada da superfície de polímeros necessita de um entendimento da química da superfície (FTIR/ATR, XPS, SIMS e AES), da organização espacial dos átomos e moléculas na região superficial (morfologia), da topografia da superfície (rugosidade) (AFM e MEV), da mobilidade dos átomos próximos à superfície e energia livre superficial (ângulo de contato) e força de

adesão. Todos estes métodos de análises de superfície citados fornecem partes das informações sobre uma superfície e dependendo da informação desejada pode-se recorrer a vários destes para caracterização da superfície. No próximo item segue uma breve descrição das técnicas que foram usadas neste trabalho, além de outras também importantes.

II.4.1 MEDIDA EXPERIMENTAL DO ÂNGULO DE CONTATO

Os dois métodos mais comuns de medida direta de ângulos de contato envolvem medidas do perfil de uma gota de um líquido ou de uma bolha (líquido ou ar) depositada sobre uma superfície sólida. Estes se referem aos métodos da gota sésil e da bolha captiva, respectivamente; CHAN (1994), ADAMSON (1990), GARBASSI *et al* (1994).

No experimento da gota sésil (figura 6), uma gota de um líquido puro é depositada sobre a superfície sólida através de uma micro-seringa. A gota é geralmente observada por um microscópio de baixa ampliação, e o ângulo de contato resultante, é medido através de um goniômetro, ou câmera de vídeo. Este tipo de procedimento é geralmente chamado de medida estática do ângulo de contato e é um dos métodos mais usados na medida de ângulo de contato. Esta técnica permite medidas dos ângulos de avanço (θ_a) e de retrocesso (θ_r), aumentando ou diminuindo, respectivamente, o volume da gota sobre uma superfície, como ilustrado nas figuras 6 (a) e (b).

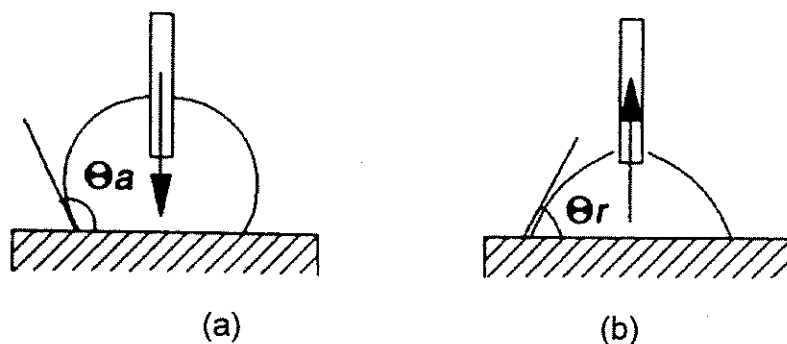


Figura 6: Método da gota sésil: medida dos ângulos de (a) avanço e (b) retrocesso.

Na técnica da bolha captiva (figura 7), uma amostra sólida é imersa num meio líquido. Então, uma gota de líquido (imiscível no líquido no qual a amostra sólida está imersa) ou uma bolha de ar é liberada abaixo da superfície sólida, usando uma micro-seringa, (geralmente, na forma de “U”). A gota de líquido ou a bolha de ar sobe e se deposita na superfície da amostra, formando a interface. O ângulo de contato é medido através de um goniômetro ou uma câmera de vídeo.

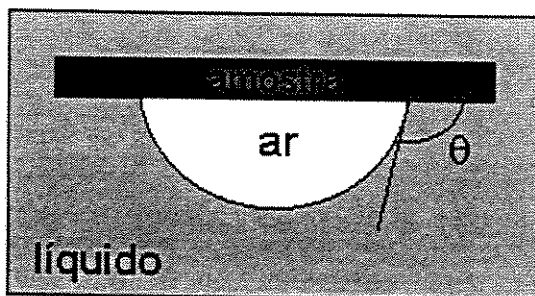


Figura 7: Método da bolha captiva para medida do ângulo de contato.

O ângulo de contato de um líquido também pode ser determinado das dimensões da gota. Para gotas com volume muito pequeno ($< 10^{-4}$ ml), o efeito de distorção da gravidade é mínimo, e a gota pode ser considerada um segmento de uma esfera. O ângulo de contato pode ser calculado da altura (H) e do diâmetro da base (D) da gota:

$$\theta = 2 \tan^{-1} (2H / D)^{1/2} \quad (14)$$

para $\theta < 90^\circ$ e

$$\theta = 90^\circ + \cos^{-1} [(4HD) / (4H^2 + D^2)] \quad (15)$$

para $\theta > 90^\circ$.

Para grandes gotas, o efeito da gravidade não é mais negligenciável e as gotas não são esféricas. A determinação do ângulo de contato, neste caso, é mais

complicada e envolve a medida de parâmetros que caracterizam todo o perfil da gota, MARMUR (1996), DECKER *et al* (1999).

II.4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)

Espectroscopia no infravermelho na forma de reflexão interna tem sido amplamente utilizada para verificar mudanças nas composições químicas da superfície de polímeros. Reflexão total atenuada (ATR) é um tipo de espectroscopia de reflexão interna, na qual uma amostra é colocada em contato com um cristal especial, chamado de elemento de reflexão interna. Este elemento é composto de um material com alto índice de refração, tais como seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) ou brometo de tálio/iodeto de tálio (KRS-5).

Basicamente na técnica FTIR/ATR, como ilustra a figura 8, o feixe de infravermelho incide na superfície do cristal e sofre múltiplas reflexões no interior da interface amostra/cristal. O feixe emergente é feito incidir sobre o coletor do analisador do equipamento de infravermelho.

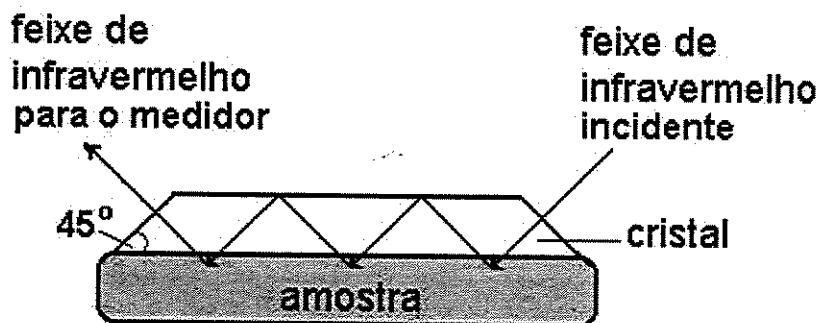


Figura 8: Reflexão interna que ocorre na interface amostra/cristal.

As múltiplas reflexões são necessárias para adequar a resolução da técnica e realizar uma medida da média dos fenômenos causados na superfície da amostra. O uso de ATR em espectroscopia é baseado no fato de que embora reflexão interna completa ocorra na interface cristal/amostra e o ângulo de incidência é menor do que o ângulo crítico, a radiação penetra uma curta distância

dentro da amostra. Esta penetração é chamada de onda evanescente, e radiação de comprimentos de onda selecionados é absorvida pela amostra, a qual está em contato com o cristal, em cada ponto de reflexão. O espectro de absorção resultante é semelhante a um espectro de transmissão direta da mesma amostra. Porém, o espectro dependerá de vários parâmetros, incluindo o ângulo de incidência para a radiação, o tamanho da amostra (espessura e área exposta), o comprimento de onda da radiação, o número de reflexões, e os índices de refração da amostra e do cristal, COLEMAN (1993).

A profundidade de penetração (d_p) da onda evanescente pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$d_p = \lambda / \{2\pi [\sin^2 \Theta - (n_s/n_c)^2]\}^{1/2} \quad (16)$$

Onde

λ : comprimento da radiação no cristal;

Θ : ângulo de incidência;

n_s : índice de refração da amostra; e

n_c : índice de refração do cristal.

A profundidade de penetração pode variar pela mudança do material do cristal, do ângulo de incidência ou ambos. Portanto, é possível obter um perfil de profundidade da superfície usando ATR. Na prática, um cristal com múltipla reflexão e ângulo de incidência de 45°, pode ser usado para satisfazer grande parte das análises de vários materiais. Pela equação 16 observa-se também que para Θ maior, a profundidade (d_p) alcançada pelo feixe é menor, e desta forma seleciona-se mais a superfície, ou seja, os fenômenos da superfície. Por outro lado, os sinais são enfraquecidos, necessitando assim aumentar a área analisada. Tipicamente com esta técnica aplicada em polímeros, a profundidade de penetração do feixe de infravermelho é da ordem de 1 μm .

As variações na espessura da amostra não afetam a intensidade das bandas obtidas. Porém, a intensidade da banda no espectro de ATR é

proporcional à concentração das espécies presentes, de acordo com a Lei de Beer (equação 17) e medidas quantitativas podem ser feitas, COLTHUP (1964) .

$$I / I_0 = e^{-abc} \quad (17)$$

Onde:

I: intensidade incidente;

I₀: intensidade transmitida;

a: absortividade molar;

b: espessura da substância absorvente; e

c: concentração das espécies absorvedoras.

II.4.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) tem despertado grande interesse nos últimos anos, devido às vantagens que possui quando comparada às microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (TEM). AFM permite maior resolução; imagens em 3 dimensões; estudar amostras isolantes, semicondutoras e condutoras de eletricidade; não existe necessidade de recobrimento condutivo; permite medida de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos; determinação direta da rugosidade da amostra; medida de propriedades mecânicas dos materiais em escala nanométrica; pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades; análise de amostras imersas em meio líquido; medidas de força de adesão e outras, COEN *et al* (1996), VAN DER VEGTE *et al* (1997), HERRMANN *et al* (1997), ORÉFICE *et al* (1998), FELDMAN *et al* (1998), NIE *et al* (1999).

II.4.3.1 Princípio de Funcionamento

O princípio básico de funcionamento do microscópio de força atômica (AFM) foi desenvolvido por BINNING *et al* (1986) e é ilustrado na Figura 9.

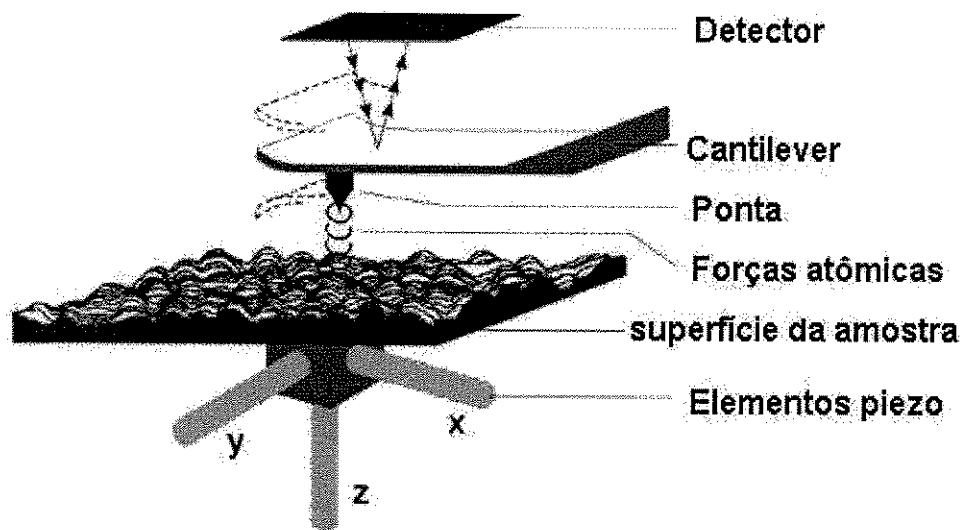


Figura 9: Esquema do princípio de funcionamento do AFM.

As imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta ou agulha bem fina que percorre superfície da amostra. Esta varredura é comandada, através de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de Angstrom, o que ocorre através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, um sistema de detecção bastante sensível foi desenvolvido. Assim, para medir forças desta ordem, uma haste (cantilever), com uma agulha na ponta com baixa constante de mola foi usada e a deflexão no cantilever causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema óptico, com feixe de laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantilever deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantilever nos eixos x, y e z, a imagem é construída através de um programa computacional adequado.

II.4.3.2 Acessórios do AFM e Considerações Gerais

- **Cantilever e agulha**

O cantilever é geralmente formado por uma ou mais hastes de silício ou nitreto de silício que tem comprimento da ordem de 100 a 200 μm e espessura de 0,5 a 5 μm . A ponta possui alguns micros (μm) de comprimento e diâmetro menor que 100 Angstrons. O cantilever deve possuir baixo valor de constante de mola, sendo menor do que a constante de mola que mantém os átomos da amostra juntos (em torno de 10N/m). A constante de mola do cantilever depende da sua forma, dimensão e do material com que é fabricado. Existem cantilevers comerciais com uma variedade de constantes de mola, desde 0,01 até 100 N/m. Se for muito espesso e curto, o cantilever tende a ser pouco flexível e com alta frequência de ressonância.

- **Sistema de Varredura Piezoelétrico**

O sistema piezoelétrico é um dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma tensão é aplicada entre seus eletrodos. Este sistema pode transladar em três direções de forma a varrer dimensões desde alguns Angstrons até centenas de μm nos eixos x e y, e no eixo vertical z, de décimos de Angstrons a alguns μm . São usados também para transladar a amostra até o cantilever ou vice-versa.

- **Sistema de Detecção do Deslocamento do Cantiléver**

O método de detecção geralmente utilizado é o da reflexão do feixe de laser. Este sistema mede o deslocamento do cantilever através da incidência e reflexão de um feixe de laser na ponta livre espelhada do cantilever. A maioria dos equipamentos utiliza laser com comprimento de onda de 650 nm e potência de 5 mW. As deflexões do cantilever causam uma mudança no ângulo de reflexão do feixe de laser, que após refletir em um espelho, é detectado por um sensor (fotodetector) de 4 posições (quadrantes). O laser é ajustado de forma a manter a reflexão no centro do fotodetector.

- **Sistema de controle e realimentação**

Nos sistemas comerciais a distância entre a amostra e a ponta é mantida constante (ou oscilando entre valores constantes), através da variação da tensão aplicada no piezoelétrico no eixo z. Como as mudanças no piezoelétrico não são instantâneas, o sistema de realimentação controla o deslocamento no eixo z para que ele ocorra da maneira mais fiel possível. As operações de controle e realimentação, assim como aquisição de dados, construção e processamento das imagens, são realizados por um microcomputador.

II.4.3.3 Modos de Operação do AFM

Vários tipos de forças contribuem para a deflexão do cantilever no AFM. A força mais comumente associada com AFM é a força interatômica de van der Waals (considerada atrativa). A dependência da força de van der Waals na distância entre a ponta e a amostra é mostrada na figura 10. Diminuindo a distância de separação entre a amostra e a ponta, as forças dominantes serão as forças repulsivas. Desta forma, a distância ponta-amostra determina o modo de operação do microscópio.

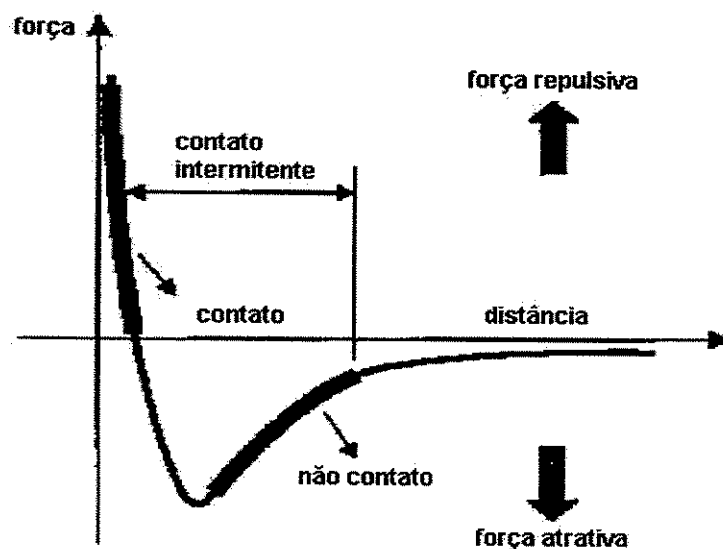


Figura 10: Força interatômica versus distância de separação entre a ponta e amostra e modos de operação do AFM (ATOMIC... 2002).

- **Modo Contato**

Neste modo, a ponta varre a amostra mantendo a menor distância possível, na faixa das distâncias interatômicas. As forças envolvidas são forças de repulsão, sendo necessário um cuidado grande para que a ponta não danifique a amostra. No modo contato, a força realizada pela ponta do AFM é calculada multiplicando-se a deflexão do cantiléver pela sua constante de mola, e a força repulsiva entre a ponta e a amostra é da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} N. Desta forma, é fundamental escolher um sistema com boa sensibilidade para detectar a deflexão do cantiléver.

- **Modo Não-contato**

Neste modo, a força total ponta-amostra é menor do que no modo contato e geralmente está em torno de 10^{-12} N, minimizando o contato físico e a deformação da amostra. A força é medida fazendo o cantilever vibrar próximo a superfície pelo piezoelétrico (numa distância em torno de 10 a 100 nm). Somente forças de longo alcance vão interagir (atrativas). Mudanças no valor da frequência de ressonância ocorrerão devido ao resultado da força de interação entre ponta-superfície.

- **Modo Contato Intermitente**

Modo contato intermitente é similar ao de não-contato, exceto que a ponta do cantilever é colocada bem próxima da amostra até que o deslocamento contínuo e controlado do piezoelétrico faz com que ela toque rápido e levemente a amostra. Este modo vem sendo bastante aplicado em amostras macias, como por exemplo, polímeros e materiais biológicos, pois elimina basicamente a deformação ou danificação da amostra.

- **Modo de Força Lateral**

A ponta varre a amostra na direção perpendicular ao seu comprimento, ou seja, lateralmente ao eixo de varredura mais rápida. Variações na fricção entre ponta e a superfície da amostra, fazem a ponta escorregar durante a varredura, resultando em torção do cantilever. Maior fricção ocasiona maior torção do

cantilever. O movimento torsional do cantilever durante a varredura pode ser usado para construir imagem de força lateral simultaneamente com a imagem topográfica.

II.4.3.4 Curvas de Força versus Distância

Além de medidas topográficas, AFM também pode ser usada para medir forças atrativas ou repulsivas de longo alcance entre a ponta e a superfície da amostra, elucidando propriedades químicas e mecânicas locais como adesão e elasticidade, e espessura de camadas moleculares adsorvidas ou comprimento de ruptura de ligações.

Curvas de força versus distância mostram a deflexão da parte livre do cantilever (onde a ponta está localizada) quando a parte fixa do mesmo é trazida verticalmente em direção à superfície da amostra e então afastada da mesma. Isto geralmente é feito, movimentando o sistema de varredura piezoelétrico na direção do eixo z, gerando assim, um movimento relativo entre o cantilever e a amostra. A deflexão do cantilever é então medida e graficada em muitos pontos entre a expansão e a retração do piezoelétrico (ATOMIC... 2002).

II.4.4 TESTES DE ADESÃO EM POLÍMEROS

Existem vários métodos para medir o nível de adesão em sistemas como polímero/metál, polímero/polímero e polímero/fibra, GARBASSI (1994), MITTAL (1987). Na realização de testes de adesão, os esforços e as condições de trabalho a que uma junta adesiva estará sujeita são simulados. Fatores como temperatura, taxa de ruptura, contato com contaminantes (solventes, óleos, plastificantes, etc.) e tempo de vida útil são frequentemente analisados. Os testes básicos para medir adesão em polímeros são teste "tape" (sistema metal/polímero); testes de cisalhamento, descolagem, tração e tato (sistema polímero/adesivo); e testes de compressão, puxamento de fibra única e puxamento com gota (sistema fibra/polímero).

A grande maioria das técnicas de ensaios de adesão é destrutiva. Poucas técnicas não-destrutivas são usadas, como por exemplo, técnicas acústicas e ultra-sônicas. Normas ASTM são usadas em todos estes testes de adesão. A diferença básica entre as normas concentra-se na geometria da junta adesiva.

A descrição dos testes aplicados a sistemas polímero/adesivo, no próximo item, está numa forma genérica. Portanto, para obter mais detalhes, as normas ASTM referentes a cada um devem ser consultadas.

- **Teste de Cisalhamento (Lap Shear)**

Testes de cisalhamento são geralmente usados para testar juntas feitas de substratos e adesivos rígidos. A obtenção de valores de resistências razoáveis depende de um grande número de variáveis que precisam ser ajustadas e controladas. Estas incluem a preparação da superfície dos substratos, mistura e aplicação dos adesivos, tamanho do substrato, quantidade de sobreposição da junta, controle da espessura do adesivo, condições de cura (tempo, temperatura e pressão) e velocidade de puxamento, COMYN (1997).

Neste teste, duas espécies são aderidas com um adesivo e curadas adequadamente. Posteriormente, são colocadas nas garras de uma máquina de teste universal Instron (equipamento geralmente usado) e puxadas à uma certa velocidade padrão até ruptura (figura 11). As espécies apresentam as mesmas dimensões padronizadas pela norma e são unidas com adesivo suficiente para que haja ruptura do adesivo e não do material.

Dependendo das recomendações dos fabricantes dos adesivos, fios ou bastões de vidro podem ser usados para controlar a espessura do adesivo. Neste teste, são obtidos dados sobre carga máxima, tempo de fratura (coesiva, adesiva ou material) e pico de tensão.

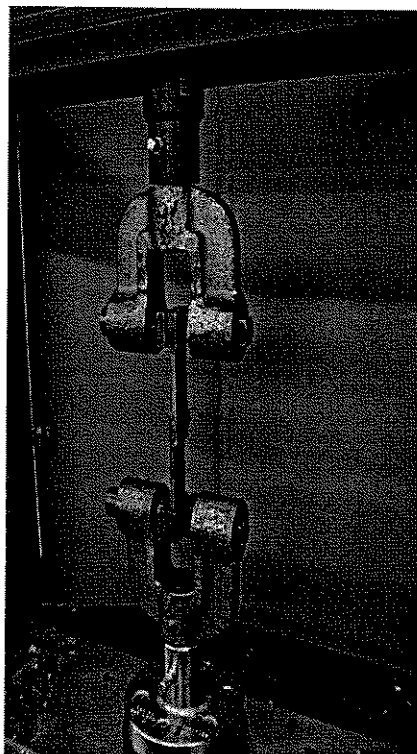


Figura 11: Teste de cisalhamento, ASTM D3163 - Máquina universal Instron (PEEL... 2002).

Após o término do teste, observa-se a ocorrência de falhas do tipo coesão do adesivo, interfacial e do material (figura 12). Falha interfacial indica a necessidade de um tratamento superficial melhor, e se a falha for coesiva, uma carga mineral deve ser adicionada ao adesivo.

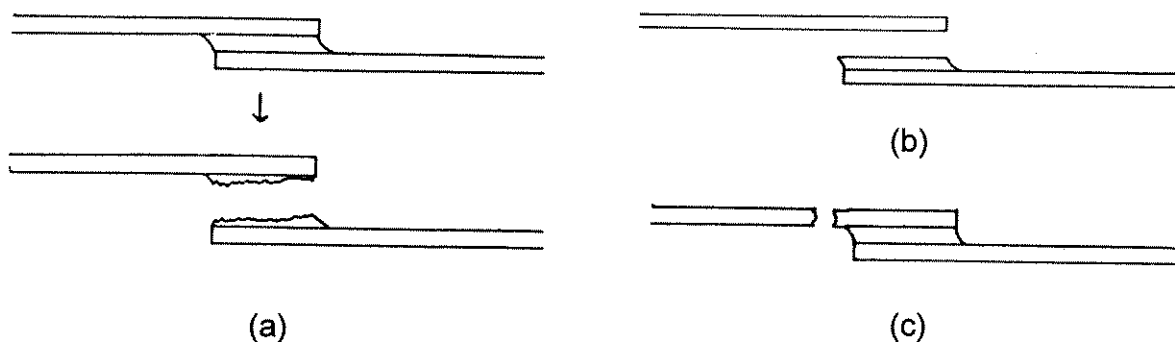


Figura 12: Tipos de fratura de juntas no teste de cisalhamento: (a) coesiva, (b) interfacial e (c) material, COMYN (1997).

- **Teste de Descolagem (Peel Test)**

O teste de descolagem, ilustrado na figura 13, mede a força necessária para separar duas superfícies unidas através de puxamento. É muito útil para avaliar o desempenho de adesivos e fitas adesivas ou outros métodos de fixar superfícies.

