

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Ricardo Aurélio da Costa
e aprovada pela Comissão Julgadora."

5 de novembro de 1987

Fernando Galembeck

POLIETILENO PRÉ-TRATADO PARA ADESÃO:
CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES TRATADAS
E OBTENÇÃO DE JUNTAS ADESIVAS

RICARDO AURÉLIO DA COSTA
TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

CAMPINAS

1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha mãe Antonia, Regina, Dona Terezinha
e aos meus tios Celso e Sônia.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao prof. Dr. Fernando Galembeck pela educação científica, orientação segura, amizade e apoio;
 - à FAPESP e CNPq pela bolsa concedida;
 - à Maria do Carmo Gonçalves pelas micrografias eletrônicas de varredura;
 - aos meus amigos do laboratório: Adley, Anita, Bete, Carminha, Cecília, Célia, Eduardo, Eموke, Júlio, Leda, Lucho, Maria do Carmo, Marcelo, Mariete, Pompeu e Suzana;
 - aos meus amigos: Ana, Antonio (Mineiro), Cárítas, Elói, Expedito, Graziela , Moita e Soraya Jericó;
 - à profª Rita de Cássia pela revisão ortográfica do texto;
 - ao Geraldo de Almeida (Pirelli-Santo André) por ter viabilizado a datilografia desta tese;
 - à Maria Stella pelo esmero da datilografia.
-
-

Í N D I C E

RESUMO

ABSTRACT

1. Introdução

1.1. Importância e propriedades de polímeros sintéticos	1
1.1.1. Polietileno (PE)	2
1.2. Adesivos: Aspectos gerais	5
1.2.1. Adesivos à base de solventes e adesivos de fusão (hot melt)	5
1.2.2. Adesivos de polimerização	6
1.3. Métodos de modificação de superfícies de polímeros: Efeitos do tratamento de superfície na adesão	8
1.3.1. Modificação de superfície de polímeros sólidos por deposição de óxidos metálicos	9
1.4. Fatores que influenciam a adesão	11
1.5. Forças intermoleculares	13
1.6. Energia livre de superfície	15
1.7. Ângulo de contato: Equações termodinâmicas	17
1.7.1. Histerese de ângulo de contato	
1.7.1.1. Rugosidade superficial	20
1.7.1.2. Heterogeneidade superficial	22
1.7.2. Forças intermoleculares e tensão interfacial	23
1.7.3. Interação ácido-base: Teoria de Fowkes	26
1.8. Trabalho de adesão prático e trabalho de adesão termodinâmico	27
1.9. Ensaio mecânico de descolamento: Teoria	29
1.10. Como as juntas falham?	32
1.11. Generalidades sobre as técnicas usadas	35
1.11.1. Espectrofotometria no infravermelho de refletância	35
1.11.2. Microscopia eletrônica de varredura	37
1.11.3. Ângulo de contato	38
1.11.4. Ensaio mecânico de descolamento	39

1.11.5. Concentração de grupos funcionais em polietileno de baixa densidade	39
1.12. Objetivos do trabalho	40
2. Experimental	
2.1. Preparação dos filmes de PEBD para adesão	41
2.2. Preparação das juntas adesivas	41
2.3. Ensaio mecânico	43
2.4. Espectrofotometria no infravermelho	43
2.5. Reatividade dos grupos funcionais do PEBD pré-tratado com permanganato de potássio	44
2.6. Microscopia eletrônica de varredura	44
2.7. Microscopia ótica	45
2.8. Ângulo de contato	45
2.9. Determinação da concentração superficial de grupos carboxila em PEBD	46
3. Resultados	
3.1. Resistência mecânica de juntas adesivas obtidas com polietileno pré-tratado com permanganato de potássio	48
3.2. Morfologia das superfícies de polietileno pré-tratadas com permanganato de potássio	50
3.3. Morfologia de superfícies de fratura de juntas adesivas	54
3.4. Análise espectrofotométrica do adesivo comercial (Araldite, Ciba Geigy)	54
3.5. Análise espectrofotométrica de superfícies de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio para adesão	58
3.6. Análise espectrofotométrica da reatividade dos grupos gerados na oxidação do PEBD	62
3.7. Análise espectrofotométrica das superfícies obtidas por fratura de juntas adesivas	65
3.8. Análise espectrofotométrica de superfícies obtidas por fratura de juntas adesivas, enfraquecidas em água	67

3.9.	Medidas de ângulo de contato: Molhabilidade	71
3.10.	Troca iônica em filmes de PEBD pré-tratado com permanganato de potássio: método utilizado na determinação da concentração superficial de grupos carboxila	73
3.11.	Concentração superficial de grupos carboxila em filmes de PEBD	76
3.12.	Cálculo da contribuição energética da ligação entre os grupos carboxila e o da resina epoxi curada à adesão	80
4.	Discussão	
4.1.	Efeitos do tratamento dos filmes de PEBD com permanganato de potássio em meio ácido	81
4.2.	Estabilidade mecânica de juntas adesivas obtidas com o polietileno pré-tratado com o permanganato de potássio	82
4.3.	Método utilizado na determinação da concentração superficial de grupos carboxila	86
4.4.	Concentração superficial de grupos carboxila do PEBD pré-tratado com permanganato de potássio	88
5.	Conclusão	90
6.	Referências	91

R E S U M O

A exposição do polietileno de baixa densidade (PEBD) às soluções aquosas de permanganato de potássio em ácido nítrico tem duas consequências principais: recobrimento do plástico com MnO_2 e, mais lentamente, sua corrosão. As superfícies de PEBD, corroídas e recobertas com MnO_2 , formam juntas adesivas com uma tensão de desprendimento $>1,6 \text{ kNm}^{-1}$, apresentando uma ruptura coesiva do aderendo (PEBD/ MnO_2). O exame morfológico, por microscopia eletrônica de varredura, mostra que o MnO_2 , depositado nos filmes de PEBD, tem características de gel poroso e que a superfície do PEBD, tratada com permanganato de potássio, é rugosa. As superfícies de PEBD, pré-tratadas com permanganato de potássio e as obtidas por fratura de juntas adesivas, foram analisadas por espectrofotometria infravermelha de refletância (IV-MIR) e transmissão. Os grupos funcionais gerados na oxidação e detectados por IV-MIR, reagem com hidróxido de amônio, n-butilamina, boroidreto de sódio, hidróxido de potássio e com os dois componentes do adesivo epoxi, tomados isoladamente. Estas reações indicam a presença, na superfície de PEBD tratado, de carboxilas e carbonilas de cetonas e/ou aldeídos. Neste trabalho, foi estimada uma concentração superficial de $1,6 \cdot 10^{15}$ carboxilas cm^{-2} , cujo princípio metodológico consiste na troca iônica entre os íons potássio e H^+ . O aumento da energia livre superficial do PEBD pré-tratado com permanganato é detectado através de medidas de ângulo de contato, usando-se água como líquido de referência. A boa estabilidade mecânica de juntas adesivas, obtidas com filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio, deve-se provavelmente a três fatores: i) melhor espalhamento do adesivo sobre a superfície do PEBD, devido à reatividade dos grupos carboxila com os componentes do adesivo epoxi e a presença de grupos polares, permitindo, assim, que forças de van der Waals possam atuar na interface PEBD pré-tratado/resina epoxi; ii) oclusão mecânica do adesivo epoxi nas cavidades de corrosão geradas no tratamento oxidativo e/ou na estrutura porosa do MnO_2 , depositado no PEBD e iii) remoção de camadas pouco coesas por oxidação.

A B S T R A C T

Low-density polyethylene (LDPE) exposure to aqueous KMnO_4 solution has two major consequences: polymer coating with MnO_2 and (slower) its corrosion. MnO_2 -coated LDPE can be used to prepare adhesive joints with a peel strength $>1,6 \text{ kNm}^{-1}$ (LDPE- MnO_2 undergoes cohesive fracture). MnO_2 is found by scanning electron microscopy to have a porous gel structure. The LDPE surfaces obtained by fracture of adhesive joints and pre-treated LDPE were investigated by infrared of reflectance (MIR-IR) and transmission spectroscopy. The functional groups formed by oxidation of the LDPE films and detected by MIR-IR spectroscopy react with ammonium hydroxide, sodium borohydride, potassium hydroxide, n-butylamine and with the components of the epoxy adhesive, taken separately. These reactions show the presence of carbonyl (keto and/or aldehyde) and carboxyl groups at the oxidized surfaces.

Surface concentration of carboxyl groups in the oxidized PE surface is $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, as determined by $\text{H}^+ - \text{K}^+$ ion exchange. Water contact angles were also measured: they are lower, in the oxidized polymer than in untreated PE.

The experimental results are discussed, leading to the following conclusions:

- i) oxidation improves, adhesive spreading over LDPE surface, due to the reactivity of carboxyl groups with epoxy resin components and to the presence of surface polar groups. Improved spreading leads to enhanced van der Waals interaction forces;
- ii) adhesion is also enhanced by mechanical occlusion of epoxy in MnO_2 pores and/or in corrosion pits generated by oxidation, at the LDPE surface;
- iii) surface, weakly-bonding layers are removed from PE surface during oxidation, leading again to stronger adhesion.

1. Introdução

1.1 Importância e propriedades de polímeros sintéticos.

Polímeros sintéticos ocupam uma posição de destaque na ciência dos materiais e são de fundamental importância na tecnologia moderna, devido à riqueza de suas propriedades físico-químicas /1,2/. Estas propriedades são decisivas para o seu uso prático e permitem o emprego de processos de manufatura e transformação, caracterizados por baixo consumo energético e pouco poluentes.

A viabilização do uso de polímeros sintéticos, em muitas situações, depende de suas propriedades de superfície determinantes do fenômeno de adesão destes materiais com tintas /3/, revestimentos metálicos /4/, substratos e na obtenção de juntas adesivas /5/.

Muitos polímeros sintéticos (por exemplo: poliolefinas, fluorocarbonetos) são sólidos de baixa densidade de energia livre coesiva e apresentam reduzida energia livre superficial /6/. Uma evidência experimental, de baixa energia livre de superfície de polímeros, é dada pelos calores isostéricos de adsorção de N_2 em politetrafluoretileno que são ligeiramente superiores ao calor de vaporização do nitrogênio /7-9/. Além disso, não se observa dependência do calor isostérico de adsorção com o grau de cobertura das superfícies (exceto para o polietileno à baixa cobertura), indicando que estas são uniformes.

A energia livre de superfície de polímeros é usualmente medida por uma grandeza introduzida por Zisman /10/: a tensão superficial crítica do sólido.

Os polímeros que apresentam uma baixa tensão superficial crítica são aqueles desprovidos de grupos polares e apresentam uma elevada simetria de distribuição de cargas, isto é, os momentos de dipolos são iguais ou muito próximos de zero.

A baixa energia livre de superfície de polímeros tem consequências desejáveis, em alguns casos, porque dificulta a contaminação das superfícies por adsorção de substâncias do meio exterior;

entretanto, essa propriedade não é desejável quando pretende-se usar estes materiais como substratos de adesão, seja em revestimentos metálicos / 4 /, poliméricos /3/, na obtenção de juntas adesivas / 5/ e em construção mecânica de qualquer espécie.

O termo junta adesiva deve ser entendido, neste trabalho, como um sistema composto de dois aderendos*, intercalados por uma camada adesiva. No caso da junção ocorrer entre dois polímeros idênticos o processo é chamado auto-adesão.

Os métodos convencionais para obtenção de juntas entre polímeros são /11,12 / : soldagem (por fusão dos polímeros) e encaixe mecânico . Estes métodos apresentam alguns inconvenientes: no caso das soldagens, pode existir a impossibilidade de fusão, ou o espalhamento do substrato fundido pode ser inviável, tanto por problemas de tensão superficial como por viscosidade excessiva; no segundo caso, existem problemas de conformação da peça, vedação e acúmulo local de tensões.

Atualmente, os métodos convencionais de junção de materiais poliméricos tendem a ser substituídos pelo uso dos adesivos que já pertencem, por si, à classe dos materiais poliméricos.

1.1.1 Polietileno (PE)

Polietileno é um material termoplástico, formado por polimerização do etileno. As propriedades físicas do polietileno dependem da sua estrutura molecular, isto é, cristalinidade, massa molecular e distribuição de massa molecular. A estrutura molecular do polietileno é determinada pelas condições de síntese tais como: temperatura, pressão, tipo de catalizador e do reator usado na sua manufatura. As condições de síntese do polietileno afetam as suas propriedades mecânicas. As propriedades óticas também variam, de claro a opaco e de brilhante a fosco.

Basicamente existem 4 tipos de polietileno /13 /: de alta densidade, baixa densidade, baixa densidade linear e o de alta densidade de elevada massa molecular.

* Aderendo é um neologismo proposto para designar o substrato de adesão (traduzindo o termo "adherend").