A descolagem pode ser realizada a dois diferentes ângulos exatos (90° e 180°). Uma parte da amostra é fixada numa placa rígida, a qual é colocada numa das garras de um equipamento universal Instron e a outra parte da amostra (solta) é puxada pela outra garra do equipamento numa velocidade específica até o término da junta ou até que a amostra ou a junta se rompa (figura 13). Este teste permite medir o tipo de quebra (coesiva, adesiva ou material) e força de descolagem. Os equipamentos de teste geralmente usados na indústria de polímeros são máquina universal Instron, fixadores para descolagem e garras pneumáticas.



Figura 13: Teste de descolagem (Peel) 180° , ASTM D903 - Máquina universal Instron (PEEL.... 2002).

II.5 POLIPROPILENO

O polipropileno é um termoplástico obtido através da polimerização do monômero propileno e apresenta-se como homopolímero e copolímeros (bloco e aleatórios); sendo que os homopolímeros são mais rígidos e estáveis termicamente do que os copolímeros, BILLMEYER (1984).

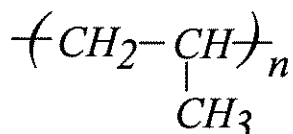


Figura 14: Esquema da unidade repetitiva do polipropileno.

• Estrutura

Pode ser obtido nas formas isotático, sindiotático e atático. O polipropileno na forma isotática é um polímero essencialmente linear e altamente cristalino com ponto de fusão de ~165 °C e temperatura de transição vítrea na faixa de - 3 a 18 °C (MANRICH *et al*, 1997). O grau de cristalinidade do polipropileno isotático torna-o com propriedades de grande interesse comercial.

• Características

É um dos polímeros mais leves com densidade entre 0,89 e 0,91 g/cm³ (MANRICH *et al*, 1997). Possui alta resistência mecânica (tensão, abrasão) e boas propriedades elétricas. Apresenta bastante inércia química devido à natureza não polar ($\gamma_c = 32$ mN/m; ZISMAN, 1964), sendo resistente à ácidos minerais, álcalis, solventes (álcoois, cetonas, aromáticos e clorados) em temperatura ambiente, detergentes, graxas e óleos. É atóxico, absorve pouca umidade (< 0,01 % de absorção de água; BILLMEYER, 1984), no entanto é bastante afetado quando exposto a intempéries (luz, calor e oxigênio), presumivelmente, devido à presença de hidrogênios terciários. Desta forma, em aplicações externas, deve-se usar estabilizantes adicionais (anti-UV).

- **Aplicações**

É um material bastante versátil permitindo ser processado por diversos meios: extrusão tubular e plana (filmes, chapas e tubos), injeção, moldagem por sopro, termoformagem, fibras, rafia e filmes bi-orientados. Vários objetos podem ser obtidos a partir do seu processamento, destacando-se: embalagens; tampas; objetos de uso doméstico e hospitalar; recipientes; peças para indústria elétrica, química e automotiva; tanques para galvanoplastia; parte interna de silos de armazenagem; fibras para carpetes; etc.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 MATERIAIS

- Filmes de polipropileno (PP) isotático tubular obtido por extrusão (fabricante: Policast, resina OPP), com espessura de $\sim 28 \mu\text{m}$. A escolha do filme de PP foi devido à ampla aplicação destes na indústria de filmes poliméricos, na qual precisam de tratamento para melhora de adesão quando usados na forma de laminados, metalizados e/ou necessitam de impressão.
- Água deionizada
- Acetona (P.A.), 99,8% de pureza, Merck.
- Etanol (P.A.), 99,8% de pureza, Merck.
- Diiodo metano (CH_2I_2), 99%, densidade $267,83 \text{ g/cm}^3$, Acros Organics.
- Fita adesiva 3M tipo 1442, com espessura de $135 \mu\text{m}$.

III.2 METODOLOGIA

III.2.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES

III.2.1.1 Limpeza

Filmes de polipropileno (PP) foram previamente limpos através de imersão em acetona durante 60 segundos e, posteriormente, secos em estufa à 35°C durante 3 horas, PAPIRER *et al* (1992). Esta limpeza foi realizada para remoção de contaminantes devido à possível migração de aditivos de processamento e acúmulo de sujeira depositada sobre a superfície durante armazenamento.

III.2.1.2 Tratamento por descarga corona

Após a limpeza, os filmes de PP foram tratados por descarga corona em ar atmosférico, num sistema tipo ponta-plano, SINÉZIO (1990), em condições ambientes controladas (temperatura de 20 °C e umidade relativa de 55%). O potencial aplicado entre os eletrodos foi de 5000 Volts. A distância entre os eletrodos e o tempo de tratamento foram variados a fim de se obter as melhores condições para a modificação superficial desejada.

III.2.1.3 Lavagem com solvente após tratamento

O tratamento corona é possivelmente acompanhado por degradação ou quebra de cadeias do polímero e para verificar esta possibilidade, os filmes de PP tratados por corona foram lavados, imediatamente após o tratamento, por imersão em acetona e outras em água, durante 60 segundos e secos em estufa à 35° C durante 3 horas. Estas condições foram escolhidas tanto para limitar a difusão do solvente no volume do filme, como para evitar complicações devido à reorganização potencial da parte polar da superfície tratada, PAPIRER (1992).

III.2.1.4 Envelhecimento da superfície dos filmes tratados

Uma maneira de verificar a estabilidade das modificações provocadas na superfície dos filmes tratados por corona é através do envelhecimento da superfície. Para isso, filmes de PP tratados e filmes tratados/lavados com acetona foram envelhecidos durante vários dias em estufa à temperatura constante. Foram escolhidas temperaturas: ambiente (~20°C), 60, 80 e 100°C, STROBEL *et al* (1992).

III.2.1.5 Retratoamento da superfície dos filmes tratados

Filmes de PP tratados por corona e armazenados por vários dias em dessecador sob temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) foram retratados por corona nas mesmas condições do primeiro tratamento e em seguida foram novamente armazenados.

Nota: os procedimentos de preparação e caracterização dos filmes de PP foram realizados com amostras em triplicata, no sentido de se obter dados confiáveis.

III.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES

III.2.2.1 Ângulo de Contato e Energia Livre de Superfície

O método utilizado para medir o ângulo de contato (θ) de uma gota de um líquido sobre cada uma das superfícies das amostras de PP em estudo foi o da gota pendente, utilizando um medidor de ângulo de contato (goniômetro: Tantey, modelo CAM-MICRO).

As dimensões dos filmes foram de 8 cm de comprimento, 2 cm de largura e $\sim 28\ \mu\text{m}$ de espessura. Filmes que sofreram encolhimento ou tiveram pontos de ruptura devido ao tratamento corona, principalmente para tempos de tratamento muito prolongados, foram desprezados, pois não ofereciam uma superfície totalmente lisa, necessária para medida do ângulo de contato. Contaminação da superfície dos filmes de PP e dos líquidos interferem nas medidas de θ , desta forma tomou-se cuidado em trabalhar com ambiente, materiais e acessórios de medida devidamente limpos.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas à temperatura ambiente, uma vez que θ varia muito pouco com a temperatura, segundo ADAM (1964), o qual não encontrou variações detectáveis para a água em vários hidrocarbonetos sólidos num intervalo entre 20°C e 35°C . Medidas de θ utilizando dióxido de metano também não mostraram sofrer influência da temperatura.

A leitura do ângulo de contato foi realizada 20 segundos após deposição da gota na superfície das amostras para estabelecimento do equilíbrio das forças envolvidas. Cada valor de θ foi uma média de 10 medidas, com desvio máximo encontrado de $\pm 2^\circ$.

Os líquidos utilizados para as medidas de ângulo de contato e seus dados de energia livre superficial e componentes polar e de dispersão, COMYN (1997) e WU (1971), foram:

- água destilada ($\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mN/m}$; $\gamma_L^p = 51,0 \text{ mN/m}$ e $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mN/m}$)
- diiodo metano ($\gamma_{LV} = 50,8 \text{ mN/m}$; $\gamma_L^p = 1,3 \text{ mN/m}$ e $\gamma_L^d = 49,5 \text{ mN/m}$)

Através das medidas de ângulo de contato, obtidas com estes líquidos e dos valores das suas energias livres superficiais e componentes polar e de dispersão, obteve-se os valores das componentes polar e de dispersão da energia livre superficial dos filmes de PP, usando a média harmônica (WU, 1971). A energia livre de superfície total dos filmes foi obtida da somatória das componentes polar e de dispersão.

Contribuições das características fractais e rugosidade superficial na componente de dispersão da energia livre dos filmes de PP foram avaliadas segundo os métodos descritos no item II.1.3 do capítulo II.

III.2.2.2 Composição Superficial e Índice de Carbonila - FTIR/ATR

A espectroscopia de absorção no infravermelho por reflexão total atenuada (FTIR/ATR) é uma técnica estabelecida para observar mudanças químicas superficiais dos polímeros. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para identificar os possíveis grupos químicos presentes na superfície dos polímeros uma vez que se assume que estes tratamentos provocam oxidação superficial, levando à formação de grupos contendo oxigênio, tais como C-O, C=O, COOH, O-C-O, OH e em menores quantidades grupos contendo nitrogênio, como NO, NO₂, NO₃, etc.

O acompanhamento da oxidação foi feito através dos espectros FTIR/ATR e do índice de carbonila normalizado (I_c), o qual foi definido como a razão entre a absorção máxima em 1720 cm^{-1} correspondente à região de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e em 1170 cm^{-1} correspondente à região de grupo C-H, utilizado como referência, para compensar as variações na área das amostras e contato entre o filme e o cristal. O pico em 1170 cm^{-1} foi escolhido como referência por não sofrer influência com o tratamento e ser facilmente isolado das outras absorções no espectro, RABELLO *et al* (1997).

Os espectros FTIR/ATR foram obtidos através de um espectrofotômetro SPECTRUM 2000 (Perkin Elmer) equipado com acessório ATR com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com ângulo de incidência de 45° . A faixa de análise foi de 7800 à 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e um total de 10 varreduras por amostra (em triplicata).

Para verificar se o tratamento corona provoca apenas modificações superficiais e não volumétricas nos filmes de PP, obteve-se espectros no infravermelho (FTIR) por transmissão ordinária das amostras tratadas por corona usando o equipamento acima nas mesmas condições citadas.

III.2.2.3 Propriedades Térmicas - Calorimetria Diferencial

Exploratória (DSC)

Este estudo permite avaliar se ocorrem mudanças no comportamento térmico dos polímeros. Uma vez que a modificação provocada nos filmes pelo tratamento corona é de caráter superficial, espera-se que os filmes mantenham as mesmas características em relação ao comportamento térmico após o tratamento, ou seja, que o tratamento corona não altere propriedades do volume.

Análise de DSC fornece valores e informações sobre ponto de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e calor ou entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de polipropileno (no volume total da amostra analisada).

Os ensaios foram realizados da seguinte forma: uma massa de aproximadamente 12 mg do filme foi colocada em panelinha de alumínio que junto com uma outra vazia (referência), são inseridas no equipamento. Numa primeira

medida, utilizou-se o aquecimento da amostra a uma taxa de 5 °C/min. indo de -50 °C até 250 °C. Em seguida fez-se resfriamento e reaquecimento nas mesmas condições anteriores. Utilizou-se estas condições a fim de se obter a $T_g \sim -3$ a 18 °C e $T_m \sim 165$ °C, características do polipropileno, MANRICH *et al* (1997). Posteriormente fez-se o mesmo procedimento só que a uma taxa de 10 °C/min., observando que não houve modificações significativas na curva de DSC. Optando assim, fazer as demais análises nesta última taxa.

A T_g normalmente é observada por um desnível na curva de aquecimento, enquanto as temperaturas de cristalização e fusão registram-se no pico de cristalização e fusão, respectivamente. A área entre os picos e a linha base da curva é equivalente à entalpia ou calor de cristalização e fusão cristalina.

Para facilitar uma comparação determinou-se a cristalinidade destes filmes usando 165 J/g, NIHLSTRAND *et al* (1996), como calor de fusão (ΔH_f) de referência para PP isotático 100 % cristalino e o ΔH_f obtido no DSC das amostras. Para tal usou-se a equação abaixo:

$$x_c = (\Delta H_f \text{ amostra}) / (\Delta H_f \text{ 100\% cristalino}) \quad (18)$$

onde :

x_c : cristalinidade da amostra (%);

ΔH_f amostra: entalpia de fusão da amostra (J/g); e

ΔH_f 100%: entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (tabelado em J/g ou KJ/mol da unidade repetitiva).

Os testes foram feitos num equipamento de DSC, TA Instruments, modelo 2020. Fez-se ensaios dos filmes sem tratamento corona e com diferentes tempos de tratamento.

III.2.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Filmes poliméricos geralmente apresentam superfícies lisas, as quais após tratamento corona podem apresentar mudanças topográficas, tais como,

morfologia, aparecimento de novas estruturas, rugosidade, etc. Microscopia de força atômica (AFM) permite análise da superfície de materiais em escala nanométrica.

- **Obtenção e Tratamento das Imagens AFM**

Neste trabalho, filmes de PP foram analisados por AFM usando um microscópio do tipo AutoProbe CP Research (ThermoMicroscopes). As imagens foram obtidas no modo contato e força lateral usando cantilever com agulha (ponta) de nitreto de silício de alta razão de aspecto (Microlever tip) com um ângulo de 20°, numa frequência de 1 linha/s e resolução de 512x512 pixels. O comprimento da varredura variou de 5 a 50 μm . Todas as análises foram realizadas sob condições ambientes.

As imagens topográficas obtidas por AFM apresentam como resultado uma matriz formada pelos valores de altura relativa da amostra nas posições x_i e y_i . Sendo a matriz definida como M, formada por M x M valores de altura. O número de elementos da matriz varia dependendo do fabricante do microscópio.

Posteriormente, as imagens foram tratadas para eliminar riscos que podem surgir devido a algum defeito ou sujeira que a ponta arrasta ao varrer a superfície. A limpeza foi feita através de nivelamento das imagens por um plano, o qual permite limpar as amostras, sem danificar as informações obtidas da superfície. Depois da limpeza das imagens, um programa desenvolvido e descrito por KLEINKE *et al* (1999) foi usado para calcular o expoente crítico de rugosidade (α) através do método da rugosidade (σ) como função da correlação.

As características fractais foram obtidas através do gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), e dos métodos descritos no item II.1.2 do capítulo II.

- **Medidas de Força de Adesão (curvas de força x distância)**

AFM no modo contato também permite medidas de força de adesão em superfícies poliméricas. A força de adesão dos filmes de PP foi determinada a partir de curvas de força-distância, as quais são obtidas trazendo a ponta de uma distância

para fazer contato com a superfície dos filmes, seguido pela retração da ponta da superfície. As medidas foram realizadas em várias regiões dos filmes.

III.2.2.5 Força de Adesão - Teste de Descolagem (Peel Test)

A força de adesão é definida como a força necessária para separar ou descolar filmes poliméricos de uma junta adesiva formada por eles. O tratamento corona aumenta a energia superficial dos filmes, aumentando assim a força necessária para separá-los. Desta forma, força de adesão é importante para caracterizar a modificação superficial.

A medida da força de adesão foi obtida observando a norma ASTM D 903-93 referente a um teste de descolagem (Peel Test) utilizando um equipamento para ensaios mecânicos, modelo Test Star II. Para medida da força de adesão foram usados filmes de PP com dimensões de 30,5 cm x 2,5 cm. Parte do filme (15,3 cm) foi fixada, pelo lado tratado pela corona, sobre a fita adesiva 3M 1442, a qual estava aderida a uma placa de aço rígida. O filme de PP foi mantido fixo na fita adesiva por uma hora. Posteriormente, a extremidade da placa de aço foi presa verticalmente por uma das garras do equipamento e a parte livre do filme foi presa por outra garra. A descolagem da amostra da fita adesiva foi feita num ângulo de 180° e a uma taxa de separação de 152 mm/min, seguindo a norma.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 INFLUÊNCIA DA LIMPEZA SUPERFICIAL DOS FILMES ANTES DO TRATAMENTO

Durante o processamento e armazenamento de materiais poliméricos geralmente ocorre contaminação superficial por diversos meios, tais como migração de aditivos de processamento (agentes antioxidantes, de deslizamento, antiestáticos, etc.) do volume para a superfície do filme e acúmulo de sujeira (poeira) durante o armazenamento. A presença de contaminantes influencia no tratamento da superfície destes materiais por corona ou outros métodos, e tende a alterar também as propriedades superficiais desejadas (molhabilidade, energia livre e adesão). Em alguns casos é necessário aumentar o nível de tratamento. São poucas as indústrias de processamento de polímeros que se preocupam com a limpeza superficial dos filmes poliméricos antes do tratamento corona e desta forma, encontram problemas no tratamento e adesão (impressão, tingimento, etc.) da superfície. Porém, os fabricantes de equipamentos corona já estão se preocupando em desenvolver equipamentos com acessórios de limpeza acoplados.

Um outro problema que surge com a presença de contaminantes é que uma monocamada destes, pode afetar drasticamente os resultados das análises uma vez que a espessura de amostragem de técnicas de análises de superfície tais como ângulo de contato, XPS, SIMS e ATR, é muito pequena. Desta forma, limpeza da superfície antes do tratamento corona torna-se importante. Uma das maneiras de retirar contaminantes da superfície polimérica é através do uso de solventes, os quais podem ser aplicados sob diferentes formas: imersão, pulverização sob pressão ou em fase vapor. A grande vantagem dos solventes é seu alto poder de dissolução de compostos orgânicos. Na escolha de um solvente deve-se levar em conta o nível de ataque químico ao material, ou seja, não deve reagir com o material e sim remover os contaminantes.

A figura 15 mostra o espectro FTIR-ATR dos filmes de PP sem tratamento, antes e após limpeza com acetona.

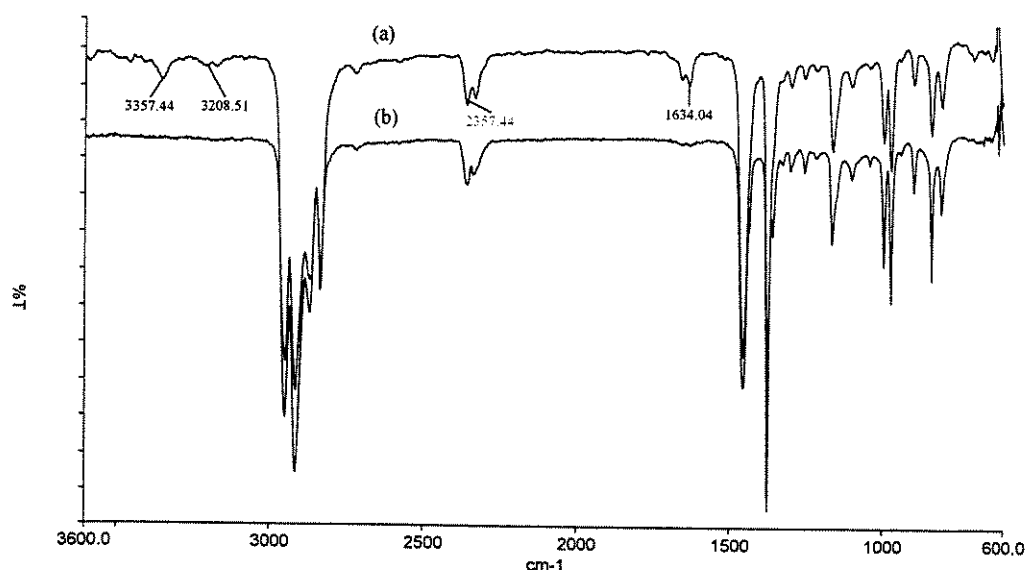


Figura 15: Espectro FTIR-ATR dos filmes de PP sem limpeza (a) e limpo com acetona (b).

Observa-se pela figura 15, que o espectro do filme de PP antes da limpeza apresenta pico na região de 1600 a 1700 cm⁻¹, característico de grupos carbonila (C=O) e na região de 3100 a 3500 cm⁻¹, característico de grupos (OH), e que no espectro do filme limpo com acetona estes picos desaparecem, apresentando apenas os picos característicos do PP referentes às vibrações de moléculas contendo C e H (-CH₃, -CH₂, CH). Estes picos, presentes no espectro do filme não limpo, evidenciam a presença de contaminantes na superfície de PP (erucamida, irganox). O pico em 2357 cm⁻¹, encontrado em ambos os espectros, é referente ao gás carbônico (CO₂), presente durante as medidas de FTIR/ATR, porém não influencia na análise dos espectros dos filmes tratados.

A tabela II mostra o efeito da limpeza com acetona da superfície dos filmes de PP não tratados no ângulo de contato (θ). Observa-se pela tabela II, um aumento de 6° no ângulo de contato da superfície do filme de PP não tratado após limpeza com acetona, indicando que o solvente provoca uma remoção dos contaminantes da superfície, os quais tendem a diminuir o ângulo de contato.

Tabela II: Ângulo de contato dos filmes de PP com e sem limpeza com acetona antes do tratamento corona.

<i>Amostras</i>	<i>Ângulo de contato (°)</i>
sem limpeza	84
limpa com acetona	90

IV.2 INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS NO TRATAMENTO CORONA

A distância entre os eletrodos de um sistema corona tem influência nas propriedades físicas do plasma (vento corona) e consequentemente, na modificação superficial de polímeros. A figura 17 mostra o comportamento do índice de carbonila normalizado dos filmes de PP em função do tempo de tratamento corona para diferentes distâncias entre os eletrodos do sistema corona ponta-plano, usado neste trabalho. Observa-se pela figura 17, que o índice de carbonila aumenta em função do tempo de tratamento corona, e diminui com o aumento da distância entre os eletrodos. Para obter o mesmo índice de carbonila, se aumentar a distância entre os eletrodos deve-se aumentar o tempo de tratamento.

Distâncias menores que 2 mm também foram testadas, porém ocasionaram a formação de faíscas e rupturas elétricas nos filmes. Mesmo para uma distância de 2 mm foi difícil controlar a descarga elétrica. Distâncias muito pequenas levam a uma diminuição da área da amostra a ser tratada e, consequentemente, um menor número de grupos são formados na superfície (menor oxidação). Para distâncias acima de 5 mm, o nível de oxidação foi baixo (menor número de espécies ativas reagindo com a superfície) e, na maioria das vezes, a corona não era auto-sustentada.

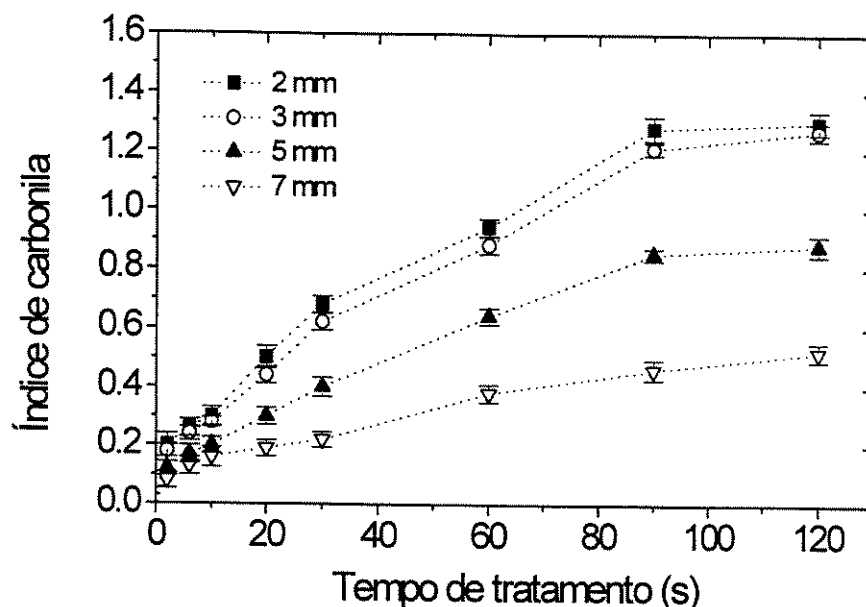


Figura 17: Índice de carbonila em função do tempo de tratamento corona para diferentes distâncias entre os eletrodos.

AMOUROUX *et al* (1982) estudaram a influência da distância entre os eletrodos da descarga corona (tipo fio-cilindro) em ar na modificação da molhabilidade de um filme de poli(tereftalato de etileno) (PET). Para uma distância entre os eletrodos de 2 mm, as espécies reativas foram bastante numerosas e energéticas, e ocasionaram um aumento na molhabilidade devido à oxidação da superfície. Porém, aumentando a distância para 5 mm, a energia necessária para formação das espécies (O e N) e a penetração destas na superfície, diminuíram e, conseqüentemente, a oxidação não foi suficiente para aumentar a molhabilidade e adesão do filme.

A figura 18 mostra a influência da distância entre os eletrodos no ângulo de contato (θ) dos filmes de PP tratados por diferentes tempos de tratamento corona. O ângulo de contato aumenta (molhabilidade diminui) com o aumento da distância entre os eletrodos e tempos de tratamentos maiores que 10 s, não influenciam no valor de θ . Levando-se em conta estes resultados e os de índice de carbonila, observa-se que o melhor nível de oxidação e molhabilidade para adesão são obtidos, sem problemas (ruptura, descarga não auto-sustentada), para distância entre os eletrodos de 3 mm. Desta forma, neste trabalho, os filmes de PP

foram tratados por corona, mantendo-se uma distância entre os eletrodos de 3 mm para tensão aplicada constante de ~5000 Volts.

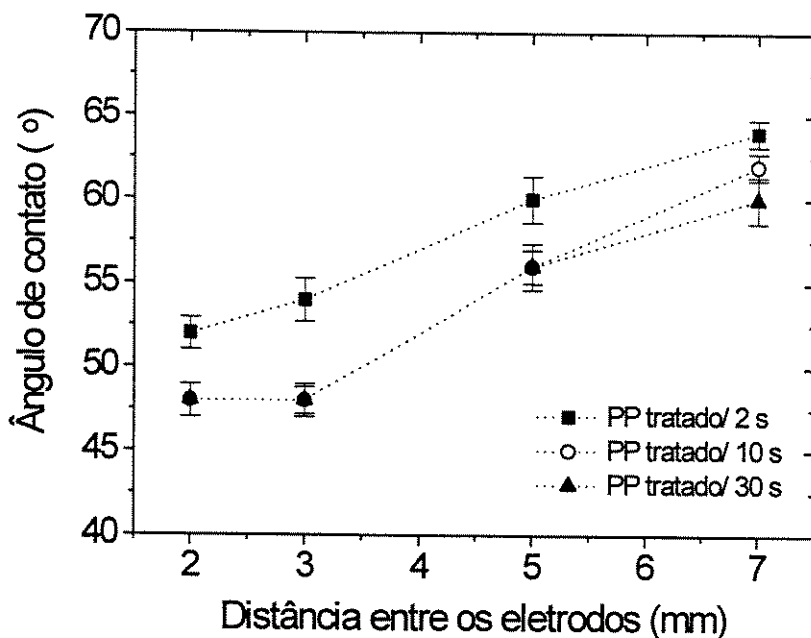


Figura 18: Ângulo de contato em função da distância entre os eletrodos para diferentes tempos de tratamento corona para as amostras de PP.

IV.3 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CORONA NAS PROPRIEDADES DO VOLUME DOS FILMES

Técnicas de modificação de superfície de polímeros, tais como corona, plasma, UV, chama e outras, têm como vantagem modificar somente propriedades de superfície sem alterar as propriedades físicas e químicas do volume do material (propriedades térmicas, mecânicas, elétricas, ópticas, etc). Desta forma, neste trabalho fez-se um estudo da influência do tratamento corona nas propriedades de volume dos filmes de PP tratados por corona através de medidas de FTIR por transmissão ordinária e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

A figura 19 mostra os espectros FTIR dos filmes de PP sem tratamento (a) e tratados por 30 s (b) e 60 s (c).

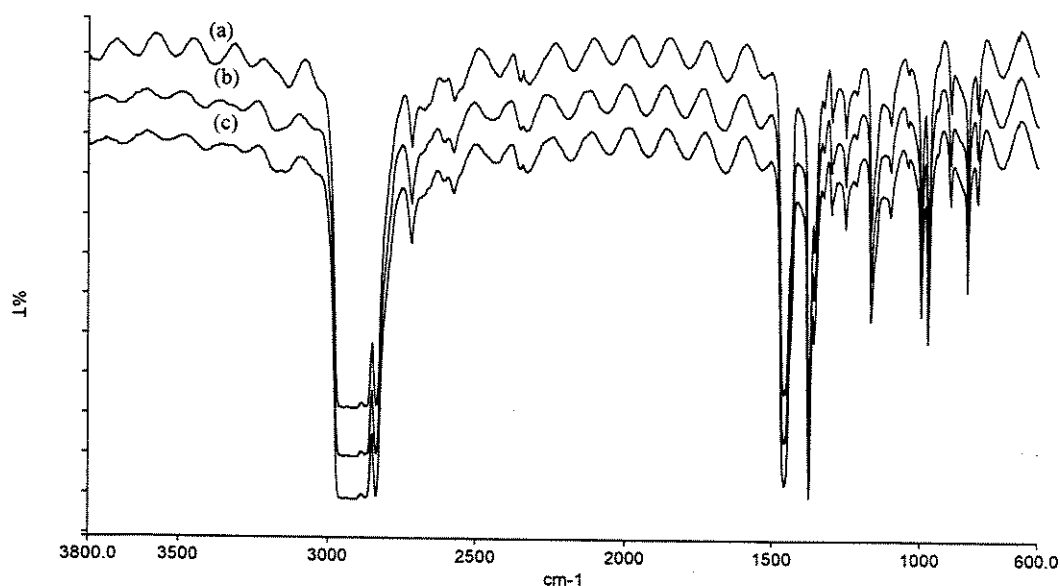


Figura 19: Espectros FTIR dos filmes de PP sem tratamento (a) e tratados por 30 s (b) e 60 s (c).

Observa-se da figura 19 que não houve mudança significativa entre os espectros dos filmes de PP sem tratamento e tratados por corona por diferentes tempos. Estes resultados mostram que as quantidades dos grupos formados após o tratamento corona em relação ao volume todo da amostra são muito pequenas, não sendo detectadas por transmissão ordinária, ou seja, as mudanças provocadas por corona na composição do material são predominantemente de superfície, não ocasionando alterações no volume das amostras tratadas.

A figura 20 mostra os resultados obtidos por DSC dos filmes de PP sem tratamento e tratados por corona por 10, 30 e 60 s. Observa-se pela figura 20 que todas as amostras de filmes apresentaram um pico de fusão (T_m) na temperatura de $\sim 165^\circ\text{C}$, característica do polipropileno, enquanto que a temperatura de transição vítrea (T_g) não foi observada em nenhuma das amostras analisadas, isto pode ser devido à relativa cristalinidade do material (tabela III).

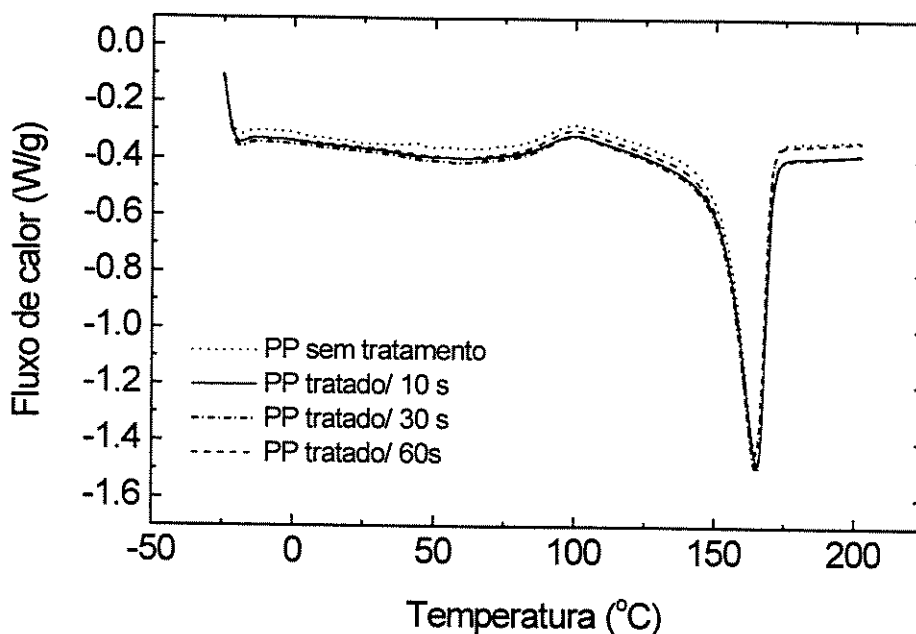


Figura 20: DSC dos filmes de PP sem tratamento e tratados por corona.

A tabela III mostra os resultados obtidos das curvas de DSC dos filmes de PP mostradas na figura 20.

Tabela III: resultados de DSC (T_m , ΔH_f e x_c)

<i>Amostra</i>	<i>T_m (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	<i>x_c (%)</i>
PP sem tratamento	164.9	73.9	45
PP tratado/10s	165.4	75.8	46
PP tratado/30s	165.0	78.1	47
PP tratado/60s	164.5	75.6	46

Da tabela III, observa-se que todas os filmes de PP (sem tratamento e tratados) apresentaram calor de fusão (ΔH_f) e cristalinidade (obtida pela eq. 18 do capítulo III) bastante próximos. Estes resultados indicam que o tratamento corona por provocar modificações apenas na superfície do material, não altera certas propriedades físicas (volumétricas), tais como, T_m , ΔH_f e cristalinidade dos filmes de PP.

IV.4 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CORONA NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

IV.4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E OXIDAÇÃO

As mudanças na composição química da superfície dos filmes de PP provocadas pelo tratamento corona foram caracterizadas através de espectros FTIR/ATR e índice de carbonila normalizado, como definido anteriormente no capítulo III, uma vez que pode ocorrer oxidação dos mesmos quando são tratados por corona em ar.

IV.4.1.1 Espectroscopia FTIR/ATR

A figura 21 mostra os espectros de FTIR/ATR dos filmes de PP não tratados e tratados por corona por diferentes tempos.

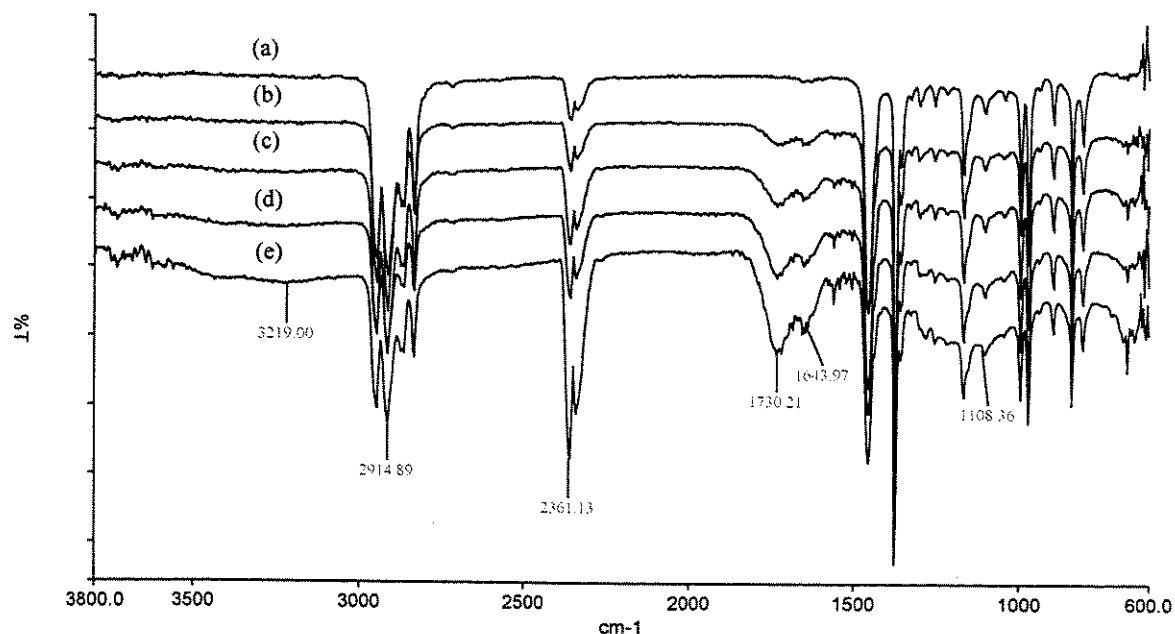


Figura 21: Espectros FTIR/ATR dos filmes de PP sem tratamento (a), e tratados por 10 s (b), 30 s (c), 60 s (d) e 90 s (e).

Análise dos espectros FTIR-ATR desta figura, mostra que os picos na região de $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ referentes a vibrações C-H dos filmes de PP diminuem com o aumento do tempo de tratamento. Observa-se também nos espectros dos filmes tratados, a presença de novos picos e bandas, quando comparados com o do filme sem tratamento. Na região de $3200\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$ confirma a presença de grupo hidroxila (OH); pico em $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, corresponde a C=O do grupo -COOH; em 1645 cm^{-1} a C=O adjacente a uma dupla ligação oleofínica ou C=O enólico (C=O...OH); e a na região de $1100\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$ a grupos ester (C-O), COLTHUP (1964). A intensidade destes picos aumenta com o aumento do tempo de tratamento corona, indicando que foram originados das reações químicas devido ao tratamento corona.

O fornecimento de energia através da descarga corona, provoca quebra de cadeias da superfície do PP com a retirada de átomos de hidrogênio e formação de radicais livres na superfície. Ao mesmo tempo, moléculas de oxigênio do ar são ativadas pela energia da corona, e oxigênio elementar (O), moléculas de oxigênio ativas (O_2^*) e outras espécies são criadas. Depois de um curto período de tempo, essas espécies ativas reagem com a superfície do polímero para formar uma superfície oxidada estável.

A oxidação é comprovada pelo aparecimento dos grupos contendo oxigênio (OH, C=O, C-O) nos espectros dos filmes de PP tratados por corona, mostrados na figura 21. Outras funcionalidades também podem aparecer na superfície dos filmes tratados, como por exemplo, óxidos de nitrogênio e derivados, porém estes grupos aparecem em nível muito baixo, não sendo detectados pelo FTIR/ATR. Esta oxidação da superfície dos filmes PP também foi observada em filmes de PET e PE tratados por corona. BRIGGS et al (1980) observaram através de XPS de filmes de PET tratados por corona, a presença de grupos fenólicos e ácidos carboxílicos (COOH).

OWENS (1975) observou que o tratamento corona em ar de polietileno (PE) na forma de folhas ocasiona a formação de grupos cetonas (C=O) na cadeia do filme.

IV.4.1.2 Índice de Carbonila (I_c)

A figura 22 mostra o comportamento do índice de carbonila (I_c) normalizado dos filmes de PP em relação ao tempo de tratamento corona.

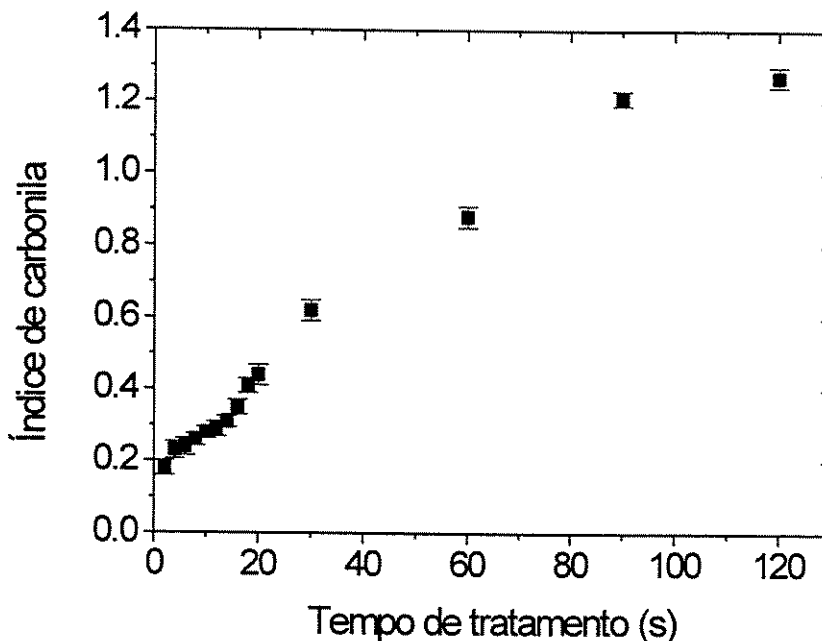


Figura 22: Índice de carbonila normalizado em função do tempo de tratamento dos filmes de PP.

Observa-se que o índice de carbonila aumenta à medida que o tempo de tratamento corona aumenta. Este aumento é devido à oxidação superficial dos filmes de PP quando tratados por corona em ar, como mostrado nos espectros da figura 21. A presença de grupos carbonila na superfície dos filmes de PP tratados é importante no alcance de propriedades adesivas. OWENS (1975) demonstrou que a auto-adesão de filmes de PE tratados por corona é alcançada através de ligações entre os grupos cetonas e hidrogênios enólicos na cadeia de um dos filmes tratados e os grupos carbonilas do outro filme tratado quando os dois são pressionados à quente.

IV.4.2 TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE E ESTRUTURAS

Tratamento de superfície por descarga corona pode causar modificações na topografia superficial (estruturas, rugosidade, dimensão fractal) dos polímeros, as quais podem influenciar nas propriedades de molhabilidade e adesão dos mesmos. Neste trabalho, microscopia de força atômica (AFM) foi usada para caracterizar as modificações topográficas em nanoescala e também a força de adesão das amostras de filmes de PP.

IV.4.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A figura 23 mostra imagens AFM em 3D (tamanho 10x10 μm) no modo contato das superfícies dos filmes de PP (a) sem tratamento, e tratados por corona por (b) 2 s, (c) 10 s e (d) 30 s, e suas respectivas alturas. A superfície do filme de PP sem tratamento apresenta estrutura fibrilar, com as fibras poliméricas mono-orientadas, as quais estão relacionadas ao processo de extrusão do filme (tubular). Os diâmetros das fibras são aproximadamente 250 nm. Depois de 2 s de tratamento corona (figura 23b), a superfície do filme de PP apresenta duas estruturas diferentes sobre as fibras originais: pequenos montes e gotas alongadas. Os pequenos montes apresentam diâmetros próximos àqueles das fibras, provavelmente um sinal da origem destes montes. As gotas alongadas apresentam a forma de elipse, com eixos grandes, quatro vezes maiores do que os eixos pequenos ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). Estas gotas alongadas cobrem os montes, e os pés das gotas apresentam um perfil bastante irregular. Para tempo de tratamento de 10 s (figura 23c), as gotas alongadas mudam para gotas arredondadas com diâmetros ao redor de $2,6 \mu\text{m}$ e alturas de $\sim 240 \text{ nm}$. A distribuição das gotas ocasiona perda da memória das fibras originais. Com o aumento da oxidação, tratamento por 30 s (figura 23d), grandes gotas são formadas, com diâmetros de $\sim 6 \mu\text{m}$ e alturas de $\sim 300 \text{ nm}$. O processo de crescimento das gotas é provavelmente um espalhamento associado a uma coalescência para diminuir a energia livre superficial. Os pequenos montes e as fibras estão sempre presentes na base da superfície.

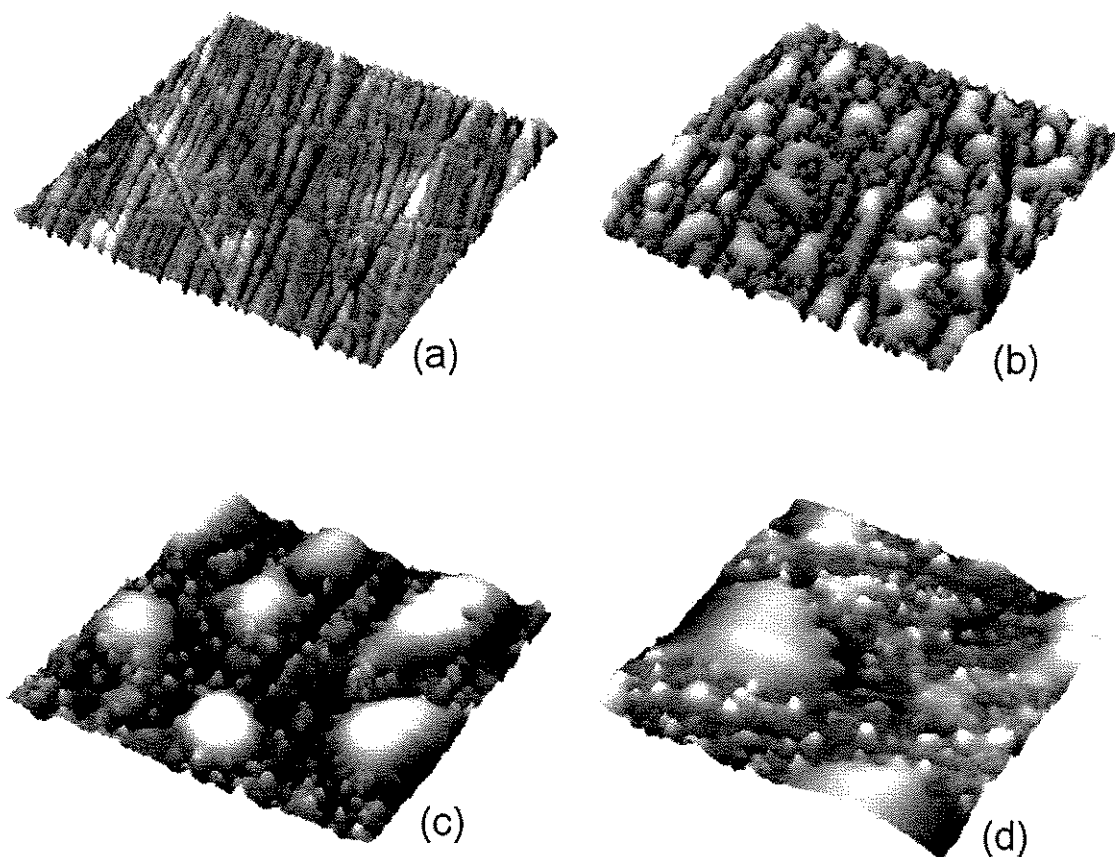


Figura 23: Imagens AFM em 3D (tamanho: 10x10 μm) dos filmes de PP (a) sem tratamento e tratados por (b) 2 s, (c) 10 s, e (d) 30 s.

- **Microscopia de força lateral (LFM)**

O modo de força lateral é usado para medir forças de fricção na superfície que surgem das diferenças na composição do material, adesão e outras propriedades. A figura 24 mostra as imagens LFM das superfícies de PP tratadas por (a) 2 s, (b) 10 s e (c) 30 s. Observa-se das imagens, a presença de duas áreas diferentes na superfície dos filmes tratados por corona.

As estruturas das gotas (área mais clara na imagem) apresentam grandes valores de torção da ponta do cantiléver quando comparadas às regiões vizinhas (com características diferentes), e esta força de adesão entre a ponta e a gota está, provavelmente, relacionada aos grupos polares presentes na superfície após o tratamento corona.