No mercado brasileiro existe os 4 tipos de polietileno, sendo que os dois últimos são importados. O polietileno de baixa densidade é obtido pela aplicação de alta pressão e temperatura sobre o etileno e o iniciador, enquanto o de alta densidade o é através da ação de catalizadores Ziegler-Natta (de coordenação de óxidos metálicos). Evidentemente, a diferença de densidade é resultante da diferença do grau de cristalinidade entre ambos. Assim, o de baixa densidade é de 50 a 60% cristalino ($T_M=115^\circ\text{C}$) e o de alta, até 90% cristalino ($T_M=135^\circ\text{C}$). Por sua vez, essa diferença de cristalinidade é devida a existência ou não de ramificações, surgindo os sinônimos baixa densidade/ramificado e alta densidade/linear.

O polietileno é um material que tem uma boa inércia química. O polímero não dissolve em nenhum solvente a temperatura ambiente, embora intumescça com líquidos tais como xileno e tetracloreto de carbono, que são solventes a temperaturas acima da ambiente. O polietileno apresenta uma boa resistência ao ataque de ácidos e bases. Pode ser bem caracterizado através da espectrofotometria infravermelha /14/. Na tabela I, são apresentadas as principais bandas de absorção com as suas respectivas vibrações moleculares. As bandas de absorção, na região de 1300 a 1500 cm^{-1} e o dublete a $721 - 730\text{ cm}^{-1}$, são encontrados tanto no polietileno sólido como nos hidrocarbonetos cristalinos (parafinas). Existe um conjunto de evidências experimentais e teóricas, mostrando que a banda de absorção a 730 cm^{-1} está associada a regiões cristalinas (ordenadas) e a de 721 cm^{-1} tem contribuições de material existente tanto em regiões amorfas (desordenadas) quanto em regiões cristalinas /14,15/. As outras bandas de absorção (1300 a 1500 cm^{-1}) também tem contribuições de material existente nos domínios cristalino e amorfo, mas, geralmente, não aparecem resolvidas no espectro.

O polietileno é utilizado como isolante elétrico, devido à natureza apolar do polímero e às suas baixas perdas dielétricas; é utilizado na fabricação de utensílios industriais e domésticos, sendo moldado por injeção e por sopro. Grande também é a sua utilização na forma de filmes em embalagens de alimentos e produtos químicos.

Tabela I Bandas de absorção, na região do infravermelho, atribuídas à modos vibracionais dos grupos do polietileno

Comprimento de onda (μm)	número de onda (cm^{-1})	modo vibracional associado a seu respectivo grupo
3,58	2958	ν_{as} - CH_3
3,42	2920	ν_{as} - CH_2^-
3,48	2880	ν_{S} - CH_3
3,51	2858	ν_{S} - CH_2^-
3,66	2735	grupos metilas
3,74	2678	grupos metilenos
6,79	1470 *	δ (- CH_2^-)
6,82	1465	
6,84	1463 *	
6,87	1458	δ (- CH_3)
7,25	1375	δ_{S} (- CH_3)
7,30	1372	δ - CH_2
7,39	1355	
7,45	1340	
7,68	1300	
11,22	890	"rocking" - CH_3
13,70	730 *	"rocking" - CH_2^-
13,88	721	

NOTA: ν - estiramento, δ deformação, (S) simétrico, (as) assimétrico.

* Bandas de absorção dos grupos - CH_2^- atribuídas a domínios puramente cristalinos.

Nós escolhemos o polietileno como sistema de trabalho por algumas razões, a saber: a) polietileno tem poucos grupos funcionais, basicamente C-C e C-H, e a sua química é a dos hidrocarbonetos, bem conhecida; b) é razoavelmente bem caracterizado; c) tem boas propriedades mecânicas; d) apresenta baixa solubilidade, permitindo assim a escolha de reações para a transformação química da sua superfície; e) é largamente usado industrialmente e o seu estudo pode ser relevante para a resolução de problemas práticos de: adesão, impressão, tingimento; f) tem baixo custo e grande disponibilidade no mercado.

1.2 Adesivos: Aspectos gerais

Os adesivos podem ser divididos em duas classes: naturais e sintéticos. Os adesivos naturais são constituídos basicamente de amido (goma arábica) ou proteínas, e foram muito usados já pelos egípcios na colagem de pedaços de papel e madeiras. Hoje em dia, ainda são usados, mas tendem a ser substituídos pelos adesivos sintéticos, pois estes são mais eficientes e versáteis.

Os adesivos sintéticos desenvolveram-se consideravelmente a partir da segunda guerra mundial, e hoje é praticamente impossível manter-se bem informado sobre todos eles. Estes incluem desde termoplásticos até complexas combinações de compostos elastoméricos. Alguns são relativamente puros em termos do conteúdo polimérico ou são formulados com uma grande variedade de substâncias, incluindo solventes, plastificantes, antioxidantes, enchimentos reforçantes e agentes de cura, além da resina básica.

1.2.1 Adesivos à base de solventes e adesivos de fusão (hot melt).

Os adesivos à base de solventes, geralmente orgânicos, são constituídos de materiais elastoméricos / 16/. Originalmente a borracha natural foi usada, mas recentemente passou-se a usar polímeros sintéticos, como por exemplo os policloroprenos. Estes adesivos são muito usados na fabricação de calçados e nos revestimentos de assoalhos e forros. Apesar de sua grande importância tecnológica, o uso de solventes traz algumas desvantagens: toxidez, inflamabilidade e o fato de os solventes evaporarem com o uso, causando perda das propriedades do adesivo. Estas duas desvantagens estão presentes tanto no processo de manufatura como no uso.

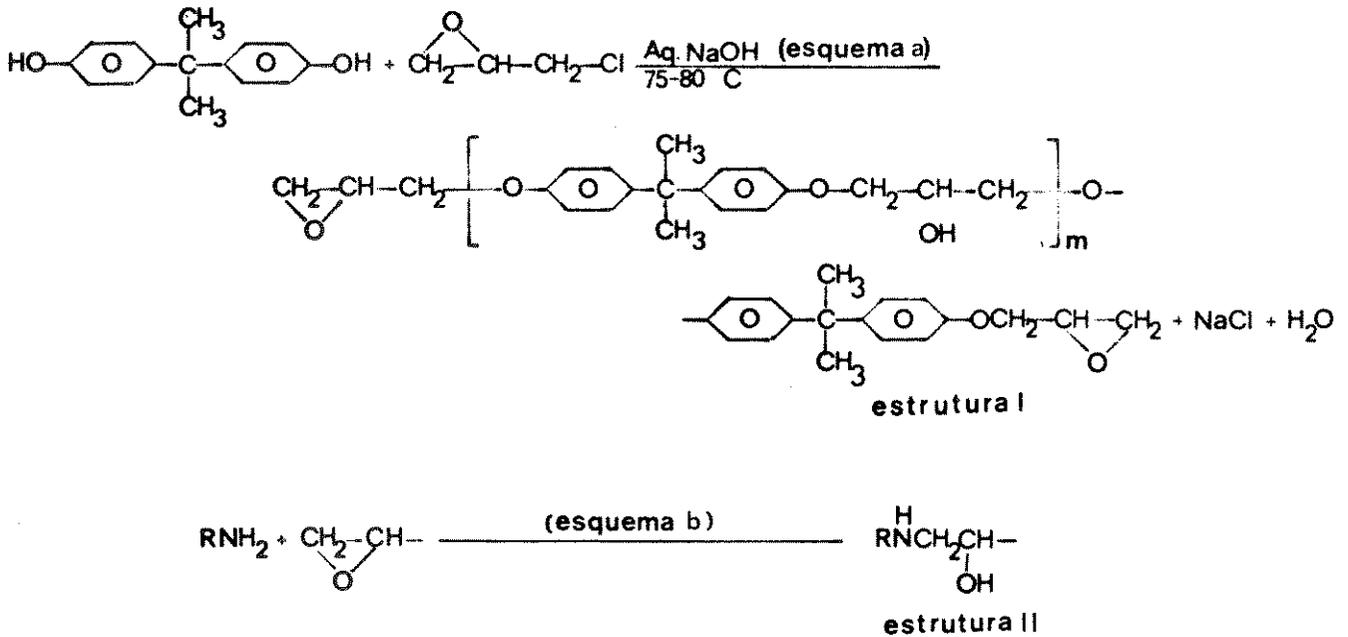
Existem consideráveis esforços de substituir estes adesivos por outros, usando-se alternativamente duas categorias de adesivos: emulsões em meio aquoso, adesivo de fusão (hot-melt). As emulsões aquosas são aparentemente muito atrativas, mas sua secagem é lenta e envolve alto custo energético. Além disso, as instabilidades intrínsecas das emulsões limitam o tempo de vida destes adesivos. Os adesivos de fusão tem sido introduzidos e usados em escala crescente por não apresentarem as desvantagens dos anteriores; os mais usados são os copolímeros de etileno e acetato de vinila ou de acrilato de etila. No entanto, estes estão sempre restritos quanto à faixa de temperatura de uso das juntas, e, em alguns casos, tornam-se inviáveis.

1.2.2 Adesivos de polimerização

Os cianoacrilatos /16/ são bastante usados atualmente, sendo constituídos de um monômero de metil, etil ou butilacrilato, contendo um estabilizador para evitar polimerização radicalar espontânea. Nesta forma, estão no estado líquido. Eles sofrem rápida polimerização, iniciada por espécies fracamente básicas, e solidificam. As partículas de óxidos adsorvidas sobre materiais metálicos e mesmo traços de umidade, são suficientes para promover sua polimerização.

Os adesivos epoxi /17/ são constituídos por 2 componentes, sendo que, um deles é a resina epoxi e o outro é a substância reticulante, conhecida comercialmente como agente de cura ou endurecedor. A resina epoxi geralmente é obtida através da reação do bisfenol A [2,2 - bis (4'- hidroxifenilpropano)] com a epicloridrina. Quando a epicloridrina reage com o bisfenol A, forma-se um polímero linear conhecido como digliciléter. Para que tal polímero atue como adesivo, deve conter em suas extremidades terminais, grupos epoxi, que pode ser obtido usando um excesso de epicloridrina na sua preparação. Os grupos epoxi reagem com o agente de cura que tem a função de promover a formação de ligações cruzadas (reticulação) entre as cadeias poliméricas. Os agentes de cura mais comuns são: aminas polifuncionais, anidridos ácidos, amidas. Os polissulfetos também são usados e conferem à resina epoxi boas propriedades mecânicas ao impacto, enquanto as poliaminas graxas tornam o produto final mais flexível.

A reação de formação da resina (esquema a) e a sua cura com aminas (esquema b) são apresentadas a seguir:



A estrutura I representa a resina epoxi obtida da reação entre a epicloriglicina e o bisfenol A. O estado físico da resina epoxi depende do valor m , ou seja, da massa molecular média. A resina epoxi curada está parcialmente representada pela estrutura II, e a velocidade de sua solidificação depende da temperatura.

Neste trabalho, o adesivo usado na obtenção de juntas adesivas é um adesivo epoxi para uso geral.

Os adesivos mais recentes são os fotocuráveis/ 16/; a grande vantagem destes adesivos está nas suas velocidades de cura, que são extremamente altas, mas tem limitações de uso, como por exemplo, em locais inacessíveis a radiação.

Apesar do grande desenvolvimento da tecnologia dos adesivos, os problemas de obtenção de juntas adesivas de boa estabilidade mecânica e duráveis com polímeros sintéticos ainda persistem;

uma forma de minimizar ou, em alguns casos, resolver este problema é modificar as superfícies destes materiais.

1.3 Métodos de modificação de superfície de polímeros sólidos: Efeitos dos tratamentos da superfície sobre a adesão.

Os métodos de modificação de superfícies de polímeros foram desenvolvidos, visando melhorar as suas características de adesão sem danificar o seu interior e, portanto, preservando as suas características de volume, sejam elétricas, térmicas, mecânicas e químicas. Os métodos foram estudados por vários autores e baseiam-se em quatro possibilidades: oxidação superficial /18 - 22/, fotoenxertia /23/, enxertia por métodos triboquímicos /24, 25/ e aumento do conteúdo cristalino /26/.

Na prática, a oxidação com Cr (VI) /19, 20/ em solução é o mais usado, devido a sua simplicidade e rapidez. Outros métodos que promovem a oxidação superficial são: flambagem /19, 20/ e descargas corona /19, 21/. A flambagem consiste na exposição da superfície do polímero à chama oxidante; o método corona baseia-se na exposição desta a um plasma, em geral, ar ionizado pelas descargas elétricas, geradas entre dois eletrodos.

Os tratamentos oxidativos geralmente aumentam a rugosidade da superfície de polímeros /27, 28/; ocasionalmente, certos níveis de tratamento corona de poliolefinas diminuem a sua rugosidade /29/. As mudanças morfológicas e a incorporação de grupos funcionais polares afetam a velocidade e o grau de molhamento da superfície por líquidos. A mudança, na composição química da superfície, também pode alterar o grau de interação entre o adesivo e o substrato de adesão (aderendo). É bem estabelecido que os tratamentos químicos em metais removem camadas pouco coesas existentes sobre suas superfícies (por exemplo: óxidos). Existem evidências da remoção de camadas superficiais pouco coesas também em polímeros /30, 31/, onde estas constituem parte das camadas amorfas da superfície. Todas estas mudanças: (aumento de rugosidade, aumento na concentração de grupos polares e remoção de camadas pouco coesas) levam a uma melhoria na estabilidade de juntas adesivas, em polímeros.