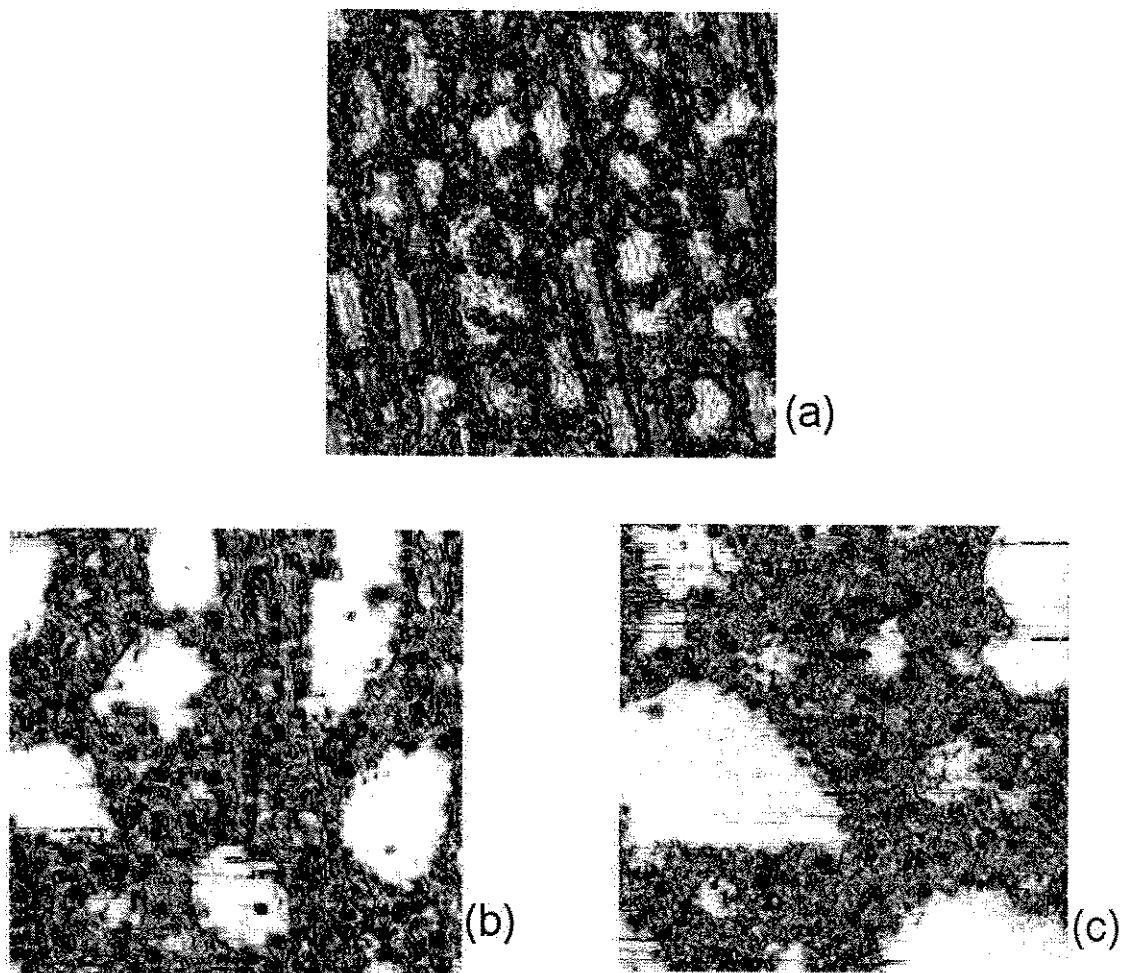


Figura 24: imagens LFM (tamanho: 10x10 μ m) das superfícies de PP tratadas por (a) 2 s, (b) 10 s e (d) 30 s.

IV.4.2.2 Rugosidade e Dimensão Fractal (AFM)

A partir de imagens topográficas de superfícies obtidas por AFM, pode-se obter parâmetros de rugosidade e dimensão fractal. Neste trabalho, dois métodos de análise da rugosidade e dimensão fractal (DF) foram usados: método da rugosidade como função da correlação, usando o programa desenvolvido e descrito por KLEINKE *et al* (1999), e o modelo da correlação-K, proposto por PALASANTZAS *et al* (1993), descritos no item II.3 do capítulo II.

A figura 25 mostra o gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), obtido pelo método da rugosidade como função da correlação, dos filmes de PP sem tratamento e tratados por diferentes tempos.

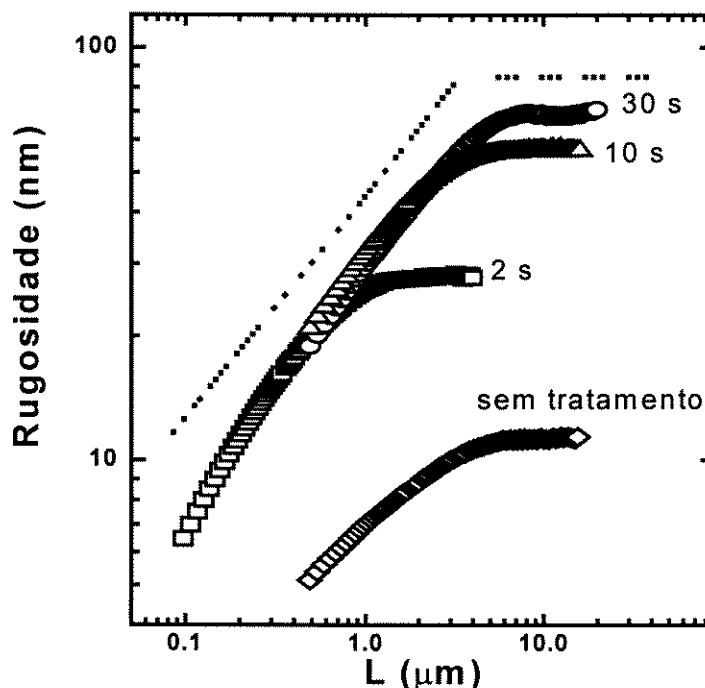


Figura 25: Gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), dos filmes de PP sem tratamento e tratados por diferentes tempos.

As curvas apresentam uma região de saturação e uma de auto-afinidade. A região de auto-afinidade é definida pela inclinação linear para baixos valores de L , e o valor da inclinação é igual a α . Para valores de L maiores, a rugosidade atinge uma saturação (σ_{sat}). A transição entre estas duas regiões define um comprimento *crossover* (L_C). Os valores experimentais de L_C , σ_{sat} e α , obtidos do gráfico log-log de σ versus L e os parâmetros obtidos do modelo da correlação-K para as amostras de filmes de PP, são mostrados na tabela IV.

Filme de PP sem tratamento corona apresentou o maior valor de comprimento de correlação ($L_C \sim 3,6 \mu\text{m}$), o qual está relacionado mais ao processo de fabricação do que às correlações das fibras de PP. O comprimento de correlação está relacionado com o tamanho médio das estruturas na superfície. Com o aumento do tempo de tratamento, aumenta o tamanho médio das gotas, como observado pelas imagens AFM (figura 23) e pelos valores de L_C (tabela IV). Filmes de PP sem tratamento apresentaram uma dimensão fractal (DF) de $\sim 2,6$ e este valor sugere uma superfície com grande aspereza. Porém, quando o tratamento corona inicia, a superfície torna-se mais suave, com $DF \cong 2,3$. A

rugosidade na saturação (σ_{sat}) aumenta com o aumento do tempo de tratamento, o qual gera uma superfície com estruturas mais suaves caracterizadas pela presença das gotas, como pode ser visto pela figura 23. Cabe ressaltar, que os dois métodos usados (rugosidade como função da correlação e correlação-K) apresentaram resultados com comportamento bastante semelhante.

Tabela IV: Características fractais e topográficas dos filmes de PP em função do tempo de tratamento corona (t).

<i>t</i> (s)	<i>Experimental</i>				<i>Correlação-K</i>			
	<i>L_c</i> (nm)	<i>σ_{sat}</i> (nm)	<i>α</i>	<i>DF</i>	<i>ξ</i> (nm)	<i>σ_{sat}</i> (nm)	<i>α</i>	<i>DF</i>
0	3600±200	12±1	0,37	2,63	435±4	11,5±0,8	0,46	2,54
2	710±50	28±1	0,69	2,31	117±1	28,0±0,7	0,85	2,15
10	2800±150	56±1	0,55	2,45	373±3	57,8±1,2	0,76	2,24
30	4300±200	69±3	0,54	2,46	636±5	71,7±1,7	0,72	2,28

IV.4.2.3 Curva de Força versus Distância (AFM)

Devido ao fato do tratamento corona ser usado para melhorar molhabilidade e propriedades de adesão e as imagens AFM mostrarem que as superfícies dos filmes de PP mudaram após o tratamento, curvas de força-distância foram medidas por AFM, no sentido de analisar interações entre a ponta do AFM e a superfície do filme.

A figura 26 mostra uma curva de força versus distância ponta-amostra para filme de PP sem tratamento corona. Estas curvas foram obtidas trazendo a ponta de uma distância para fazer contato com a superfície, seguida pela retração da ponta da superfície. A força de adesão dos filmes de PP sem tratamento e tratados foi obtida destas curvas.

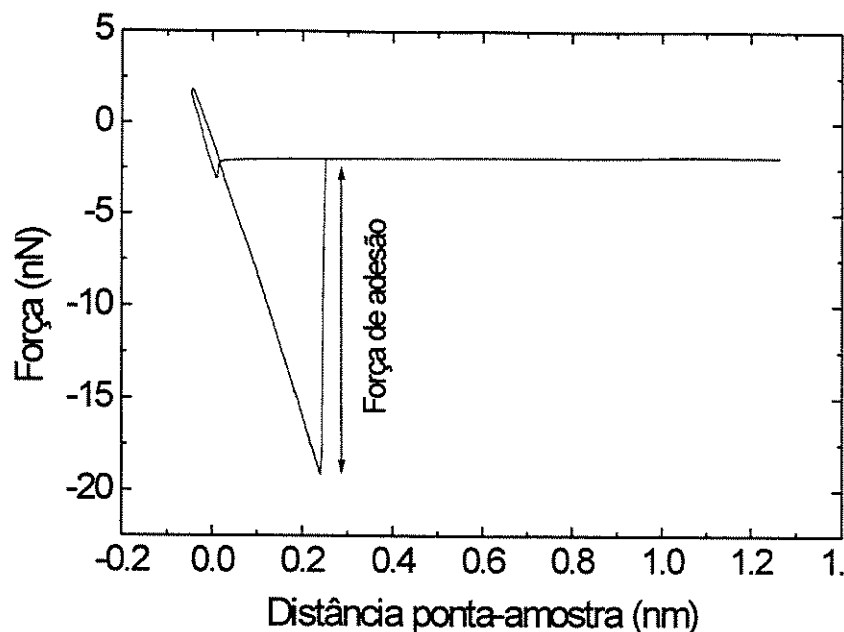


Figura 26: Curva de força versus distância ponta/amostra para filme de PP sem tratamento corona.

A figura 27 mostra os valores de força de adesão em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP, obtidos das curvas de força-distância (AFM). Estes valores foram obtidos da média de várias medidas de força nas estruturas maiores (gotas) e nas estruturas menores (substrato) presentes na superfície. Observa-se que a força de adesão aumenta à medida que o tempo de tratamento corona aumenta, sendo este aumento mais acentuado para as medidas feitas sobre as gotas. Os materiais que formam as gotas apresentaram maior interação com material da ponta do AFM do que os que formam o substrato, ou seja, a ponta foi liberada mais facilmente do substrato do que das gotas.

NIE *et al* (1999) também obtiveram um aumento na força de adesão obtida por AFM, de filmes de PP bi-orientados tratados por ozônio/UV. Eles mostraram que os valores de força de adesão obtidos indicam um aumento na energia livre superficial dos filmes após tratamento, o que foi comprovado por medidas de ângulo de contato.

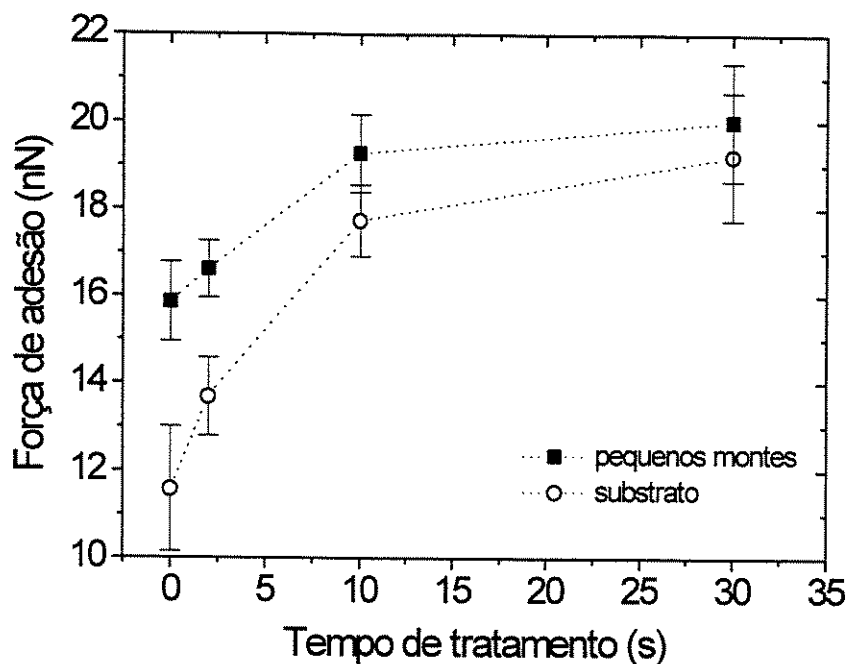


Figura 27: Força de adesão versus tempo de tratamento corona dos filmes de PP, obtida das curvas de força-distância (AFM).

IV.4.3 MOLHABILIDADE E ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

O ângulo de contato, como mostrado anteriormente no capítulo II, fornece uma idéia da molhabilidade superficial dos polímeros. Portanto, sua medida torna-se importante, já que define um critério para uso industrial de materiais, principalmente, os que apresentam baixa energia livre superficial e necessitam de tratamento superficial para alcançar propriedades adesivas necessárias para impressão, laminação, metalização, auto-adesão, etc. A partir dos valores de ângulo de contato pode-se obter, indiretamente, os valores de energia livre superficial dos polímeros.

IV.4.3.1 Ângulo de Contato (θ)

A figura 28 mostra os valores do ângulo de contato (θ), usando água como líquido de medida, da superfície dos filmes de PP em função do tempo de tratamento corona. Observa-se pela figura 28, que o filme de PP sem tratamento

apresenta ângulo de contato de 90° e à medida que o tempo de tratamento aumenta, θ diminui. Porém, após 10 segundos o valor é cerca de 48° e, praticamente, independe do tempo de tratamento corona.

Estudos realizados por HARTH *et al* (1993) sobre a modificação da superfície de PP tratado por plasma mostram que as mudanças na molhabilidade superficial (causada pelos grupos funcionais contendo oxigênio) saturam depois de pouco tempo (entre 10 e 30 s) e não são afetadas por exposição prolongada. BRIGGS *et al* (1980) em seus estudos, também observaram saturação no ângulo de contato dos filmes de PET tratados por corona depois de 10 s de tratamento.

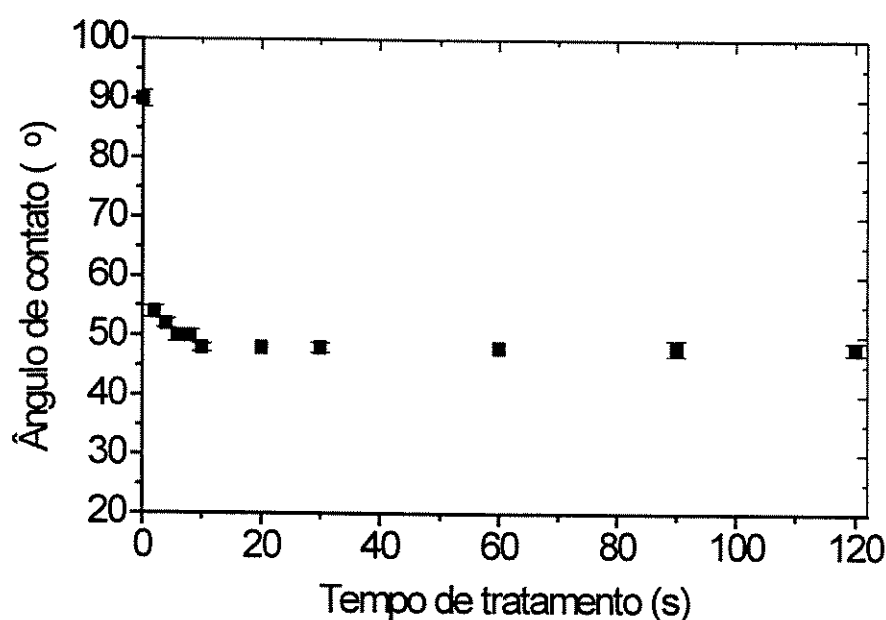


Figura 28: Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP.

A figura 29 mostra os valores do ângulo de contato das superfícies de PP (usando água) em função do índice de carbonila. Observa-se da figura que o ângulo de contato diminui à medida que aumenta o índice de grupos carbonila ($C=O$) na superfície dos filmes, resultado da oxidação provocada pelo tratamento corona. Porém, um aumento na quantidade destes grupos na superfície já não contribui significativamente com o aumento da molhabilidade, ocorrendo saturação.

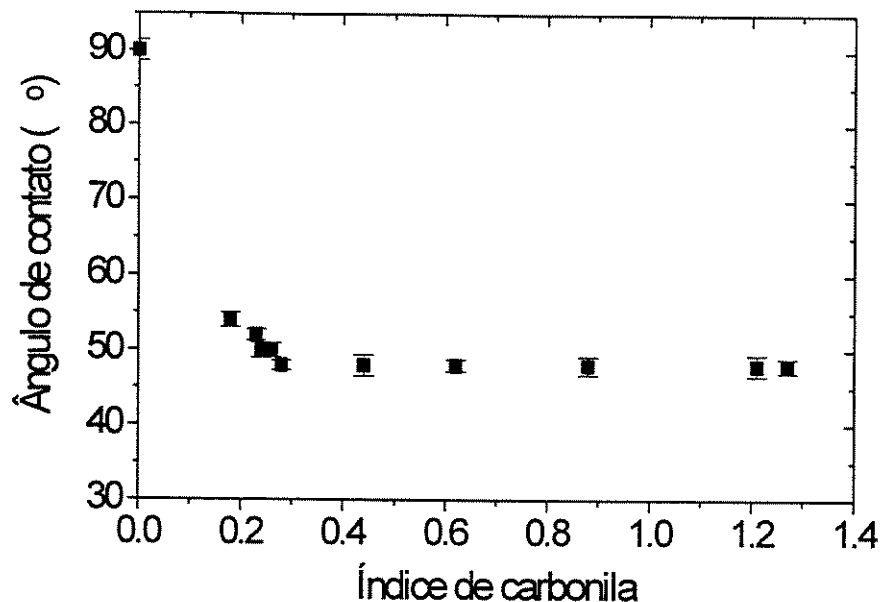


Figura 29: Ângulo de contato em função do índice de carbonila.

IV.4.3.2 Energia Livre Superficial (γ_s)

A figura 30 mostra os valores do ângulo de contato dos filmes de PP em função do tempo de tratamento, usando água e dióxido de metano como líquidos de medida. Observa-se da figura que o ângulo de contato mostra o mesmo comportamento temporal para ambos os líquidos usados. Os valores de θ obtidos usando dióxido de metano ($\gamma_{LV} = 50,8 \text{ mN/m}$) foram menores do que os obtidos com água ($\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mN/m}$), ou seja, apresentaram maior molhabilidade sobre a superfície de PP. Isto ocorre devido ao dióxido de metano ter energia livre superficial menor do que a água. A energia livre superficial total (γ_s) dos filmes de PP foi determinada dos valores de ângulo de contato usando água e dióxido de metano, mostrados na figura 30, pelo método da média harmônica, descrito no item II.1.2.2, do capítulo II.

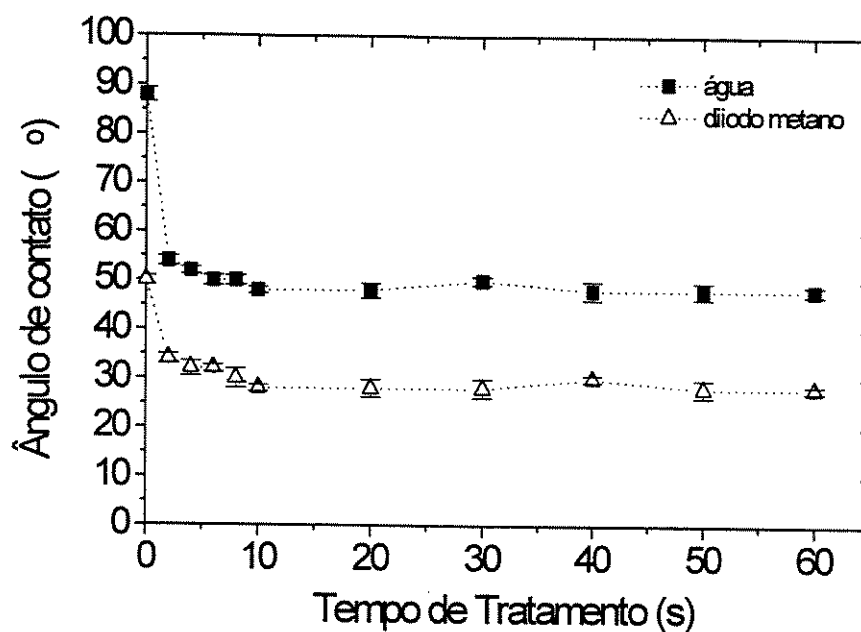


Figura 30: Ângulo de contato dos filmes de PP em função do tempo de tratamento, usando água e dióxido de metano.

A figura 31 mostra a energia livre superficial dos filmes de PP e suas componentes polar (γ_s^p) e dispersão (γ_s^d) versus tempo de tratamento corona.

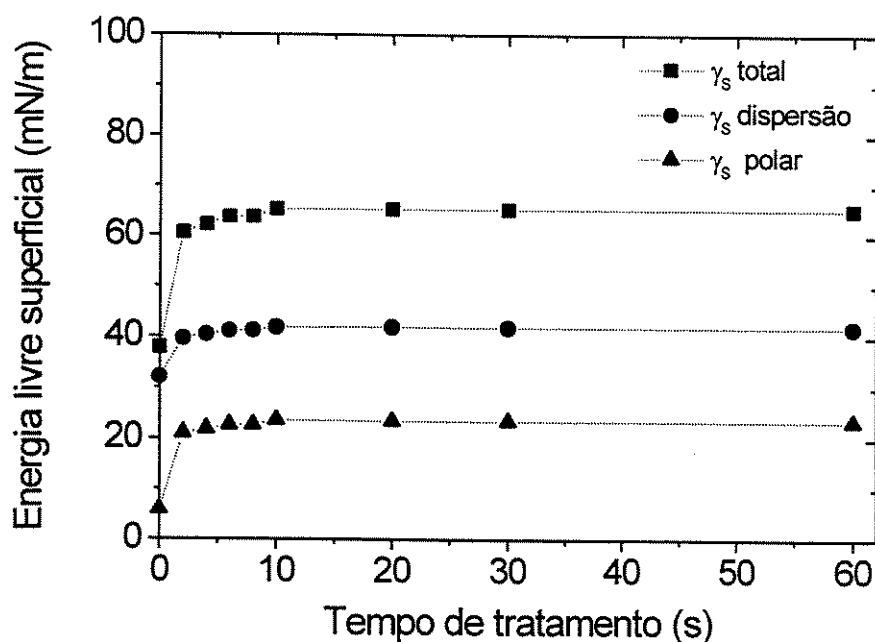


Figura 31: Energia livre superficial e suas componentes (polar e de dispersão) dos filmes de PP em função do tempo de tratamento.

O comportamento temporal da energia livre superficial e das suas componentes polar e dispersão, é muito similar ao observado para o ângulo de contato (figura 30). A energia livre superficial total (γ_s) aumenta rapidamente com o tempo de tratamento até alcançar um nível de saturação ao redor de 10 s. Filme de PP sem tratamento apresenta γ_s igual a 37,9 mN/m, e a superfície tratada atinge um valor constante perto de 65 mN/m, com um aumento na energia livre superficial ($\Delta\gamma_s$) de ~27 mN/m. A componente polar da energia livre superficial aumenta de 5,8 mN/m (filme sem tratamento) para um valor constante, após 10 s de tratamento, de 23,4 mN/m e a componente de dispersão de 32 mN/m para 41,8 mN/m. Sendo as variações (aumento) na componente polar ($\Delta\gamma_s^p$) de ~17 mN/m e de dispersão ($\Delta\gamma_s^d$) de ~10 mN/m.

A baixa energia livre superficial encontrada para o filme de PP sem tratamento, resulta no fato de que as forças intermoleculares de coesão que atuam na maioria dos filmes poliméricos são forças de dispersão, as quais fazem com que suas superfícies apresentem baixa energia livre superficial e consequentemente, sejam pouco aderentes.

AMOROUX *et al* (1982) investigaram a molhabilidade da superfície de filmes de PET tratados por descarga corona em ar. A energia livre superficial dos filmes aumentou de 36 mN/m para ~55 mN/m, sendo este aumento devido, principalmente, ao aumento da componente polar de ~17 mN/m. Os autores mostraram que o aumento na componente polar está relacionado com o aumento da concentração de oxigênio na superfície do filmes após tratamento.

Alguns autores reportaram que o aumento na energia livre superficial de filmes poliméricos, ocasionados por tratamentos de superfícies, não está relacionado somente com o aumento na componente polar, mas também com um aumento na componente de dispersão (em menor proporção que a componente polar), SPRANG *et al* (1995), NORMAND *et al* (1995) e YOUXIAN *et al* (1991).

Cabe ressaltar, que o aumento na energia livre superficial dos filmes de PP ocasionado pelo tratamento corona obtido neste trabalho são concordantes com os encontrados na literatura, iguais ou superiores a 15 mN/m, com boas propriedades de molhabilidade, adesão à tintas, laminação e auto-adesão, (ROSA JR., 2001).

Dos resultados anteriores (FTIR/ATR, I_c , ângulo de contato, energia livre superficial e AFM), podemos observar que a componente polar da energia livre superficial dos filmes de PP provavelmente está relacionada aos grupos químicos oxidados na superfície após tratamento corona e a componente de dispersão, pode estar relacionada às características topográficas. No entanto, a contribuição da rugosidade superficial e características fractais na componente de dispersão da energia livre ainda não foram estudadas. A componente de dispersão também aumenta em função do tratamento corona, contribuindo para o aumento na energia livre superficial total dos filmes de PP e um entendimento dos fatores que contribuem para este aumento, torna-se importante. Desta forma, uma correlação entre estas contribuições e a energia livre superficial foi estabelecida neste trabalho (mostrado no próximo item).

IV.4.4 INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE E DIMENSÃO FRACTAL NA MOLHABILIDADE E ENERGIA SUPERFICIAL

Para avaliar a influência das características fractais e rugosidade da superfície dos filmes de PP na componente de dispersão da energia livre de superfície, usamos os modelos e equações descritas no item II.1.3 do capítulo II e os valores da tabela IV, mostrada anteriormente. Para isso, o aumento na componente de dispersão da energia livre superficial dos filmes tratados por diferentes tempos (envolvendo rugosidade e características fractais) em relação à componente de dispersão da energia livre superficial do filmes de PP sem tratamento, é estimado para comparar com a variação em γ^d_s obtida pela média harmônica ($\Delta\gamma^d_s$).

A tabela V mostra os valores do fator rugosidade (r) obtido do modelo de Wenzel, descrito no item II.1.4 do capítulo II, em função do tempo de tratamento corona das amostras de PP. Observa-se um aumento do fator de rugosidade a medida que o tempo de tratamento aumenta.

Tabela V: Fator de rugosidade (r) em função do tempo de tratamento.

<i>Tempo de tratamento (s)</i>	<i>fator de rugosidade (r)</i>
0	1,009
2	1,034
10	1,050
30	1,042

As variações em γ_s^d devido à rugosidade e às propriedades fractais com relação ao filme não tratado são, respectivamente, dadas por:

$$\Delta\gamma_s^f(t) = \Delta\gamma_s^f(t) - \Delta\gamma_s^f(0) \quad (19)$$

$$\Delta\gamma_s^r(t) = \Delta\gamma_s^r(t) - \Delta\gamma_s^r(0) \quad (20)$$

A figura 32 mostra as diferentes variações em γ_s^d em função do tempo de tratamento corona: média harmônica ($\Delta\gamma_s^d$), rugosidade por Wenzel ($\Delta\gamma_s^f$), e fractal pela ($\Delta\gamma_s^r$) correlação-K e pelo gráfico log-log. Todas as variações em γ_s^d apresentam o mesmo comportamento em relação ao tempo de tratamento, ou seja, nos primeiros segundos ocorre um aumento rápido e depois, atinge um platô de saturação. A variação devido à rugosidade por Wenzel ($\Delta\gamma_s^f$) apresenta valores menores do que a variação na dispersão obtida pela média harmônica ($\Delta\gamma_s^d$). Na saturação, $\Delta\gamma_s^d \cong 10$ mN/m e $\Delta\gamma_s^f \cong 2$ mN/m. Assim, as correções geométricas (Wenzel) não são suficientes para explicar a variação na componente de dispersão da energia livre superficial. A variação fractal é avaliada usando os comprimentos de correlação (ξ_+ e ξ_-) do gráfico log-log de σ versus L (rugosidade em função da correlação), com $\xi_+ = L_c$, e do modelo de correlação-K, com $\xi_+ = \xi_-$. Os valores de α também são obtidos pelos dois métodos (tabela IV). Para α obtido dos gráficos log-log, $\Delta\gamma_s^\alpha$ na saturação é igual a 17,1 mN/m, e este valor é quase duas vezes o valor de $\Delta\gamma_s^d$ na saturação. Porém, para α obtido do modelo de correlação-K, $\Delta\gamma_s^\alpha$ na saturação é igual a 11,3 mN/m, sendo muito próximo à $\Delta\gamma_s^d$.

A concordância entre estas duas variações na componente dispersão da energia livre superficial sugere que γ_s^d está fortemente relacionada com as características fractais da superfície.

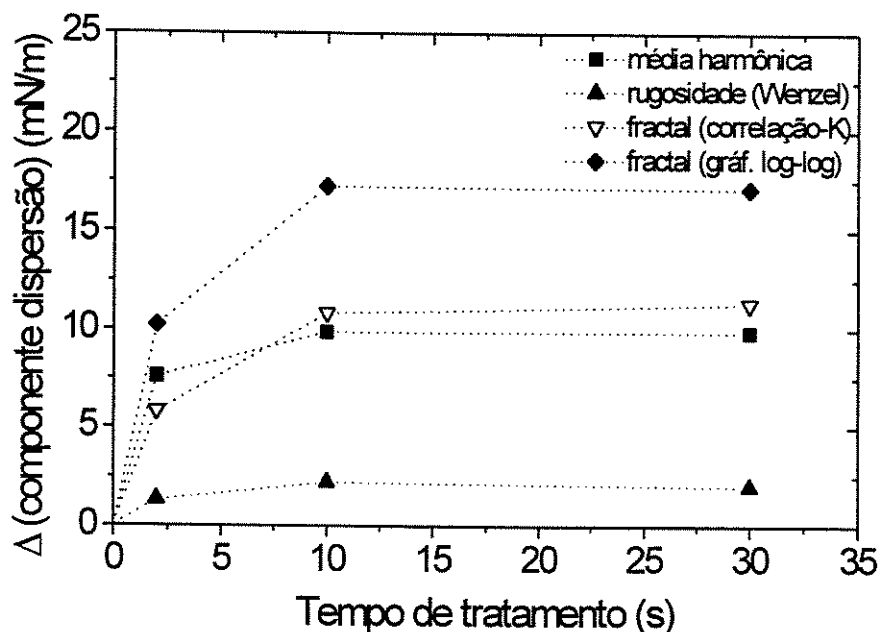


Figura 32: Variações em γ_s^d em função do tempo de tratamento corona: média harmônica ($\Delta\gamma_s^d$), rugosidade por Wenzel ($\Delta\gamma_s^r$), e fractal correlação-K e gráfico log-log ($\Delta\gamma_s^\alpha$).

IV.4.5 MATERIAL OXIDADO DE BAIXA MASSA MOLAR (LMWOM)

IV.4.5.1 Composição Química

A figura 33 mostra os espectros FTIR/ATR dos filmes de PP sem tratamento (a), tratado por 60 s (b), tratado 60 s/lavado com acetona (c) e tratado 60 s/lavado com água (d). A lavagem dos filmes tratados com acetona e água foi realizada imediatamente após o tratamento corona. Observa-se pelos espectros, que os picos e bandas referentes aos grupos oxidados (OH, C=O, C-O) incorporados com o tratamento corona, tendem a diminuir de intensidade após limpeza com solvente, porém não desaparecem completamente.

Estudos realizados por PAPIRER *et al* (1992), mostram que a oxidação de filmes de PP através de tratamento por chama envolve grupos metálicos laterais que são progressivamente transformados em grupos polares, COOH, C=O, C-O, etc., os quais podem ser fragmentos voláteis (devido cisão de cadeias) e fragmentos que permanecem (fixos) na superfície do polímero. Sendo que os fragmentos voláteis, após a lavagem com solvente, diminuem significativamente, como observado neste trabalho.

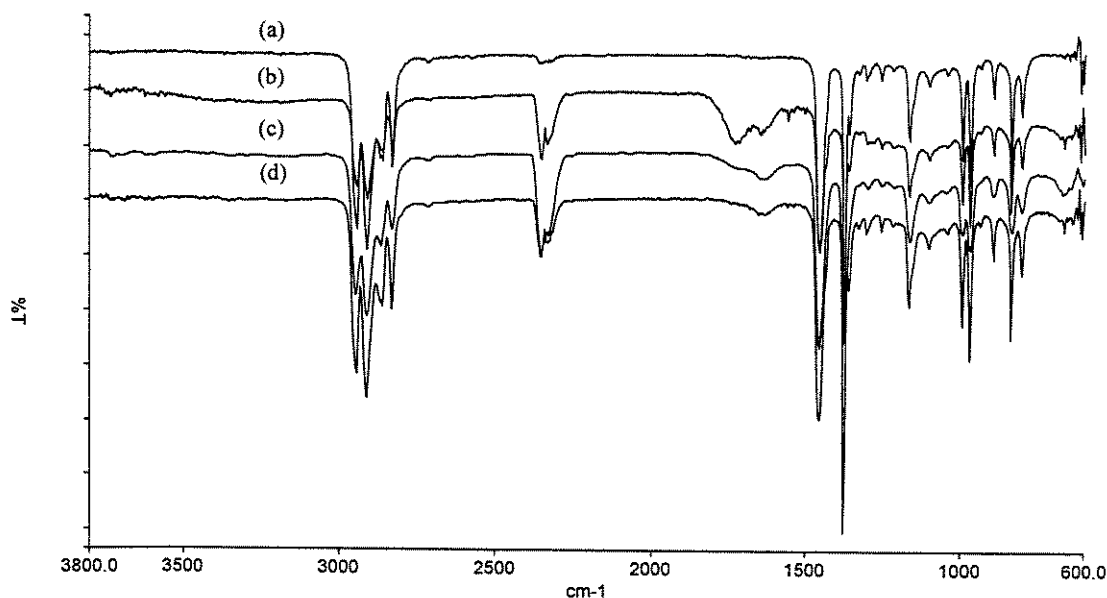


Figura 33: Espectros FTIR/ATR dos filmes de PP sem tratamento (a), tratado por 60 s (b), tratado 60 s/lavado com acetona (c) e tratado 60 s/lavado com água (d).

A figura 34 mostra o índice de carbonila em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados, tratados/lavados com acetona e tratados/lavados com água. Observa-se que o índice de carbonila diminui com a lavagem dos filmes de PP tratados com acetona e água, para todos os tempos de tratamento, sendo que esta diminuição é mais acentuada para os filmes tratados e lavados com água do que com acetona. Estes resultados são concordantes com os mostrados na figura 33 e comprovam a remoção parcial dos grupos contendo oxigênio (C=O) da superfície tratada pelos solventes. Para identificar a presença de material oxidado de baixa massa molar (LMWOM) na superfície dos filmes de PP tratados por corona, a superfície do filme tratado por 30 s foi limpa com acetona, e o material solúvel foi analisado por FTIR/ATR.

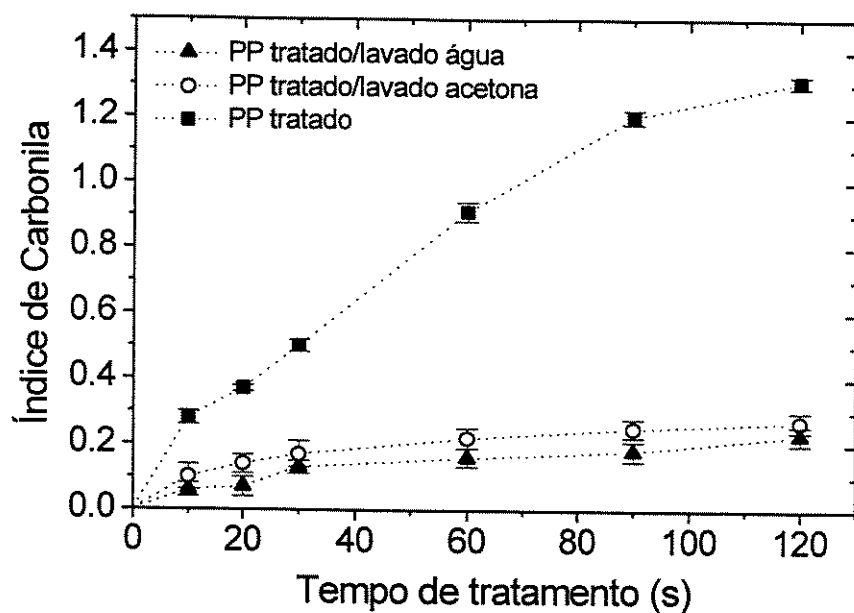


Figura 34: Índice de carbonila em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratado e tratados/lavados.

A figura 35 mostra o espectro FTIR/ATR dos grupos da superfície da amostra tratada removidos pela acetona após lavagem.

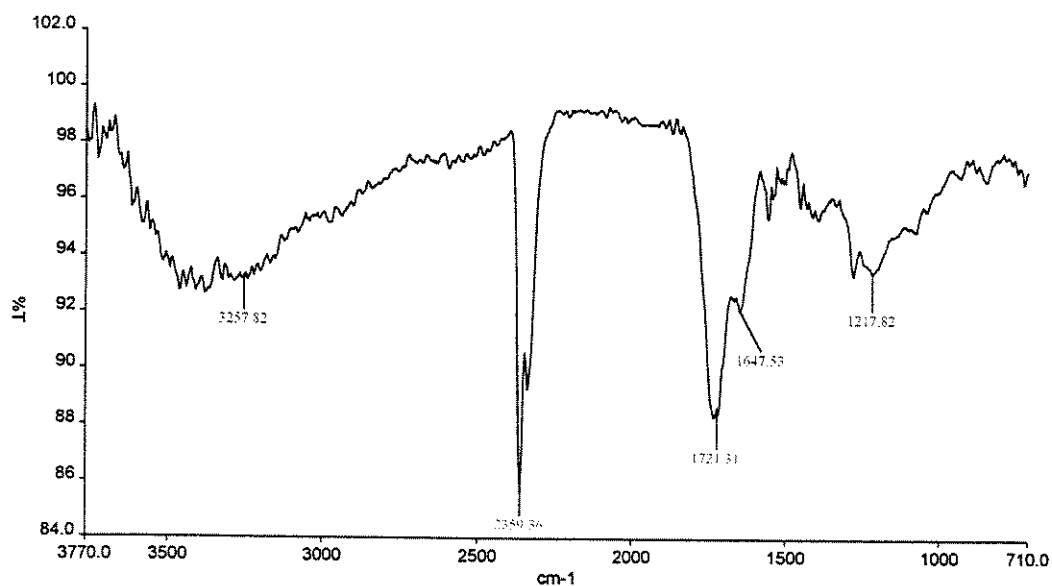


Figura 35: Espectro FTIR/ATR dos grupos solúveis em acetona da superfície da amostra de PP tratada por 30 s.

Observa-se pelo espectro, a presença de grupos associados a -OH na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, C=O de $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ e C-O de $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, os quais estavam presentes nos espectros dos filmes de PP tratados por corona (sem limpeza com acetona). Estes resultados são concordantes com os encontrados reportados por XIAO (1995), o qual mostrou que os espectros FTIR da acetona usada na limpeza da superfície de PP e PE tratados por corona, apresentaram picos nas regiões de 1720 cm^{-1} e de 1200 cm^{-1} , referentes a grupos C=O e C-O, respectivamente.

IV.4.5.2 Estruturas e Topografia

A figura 36 mostra imagens AFM em 3D no modo contato das superfícies dos filmes de PP, lavados com acetona logo após o tratamento corona por (a) 2 s, (b) 10 s e (c) 30s.

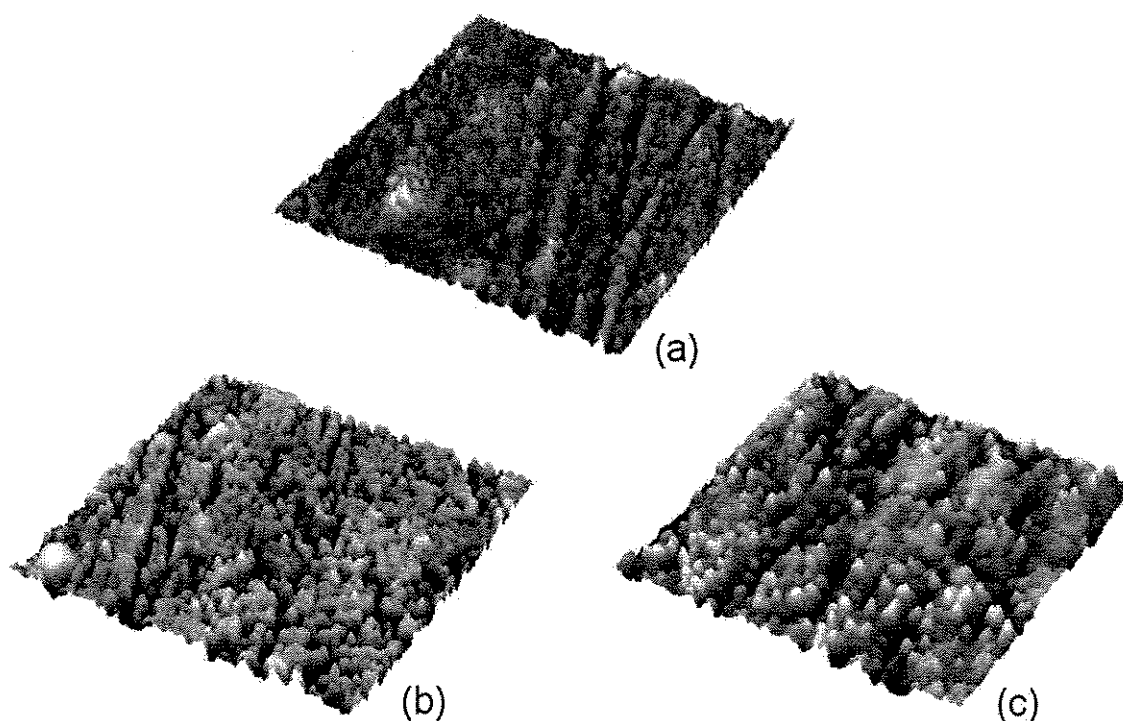


Figura 36: Imagens AFM em 3D (tamanho: $10 \times 10 \mu\text{m}$) das superfícies dos filmes de PP, lavadas com acetona após o tratamento corona por (a) 2 s, (b) 10 s e (c) 30 s.

Observa-se pelas imagens AFM que as estruturas maiores formadas (gotas) com o tratamento corona, nas imagens AFM dos filmes tratados, figura 23, desaparecem da superfície após a limpeza com acetona. Apenas pequenos montes podem ser visualizados, os quais não foram removidos pela limpeza com acetona.

A oxidação superficial obtida através do tratamento corona dos filmes de PP é seguida por quebra de cadeias. Com o aumento da oxidação, ou seja, tratamento estendido, a quebra de cadeias do polímero continua, diminuindo a massa molar dos materiais formados na superfície e aumentando a liquidez destes materiais, formando as gotas que aparecem nas imagens AFM (figura 23). Segundo NIE *et al* (1999), os quais estudaram as modificações superficiais em PP tratado por ozônio/UV usando AFM, as gotas são formadas por materiais oxidados de baixa massa molar (LMWOM) e são solúveis em acetona e água.

A figura 37 mostra o gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), obtido pelo método da rugosidade como função da correlação, dos filmes de PP tratados/lavados com acetona.

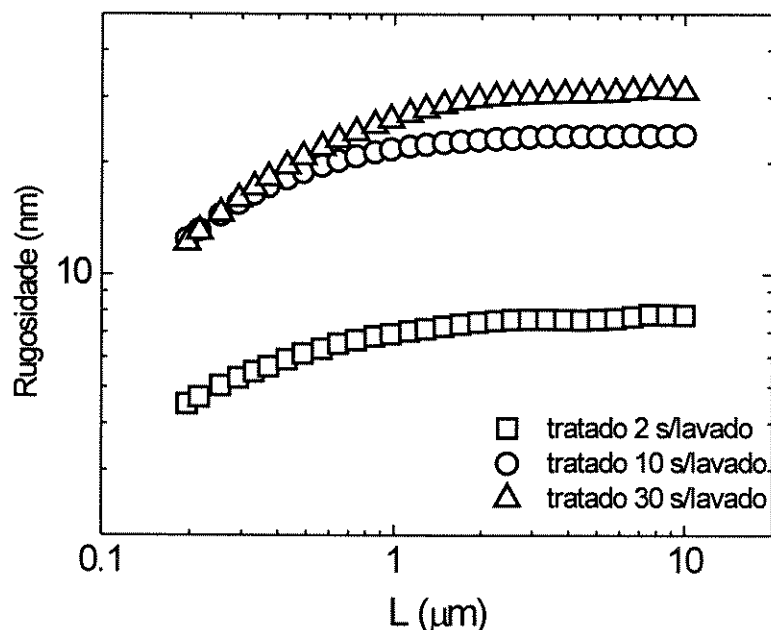


Figura 37: Gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), dos filmes de PP tratados/lavados com acetona.

A tabela IV mostra as características fractais e topográficas obtidas a partir do gráfico log-log $\sigma \times L$ (figura 37) do filme PP sem tratamento e dos filmes tratados/lavados com acetona.

Tabela IV: Características fractais e topográficas dos filmes de PP tratadas/lavadas com acetona.

<i>Tempo de tratamento (s)</i>	<i>σ_{sat} (nm)</i>	<i>diâmetro das estruturas (μm)</i>	<i>dimensão fractal</i>
2	8 \pm 1	0,78 \pm 0,30	2,66
10	24 \pm 1	0,72 \pm 0,10	2,49
30	30 \pm 1	0,63 \pm 0,10	2,38

Observa-se que a rugosidade superficial (na saturação) dos filmes de PP tratados e lavados foi menor do que a dos filmes tratados, mostrados na tabela III. O aumento na rugosidade dos filmes em função do tempo de tratamento ocorre principalmente devido ao aparecimento das novas estruturas (gotas e montes) na superfície. Após limpeza com solvente das amostras, parte destas estruturas é removida e a rugosidade diminui. A dimensão fractal das superfícies de PP tratados aumenta após limpeza com solvente, ou seja, a superfície fica mais áspera. Isto ocorre devido à remoção das gotas, as quais tornavam a superfície mais suave.

IV.4.5.3 Curva de Força versus Distância (AFM)

A figura 38 mostra os valores de força de adesão em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP lavados com acetona após o tratamento, obtido das curvas de força-distância. As medidas foram feitas sobre as estruturas maiores (pequenos montes) e sobre as estruturas menores (substrato). Observa-se que a força de adesão medida em ambas as estruturas, aumenta com o aumento do tempo de tratamento corona, porém a variação é maior nas estruturas maiores (pequenos montes). Com relação à força de adesão dos filmes tratados sem limpeza com acetona após tratamento (figura 27), os filmes tratados/lavados apresentaram valores de força de adesão menores. Estes resultados mostram que

a força de adesão está relacionada, em parte, com o material que forma as gotas (LMWOM). A remoção de LMWOM diminui a interação entre a ponta e o material resultante na superfície da amostra.