A fotoenxertia /23/ e a enxertia por métodos triboquímicos/24, 25/ baseiam-se na formação de radicais livres que, na região superficial são gerados através da radiação eletromagnética e da ação mecânica (abrasão por lixamento) respectivamente. Os radicais formados reagem com uma espécie reativa (por exemplo: um monômero vinílico, por exposição posterior) ou, simultaneamente, quando a espécie reativa encontra-se presente durante a ação abrasiva. Quando os radicais são gerados pela ação mecânica e a espécie reativa é o adesivo, o método é conhecido na literatura como SABRA/ 24 / (Surface activation beneath reactive adhesives). Em ambos os casos, se a espécie reativa incorporada ao polímero possuir grupos polares, sua energia superficial é aumentada. Por outro lado, a abrasão, na ausência da espécie reativa, geralmente, provoca o aumento da rugosidade da superfície. Com isso, existe um aumento da área de contato e os sulcos gerados podem atuar como pontos de ancoragem, quando o adesivo é solidificado, dificultando a separação na interface formada entre estes materiais. Além disso, a abrasão serve também para remover camadas pouco coesas, que podem provocar falha da junta obtida. O aumento da rugosidade e a incorporação de grupos funcionais polares, analogamente ao que ocorre nos tratamentos oxidativos, levam a uma melhoria na qualidade de juntas feitas com polietileno e outros polímeros.

O método que envolve o aumento do conteúdo cristalino na região superficial é extremamente interessante. Schonhorn /26 / mostrou que as condições sob as quais os polímeros solidificam afetam consideravelmente a natureza da sua superfície. Superfícies solidificadas, em contato com o ar, são não cristalinas e contêm camadas pouco coesas. Entretanto, se nucleadas por contato com metais e óxidos, há um aumento no seu conteúdo cristalino e não apresentam camadas pouco coesas. Observa-se que nas superfícies em que foi induzida a cristalização há um aumento de energia livre superficial do polietileno e da estabilidade de de juntas de que ele participa.

1.3.1 Modificação de superfície de polímeros sólidos por deposição de óxidos metálicos

Galembeck et al / 32-37 / estabeleceram uma metodologia de adesão de óxidos metálicos a superfície de polímeros.

O método está baseado em dois procedimentos diferentes: i) sorção do pentacarbonilferro no polímero e subsequente reação com espécies oxidantes tais como O_2 (do ar atmosférico) e água oxigenada; ii) reação interfacial de substâncias químicas precursoras do óxido a ser depositado em contato com a superfície do polímero, como por exemplo: permanganato de potássio em meio ácido. Em ambos os casos, foram invocadas duas causas para explicar a adesão óxido/polímero: primeiro, o fato de, sendo geradas in situ, as partículas terem uma proximidade que permite ação eficiente de forças de van der Waals; segundo, a possibilidade de que partículas sejam ocluídas pelo material não-cristalino existente na superfície do polímero, sendo aí retidas mecânicamente. Em favor deste segundo motivo, há o fato de que superfícies de polímeros são normalmente amorfas, constituídas por longas cadeias macromoleculares não ordenadas, isto é, não cristalizadas. O recobrimento do polímero com óxidos metálicos aumenta a energia livre de superfície, já que os óxidos metálicos são sólidos de alta energia livre de superfície /38/.

Para investigar os efeitos dos tratamentos de superfícies de polímeros na adesão, é necessário estudar as características físico-químicas das superfícies modificadas, comparando-as às superfícies não tratadas. O caso do polietileno de baixa densidade, modificado pela deposição de óxido de manganês, é um dos objetivos deste trabalho.

1.4 Fatores que influenciam a adesão

A adesão ou revestimento de sólidos são, geralmente, obtidos pelo espalhamento de um polímero (por exemplo: adesivo, tintas) sobre uma ou mais superfícies sólidas. Isto é verdade, quando o adesivo ou o revestimento estão em solução, dispersão ou fundidos.

Os fatores básicos para uma boa adesão são / 29,39,40/; i) bom contato entre o polímero e o substrato sólido (aderendo); ii) ausência de camadas pouco coesas; iii) o polímero (adesivo, tintas, etc) deve possuir propriedades mecânicas adequadas.

Os tratamentos de superfície podem influenciar os dois primeiros fatores. As propriedades mecânicas do adesivo (ou revestimento) não são discutidas neste contexto, mas uma das propriedades, bastante desejável, é a facilidade de deformar-se durante a solidificação, para evitar que se desenvolvam tensões na junção, formadas pelo adesivo ou revestimento.

O grau de contato necessário para uma boa adesão, o qual, em alguns casos, pode ser estimado / 41 /, geralmente, não é conhecido. O grau de contato, na formação de juntas adesivas, depende da viscosidade do adesivo (ou do revestimento) e também, das energias livres de superfícies das fases que interagem. O aumento da temperatura diminui a viscosidade do adesivo, facilitando o espalhamento e absorção do adesivo e também, o deslocamento de contaminantes indesejáveis da superfície sólida (aderendo), permitindo, assim, um melhor contato interfacial entre o aderendo e o adesivo. Além disso, o aumento da temperatura pode favorecer reações químicas entre os grupos do adesivo e do aderendo. Todavia, o aumento de temperatura e pressão (geralmente usadas na formação de juntas), associados, tornam o contato interfacial mais eficiente. Quanto a influência da energia livre de superfície, será discutida na seção 1.7. Contudo, não adianta um bom contato interfacial entre adesivo e aderendo, se existirem camadas superficiais pouco coesas no aderendo. Em polímeros, há evidências experimentais da existência destas camadas e da sua remoção por tratamentos de superfície / 30,31 /.

Os fatores mais importantes que influenciam a resistência de juntas adesivas estão reunidos na tabela II. A maioria destes fatores é importante tan

to na adesão de corpos sólidos (aderendos) como na adesão de revestimentos a substratos. A natureza química e morfologia da superfície do aderendo é diretamente influenciada pelo pré-tratamento da superfície. Pode-se, portanto, através da modificação judiciosa de características de superfícies sólidas modificar o seu comportamento em processo de adesão.

TABELA II Fatores que influenciam a adesão.

1. Natureza e morfologia da superfície
 - (a) rugosidade
 - (b) composição química
 - (c) presença de camada superficial pouco coesa
2. Propriedades mecânicas do substrato de adesão (aderendo)
3. Natureza do adesivo
 - (a) viscosidade
 - (b) composição química
 - (c) propriedades mecânicas
4. Condições de formação da junta
 - (a) pressão
 - (b) temperatura
 - (c) tempo
5. Condições às quais a junta é exposta no uso
 - (a) temperatura
 - (b) umidade
 - (c) esforços mecânico e térmico
6. Condições do ensaio mecânico de fratura
 - (a) velocidade média de fratura

1.5 Forças intermoleculares

A tensão superficial é uma medida da tendência das moléculas da interface sólido/ar ou líquido/ar penetrarem no interior da fase; enquanto a tensão interfacial sólido/sólido, sólido/líquido e líquido/líquido é resultante das forças atrativas entre moléculas das duas fases que são colocadas em íntimo contato.

Existem três tipos de forças atrativas entre átomos e moléculas que podem atuar nas interfaces / 42 / : a) forças primárias, tais como ligações covalentes e eletrostáticas que tem energias de ligação entre $40-400 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) forças secundárias do tipo van der Waals com energias de ligação de $4-8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e c) pontes de hidrogênio com energia de ligação entre $8-35 \text{ kJ mol}^{-1}$.

As forças primárias contribuem fortemente para a coesão e adesão de sólidos. Podem estar presentes em uma junta adesiva, quando há uma reação química entre grupos das superfícies sólidas e grupos de um intermediário (adesivo), capaz de fazer uma "ponte" entre os objetos que se quer manter em contato. Este é também o princípio de funcionamento de alguns agentes de acoplamento, utilizados, por exemplo, para conseguir adesão entre polímero e metal, onde o metal é tratado com um agente de acoplamento, contendo um grupo terminal reativo. (por exemplo: grupo siloxano).

As forças secundárias podem ser sub-divididas de acordo com a natureza da interação. Estas forças são conhecidas como / 43 / : de dispersão de London, de Keesom e de Debye. As forças de dispersão de London resultam das flutuações de densidade eletrônica de moléculas ou átomos. Uma molécula não polar apresenta, em qualquer momento, um dipolo elétrico cujo valor pode ser ou não zero e que varia rapidamente. Assim, quando duas moléculas isoladas aproximam-se, os dipolos instantaneos se correlacionam e acabam se atraindo. As forças de Keesom ocorrem entre dois dipolos permanentes quando estão separados por distâncias superiores às suas próprias dimensões geométricas. Dizemos então, que temos uma força de coesão intermolecular por interação dipolo-dipolo. Já as forças de Debye ocorrem entre dipolos permanentes e dipolos induzidos. Dentre estas forças, a de dispersão de London é a mais importante, considerando que as outras fornecem uma contribuição menor para a energia livre de superfície de vários sólidos (por exemplo: polímeros sintéticos / 7-9/).

Hamaker (citado na ref. 39) calculou as forças de atração entre superfícies macroscópicas considerando-as como a resultante das interações entre osciladores individuais constituintes da superfície. A força de atração entre superfícies planas e paralelas, varia com o inverso do cubo de sua distância de separação. A constante de proporcionalidade de Hamaker é, portanto, função de magnitude das forças de dispersão de London que atuam em cada superfície.

Quando as forças de dispersão são as determinantes do molhamento das superfícies por líquidos, a teoria de interação intermolecular, entre átomos ou moléculas constituintes da superfície e líquidos, é usada para relacionar forças intermoleculares com parâmetros termodinâmicos através de um modelo desenvolvido por Fowkes /44/ (este aspecto é abordado na seção 1.7.2).

Esta aproximação é válida para superfícies não polares (por exemplo: politetrafluoretileno e polietileno) que interagem somente através dos momentos de dipolos instantâneos; em outros casos (por exemplo: poliamidas e poliéster) deve-se considerar outros tipos de interação, como por exemplo: dipolo-dipolo e ácido-base.

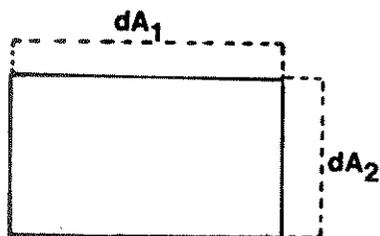
A molhabilidade de superfícies por adesivos e coberturas poliméricas (por exemplo: tintas) é determinada pelas interações sólido/líquido. Dentre os tipos de interações existentes, as de van der Waals são muito importantes, como foi mostrado por Schonhorn /45/ em seus trabalhos pioneiros sobre adesão de plástico, vidro e metal. Até então, mesmo com o uso dos mais variados tipos de adesivos, não se conseguia colar de maneira firme vidro e plástico. Hoje sabe-se que o aquecimento do plástico a uma temperatura acima do seu ponto de amolecimento faz com que ele se amolde à superfície de vidro, chegando a uma proximidade da ordem de alguns angstrom, que garanta a adesão entre ambos através de simples ação das forças de van der Waals. A estabilidade mecânica de juntas, obtidas por forças de van der Waals, pode ser superior a força coesiva de muitos aderendos, desde que um bom contato interfacial entre as superfícies que interagem, seja atingido.

Os tratamentos de superfícies de polímeros, geralmente introduzem grupos funcionais polares capazes de formar pontes de hidrogênio, cuja magnitude independe dos momentos de dipolo. Existem boas evidências de que as pontes de hidrogênio estão envolvidas por exemplo, na autoadesão do polietileno pré-tratado com descargas corona /22/. Este aspecto é abordado na seção 1.7.3.

1.6 Energia livre de superfície /46 /

A assimetria do potencial atrativo das moléculas, em uma interface sólido-ar, é responsável pela sua contínua tendência a penetrar no interior da fase. Em líquidos, a força (por unidade de comprimento) que se opõe a esta tendência é denominada de esforço de superfície (τ), sendo igual à energia livre de superfície ou tensão superficial (ν). Ao contrário dos líquidos, a tensão superficial dos sólidos não é necessariamente igual ao esforço de superfície. A tensão superficial é definida como o trabalho reversível necessário para aumentar a superfície de uma unidade de área e pode ser denominada, alternativamente, de energia livre de superfície (G^S); enquanto o esforço de superfície é o trabalho gasto no estiramento da superfície em um processo real qualquer. Para entender estas definições, imagina-se que a formação de uma nova superfície, por fratura de um cristal monoatômico, ocorra em duas etapas: i) cria-se as novas superfícies mas os átomos que as constituem mantêm-se na mesma posição que ocupavam no interior do sólido ou líquido; ii) os átomos, na região da superfície, reorganizam-se para atingir uma nova posição de equilíbrio. Em líquidos, existe uma etapa única na formação de uma nova superfície, já que a velocidade de rearranjo é muito alta, sendo o rearranjo simultâneo com a criação da superfície. Entretanto, em sólidos, a segunda etapa ocorre lentamente devido à sua baixa difusividade. Neste caso, é necessário considerar o esforço (que leva a um sistema fora de equilíbrio) e a energia livre de superfície separadamente.

Shuttleworth (citado na ref. 46) propôs uma relação entre a energia livre de superfície e o esforço de superfície para um sólido anisotrópico. Se a área é aumentada em duas direções, dA_1 e dA_2 , como mostra a fig. 1 então o aumento da energia livre é dado pelo trabalho reversível contra o esforço de superfície:



$$\tau_1 = G^S + A_1 \left(\frac{\partial G^S}{\partial A_1} \right)_{T,p} \quad \text{e} \quad \tau_2 = G^S + A_2 \left(\frac{\partial G^S}{\partial A_2} \right)_{T,p} \quad (1)$$

Para sólidos isotrópicos, a equação torna-se mais simples:

$$\tau = \left[\frac{\partial (AG^S)}{\partial A} \right]_{T,p} = G^S + A \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (2)$$

onde G^S é a energia livre de superfície por unidade de área a temperatura e pressão constantes. Para líquidos, o último termo da equação (2) é zero, conseqüentemente

$\tau = G^S$ ou $\tau = \gamma$, visto que G^S e γ são equivalentes; o mesmo será verdade para um sólido, se a mudança de área dA ocorrer por um caminho que o equilíbrio configuracional seja sempre mantido.

Por exemplo, no estiramento de um fio sob condições reversíveis, os átomos da fase interior movem-se em direção à superfície para aumentar a área; neste processo, não há mudanças nas propriedades da superfície. Por outro lado, se o estiramento do fio for feito sob condições em que o equilíbrio não prevaleça, o esforço de superfície terá um valor que difere na energia livre da superfície por uma quantidade $A \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{T,p}$ que pode ser dependente do tempo, isto é, a distribuição dos átomos do sólido, na superfície, pode apresentar uma grande dependência do seu passado, e a velocidade com que os átomos podem se rearranjar de modo a se tornarem equivalentes. Com isso, torna-se mais conveniente adotar a definição de tensão superficial (ou energia livre superficial), apresentada no início desta seção, já que a definição desta como a força (por unidade comprimento) que atua paralelamente à superfície pressupõe a equivalência entre os átomos constituintes da superfície.

Em líquidos, a tensão superficial pode ser medida por vários métodos: capilaridade, anel, métodos baseados no peso e volume das gotas, métodos em perfil de gotas e outros. Estes métodos não podem ser usados para medidas de tensão superficial de sólidos, devido à sua baixa fluidez. Em polímeros sólidos, o método usado, que pode fornecer informações a este respeito, é o método do ângulo de contato, introduzidos por Zisman /10/. Seu método baseia-se na medida do ângulo de contato entre uma série de líquidos homólogos (alcanos, por exemplo, com diferentes valores de γ) e a superfície em estudo.

Quando se coloca θ e γ em gráfico, obtem-se uma reta que é extrapolada para $\cos \theta = 1$, isto é, $\theta = 0^\circ$, fornecendo o valor da tensão superficial crítica do sólido que alguns autores usam como uma estimativa da tensão superficial de sólidos.

1.7 Ângulo de contato: Equações Termodinâmicas

Quando se coloca uma gota de líquido sobre a superfície sólida, ela poderá se espalhar em maior ou menor grau, e esta tendência é determinada pela interação entre as duas fases consideradas. O grau de interação, entre um líquido e um sólido e o espalhamento decorrente desta interação, é caracterizado pelo ângulo de contato (θ). Este é definido conforme a fig. 2.

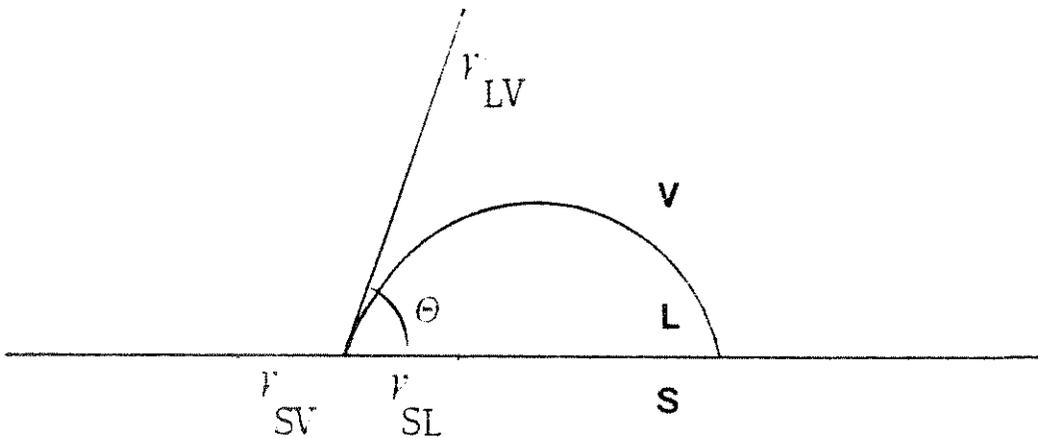


Fig. 2 Representação esquemática de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida e das tensões que atuam no ponto de contato das três fases: sólido (S), líquido (L), vapor (V) e do ângulo de contato (θ).

Observando a fig. 2, torna-se fácil imaginar que $\theta = 0^\circ$ ocorre quando há tendência espontânea do líquido a espalhar-se completamente sobre a superfície em que é exposto; $\theta = 180^\circ$ indica uma tendência ao mínimo contato entre as superfícies do sólido e do líquido.

O ângulo, $\theta = 90^\circ$ também chamado ângulo de contato limite, é usado arbitrariamente como critério para decidir-se se um líquido molha ou não a superfície.

No século passado, Thomas Young (citado na ref. 47) equacionou as tensões de superfície (γ), usando três vetores coplanares, ilustrados na fig. 2, que atuam em um ponto de contato comum entre as três fases que se interagem; sólido (S), líquido (L) e vapor (V):

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

Aqui, γ_{SL} e γ_{SV} não podem ser medidos diretamente, e daí a dificuldade da verificação experimental de Young /48/.

Um tratamento termodinâmico mais rigoroso da equação de Young foi proposto por Bangham e Razouk (citado na ref. 42) que realizaram um importante trabalho sobre adsorção de vapor de líquidos sobre superfícies sólidas. A condição de equilíbrio, descrita pela equação de Young, é atingida quando o sistema encontra-se saturado com o vapor:

$$\gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^0} \cos \theta \quad (4)$$

onde V^0 indica que o sistema está saturado com o vapor do líquido. Bangham e Razouk mostraram que, se a energia livre de superfície do sólido no vácuo é γ_{S^0} , o equilíbrio da pressão de espalhamento (π_e) do vapor saturado sobre o sólido é dado por:

$$\pi_e = \gamma_{S^0} - \gamma_{SV^0} \quad (5)$$

O ângulo de contato de um líquido sobre um sólido depende, portanto, da energia livre de superfície do sólido e pode mudar em função desta. Dupré (citado na ref.42), usando argumentos termodinâmicos, mostrou que o trabalho reversível de adesão (W_A) por unidade de área entre o sólido e líquido é igual a mudança na energia livre por unidade de área da interface:

$$W_A = \gamma_{S^0} + \gamma_{LV^0} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Substituindo-se o γ_{so} da equação (5) e (6) na equação (4), resulta em uma outra que é conhecida como equação combinada de Young-Dupré:

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (7)$$

As determinações experimentais da pressão de espalhamento (π_e) de vários líquidos, em superfícies de alta energia, tais como a de metais e óxidos metálicos /49,50 / são feitas a partir de isotermas de adsorção de vapor, e os valores obtidos de π_e contribuem significativamente para o trabalho de adesão calculado pela equação 7. Por outro lado, Zisman /10 / sugere que a pressão de espalhamento (π_e) de líquidos, em sólidos de baixa energia livre de superfície (por exemplo: polímeros), fornece uma contribuição desprezível para o trabalho de adesão reversível, já que ângulos de contato sobre estas superfícies são muito maiores do que zero. As medidas experimentais de π_e em superfícies de polímeros /51,52/ corrobora esta sugestão, embora existam exceções /53 /.

Quando um adesivo é aplicado no estado líquido a um substrato sólido, o trabalho de adesão termodinâmico pode ser calculado através da equação 7, conhecendo-se as tensões interfaciais relevantes. Contudo, o trabalho de adesão termodinâmico, em geral, é de várias ordens de magnitude menores do que a tensão de ruptura obtida entre o substrato sólido e o adesivo solidificado. Para separar esta interface sólido/sólido, é necessária uma grande quantidade de energia adicional, devido à deformação inelástica de certos sólidos.

A equação de Young-Dupré permite calcular o trabalho de adesão entre um líquido e um sólido, porém o seu uso é limitado a estudos comparativos da adesão de diferentes líquidos em um dado substrato sólido, devido a dependência do trabalho de adesão (W_A) à energia livre superficial dos líquidos (γ_{LV}).

1.7.1 Histerese de ângulo de contato

Na análise de superfície pela técnica de ângulo de contato, são tomados valores durante o aumento e durante a diminuição do volume da gota de líquido ou ar. Os ângulos medidos, nos dois casos, são geralmente diferentes entre si, e este fenômeno é chamado histerese, medida pela diferença algébrica entre o ângulo de avanço e retrocesso do líquido sobre a superfície sólida.

As suas causas são /54,55 /: rugosidade, heterogeneidade, difusão, intumescimento e reorientação (em escala molecular) de grupos funcionais polares da superfície sólida. As duas primeiras causas são mais comuns, e são discutidas nos itens 1.7.1.1 e 1.7.1.2. As outras são mais difíceis de analisar, porque, em alguns casos, a escala de tempo dos processos a elas associados é da mesma ordem de grandeza que a velocidade de movimento do líquido sobre a superfície.

1.7.1.1 Rugosidade superficial

O fator rugosidade (r) é definido como a razão entre a área real (que considera as ondulações da superfície) e a área geométrica (que considera a projeção planar da superfície). Para uma superfície não composta onde o líquido molha completamente a superfície sem a formação de vazios, (por exemplo, sem o aprisionamento de bolhas de ar), a gota de líquido assume um formato que corresponde a uma situação de mínima energia livre. Sob estas condições, a rugosidade é dada pela equação de Wenzel /56 /:

$$r = \frac{\cos \Phi}{\cos \Theta} \quad (8)$$

onde Φ é o ângulo de contato aparente, e Θ é o ângulo de contato intrínseco da superfície real. Esta equação mostra que, se o ângulo de contato intrínseco do sólido é menor do que 90° , o ângulo de contato aparente torna-se menor com o aumento da rugosidade. Por outro lado, se o ângulo de contato é maior que 90° , o aumento da rugosidade eleva o ângulo de contato aparente. Com isso, certas superfícies sólidas aumentam sua molhabilidade com a abrasão.

Observa-se, na fig. 3, que o ângulo de contato aparente (Φ) do líquido sobre a superfície rugosa pode ser escrito em função do ângulo de contato intrínseco (Θ). Portanto:

$$\Phi = \Theta \pm \alpha \quad (9)$$

onde α é a inclinação local da superfície no ponto de contato do líquido com o sólido. Quando α é máximo, os ângulos Φ máximo e mínimo, obtidos a partir da equação 9, foram atribuídos por Shuttleworth e Bailey (citado na ref. 39), aos ângulos de avanço (Φ_a) e de retrocesso (Φ_r) respectivamente.

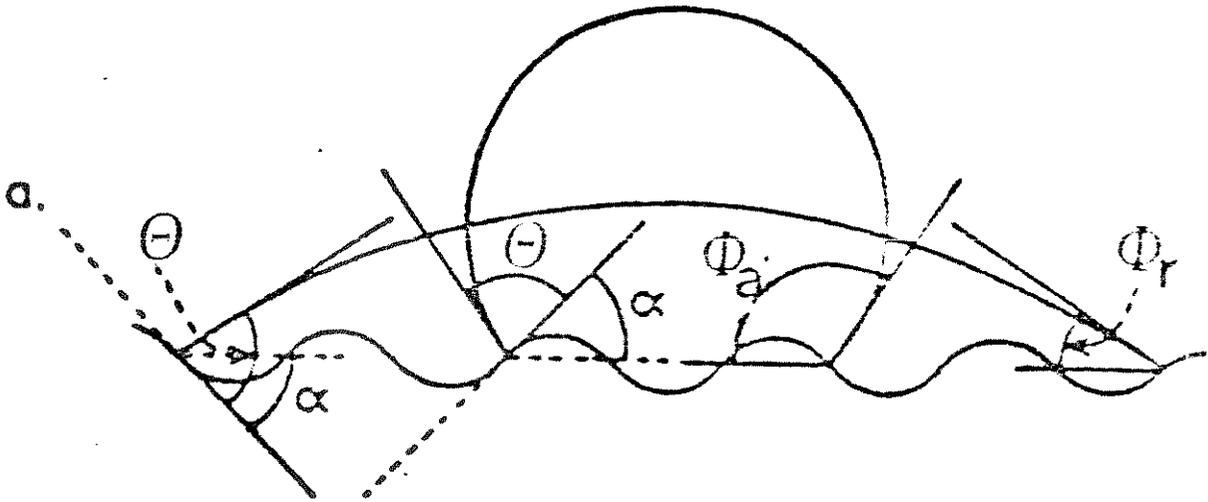


Fig. 3 Representação esquemática dos ângulos aparentes de avanço (Φ_a) e de retrocesso (Φ_r) de um líquido sobre uma superfície não composta e rugosa.