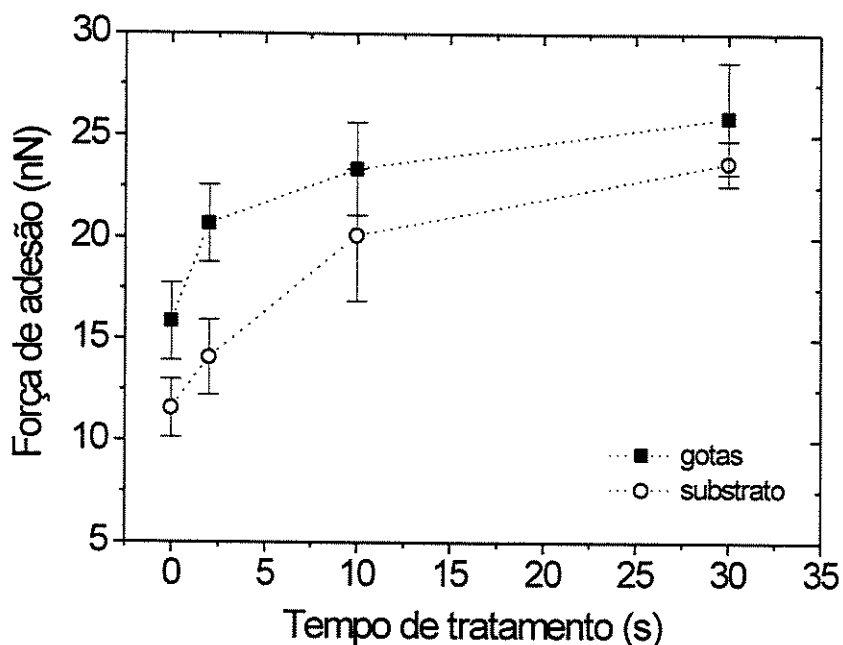


Figura 38: Força de adesão versus tempo de tratamento corona dos filmes de PP lavados com acetona após o tratamento, obtida das curvas de força-distância.

IV.4.5.4 Molhabilidade e Energia Livre Superficial

A figura 39 mostra os valores de ângulo de contato (usando água) em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP tratados, tratados/lavados com acetona e tratados/lavados com água. Observa-se que θ dos filmes de PP tratados/lavados com acetona e filmes tratados/lavados com água logo após o tratamento corona, aumentam de 48° (PP tratado e sem limpeza) para valores ao redor de 62° e 70° , respectivamente, porém não retornam ao valor do ângulo de contato dos filmes de PP sem tratamento, de $\sim 90^\circ$.

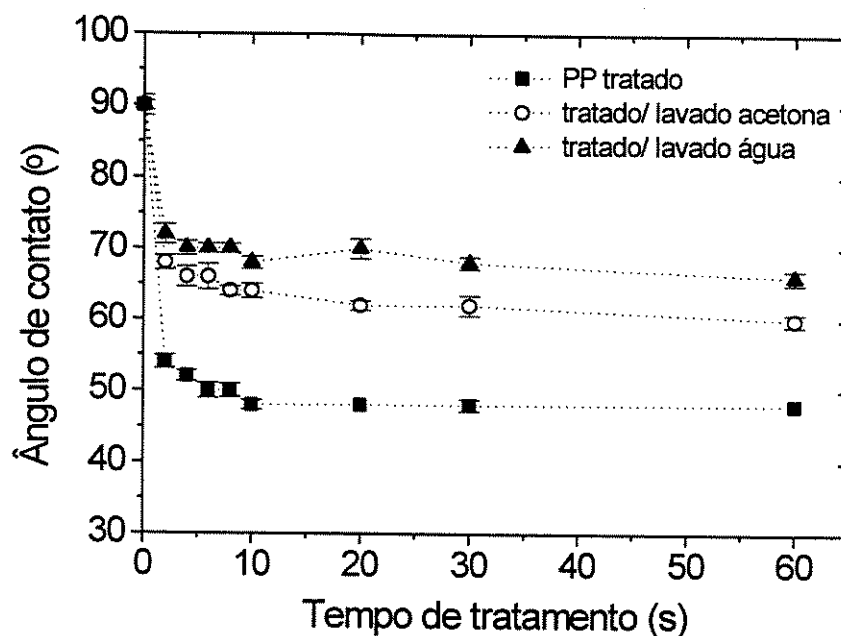


Figura 39: Ângulo de contato em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados e tratados/lavados.

A figura 40 mostra os valores da energia livre superficial total (média harmônica) em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP tratados, tratados/lavados com acetona e tratados/lavados com água.

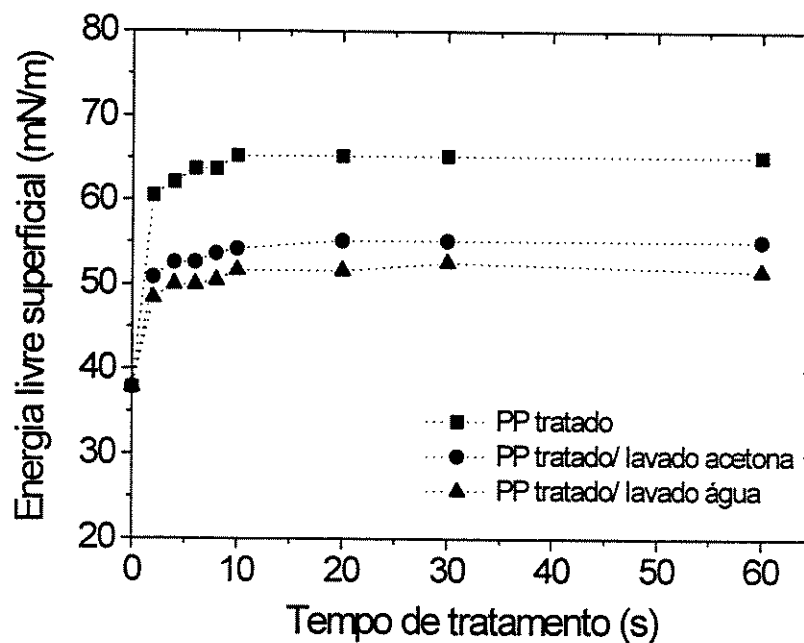


Figura 40: Energia livre superficial total em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados e tratados/lavados.

Observa-se da figura 40 que a energia livre superficial total dos filmes de PP tratados por corona, diminui de 65 mN/m para 55 mN/m e 52 mN/m nas limpezas com acetona e água, respectivamente.

As figuras 41 e 42 mostram, respectivamente, os valores da componente de dispersão e da componente polar da energia livre superficial em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP tratados, tratados/lavados com acetona e tratados/lavados com água.

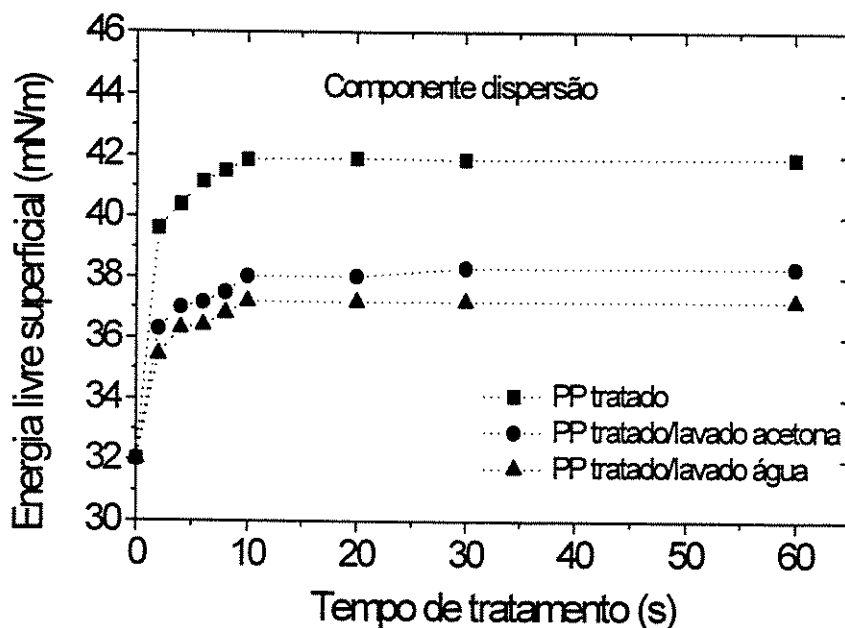


Figura 41: Componente de dispersão da energia superficial total em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados e tratados/lavados.

Observa-se pela figura 41 que os valores da componente dispersiva da energia livre superficial dos filmes tratados/lavados com acetona e dos tratados/lavados com água diminuem de ~42 mN/m (PP tratado sem limpeza) para ~38 mN/m e ~37 mN/m, respectivamente.

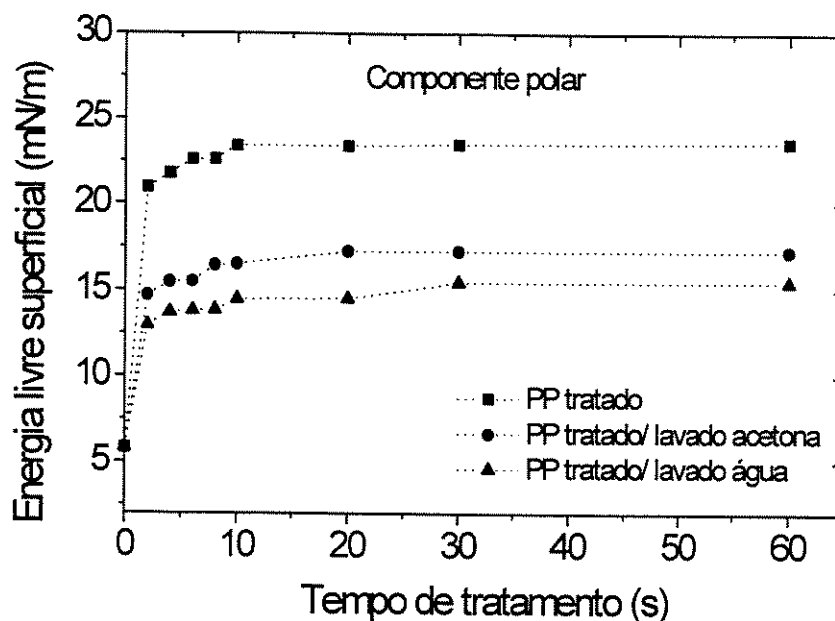


Figura 42: Componente polar da energia livre superficial em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados e tratados/lavados.

Da figura 42, observa-se que os valores da componente polar da energia livre superficial dos filmes tratados/lavados com acetona e dos tratados/lavados com água diminuem de ~24 mN/m (PP tratado sem limpeza) para ~17 mN/m e ~15 mN/m, respectivamente. Sendo as variações (decréscimo) na componente de dispersão de ~4 mN/m e ~5 mN/m, para filmes tratados/lavados com acetona e tratados/lavados com água, respectivamente; e as variações na componente polar de ~7 mN/m e ~9 mN/m, para filmes tratados/lavados com acetona e tratados/lavados com água, respectivamente. A componente polar apresentou variação mais significativa do que a componente de dispersão.

A lavagem com solvente dos filmes de PP tratados remove parte dos grupos polares (oxidados) superficiais, introduzidos com o tratamento corona, ocasionando assim um aumento no ângulo de contato e consequentemente, uma diminuição na componente polar da energia livre superficial e na energia livre superficial total dos filmes. Porém, as superfícies lavadas com solvente após tratamento, não apresentam as mesmas características da superfície do filme sem tratamento. Isto sugere que parte dos grupos oxidados está fracamente ligada à

superfície polimérica e outra parte está fixa. Estes resultados são concordantes com os obtidos por FTIR/ATR e AFM mostrados anteriormente.

STROBEL *et al* (1989) mostraram que a quantidade de LMWOM criados na superfície de polímeros tratados por corona aumenta quando a energia fornecida na descarga corona aumenta, ou seja, tempos de tratamentos prolongados ocasiona quebra de ligações e formação de LMWOM na superfície polimérica.

Um outro fator que pode influenciar na formação de LMWOM é a umidade relativa do ambiente no qual o tratamento corona está sendo realizado. Porém estudos mostrados na literatura são contraditórios. Dados experimentais de BRIGGS *et al* (1983) indicam que a formação de LMWOM é promovida por umidades relativas altas. STROBEL *et al* (1989) argumentaram que tratamento, corona em ambiente com alta umidade, diminui a quebra de cadeias e consequentemente, a formação de LMWOM. Geralmente, o enrugamento visível que ocorre nas amostras de filmes de PP, é atribuído à aglomeração de LMWOM à altas umidades relativas (acima de 80%), CHAN (1994).

Neste trabalho, as amostras de filmes de PP foram tratadas em ambiente com umidade relativa controlada de ~55% e não foi observado enrugamento superficial dos filmes após o tratamento. Então, uma possível explicação para o aparecimento de LMWOM nos filmes de PP é que resulta do tratamento estendido, como observado pelos resultados mostrados anteriormente.

IV.5 INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO DOS FILMES DE PP TRATADOS NAS MODIFICAÇÕES DA SUPERFÍCIE

Em geral, as modificações superficiais, como por exemplo, a concentração de grupos funcionais introduzidos na superfície de polímeros após tratamento superficial podem mudar em função do tempo e das condições de armazenamento. Isto ocorre devido às cadeias poliméricas terem maior mobilidade na superfície do que no volume, fazendo com que a superfície se reoriente em resposta a diferentes ambientes, CHAN (1994).

IV.5.1 ENVELHECIMENTO DOS FILMES TRATADOS POR CORONA

A figura 43 mostra os espectros FTIR/ATR dos filmes de PP não tratado (a), tratados por 30 s e envelhecidos 7 dias (b), 14 dias (c), 30 dias (d), 60 dias (e) e 90 dias (f), sob condições ambientes (temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $\sim 45\%$). Observa-se que o armazenamento ambiente destes filmes, ocasiona uma diminuição na intensidade dos picos formados (O-H, C=O e C-O), e após 120 dias de armazenamento ambiente, os espectros se aproximam ao do filme de PP não tratado.

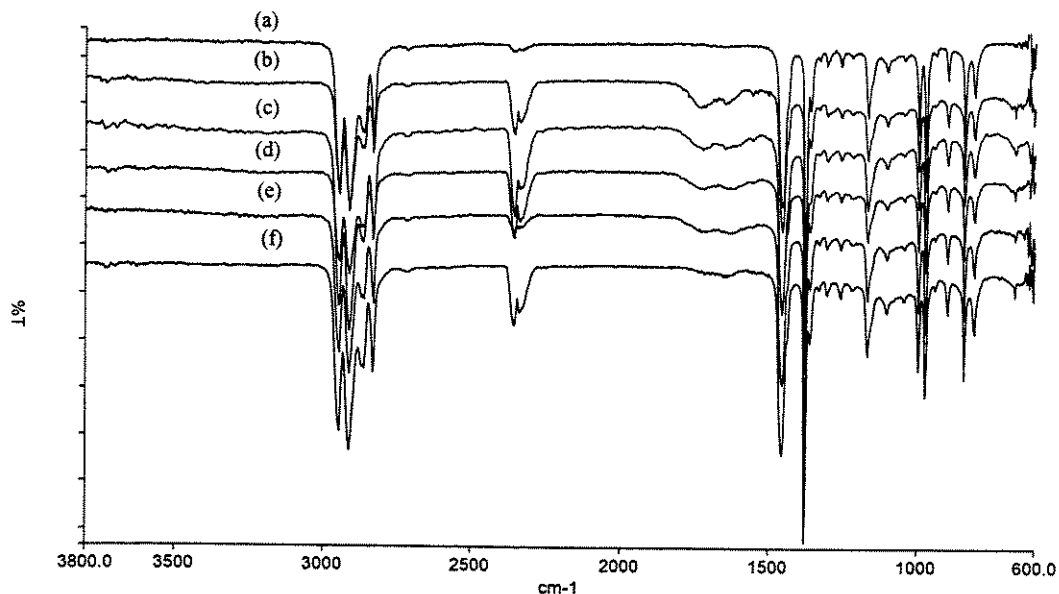


Figura 43. FTIR/ATR dos filmes de PP não tratado (a), tratados por 30 s e envelhecidos (sob condições ambientes) 7 dias (b), 14 dias (c), 30 dias (d), 60 dias (e) e 120 dias (f).

A figura 44 mostra os espectros FTIR/ATR dos filmes de PP tratados por 30 s em corona e envelhecidos por 14 dias a diferentes temperaturas. Observa-se dos espectros, que a intensidade dos picos formados com o tratamento corona, principalmente carbonila (C=O), diminui com o aumento da temperatura de armazenamento. Envelhecimento a 100°C diminui fortemente a intensidade do pico (C=O), quase se igualando à do filme de PP não tratado.

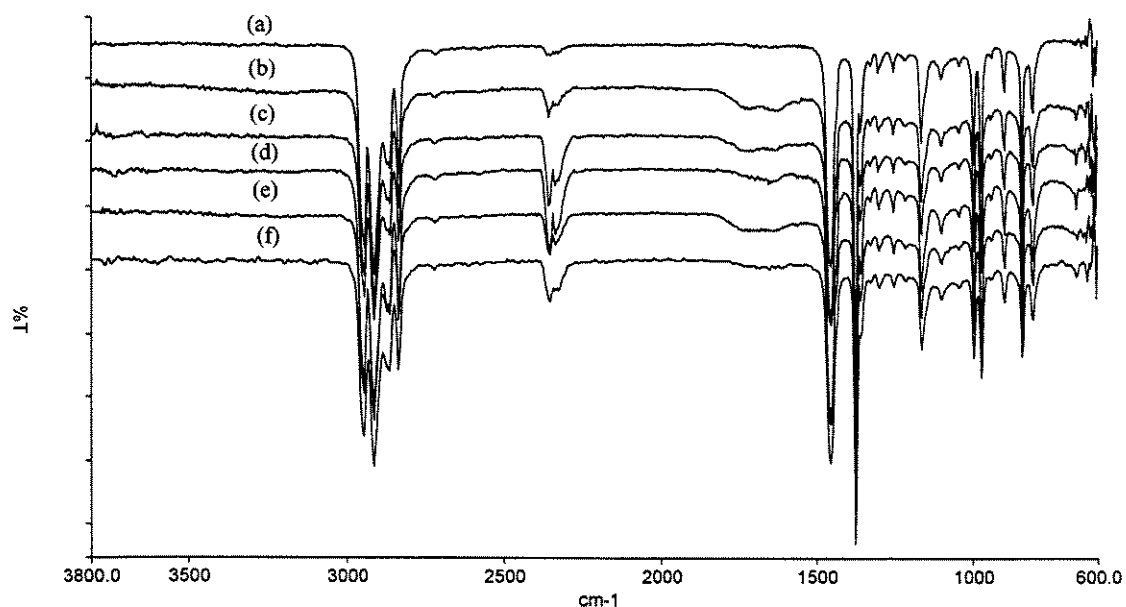


Figura 44: Espectros FTIR/ATR das amostras de filmes de PP sem tratamento (a), tratados por 30 s/envelhecidos por 14 dias a temperaturas (b) ambiente, (c) 60°C, (d) 80°C e (e) 100°C.

A figura 45 mostra o comportamento do índice de carbonila dos filmes de PP tratados por 30 s em função tempo e temperatura de armazenamento.

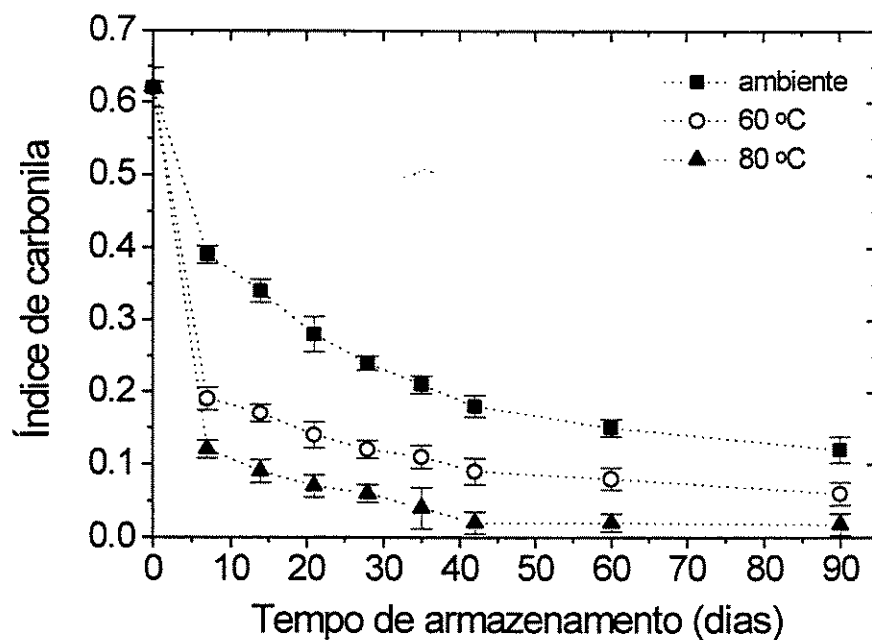


Figura 45: Índice de carbonila dos filmes de PP tratados por 30 s em função do tempo e temperatura de armazenamento.

Observa-se que os índices de carbonila diminuem com o decorrer do tempo de armazenamento e esta diminuição é acelerada pelo aumento da temperatura. Estes resultados são concordantes com os mostrados nos espectros FTIR/ATR das figuras 43 e 44.

A figura 46 mostra as imagens AFM em 3D dos filmes de PP tratados por 30 s (a), tratados por 30 s e envelhecidos (condições ambientes) por 30 dias (b) e 60 dias (c). O armazenamento por 30 e 60 dias dos filmes tratados 30 s em corona, figura 46 (b) e (c), respectivamente, ocasionam uma diminuição do tamanho das gotas formadas na superfície pelo tratamento, como se desaparecessem da mesma.

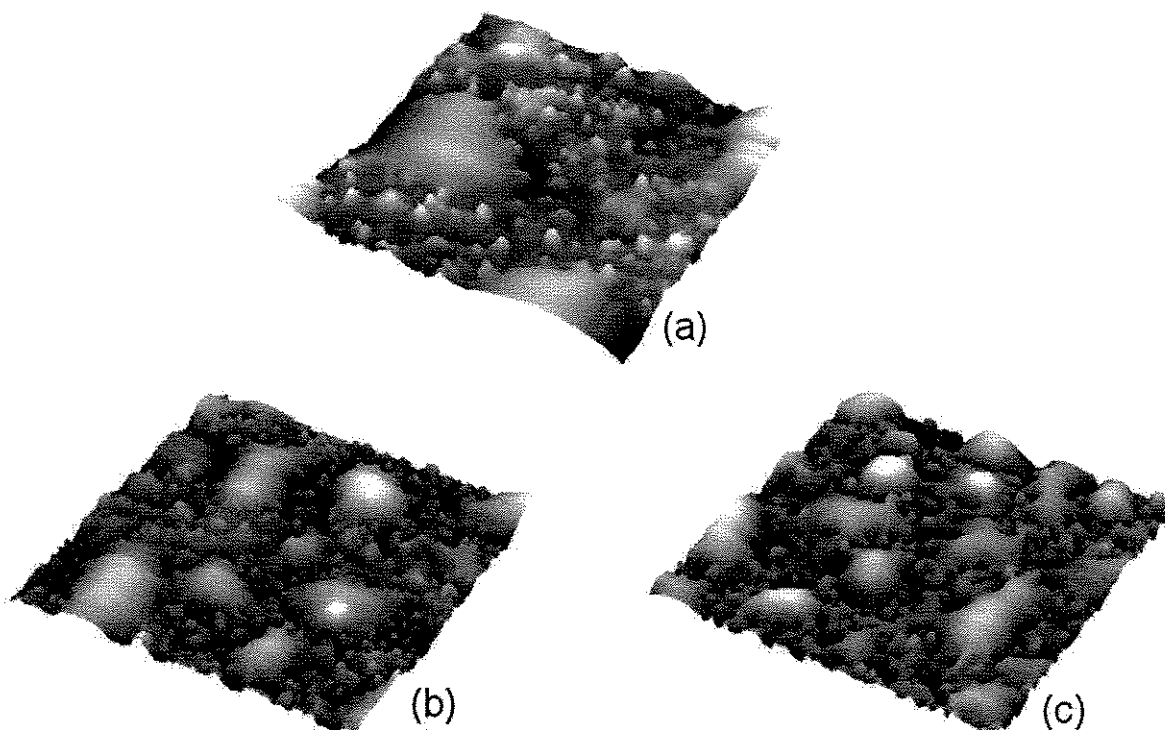


Figura 46. Imagens topográficas em 3D (tamanho 10x10 μm) obtidas por AFM dos filmes de PP tratado por 30 s (a), tratados por 30 s e envelhecidos por 30 dias (b) e 60 dias (c).

A figura 47 mostra o gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), obtido pelo método da rugosidade como função da correlação, dos filmes de PP tratados por 30 s e tratados 30 s/envelhecidos por 30 e 60 dias.