Os líquidos que tem ângulos de contato intrínsecos elevados não penetram completamente nas reentrâncias da superfície, ocluindo ar e gerando superfícies compostas. Estas apresentam uma fração de área de contato formada por interface sólido/líquido (Ω_{SL}), e outra formada por interface líquido/ar (Ω_{LV}). Sob tais condições, Cassie e Baxter / 57 / propuseram uma equação para o cálculo do ângulo de contato de líquidos sobre superfícies compostas:

$$\cos \Phi = \Omega_{SL} \cos \Theta - \Omega_{LV} \quad (10)$$

Esta equação resulta na equação de Wenzel (eq. 8), quando $\Omega_{LV}=0$, isto é, o líquido molha completamente a superfície, preenchendo, assim, as suas reentrâncias. Por outro lado, quando $\Omega_{LV} \neq 0$, isto é, uma fração do líquido espalha-se sobre o ar aprisionado nas reentrâncias da superfície e a outra fração espalha-se sobre a superfície sólida, gera uma superfície composta. A diferença entre os ângulos de contato (Φ), medidos durante o aumento e durante a diminuição do volume da gota de líquido, é chamada de histerese e é frequentemente, causada pela rugosidade e a decorrente natureza composta de superfície.

1.7.1.2 Heterogeneidade superficial

A histerese de ângulo de contato, em superfícies não rugosas, pode ser também atribuída a heterogeneidade química. Isto ocorre, quando diferentes regiões da superfície tem diferentes valores de energia livre de superfície. Uma superfície pode mostra variações na sua composição química, como é o caso de copolímeros bloco: a superfície destes é constituída por domínios que tem diferentes energias livres de superfície. Polímeros e metais cristalinos tem uma elevada densidade molecular e atômica e, portanto, podem apresentar energias livres de superfície diferentes das de suas formas amorfas. Os diferentes planos nos cristalográficos também possuem diferentes empacotamentos; por esta razão, superfícies policristalinas são geralmente heterogêneas.

Cassie (citado na ref. 42) propôs que o ângulo de contato de equilíbrio (Φ) de uma superfície, constituída por dois tipos de domínios (1 e 2) e com ângulos de contato intrínsecos θ_1 , e θ_2 respectivamente, é dado por:

$$\cos \Phi = \Omega_1 \cos \theta_1 + \Omega_2 \cos \theta_2 \quad (11)$$

onde Ω_1 e Ω_2 são as frações de área dos domínios 1 e 2 respectivamente. Esta é uma equação mais geral do que a proposta por Cassie e Baxter para o ângulo de contato de equilíbrio de uma superfície rugosa composta (equação 10) em que o segundo termo é reduzido a Ω_{LV} ($\cos \theta = 180^\circ$).

Johnson e Dettre / 58 / propuseram um modelo para superfície heterogênea (fig. 4), análogo ao da superfície rugosa.

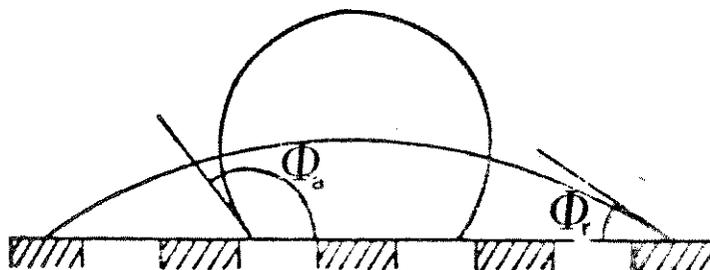


Fig. 4 Representação esquemática do ângulo de avanço, (Φ_a) e retrocesso (Φ_r) de uma gota de líquido sobre uma superfície heterogênea não rugosa (áreas escuras da superfície do sólido representam sítios de alta energia e áreas claras sítios de baixa energia).

Observa-se, na fig. 4, que o ângulo de contato de avanço é determinado pelos domínios de energia livre superficial baixa, enquanto o ângulo de retrocesso é determinado pelos domínios de energia livre superficial alta.

1.7.2 Forças intermoleculares e tensão interfacial

Os diferentes tipos de forças intermoleculares que atuam nas superfícies ou interfaces são aditivos. Por isso, enquanto a tensão superficial da água é resultante de forças polares e pontes de hidrogênio, somadas às forças de dispersão, a de alcanos é atribuída somente às forças de dispersão. Fowkes/44/ propôs que só forças semelhantes interagem entre si, portanto a interação entre alcanos e sólidos ou líquidos polares deve ser resultante somente das forças de dispersão, e pode ser calculada desde que se conheça a componente dispersiva (devido às forças de dispersão) da tensão interfacial.

O conceito de tensão interfacial, em termos moleculares, pode ser entendido através do modelo proposto por Fowkes / 44 / : a interface, formada entre dois líquidos imiscíveis (1 e 2) é confinada a uma camada de espessura molecular (fig. 5).

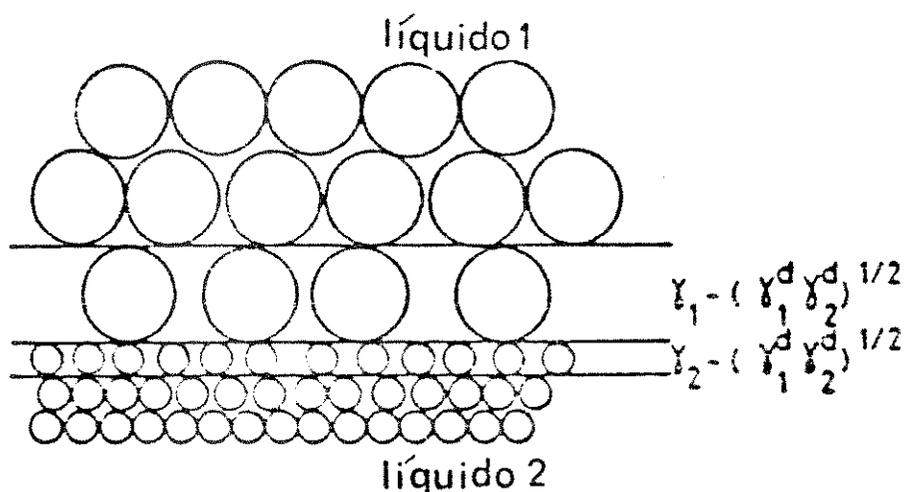


Fig. 5 Arranjo esquemático de moléculas na interface entre dois líquidos imiscíveis.

A tensão superficial do líquido 1 é γ_1 ; como o líquido 2 está em contato com 1, a atração da camada superficial do líquido 1 para o seu próprio interior é oposta à atração pelo líquido 2; por isso a tensão da camada superficial do líquido é reduzida.

Uma situação semelhante ocorre na camada do líquido 2 que, na ausência do líquido 1, tem uma tensão ν_2 . A diminuição das tensões nas monocamadas, causada pela formação da interface entre os dois líquidos, é uma média das tensões e representa a magnitude das interações intermoleculares atuantes nesta interface. Fowkes usou a aproximação da média geométrica de Berthelot. Consequentemente, a tensão na camada interfacial entre os líquidos 1 e 2 (ν_{12}), pode ser definida com a soma das tensões das camadas moleculares:

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 - 2(\nu_1^d \nu_2^d)^{1/2} \quad (12)$$

Os índices 1 e 2 referem-se aos líquidos 1 e 2 respectivamente. Por outro lado, se um líquido interagir com um sólido somente por forças de dispersão, a energia livre entre líquido e sólido (ν_{SL}) pode ser calculada através de uma equação semelhante a anterior:

$$\nu_{SL} = \nu_{SV^0} + \nu_{LV^0} - 2(\nu_S^d \nu_L^d)^{1/2} \quad (13)$$

onde ν_{SV^0} e ν_{LV^0} são as energias livres de superfícies do sólido (S) e do líquido (L) saturados com vapor (V) do líquido; ν_S^d e ν_L^d são as contribuições das forças de dispersão às energias livres de superfícies do sólido e do líquido.

Girifalco e Good /60/ propuseram uma expressão para o cálculo da tensão interfacial líquido/líquido e este foi estendido posteriormente para a interface sólido/líquido. A equação, obtida por eles, difere da anterior (equação 13), devido ao parâmetro ϕ que é introduzido no termo final da expressão:

$$\nu_{SL} = \nu_{SV^0} + \nu_{LV^0} - 2\phi(\nu_S^d \nu_L^d)^{1/2} \quad (14)$$

onde ϕ pode ser definido pela seguinte relação:

$$\phi = 4(\nu_a \nu_b) / (\nu_a^{1/3} + \nu_b^{1/3})^2 \quad (15)$$

Os índices **a** e **b** referem-se a duas fases que se interagem, **v** é o volume molar. O parâmetro ϕ pode ser determinado por meio das propriedades dos líquidos tais como: a polarizabilidade molecular, momento de dipolo e potencial de ionização.

Para líquidos e sólidos que interagem e onde não há interações específicas por pontes de hidrogênio, ϕ é aproximadamente igual a unidade. Contudo, o cálculo de ϕ requer o conhecimento da composição exata das superfícies que interagem, e torna-se difícil avaliá-lo em situações reais, onde a adesão envolve interações entre adesivos de composição complexa e substratos quimicamente heterogêneos.

Nos casos em que o sólido e o líquido são polares, Owens e Wendt /61/ sugerem que as forças polares podem atuar na interface formada, somadas às forças de dispersão de London. As interações polares entre as duas fases (sólido/líquido) podem ser calculadas através da média geométrica das contribuições ou parcelas das energias livres de superfície de ambas as fases, como no caso das forças de dispersão. Reunindo as contribuições de dispersão e as polares, a energia livre interfacial (γ_{SL}) pode ser escrita:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV}^0 + \gamma_{LV}^0 - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (16)$$

combinando-se esta equação com a de Young-Duprê e considerando-se desprezível a pressão de espalhamento (π_e), deduz-se uma expressão para trabalho de adesão reversível entre sólido e líquido polares:

$$W_A = \gamma_{LV}^0 (1 + \cos\theta) = W_A^p + W_A^d = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (17)$$

As medidas de ângulo de contato de dois líquidos, cujos γ_L^d e γ_L^p são conhecidos, com uma mesma superfície sólida, torna-se possível calcular o γ_S^d e γ_S^p . A soma destes parâmetros fornece uma estimativa da energia livre de superfície do sólido.

A resolução das energias livres de superfície em duas componentes, γ_S^d e γ_S^p , fornece um método qualitativo para o estudo das mudanças da composição química de superfícies de polímeros. Kruger e Potente (citado na ref.42) mediram o γ_S^d e γ_S^p de filmes de polipropileno em função do tempo de oxidação por tratamento corona; e mostraram que o aumento de energia de superfície é devido às variações da componente polar (γ_S^p).

Calculando as componentes da energia livre de sólidos Wu, Potente e Kruger (citado na ref. 42) a propuseram o uso da equação 17 para calcular a energia livre interfacial de dois sólidos. Em polímeros, os valores obtidos a partir desta equação são menores do que os medidos experimentalmente, através de ensaios mecânicos, e a razão para esta diferença será discutida na seção 1.8.

1.7.3 Interações ácido-base: Teoria de Fowkes

O trabalho de adesão entre materiais polares contém dois termos: um devido à contribuição das forças de dispersão, (W^d) e outro devido à contribuição das forças polares (W^p). Este tratamento, desenvolvido na seção 1.7.2, permite calcular a energia livre de superfície do sólido e as energias livres interfaciais S/L e S/S. Contudo, Fowkes / 59 / propõe que além da contribuição polar e da dispersão, deve-se considerar as interações específicas em virtude das pontes de hidrogênio. Assim, a soma de todos os diferentes trabalhos de interação é igual ao trabalho total (W_A):

$$W_A = W^d + W^p + W^h \quad (18)$$

As superfícies de polímeros pré-tratadas, geralmente, contém grupos funcionais polares capazes de interagir por pontes de hidrogênio, e aqueles podem ser divididos em três tipos:

- i) aceptores de prótons (ésteres, cetonas, éteres de aromáticos);
- ii) doadores de prótons (moléculas parcialmente halogenadas);
- iii) acceptor e doador de prótons (amidas, amins e alcoois).

Dann / 62 / mediu o ângulo de contato de diferentes líquidos do tipo (iii) sobre um grande número de superfícies de polímeros. Fowkes, usando os valores obtidos por Dann, obteve uma relação linear entre $W_A - W^d$ (equação 17) em função da parcela V_L^P da energia de superfície dos diferentes líquidos. Isto implica que a contribuição polar, no trabalho de adesão, varia linearmente com a energia livre de superfície e não é igual a média geométrica sugerida por Owens e Wendt / 61 / .

Fowkes atribui este comportamento a interações específicas por pontes de hidrogênio que atuam nas interfaces formadas, baseando-se nos trabalhos de Drago et al /63,64/, os quais consideram as pontes de hidrogênio como interações ácido-base. Drago sugere que as interações, em solução, são, aproximadamente, a resultante das interações dispersivas e das interações ácido-base; entretanto, a contribuição devido a interações dipolo-dipolo é desprezível. As medidas de entalpias de interação ácido-base (ΔH^{AB}) foram obtidas por Drago, para um grande número de ácido e bases de Lewis em solventes neutros (CCl_4), caracterizando cada ácido (A) e base (B) por duas constantes C e E:

$$-\Delta H^{AB} = C_A C_B + E_A E_B \quad (19)$$

Assim, o trabalho de adesão total entre dois materiais é o resultado das interações de dispersão de London, das polares e das de pontes de hidrogênio e pode ser expresso através da seguinte equação:

$$W_A = 2 \left(\gamma_A^d \gamma_B^d \right)^{1/2} + f (C_A C_B + E_A E_B) N^{AB} - W_A^p \quad (20)$$

onde N^{AB} é o número de moles do par ácido-base por unidade de área e $f = 1$ converte a entalpia por unidade de área em energia livre. Esta equação fornece um valor para o número de pares ácido-base que está presente na interface formada. As pontes de hidrogênio, formadas entre polímeros e líquidos, permitem que grupos funcionais ácido-base concentrem-se na interface formada. Isto é consistente com a tendência que toda superfície tem a minimizar a sua energia livre por reorientação molecular dos grupos funcionais / 65 / .

1.8 Trabalho de adesão prático e trabalho de adesão termodinâmico

A situação mais usual, na prática de adesão, é a junção entre dois materiais sólidos através de uma camada adesiva. A resistência mecânica de juntas, assim obtidas pode ser medida por vários métodos / 66 / . Um método que é bastante usado é do despelamento (peeling) que consiste em aplicar uma força normal ao plano da junta.

A partir de medidas de força em função do deslocamento (dx), calcula-se o trabalho de adesão prático (W prático):

$$W_{\text{prático}} = \int F dx \quad (21)$$

Em polímeros, o trabalho de adesão prático, geralmente, é maior do que o trabalho de adesão termodinâmico, calculado a partir da equação clássica de Duprê e dos modelos semi-empíricos discutidos na seção 1.7.2. A razão para esta diferença é atribuída à energia de dissipação inelástica durante a ruptura da junta /67,68 /.

O trabalho de adesão prático depende de alguns fatores, tais como /69 /: espessura do adesivo e aderendo, tamanho da amostra, temperatura, técnica de medida, modo de aplicação das forças externas, velocidade de fratura, propriedades de volume do adesivo e aderendo, presença de sítios frágeis (camadas pouco coesas), tensões locais, etc. Por exemplo, o trabalho de adesão prático, calculado a partir da tensão de despelamento, depende da velocidade média de fratura e do ângulo de aplicação das forças externas. Por outro lado, a medida do trabalho de adesão termodinâmico deve depender exclusivamente das interações interfaciais e independe de todos os fatores de outra natureza, que influenciam o trabalho de adesão prático. Portanto, a relação do trabalho de adesão prático com o de adesão termodinâmico e outros fatores que a influenciam depende do modo de falha da junta e pode ser dividida em dois casos;

1. Quando a ruptura da junta ocorrer em uma interface (superfície) bem definida:

Trabalho de adesão prático = \mathcal{F} (trabalho de adesão termodinâmico e outros fatores).

2. Quando a ruptura da junta ocorrer na região interfacial (a qual tem uma espessura finita), então:

Trabalho de adesão prático = \mathcal{F} (energia de ligação interatômica ou intermolecular na região interfacial e outros fatores).

No primeiro caso, o trabalho de adesão termodinâmico somente pode ser determinado a partir do trabalho de adesão prático, no caso de se conhecer, quantitativamente, e/ou minimizar a contribuição de cada um dos fatores de volume que influenciam este último.

Por exemplo, o trabalho de adesão prático em polímeros é função da velocidade de fratura. Este comportamento é atribuído às suas propriedades viscoelásticas que podem ser praticamente eliminadas, quando se obtém, por extrapolação, o trabalho de adesão à velocidade tendendo a zero. Aqui, desde que a falha da junta seja exclusivamente interfacial, os resultados de ensaios mecânicos (despelamento), em alguns sistemas estudados, são comparáveis aos valores obtidos, usando-se os modelos semi-empíricos discutidos na seção 1.7.2 / 67,68 /. Entretanto, na maior parte dos casos práticos não existe uma interface definida na ruptura de juntas, e a avaliação da contribuição de outros fatores torna-se difícil ou quase impossível. Nestes casos, não se pode estabelecer correlações simples e diretas entre o trabalho de adesão prático e o trabalho de adesão termodinâmico.

1.9 Ensaio mecânico de despelamento: Teoria

Hata (citado na ref. 70), baseando-se em argumentos mecânicos, propôs uma relação muito simples, válida em ensaios de um filme flexível e inextensível, ligado a uma superfície rígida (fig. 6) dada pela seguinte equação:

$$f = \frac{W'}{1 - (\cos \alpha)} \quad (22)$$

onde f é a força de despelamento por unidade de largura do filme, α é o ângulo de despelamento e W' é o trabalho de adesão que é duas vezes a energia da superfície de fratura.

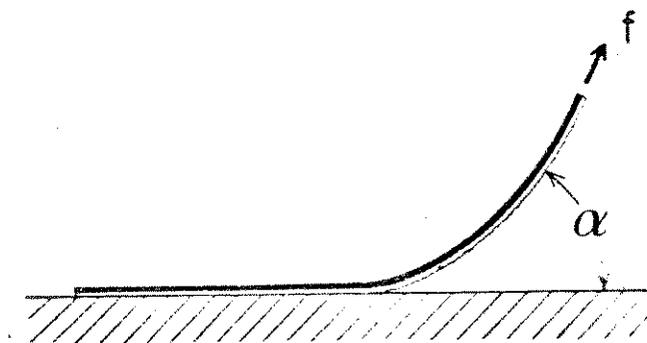


Fig. 6 Representação esquemática do ensaio de despelamento de um filme flexível aderido a uma superfície rígida.

Estudos posteriores a estes mostraram que a força de despelamento depende da espessura do adesivo e do aderendo, devido à energia dissipada durante a ruptura de ambos materiais que são, geralmente, viscoelásticos.

A equação básica do ensaio de despelamento é deduzida para o caso em que não ocorre dissipação de energia. A seguir, serão apresentadas as equações válidas, quando há dissipação de energia na camada adesiva e no aderendo.

A força necessária para um despelamento contínuo e elástico é originada da seguinte condição termodinâmica /70 / :

$$\delta G = \delta G^e + \delta G^s \quad (23)$$

onde G^s é a energia livre de superfície e G^e é a energia elástica. O trabalho, realizado pela força externa f , é armazenado como energia potencial que é expressa por unidade de largura

$$G^e = -2 \int_0^{E_b} f dx (\text{aplicado}) \quad (24)$$

onde f é a força aplicada. A variação da energia livre de superfície na propagação da ruptura é dado por:

$$\delta G^s = W dx \quad (25)$$

onde W é duas vezes a energia livre de superfície por unidade de área. A partir da equação (24) temos:

$$\delta G^e = -2 \delta \int f dx (\text{aplicado}) \quad (26)$$

$$= -2 \int \frac{\partial f}{\partial x} dx (\text{aplicado}) \delta x (\text{ruptura}) \quad (27)$$

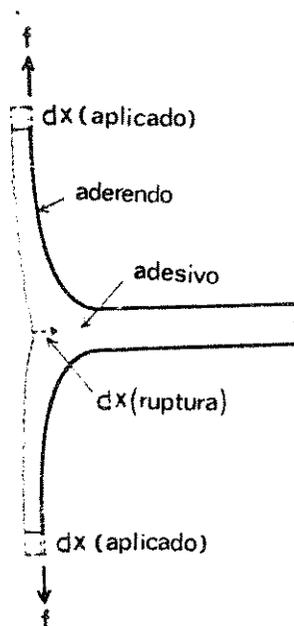


Fig. 7 Representação esquemática do ensaio de descolamento de junta adesiva obtida com filmes flexíveis

Considerando-se que os filmes são inextensíveis:

$$dx(\text{aplicado}) = \delta x (\text{ruptura}) \quad (28)$$

A equação (27) é integrada em relação a ∂f , resultado em uma tensão de descolamento $f(E_b)$:

$$\delta G^e = -2 f(E_b) \quad (29)$$

A partir das equações 23, 25 e 29, omitindo-se os parênteses, pode-se obter:

$$2f = W \quad (30)$$

Para o descolamento acompanhado de dissipação de energia por deformação viscoelástica do adesivo, pode-se adotar a seguinte expressão:

$$\delta G = \delta G^e + \delta G^s + \delta U' \quad (31)$$

onde U' é a energia de dissipação. Se a energia é dissipada na camada adesiva, U por unidade de largura pode ser escrito da seguinte forma:

$$\delta U' = hu' \delta x \text{ (ruptura)} \quad (32)$$

onde h é a espessura da camada adesiva e U' é a energia dissipada por unidade de volume do adesivo.

Usando-se o mesmo desenvolvimento anterior, as equações 31 e 32 resultam na seguinte relação:

$$2f = W + hu' \quad (33)$$

Por outro lado, a dissipação da energia pode ocorrer no aderendo. Então, análogo ao caso anterior, a força de desprendimento torna-se:

$$2f = W + 2w' \quad (34)$$

onde w' é a energia dissipada por unidade de largura e unidade de comprimento, durante a deformação do aderendo.

1.10 Como as juntas falham /71 / ?

Experimentalmente, a adesão é medida em termos do trabalho de separação entre as superfícies de dois ou mais corpos (seção 1.9, figs. 6 e 7). Em um sistema simples de dois componentes, esquematizados na figura 8, a separação pode ocorrer em uma ou mais das 5 regiões, isto é, a falha pode propagar-se: nos interiores das duas fases (1 e 5), na interface (3) ou nas suas adjacências (2 e 4).

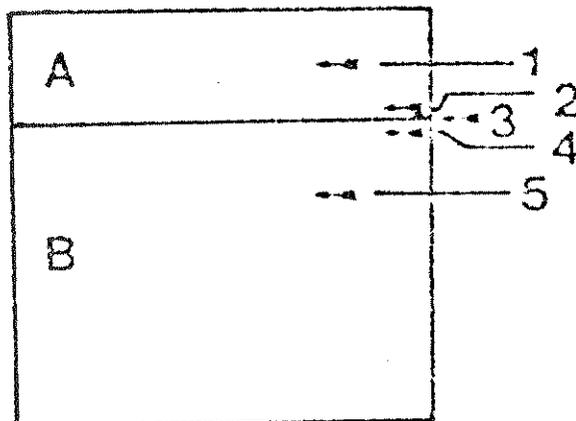


Fig. 8 Representação esquemática de uma junta formada de dois componentes.

Em sistemas reais, existe um maior número de interfaces, como está ilustrado na fig. 9, causando uma considerável complexidade na análise da falha da junta. Aqui a falha da junta pode ocorrer nas regiões A, B ou C (linha pontilhada), e neste caso denomina-se de falha coesiva, vale dizer, a separação está relacionada com as forças coesivas das várias fases; pode também ocorrer falha nas regiões 1 e 3, formadas por camadas pouco coesas que se localizam próximas à interface, e ainda, na região 2 como falha interfacial.

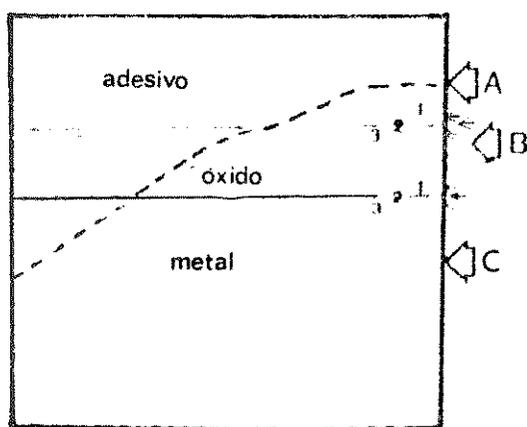


Fig. 9 Representação esquemática de interfaces em uma junta adesiva.

Contudo, os sistemas reais não apresentam interfaces bem definidas, conceitualmente interpretadas como planos matemáticos divisórios entre duas fases. De fato, as superfícies reais apresentam uma região interfacial ou interfase (fases intermediárias) que tem uma espessura cujas propriedades físico-químicas são diferentes daquelas da fase contígua. As interfases, às vezes, pré-existent nos aderendos ou podem ser formadas pelas interações entre aderendos-adesivos e/ou revestimentos, durante a formação da junta.

Em alguns casos, a inspeção visual é suficiente para determinar o local de falha da junta adesiva, como por exemplo, na ruptura coesiva do aderendo.