A tabela V mostra as características topográficas e fractais dos filmes de PP tratados por 30 s, e tratados por 30 s/envelhecidos por 30 e 60 dias. Os valores mostrados nesta tabela foram obtidos das imagens AFM e determinados através do gráfico log-log σ versus L , (figura 47). Observa-se que o envelhecimento ambiente por 30 e 60 dias dos filmes de PP ocasiona uma diminuição no diâmetro das estruturas, e consequentemente, na rugosidade (na saturação), a qual está relacionada com as gotas presentes na superfície (LMWOM). A dimensão fractal dos filmes apresentou uma pequena diminuição somente após tempos de armazenamento superiores a 30 dias. A presença das gotas na superfície, mesmo após envelhecimento acima de 30 dias, ainda mantém a superfície com aspecto suave.

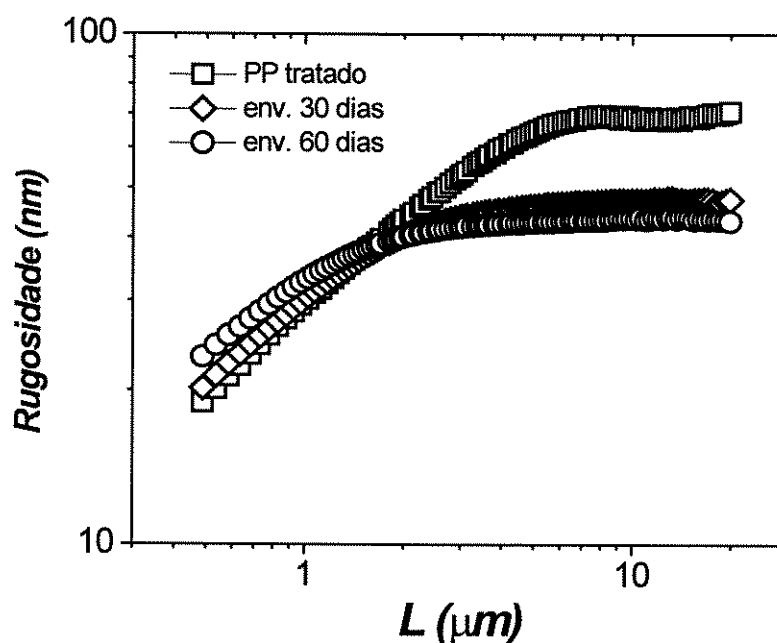


Figura 47: Gráfico log-log da rugosidade (σ) versus comprimento lateral (L), dos filmes de PP tratados por 30 s, tratados 30 s/envelhecidos por 30 e 60 dias.

Tabela V: Características topográficas e fractais dos filmes de PP tratados por 30 s e envelhecidos por 30 e 60 dias.

<i>Tempo de armazenamento (dias)</i>	<i>diâmetro das estruturas (μm)</i>	σ_{sat} (nm)	<i>dimensão fractal</i>
0	6,00 \pm 0,64	69 \pm 3	2,46
30	3,00 \pm 0,62	47 \pm 2	2,46
60	2,00 \pm 0,36	43 \pm 1	2,37

A figura 48 mostra os valores de ângulo de contato (usando água) das amostras de filmes de PP tratados por 30 s em função tempo e temperatura de armazenamento. Observa-se que o ângulo de contato aumenta com o decorrer do tempo de armazenamento e com o aumento da temperatura. Enquanto o armazenamento ambiente aumenta o ângulo de contato em $\sim 8^\circ$, após 120 dias, o envelhecimento a temperaturas acima de 60°C causa um aumento de ~ 20 a 40° .

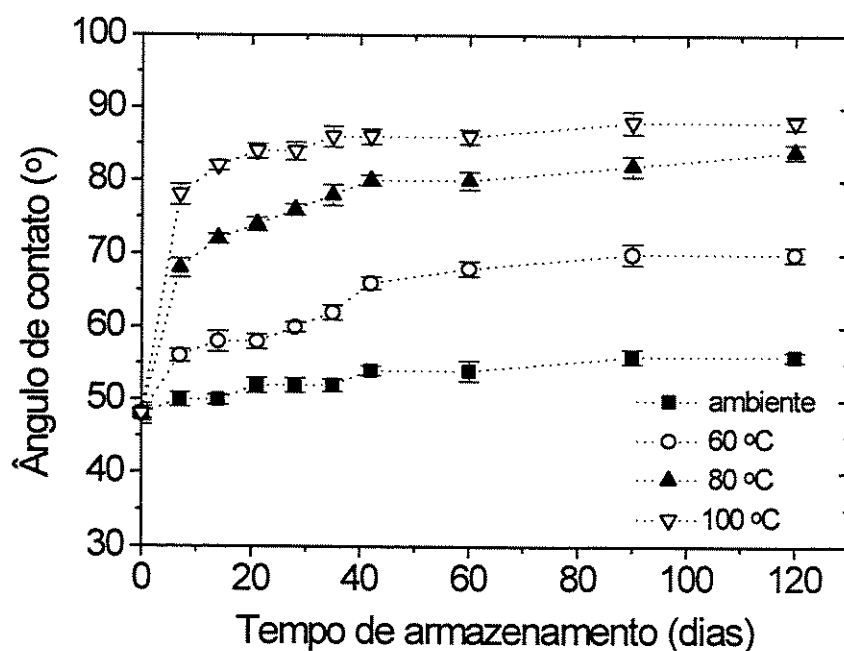


Figura 48: Ângulo de contato em função do tempo e temperatura de armazenamento dos filmes de PP tratados por 30 s.

IV.5.2 ENVELHECIMENTO DOS FILMES TRATADOS E LAVADOS COM ACETONA

A figura 49 mostra os valores de ângulo de contato (usando água) dos filmes de PP tratados por 30 s e lavados com acetona (logo após o tratamento) em função tempo de armazenamento. Observa-se que filmes tratados/lavados com acetona apresentam um aumento no ângulo de contato, em função do envelhecimento ambiente, menor do que os filmes tratados. Sendo a variação em θ de 8° para o filme tratado e de 6° para o filme tratado/lavado com acetona.

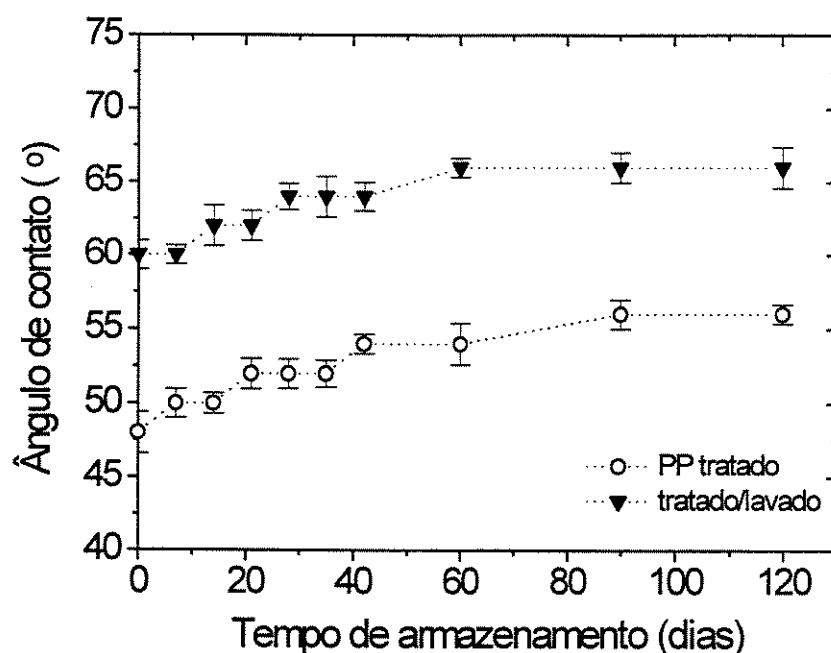


Figura 49: Ângulo de contato em função tempo de armazenamento (ambiente) dos filmes de PP tratados por 30 s e tratados 30 s/lavados com acetona.

A figura 50 mostra a energia livre superficial e as componentes de dispersão e polar, dos filmes de PP tratados por 30 s e tratados 30 s/lavados com acetona (logo após o tratamento) em função tempo de armazenamento. Observa-se que a energia livre superficial e as componentes polar e de dispersão, dos filmes de PP tratados e tratados/lavados, diminuem em função do tempo de armazenamento (ambiente). Sendo as variações (decréscimo) na energia livre

superficial total dos filmes tratados e tratados/lavados, após envelhecimento ambiente, de 8,63 mN/m e 6,62 mN/m; na componente de dispersão de 4,77 mN/m e ~3,49 mN/m; e na componente polar de 2,86 mN/m e 3,13 mN/m, respectivamente. Envelhecimento ambiente de até 120 dias causa pouca mudança na energia livre superficial dos filmes de PP tratados e tratados/lavados.

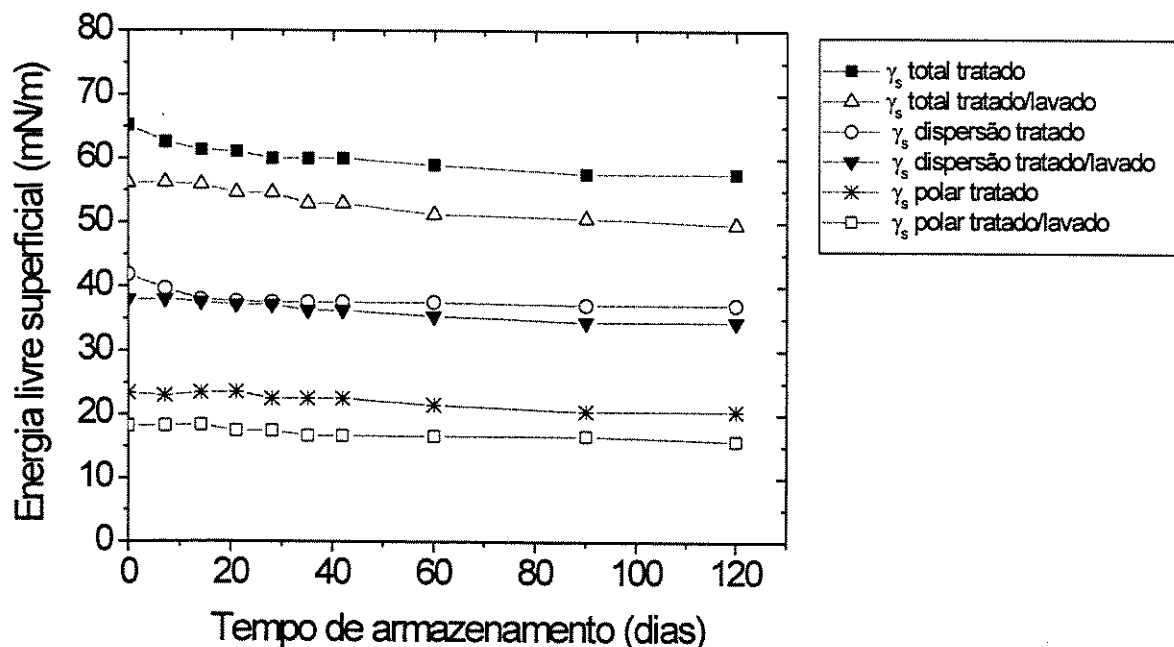


Figura 50: Energia livre superficial (componentes de dispersão e polar) dos filmes de PP tratados por 30 s e tratados 30 s/lavados com acetona em função tempo de armazenamento.

Segundo resultados mostrados na literatura, o decréscimo na molhabilidade e energia livre superficial quando a superfície polimérica tratada é colocada num ambiente de baixa energia, ar ou vácuo, está associado à evolução de um sistema de alta energia em direção a um estado termodinamicamente mais favorável (diminuição da energia interfacial), CHAN (1994) e GARBASSI *et al* (1994). Esta restauração da composição da superfície original pode ocorrer através de uma variedade de meios como adsorção de contaminantes de baixa energia (oriundos da atmosfera) na superfície do polímero, difusão de oligômeros do volume em direção à superfície do polímero e reorientação das macromoléculas.

No caso de envelhecimento ambiente, considera-se desprezível a difusão de oligômeros para a superfície, uma vez que para isto é necessária uma energia de ativação elevada, porém para envelhecimento a altas temperaturas este fator deve ser considerado. Como observado dos resultados de FTIR/ATR, AFM, ângulo de contato e energia livre superficial, mostrados anteriormente, envelhecimento à altas temperaturas acelera a taxa de envelhecimento.

A rápida diminuição dos grupos polares (oxidados) superficiais e da molhabilidade, a altas temperaturas de armazenamento, suporta a idéia de que as mudanças na superfície são causadas pelos movimentos da cadeia polimérica, causando reorientação dos grupos polares para o volume. No caso do envelhecimento ambiente, esta reorientação ocorre, porém é mais lenta.

O envelhecimento ambiente dos filmes tratados/lavados com acetona ocorre mais lentamente do que o dos filmes tratados sem limpeza, devido o solvente remover parte dos grupos polares formados na superfície (LMWOM). Este resultado indica que a reorientação de LMWOM ocorre mais facilmente do que a dos grupos polares (oxidados) fixos na superfície.

A adsorção de contaminantes pode ser desprezada uma vez que amostras foram tratadas e imediatamente armazenadas em ambiente fechado.

IV.6 RETRATAMENTO DOS FILMES DE PP TRATADOS POR CORONA

Após envelhecimento ambiente, os filmes de PP tratados foram submetidos a um segundo tratamento corona (retratamento) nas mesmas condições do primeiro tratamento, com a finalidade de recuperar as propriedades superficiais das amostras tratadas, perdidas durante o armazenamento.

A figura 51 mostra os espectros FTIR/ATR dos filmes de PP sem tratamento (a), tratado por 30 s (b), tratado por 30 s/envelhecido 60 dias (c), e tratado por 30 s/envelhecido 60 dias/retratado por 30 s (d).

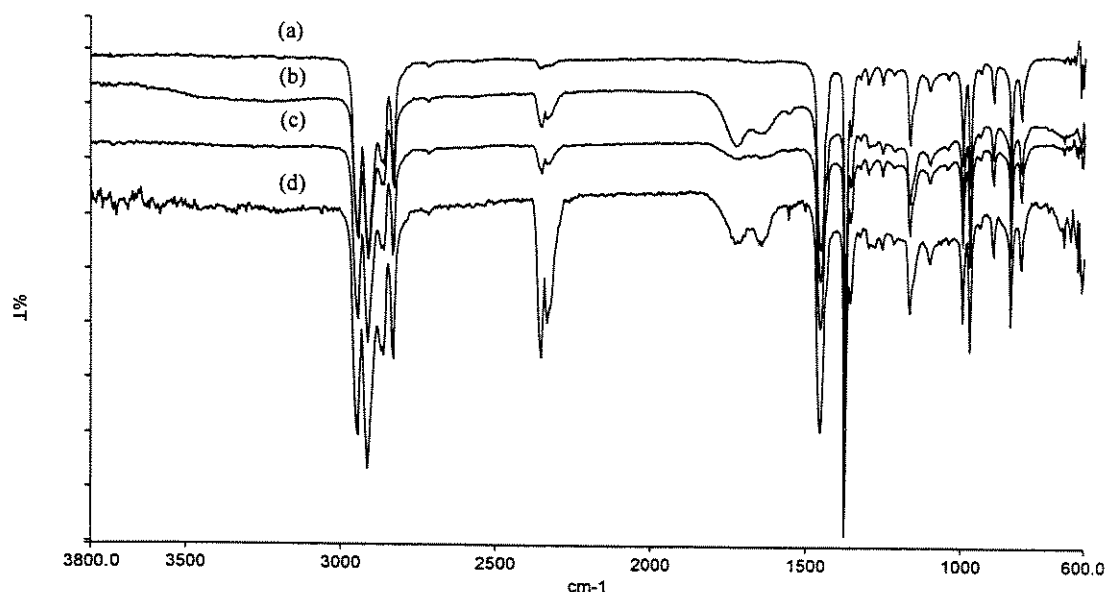


Figura 51: Espectros FTIR/ATR dos filmes de PP sem tratamento (a), tratado por 30 s (b), tratado por 30 s/envelhecido 60 dias (c), e tratado por 30 s/envelhecido 60 dias/retratado por 30 s (d).

Observa-se dos espectros que o retratamento corona por 30 s recupera os grupos oxidados perdidos após envelhecimento ambiente por 60 dias dos filmes de PP tratados, o que pode ser visto pelo aumento da intensidade dos picos referentes a estes grupos, principalmente na região de 1600 a 1900 cm^{-1} , característica de C=O.

A figura 52 mostra os valores de ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP tratados, tratados e envelhecidos por 60 dias (condições ambiente), e retratados após envelhecimento. Observa-se que o retratamento corona (segundo tratamento) das amostras envelhecidas ocasiona uma diminuição no ângulo de contato para todos os tempos de tratamento, para valores de θ ligeiramente abaixo daqueles do primeiro tratamento, ou seja, há uma recuperação da molhabilidade dos filmes, perdida após o envelhecimento ambiente.

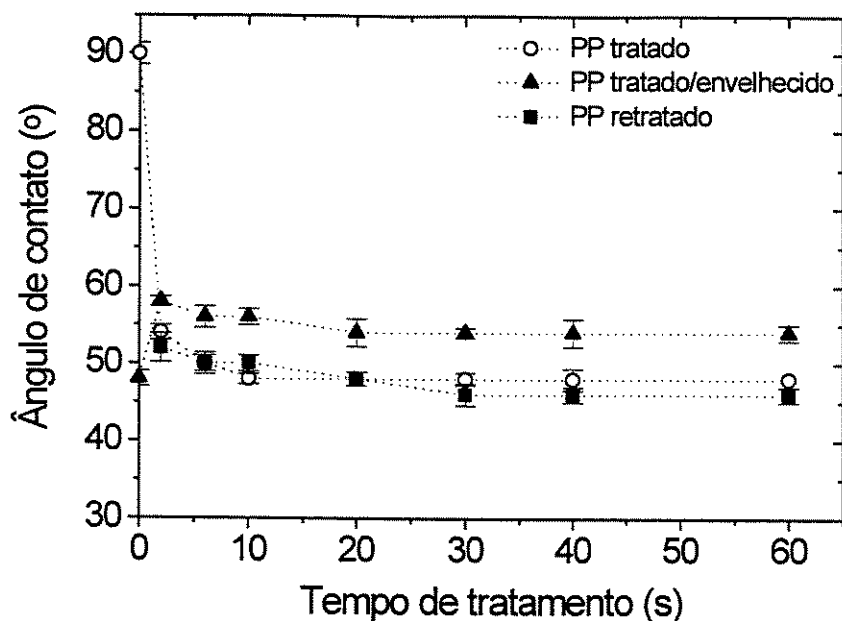


Figura 52: Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona dos filmes de PP tratados, tratados/envelhecidos por 60 dias e retratados.

A figura 53 mostra os valores de ângulo de contato em função do tempo de armazenamento ambiente dos filmes de PP tratados e retratados.

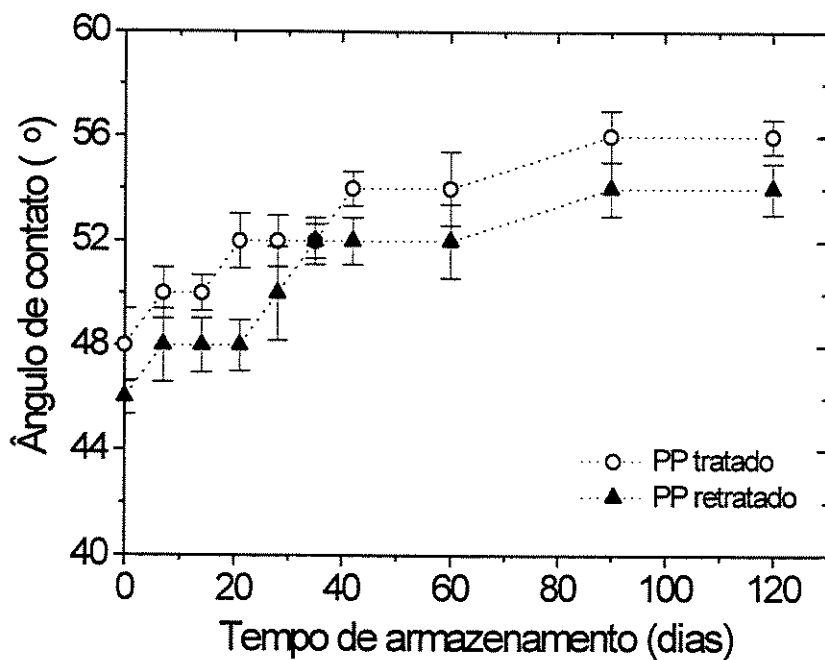


Figura 53: Ângulo de contato em função do tempo de armazenamento ambiente dos filmes de PP tratados e retratados.

Observa-se que o ângulo de contato dos filmes tratados e retratados aumenta com o decorrer do tempo de armazenamento ambiente e que os filmes retratados são ligeiramente mais estáveis ao envelhecimento do que os filmes tratados apenas uma vez em corona. A recuperação hidrofóbica de uma superfície tratada por corona pode ser retardada a partir de tratamentos repetidos, os quais causam em alguma extensão a saturação dos grupos funcionais na superfície, porém após certos períodos de armazenamento, todos os tratamentos levam ao mesmo estado final.

IV.7 FORÇA DE DESCOLAGEM (PEEL TEST 180°)

A figura 54 mostra os valores de força de descolagem (Peel test) em função do tempo de tratamento dos filmes de PP. De acordo com a figura, a força de descolagem aumenta à medida que o tempo de tratamento aumenta. Filme de PP sem tratamento apresenta força de descolagem igual a 2,7 N. Após 30 s de tratamento corona aumenta para ~4,1 N e para tempos maiores há um acréscimo pouco significativo.

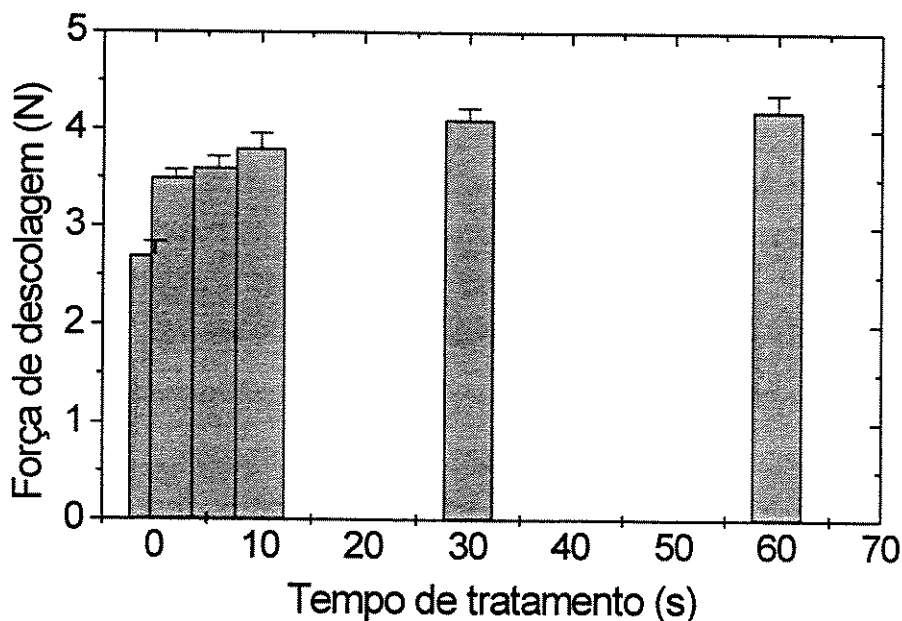


Figura 54: Força de descolagem (Peel test) em função do tempo de tratamento dos filmes de PP.

A figura 55 mostra o comportamento da força de descolagem em função do índice de carbonila dos filmes de PP sem tratamento e tratados por diferentes tempos de tratamento corona. De acordo com a figura, a força de descolagem aumenta à medida que o índice de carbonila aumenta.