Entretanto, na maioria dos casos práticos, o exame visual de superfícies, obtidas por fratura de juntas, é inadequado; nestes casos, para determinar os locais de falha das juntas, deve-se usar técnicas analíticas na investigação das superfícies de fratura.

1.11 Generalidades sobre as técnicas usadas

1.11.1 Espectrofotometria infravermelha de refletância

A espectrofotometria infravermelha de refletância baseia-se na análise espectral da radiação infravermelha refletida, na interface entre o elemento de reflexão interna (prisma) e a amostra. Quando a radiação incidente é refletida somente uma vez nesta interface, a técnica é denominada de reflexão total a tenuada (tradução de: Attenuated Total Reflexion, ATR). Se a radiação refletida propagar-se através do elemento de reflexão interna, sofrendo algumas reflexões consecutivas, a técnica é chamada de reflexão interna múltipla (tradução de: Multiple Internal Reflexion, MIR) (Fig.10). Em ambos os casos, se o índice de refração da amostra for menor do que o do prisma (elemento de reflexão), a radiação penetra a amostra até uma profundidade máxima de alguns micrômetros. Esta profundidade pode ser calculada através de uma equação desenvolvida por Harriks (citado nas referências 72,73,74):

$$d = \frac{\lambda}{2\pi(\sin^2\theta - n_2^2/n_1^2)^{1/2}} \quad (35)$$

onde d é definido como a distância abaixo da superfície na qual a amplitude do campo elétrico é $1/e$ do seu valor inicial; $\lambda_1 = \lambda/n_1$ é a razão entre o comprimento de onda e o índice de refração do prisma; θ é ângulo de incidência em relação à normal e à superfície e n_2/n_1 é a razão dos índices de refração da amostra (n_2) e do elemento de reflexão interna (prisma, n_1). A equação permite algumas conclusões: i) a profundidade amostrada aumenta com o aumento do comprimento de onda da radiação incidente; para regiões intermediárias, no infravermelho (2,5-25 μm), isto significa que existe um fator de 10 entre as profundidades calculadas nestes extremos; ii) quanto maior o θ , menor é a profundidade amostrada; iii) quando n_2 aproxima-se da unidade para um determinado valor de θ , maior é a penetração da radiação incidente, isto é maior o valor de d .

Os elementos de reflexão interna mais comuns são: KRS-5 (constituído de uma mistura de iodeto e brometo de tálio com índice de refração 2,4) e o cristal de germânio com índice de refração 4,0. Os cristais usados na reflexão interna múltipla dão nominalmente 9 ou 25 reflexões com ângulo de incidência variável ou fixo, dependendo do equipamento utilizado.

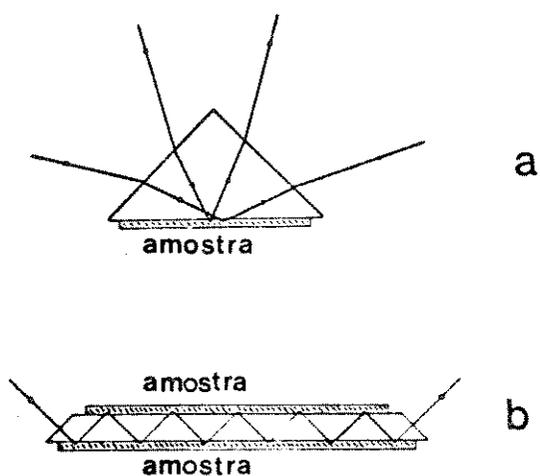


Fig. 10 Espectrofotometria Infravermelha de Refletância: a) reflexão total atenuada (tradução de: Attenuated Total Reflexion, ATR); b) Reflexão Interna Múltipla (tradução de: Multiple Internal Reflexion, MIR)

A espectrofotometria infravermelha de refletância é usada na identificação de amostras opacas e espessas, que não podem ser caracterizadas pela espectrofotometria infravermelha de transmissão, devido a elevada absorção e/ou espalhamento da radiação. A primeira técnica também é usada no estudo conformacional dos grupos moleculares das cadeias poliméricas, no acompanhamento das mudanças relativas de cristalinidade superficial e na caracterização de polímeros / 72, 75 /.

Neste trabalho, esta técnica foi usada na identificação de grupos superficiais dos filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio em meio ácido. As mudanças relativas de cristalinidade foram acompanhadas medindo-se a razão de intensidades entre as bandas associadas a regiões amorfas e cristalinas das amostras de PEBD pré-tratado com permanganato de potássio e da amostra não tratada.

1.11.2 Microscopia eletrônica de varredura / 76 / .

O microscópio eletrônico de varredura é constituído de um canhão eletrônico, geralmente, termoiônico e algumas lentes condensadoras que tem a função de projetar em um finíssimo feixe uma imagem reduzida da fonte em um ponto bem determinado da amostra. O ponto de impacto do feixe, na amostra, é variado através do uso de dois pares de placas de deflexão localizadas paralela - mente no percurso do feixe. Em cada ponto, o impacto do feixe provoca, entre outros fenômenos, a reflexão de uma parte dos elétrons incidentes, a emissão de elétrons secundários da amostra e a emissão de raio-x.

Os elétrons secundários são coletados em uma placa, gerando um sinal que modula a intensidade do feixe de elétrons de um tubo de raios catódicos. A varredura do feixe, neste tubo, é sincronizada com a varredura do feixe eletrônico sobre a amostra. Observa-se, na tela do tubo, uma imagem da porção de amostra que é varrida pelo feixe, na qual pontos (da imagem) claros correspondem a pontos (da amostra) que emitem alta intensidade de elétrons secundários.

A microscopia eletrônica de materiais não condutores é possível somente, se a superfície for recoberta por uma película condutora; geralmente usa-se ouro ou uma liga de ouro-paládio.

O ouro é usado porque é facilmente evaporado, tem grãos relativamente pequenos e apresenta um alto coeficiente de emissão de elétrons secundários.

Em polímeros, a microscopia eletrônica de varredura é usada para investigar a morfologia e topografia da superfície / 77,78 /; a resolução obtida depende da amostra.

Neste trabalho, esta técnica é usada na caracterização morfológica das superfícies de polietileno de baixa densidade (PEBD), pré-tratadas com permanganato de potássio, e também do MnO_2 depositado sobre PEBD.

1.11.3 Ângulo de contato

O ângulo de contato é um método poderoso e de baixo custo, bastante usado na caracterização de superfícies de polímeros sólidos. Embora seja um método relativamente simples, exige cuidados especiais do operador, principalmente, quanto à contaminação das amostras pelo manuseio e quanto à exposição direta à atmosfera ambiente / 79 /. Os aspectos teóricos são abordados na seção 1.7.

Existem vários métodos para medir-se ângulo de contato / 80 /, mas dois destes são mais comuns: o da gota sêssil e o da bolha sêssil. Em ambos os casos, as medidas dos ângulos de contato podem ser feitas pela medição direta na imagem ampliada de uma bolha ou gota, em repouso sobre uma superfície, projetada em um anteparo. Alternativamente, a medida de ângulo pode ser feita em uma fotografia da gota ou bolha.

O método da bolha sêssil foi usado, neste trabalho, por apresentar algumas vantagens em relação ao outro: i) maior dificuldade de contaminação da superfície durante a medição; ii) atingimento mais rápido do equilíbrio da pressão de vapor do líquido na bolha. A grande desvantagem deste método é a dificuldade de aderir bolhas de ar em superfícies muito molháveis, o que dificulta a medição de ângulos de contato pequenos.

Este método foi usado para medir-se ângulos de contato nos filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio e no filme não tratado, usando-se como líquido a água.

1.11.4 Ensaio macânico de despelamento

Os aspectos teóricos da técnica do despelamento são abordados na seção 1.9. O ensaio de despelamento é usado para comparar forças relativas de adesivos e os efeitos de tratamento da superfície /66/. Estas comparações, em geral, são feitas, usando-se uma velocidade de deslocamento constante e registrando-se a força aplicada em função do deslocamento. Para muitos adesivos, após o pico inicial, a tensão de despelamento é relativamente constante durante a propagação da falha. Por outro lado, existem casos, onde as tensões de despelamento variam muito, e daí surge a necessidade de expressar os resultados das juntas, usando-se tensões de despelamento máxima, média e mínima.

O ensaio de despelamento foi usado para investigar a estabilidade mecânica de juntas obtidas com polietileno pré-tratado com permanganato de potássio de potássio, por diferentes procedimentos.

1.11.5 Concentração superficial de grupos funcionais polares em polietileno de baixa densidade

Existem poucos métodos para determinar a concentração superficial de grupos polares ($-C=O$) do polietileno, mas o método, geralmente usado é o da adsorção de ^{45}Ca em meio aquoso que é monitorada pela contagem da radiação β /81-84/. Os valores obtidos para o polietileno de baixa densidade oxidado, usando-se diferentes concentrações de KClO_3 (2-5%), correspondem a $(20 \pm 2) 10^{14}$ sítios cm^{-2} /82/. No entanto, os grupos carboxila, covalentemente ligados a superfície do polietileno, podem ser determinados por fluorescência /85/, usando-se a 4-metil-7-hidroxicumarina que é ligada a carboxila do PEBD por uma sequência de reações e, posteriormente, hidrolisada. Em seguida, faz-se a leitura de fluorescência da solução obtida por hidrólise. Um outro método /19,85/ consiste em ligar a N-hidroxisuccinamida aos grupos carboxila do PEBD, a qual reage, subsequentemente, com a glicina, contendo um dos hidrogênios da metila substituído pelo trítio /88/. A glicina marcada, covalentemente, é hidrolisada e transferida para um fluído de cintilação. Usando-se ambos os métodos, os valores obtidos para concentração superficial de grupos carboxila da superfície de PEBD (tratado com ácido crômico concentrado) são: $16 \cdot 10^{14}$ e $20 \cdot 10^{14}$ sítios cm^{-2} respectivamente.

O alto custo dos reagentes usados e a dificuldade de importá-los levou-nos a estabelecer uma metodologia para estimar a concentração superficial de grupos carboxila, gerados na oxidação de filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio.

1.12 Objetivos do trabalho:

- i) Obtenção de juntas adesivas com polietileno de baixa densidade (PEBD), pré-tratado com permanganato de potássio;
- ii) verificação da resistência mecânica destas juntas e determinação dos seus perfís de fratura;
- iii) exame das superfícies de PEBD, pré-tratadas e das obtidas por fratura de juntas adesivas, visando sua caracterização morfológica e físico-química;
- iv) elaboração de um modelo representativo das forças responsáveis pela estabilidade ou instabilidade das juntas obtidas conforme i).

2. Experimental

2.1 Preparação dos filmes de PEBD para adesão

A preparação das amostras para ensaios de adesão é feita da seguinte forma: filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), (Plastitécnica, SP), previamente lavados com detergente, água e etanol, enxugados com papel absorvente e secos por 1 hora a 60°C, são pré-tratados com permanganato de potássio usando-se 3 procedimentos diferentes: i) imersão de filmes de polietileno 10 min em solução aquosa de KMnO_4 0,2M/ HNO_3 0,2M, a 80°C, (procedimento I); ii) imersão de filmes, por 12 horas em KMnO_4 0,1M/ HNO_3 0,2M, a 80°C, (procedimento II); iii) idem ao procedimento II, seguido de remoção do MnO_2 com HCl 6M (procedimento III). Os filmes são retirados do banho, lavados com água destilada, esfregados com papel absorvente para remover o óxido não aderente e secos a temperatura ambiente e/ou 80-85°C, durante 30 min. Os filmes são pesados antes e após o tratamento para determinar a variação de massa. No caso de filmes de PEBD pré-tratados, dos quais o MnO_2 é removido com HCl 6 M, a variação foi utilizada para estimar a espessura média da camada polimérica, removida no tratamento oxidativo; isto é feito conhecendo-se a perda de massa por unidade de área geométrica do filme e de sua densidade.

2.2 Preparação das juntas adesivas

Juntas adesivas são assim obtidas: toma-se dois pedaços de PEBD preparados para adesão e aplica-se, sobre uma face de cada um deles, uma camada de adesivo epoxi (Araldite, Ciba Geigy) de uso geral. As faces contendo epoxi são justapostas e passadas entre rolos de alumínio com espaçamento ajustável. As juntas assim obtidas são curadas sob pressão de 540 Pa durante 30 min a 85-90°C ou durante 24 horas a temperatura ambiente. A espessura média da camada adesiva é obtida pela diferença entre as medidas tomadas em 7 regiões diferentes da área aderida e as de dois filmes de PEBD justapostos, usando-se um micrômetro. A espessura média obtida em 10 amostras é igual a $0,03 \pm 0,01$ mm. A sequência experimental desde o pré-tratamento com permanganato de potássio até a obtenção da junta está esquematizada na fig. 1.