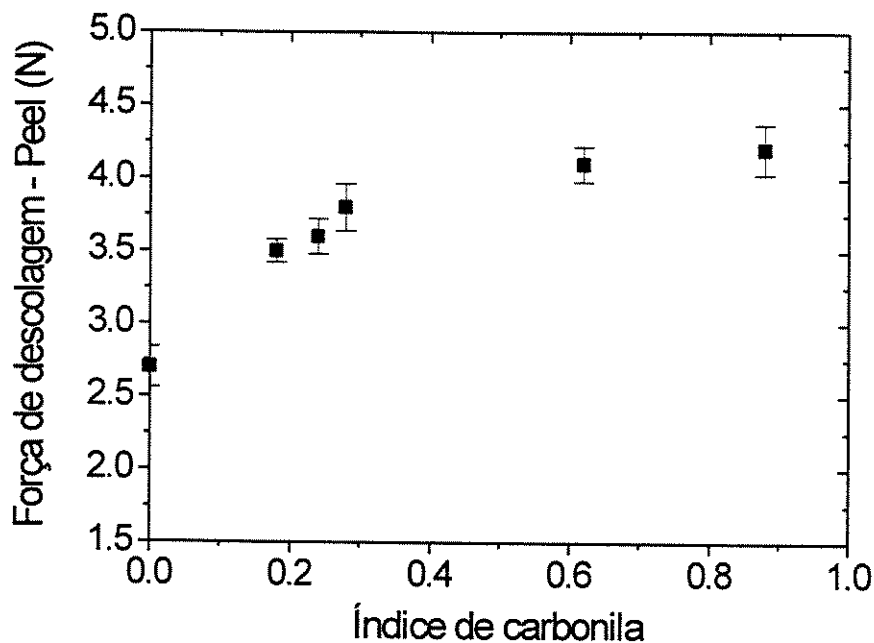


Figura 55: Força de descolagem em função do índice de carbonila dos filmes de PP sem tratamento e tratados por diferentes tempos.

A figura 56 mostra o comportamento da força de descolagem em função do ângulo de contato dos filmes de PP sem tratamento e tratados por diferentes tempos de tratamento. Observa-se da figura, que a força de descolagem aumenta a medida que o ângulo de contato diminui (maior molhabilidade).

Estes resultados mostram que as propriedades de adesão da superfície dos filmes de PP aumentam com o aumento do tempo de tratamento corona, visto que os grupos polares contendo oxigênio, principalmente, na forma de carbonilas ($C=O$), são capazes de promover adesão. Um aumento na molhabilidade ocasiona um maior contato entre as superfícies a serem aderidas, o que contribui para o aumento da força de descolagem (adesão).

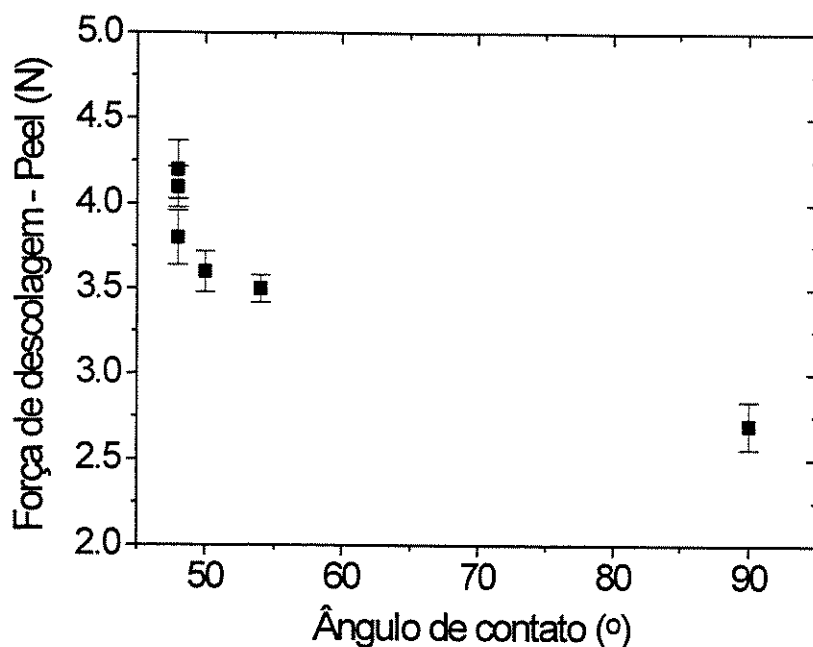


Figura 56: Força de descolagem em função do ângulo de contato dos filmes de PP sem tratamento e tratados por diferentes tempos.

Estudos realizados por OWENS (1975), o qual utilizou a descarga corona para tratar superfície de filmes de polietileno (PE) na forma de folhas, mostram que com o tratamento houve a formação de cetonas enolizáveis na cadeia do filme. A auto-adesão ocorreu devido à interação entre os grupos enólicos da superfície de um dos filmes (tratados) e os grupos carbonilas da superfície do outro filme, quando pressionados à quente.

BRIGGS *et al* (1980) mostraram que o tratamento corona em ar da superfície de poli(tereftalato de etileno) induz a quebra de ligações e formação de grupos fenólicos (OH) e ácidos carboxílicos (COOH) na superfície, resultando no aumento da molhabilidade e a adesão ocorre via ligação-H dos grupos fenólicos dos filmes tratados com os grupos carbonilas dos ácidos carboxílicos.

A figura 57 mostra os valores da força de descolagem em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados, tratados/lavados com acetona e tratados/envelhecidos por 90 dias (condições ambientes). De acordo com a figura, a lavagem com acetona e o envelhecimento ambiente dos filmes tratados diminuem a força de descolagem (Peel) para todos os tempos de tratamento. Isto

ocorre devido à diminuição da quantidade de grupos polares superficiais, da molhabilidade e energia livre superficial, como mostrado anteriormente.

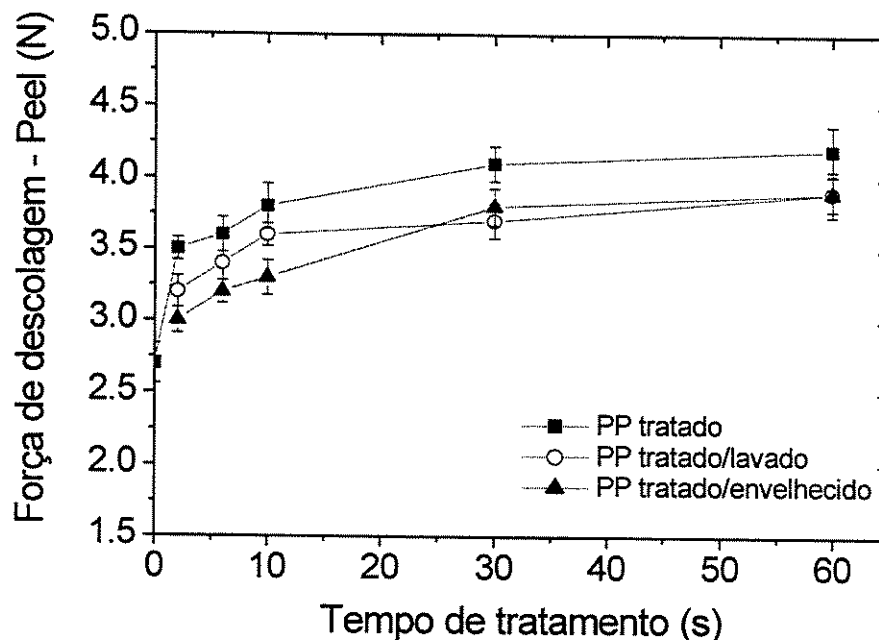


Figura 57: Força de descolagem em função do tempo de tratamento dos filmes de PP tratados, tratados/lavados com acetona e tratados/envelhecidos 90 dias.

O efeito do envelhecimento ambiente na força de descolagem dos filmes de PP foi ligeiramente maior do que a lavagem com solvente. Durante o envelhecimento, além do LMWOM, os grupos oxidados (polares) que estão firmemente ligados às cadeias poliméricas também se reorientam lentamente e migram para o interior da cadeia polimérica, resultando na diminuição da polaridade superficial. Mesmo após 60 dias de envelhecimento uma menor quantidade de LMWOM permanece na superfície, deixando-a ainda com aspecto suave devido a presença das gotas. A remoção de LMWOM após limpeza com acetona torna a superfície mais áspera e com os grupos fixos mais expostos. Estes grupos polares fixos às cadeias poliméricas junto com a aspereza da superfície colaboram para com o aumento das propriedades adesivas dos filmes, no entanto, é menos evidente o papel dos LMWOM, ou seja, se eles estão predispostos a participar de interações adesivas ou não. O LMWOM pode funcionar como camada limite fraca na superfície polimérica, dificultando a adesão

ou pode atuar como plastificante quando em contato com outra superfície, BRIGGS *et al* (1980). Para tempo de tratamento estendido (acima de 30 s), onde há maior formação das gotas, já não se observa aumento significativo das propriedades adesivas dos filmes de PP (figura 57).

A figura 58 mostra a influência do retratamento corona (segundo tratamento) dos filmes de PP tratados/envelhecidos por 90 dias na força de descolagem. Observa-se que o retratamento corona aumenta a força de descolagem dos filmes de PP tratados/envelhecidos por 90 dias. Como mostrado anteriormente, o retratamento recupera as propriedades superficiais perdidas no envelhecimento, restabelecendo as condições de molhabilidade e energia livre superficial adequadas para adesão dos filmes.

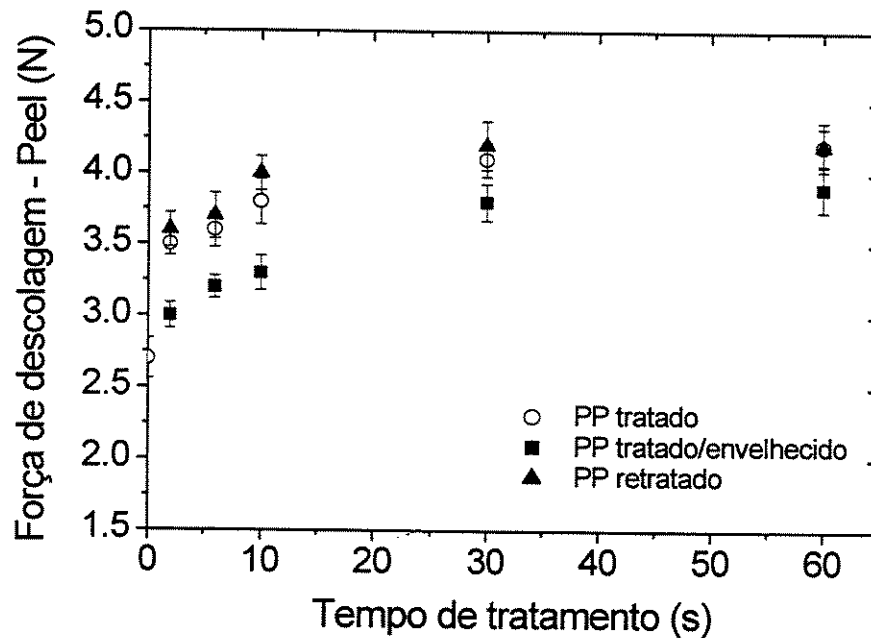


Figura 58: Influência do retratamento corona (segundo tratamento) dos filmes de P tratados/envelhecidos por 90 dias na força de descolagem.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos e apresentados neste trabalho, referentes à caracterização superficial dos filmes de polipropileno tratados por corona, conclui-se que:

- Limpeza da superfície antes do tratamento é importante para remoção dos contaminantes presentes na superfície.
- As modificações foram superficiais, não ocorrendo alteração no volume dos filmes.
- Tratamento por descarga corona ocasiona:
 - oxidação da superfície (-OH, C=O e C-O);
 - diminuição do ângulo de contato (θ) de 90° para 48°;
 - aumento da energia livre superficial (γ_s) de 38 para 65 mN/m, e das suas componentes (polar e de dispersão);
 - variação em γ_s^p devido aos grupos polares (oxigênio);
 - variação em γ_s^d devido às características fractais e rugosidade;
 - formação de novas estruturas (gotas);
 - aumento da rugosidade;
 - aumento da força de adesão.
- Lavagem com solvente após tratamento ocasiona:
 - remoção de parte dos grupos oxidados;
 - aumento do ângulo de contato de 48° para 62°;
 - diminuição da energia livre de superfície de 65 para 55 mN/m, e das suas componentes (polar e de dispersão);
 - remoção das gotas (evidência de quebra de cadeias e LMWOM);

- diminuição da rugosidade;
- diminuição na força de adesão.

- Envelhecimento:

- ambiente até 50 °C causa pouco efeito nas propriedades de superfície (oxidação, rugosidade, ângulo de contato, energia livre de superfície e adesão);
- acima de 60 °C aceleram os efeitos.

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, N. K., *Advanced In Chemistry Series-American Chemical Society*, Washington, D. C., 1964.

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 5. Ed., 1990, cap. 1.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D 903 - 93, Standard Test Methods for Peel or Stripping Strength of Adhesives Bonds.

AMOROUX, J. Modification of the Wettability of a Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated by Corona Discharge in Air. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v.19, p.1373-1387, 1982.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY - *SPM Guide*, junho de 2002, www.topometrix.com.

BARABÁSI, A. L., STANLEY, H. E. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

BILLMEYER, F. W. *Textbook of Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984, 578p.

BINNING, G., QUATE, C. F., GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. *Physics Letters Review*, v. 56, p. 930, 1986.

BRANDUP, J. *et al*, *Polymer Handbook*, New York: Wiley - Interscience, 1975.

BRIGGS, D., RANCE, D. G., KENDALL, C. R., BLYTHE, A. R. Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) by Electrical Discharge Treatment. *Polymer*, v.21, p.895-900, 1980.

BRIGGS, D.; KENDALL, C. R.; BLYTHE, A. R.; WOOTTON, A. B. Electrical Discharge Treatment of Polypropylene Film. *Polymer*, v. 24, p. 47, 1983.

BRISTON, J. H., KATAN, L. L., *Plastics Films*, John Wiley & Sons, N. Y., 1989. Cap.13: Surface Modification Engineering, p.285-312.

CARLEY, J. F., KITZE, P. T., *Polymer Engineering and Science*, v.18, 4 march, 1978.

CHAN, C. M., *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich: Hanser/Gardner Publications INC., 1994, p.285.

CHAN, C.-M., *et al*. *Surface Science Reports*, v. 24, p. 1-54, 1996.

CHAN, C-L, BAI, H. An Experimental Study on the Performance of a Single Discharge Wire-plate Electrostatic Precipitator With Backcorona. *Journal of Aerosol Science*, v. 30, n. 3, p. 325-340, 1999.

COEN, M. C., DIETLER, G., KASAS, S., GRÖNING, P. AFM Measurements of the Topography and the Roughness of ECR Plasma Treated Polypropylene. *Applied Surface Science*, v. 103, p.27-34, 1996.

COLEMAN, P.B., *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, Florida: CRC Press, Inc. , 1993, 301 p.

COLTHUP, N. B., et al. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2. Ed., 1964.

COLTRO, L., ALVES, R. M. V., Tratamento Superficial de Filmes Flexíveis por Plasma. *Informativo CETEA*, V. 13, N. 2,

COMYN, J. *Adhesion Science*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997, 149p.

COSTA, A. C. *Modificação de Superfície de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1982. Dissertação (Mestrado).

D'AGOSTINO, R., *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press Inc., 1990, p. 95.

DECKER, E. L., FRANK, B., SUO, Y., GAROFF, S. Physics of Contact Angle Measurement. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.156, p.177-189, 1999.

DOTTO, M. E. R., KLEINKE, M. U., *Physics Review B*, 65, 245323 (2002).

EKTESSABI, A. M., YAMAGUCHI, K. Changes in chemical states of PET films due to low and high energy oxygen ion beam. *Thin Solids Films*, v. 377-378, p. 793-797, 2000.

ESRON, H., KOGELSCHATZ, U., *Thin Solid Films*, 218, p.231-246, 1992.

FARLEY, J. M., MEKA, P., Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II Effect of the Corona Discharge Treatment of LLDPE. *Journal Applied Polymer Science*, v.51, 121-131, 1994.

FELDMAN, K., TERVOORT, T., SMITH, P., SPENCER, N., D. Toward a Force Spectroscopy of Polymer Surfaces. *Langmuir*, v. 14, p. 372-378, 1998.

FOURCHE, G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments. *Polymer Engineering and Science*, v.35, n.12, p.986-975, june 1995.

FOWKES, F. W., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Washington: Ed. F. W. Fowkes, ACS Symposium Series, v. 43, 1964, p. 99.

GAO, S., ZENG, Y., *Journal Applied Polymer Science*, v.68, p.271-279, 1998.

GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELLO, E. Polymer surfaces - from physics to technology. Chichester, John Wiley & Sons, 1994, 462p.

GARBASSI, F., OCCHIELLO, E., POLATO, F. Surface Effect of Flame Treatments on Polypropylene. *Journal of Materials Science*, v. 22, p. 207-212, 1987.

HARTH, K., HIBIST, H. Surface Modification of Polypropylene in Oxygen and Nitrogen Plasmas, *Surface and Coatings Technology*, v. 59, p.350-355, 1993.

HAZLETT, R. D. Fractal Applications: Wettability and Contact Angle, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 137, p.527-533, 1990.

HERRMANN, P. S. P., et al. Microscopia de Varredura por Força: Uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, out/dez, p. 51-61, 1997.

KESSLER, L., FISHER, W. K. Study of the Electrostatic Behavior of Carpets Containing conductive Yarns. *Journal of Electrostatics*, v. 39, n. 4, p. 253-275, 1997.

KIM, C. Y., GORING, A. I. *Journal Applied Polymer Science*, v.15, 1971, p.1357.

KLEINKE, M.U., DAVALOS, J., POLO DA FONSECA, C., GORESTEIN, A., *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 12, p. 1683, 1999.

KLÖPFER, W. *Introduction to Polymer Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1983, v.7, 190 p.

KO, Y.C., RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S. Characterization of Hydrophilic-Hydrophobic Polymeric Surfaces by Contact Angle Measurements, *Journal of Colloid and Interfaces Science*, v.82, n.1, 1981.

KOGOMA, M., OKASAKI, S., TANAKA, K., INOMATA, T. Ozone, Ammonia and NO_x Destruction in Corona Discharge Tubes Coated With Ozone Catalyst. *Thin Solid Films*, v. 386, n. 2, p. 200-203, 2001.

KOSSOWSKY, R., *Surface Modification Engineering*. Press, 1989, p.285.

LECLERQ, B., et al, *Polymer*, v.18, 1977.

MANDELBROT, B. B., *The Fractal Geometry of Nature*. New York: W. H. Freeman and Company, 1983.

MANGIPUDI, V., TIRREL, M. Direct Measurement of the Surface Energy of Corona-Treated Polyethylene Using the Surface Forces Apparatus. *Langmuir*, v.11, p.19-23, 1995.

MANRICH, S., FRATTINI, G., ROSALINI, A. C. *Identificação de Plásticos: uma Ferramenta para Reciclagem*. São Carlos: Ed. da UFSCar, 1997, p. 49.

MARMUR, A. Equilibrium Contact Angles: Theory and Measurement. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.116, p.55-61, 1996.

MATSUNAGA, M., WHITNEY, P. J. Surface Changes Brought About by Corona Discharge Treatment of Polyethylene Film and the Effect on Subsequent Microbial Colonisation, *Polymer Degradation and Stability*, v. 70, p. 325-332, 2000.

MEAKIN, P. *Fractals, Scaling and Growth Far From Equilibrium*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

MITTAL, K. L. *Journal Adhesion Science Technology*, v.1, p.247, 1987.

NIE, H. -Y., WALZAK, M. J., MCINTYRE, N. S., EL-SHERIK, A. M. Application of Lateral Force Imaging to Enhance Topographic Features of Polypropylene film and Photo-cured Polymer, *Applied Surface Science*, v. 144-145, p. 633-637, 1999.

NIHLSTRAND, A., HJERTBERG, T., JOHANSSON, K. Plasma Treatment of Polyolefins: Influence of material Composition: 1. Bulk and Surface Characterization. *Polymer*, v. 38, n. 14, p. 3581-3589, 1997.

NORMAND, F., GRANIER, A., LEPRINCE, P., MAREC, J., SHI, M. K., CLOUET, F. Polymer Treatment in the flowing Afterglow of an Oxygen Microwave Discharge: Active Species Profile Concentrations and Kinetics of the Functionalization. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 15, n. 2, 1995.

NOVÁK, I. effect of Pretreatment on Wettability of Polypropylene. *Journal of Materials Science Letters*, v. 15, p. 1137-1138, 1996.

ORÉFICE, R. L., BRENNAN, A. An Atomic Force Microscopy Study of the Interactions Involving Polymers and Silane Networks. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, out/dez, p. 82-89, 1998.

OWENS, D.K., The Mechanism of Corona and Ultraviolet Light-Induced Self-Adhesion of Poly(ethylene terephthalate) Film. *Journal Applied Polymer Science*, v.19, p.3315-3326, 1975.

OWENS, E. I., WENDT, R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal Applied Polymer Science*, v.13, p.1741-1747, 1969.

PALASANTZAS, G. *Physics Review B*. v. 48, n. 19, p. 14472, 1993.

PAPIRER, E., WU, D., NANSÉ, G., SCHULTZ, J. *Modification of Poly(olefin) Surfaces by Flame Treatment*. Elsevier Science Publishers B. V., 1992, p.369.

PEEL TEST AND LAP SHEAR (180 Degree Instron universal and pneumatic grips and Lap shear test sample mounted in a Instron Universal testing machine), julho de 2002, www.ptli.com/testlopedia/tests.

RABELLO, M.S., *et al.* The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behavior of Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 56, p.55-73, 1997.

RATNER, B.D., *et al.* Academic Press, USA, 1990. Cap.7: Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers.

ROSA JR., M. A. *Boletim Técnico OPP: Informações básicas sobre tratamento corona*, março de 2001, www.opp.com.br.

SAITO, M., YABE, A. *Textile Research Institute*, p.55-59, 1983.

SCHULTZ, J., NARDIN, M. *Theories and Mechanisms of Adhesion*, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1994. Cap.2: Handbook of Adhesive Technology, p.19.

SCHWARCZ, A., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.12, p.1195-1205, 1974.

SINÉZIO, J.C.C. São Carlos: Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1990. Tese (Doutorado).

SNOGREN, R.C. *Handbook of Surface Preparation*. Palmerton Publishing, N.Y., 1974. Cap. 9: Surface Modification Engineering, p.285-312.

SPRANG, N., THEIRICH, D., ENGEMANN, J. Plasma and Ion Beam Surface Treatment of Polyethylene. *Surfaces and Coatings Technology*, v.74-75, p.689-695, 1995.

SRTOBEL, M., DUNATOV, C., STROBEL, J. M., LYONS, C. S., PERRON, S. J., MORGEN, M. C. *Journal Adhesion Science Technology*, v.3, p. 321, 1989.

STROBEL, M., LYONS, C. S., STROBEL, J. M., KAPAUN, R. S. Analysis of Air-corona-treated Polypropylene and Poly(ethylene terephthalate) Films by Contact Angle Measurements and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal Adhesion Science and Technology*, v.6, n.4, p.429-443, 1992.

VAN DER VEGTE, E., W., HADZIIOANNOU, G. Scanning Force with Chemical Specificity: An Extensive Study of Chemically Specific Tip-surface Interactions and Chemical Imaging of Surface Functional Groups. *Langmuir*, v. 13, p. 4357, 1997.

VAN DER WEL, H. *et al*, *Polymer*, v.34, n.10, p.2065-2071, 1993.

WU, S., *Journal of Applied Polymer Science*, v.13, p.1741-1747, 1969.

WU, S. Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems. *Journal of Polymer Science: Part C*, n.34, p.19-30, 1971.

XIAO, G. Z., Solubility of Corona Discharge Treated Polyolefin Surfaces. *Journal of Materials Science Letters*, v.14, p.761-762, 1995.

YAN, K., van HEESCH, E. J.E.M., PEMEN, A. J. M., HUIJBRECHTS, P. A. H. U., Elements of Pulsed Corona Induced Non-thermal Plasmas for Pollution Control and Sustainable Development. *Journal of Electrostatics*, v. 51-55, p. 218-224.

YOUXIAN, D., GRIESSER, H. J., MAU, A. W. -H., SCHMIDT, R. Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) by Gas Plasma Treatment. *Polymer*, v. 32, n. 6, 1991.

ZISMAN, W. A. *Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, Washington, 1964. Cap.1: Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Advances in Chemistry Series 43.