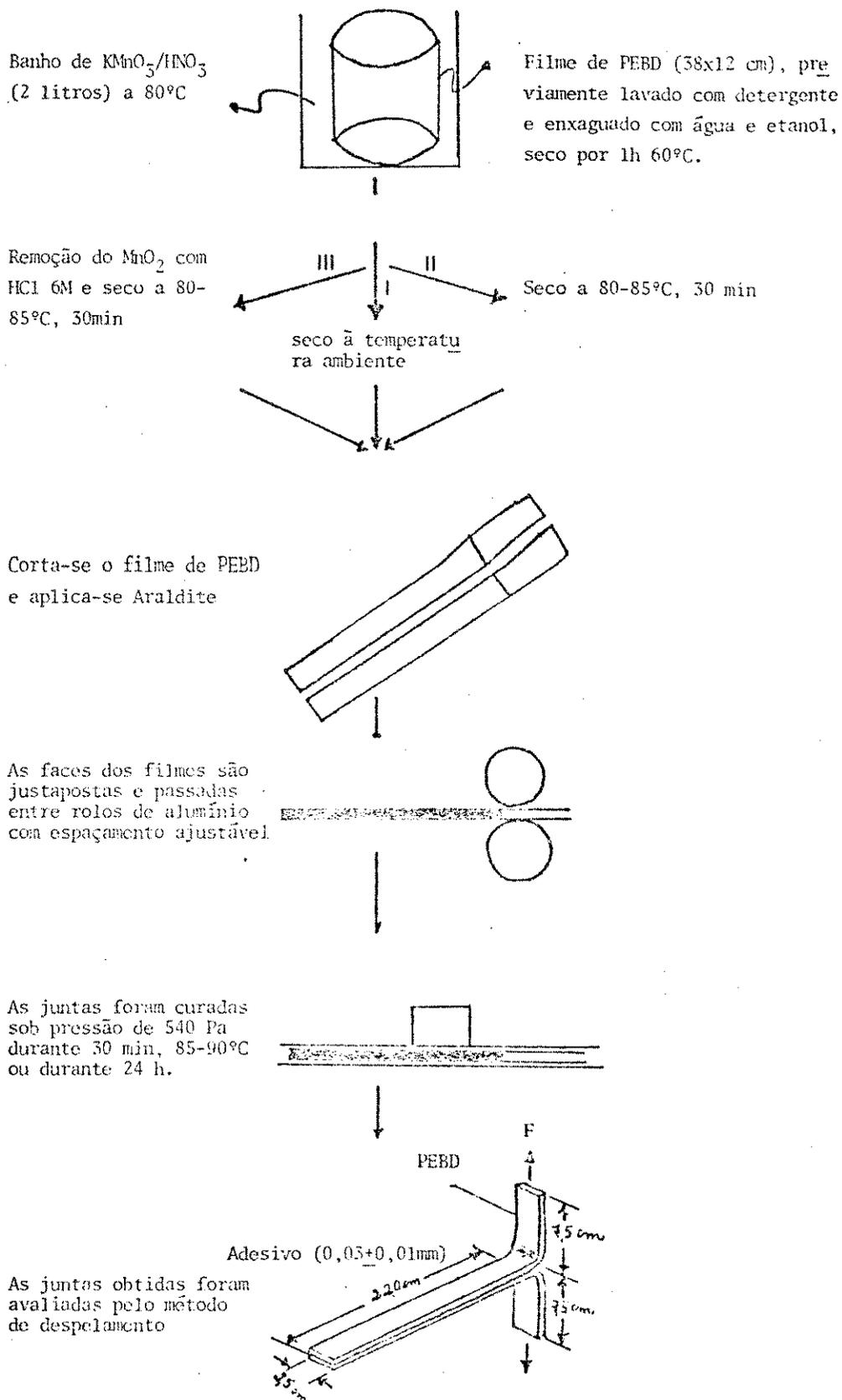


Fig. 1 Esquema da sequência experimental adotada para obtenção das juntas adesivas.

As condições experimentais estabelecidas foram escolhidas após ensaios preliminares que revelaram tratar-se de condições representativas dos comportamentos que podem ser conseguidos.

2.3 Ensaio mecânico

As juntas obtidas são avaliadas pelo método de despelamento /86/ usando um dinamômetro MEN-500, (SP). Os resultados dos ensaios mecânicos são obtidos a partir de um registro gráfico de força em função do deslocamento (FxD) e são média de pelo menos 5 ensaios. Os valores das forças de juntas obtidas com filmes de PEBD tratados pelos procedimentos II e III são calculados pelos seus valores mínimos de ruptura a partir dos seus registros gráficos. Já para as juntas obtidas com filmes de PEBD tratados pelo procedimento I, os resultados são tratados da seguinte maneira: a partir dos registros gráficos fez-se uma média dos valores máximos e mínimos da força; e também dos valores de força média que são obtidos de uma média de 45 leituras de força retirados de cada gráfico, em intervalos iguais e sucessivos de deslocamento.

2.4 Espectrofotometria infravermelha

As superfícies de PEBD pré-tratadas com permanganato de potássio e as obtidas por fratura de juntas são analisadas por espectrofotometria infravermelha de refletância e transmissão. No caso da refletância são usados prismas de KRS-5 de 5 x 20 x 50 e 2 x 20 x 50 mm. Foi constatado que o uso de prisma de 2 mm melhora a qualidade dos espectros. O ângulo da radiação incidente com a normal à superfície da amostra é 45°. Os espectros de transmissão são obtidos raspando-se as superfícies, em estudo, com lâminas inox e misturando-se o pó obtido a KBr na proporção 0,5: 100. Os espectros são conseguidos usando-se um espectrofotômetro Shimadzu IR-408, equipado com um dispositivo de ATR-6-JASCO. Os espectros IV-MIR são comparados através da intensidade relativa entre a banda de absorção a ser monitorada e a de 1460 cm⁻¹ (-CH₂-), sendo a última usada como padrão interno do espectro do PEBD. A transmitância inicial (4000 cm⁻¹) é ajustada entre 25 e 40%.

A cristalinidade superficial do PEBD é monitorada por intermédio de bandas de absorção na região de 900 a 650 cm^{-1} , usando-se um espectrofotômetro PERKIN-ELMER Mod.180, equipado com um dispositivo de ATR-PERKIN-ELMER. As intensidades das bandas de absorção são usadas para determinar mudanças da cristalinidade dos filmes de PEBD.

Os componentes do adesivo epoxi (Araldite, Ciba Geigy), denominados comercialmente de endurecedor e adesivo são caracterizados por espectrofotometria infravermelha de transmissão, usando-se cristais de cloreto de sódio.

2.5 Reatividade dos grupos funcionais do PEBD pré-tratado com permanganato de potássio

Os ensaios de reatividade de grupos funcionais do PEBD são feitos adotando-se o seguinte procedimento: i) o filme de PEBD sobre uma placa de vidro é recoberto com a espécie reativa (adesivo epoxi, endurecedor, n-butilamina). Uma outra placa de vidro é justaposta sobre a camada reativa. Este conjunto é colocado em estufa a $85-90^{\circ}\text{C}$ durante 30 min (condições idênticas às de cura). No caso de usar a n-butilamina como espécie reativa, a temperatura é mantida a 70°C (ponto de ebulição da n-butilamina é 78°C). Os filmes assim obtidos são lavados com tolueno, etanol e água destilada. Algumas amostras são secas a $80-85^{\circ}\text{C}$ por 30 min e outras são enxugadas com papel absorvente; ii) o filme de PEBD é imerso por 30 min em hidróxido de amônio 25%, lavado com água destilada e seco com papel absorvente; iii) o filme de PEBD é imerso em solução básica (NaOH , 0,1M) contendo boroidreto de sódio, redutor seletivo de cetonas e aldeídos, adotando-se um procedimento descrito na literatura /85/. Em todos os casos foram obtidos espectros de refletância e as bandas de absorção foram identificadas.

2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio são examinados por microscopia eletrônica de varredura, usando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL, JSM-25 SII, da Fundação do Café (Instituto Brasileiro do Café, Campinas). As amostras são secas e depois metalizadas com uma liga de Au/Pd (5% de Pd), espessura de 40Å .

2.7 Microscopia ótica

Superfícies de fratura são examinadas por microscopia ótica, usando-se um microscópio Carl Zeiss com luz polarizada, adaptado a uma câmara fotográfica Miranda Sensorex II.

2.8 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato dos filmes de PEBD pré-tratado com permanganato de potássio são feitas pelo método da bolha sêssil em um aparelho construído no laboratório (fig. 2). A temperatura não é controlada, variando entre 23-28°C. O volume da bolha de ar é medido com uma microbureta e varia entre 5-30 μ l. Os filmes são cortados em pedaços de 8 x 8 mm.

A imagem da bolha é projetada em um anteparo no qual o ângulo de contato é medido (fig. 2, F) a partir da bolha de ar e do ponto de interseção entre a bolha e a superfície (fig. 3).

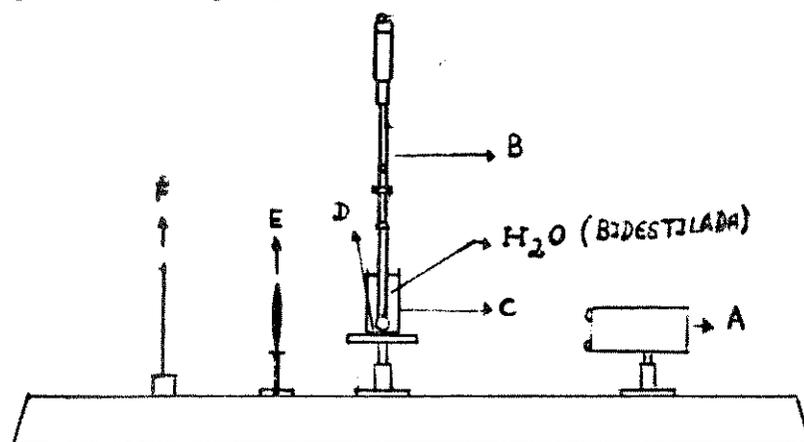


Fig. 2 Esquema da instrumentação utilizada na medida do ângulo de contato pelo método da bolha: A- Fonte de luz, B- Microbureta, C- Cuba, D- Amostra, E- Lente, F- Anteparo.

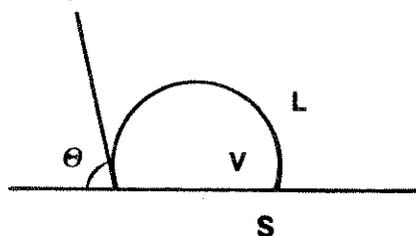


Fig. 3 Representação esquemática idealizada de uma bolha de ar em contato com o sólido (S), vapor (V) e líquido (L) com ângulo de contato.

Os ângulos de contato são determinados após 10 e 30 min de imersão do filme de PEBD em água. Com o aumento do volume da bolha de ar em incrementos de $10\mu\text{l}$ obtém-se o ângulo de retrocesso; diminuindo o volume da bolha de ar obtém-se o ângulo de avanço. Todos os valores obtidos são médias de pelo menos 5 medidas tomadas em regiões diferentes dos filmes.

2.9 Determinação da concentração superficial de grupos carboxila em PEBD

2.9.1 As soluções usadas na determinação da concentração de grupos carboxila são preparadas da seguinte forma:

2.9.1.1 Solução estoque de cloreto de potássio: para obter uma solução de 100 mg l^{-1} em potássio, dissolve-se 0,1909 g de cloreto de potássio, previamente seco a $100 - 110^\circ\text{C}$ durante 2 horas, em HCl 2,4 M e completa-se o volume com a solução ácida, até 100 ml. O uso e a concentração do HCl são justificados adiante.

2.9.1.2 Obtenção da curva padrão (calibração): as soluções-padrão de concentração 0,50, 1,0, 1,5 e $2,0\text{ mg l}^{-1}$ em potássio são preparadas por diluição da solução estoque com HCl 2,4M em balões volumétricos de 50 ml. O fotômetro de chama (MICRONAL -B262) é ajustado para leituras de intensidade relativa entre 0 e 100, usando-se respectivamente o diluente (a solução de HCl 2,4M) e a solução mais concentrada em potássio, e obtendo-se as leituras de intensidade relativas para soluções de concentrações intermediárias.

2.9.2 Procedimento usado na determinação da concentração superficial de grupos carboxila do PEBD é feito do seguinte modo: filme de PEBD, pré-tratado com permanganato de potássio, é dividido em 20 pedaços iguais, cada um com dimensão de $5 \times 2\text{ cm}$. Estes filmes são imersos em 100 ml de solução etanólica de hidróxido de potássio 2M e mantidos por 2h30min a 60°C sob agitação ocasional. Os filmes são removidos da solução, lavados 10 vezes com pequenas porções de etanol ($P_p = 99,5\%$) para remover o excesso de hidróxido de potássio e secos sobre uma placa de vidro com auxílio de uma lâmpada de filamento. Os filmes são, então, cortados em pedaços menores ($1 \times 2\text{ cm}$) e transferidos para um frasco de polietileno de capacidade de 50 ml.

Adiciona-se 15 ml de HCl 6M a cada frasco, que é tampado e agitado por inversão, durante 1 hora. O líquido sobrenadante é transferido quantitativamente para o balão volumétrico de 50 ml e os filmes são lavados com 5 ml de HCl 6M e pequenas porções de água destilada. Completa-se o volume (a concentração do HCl na solução final é aproximadamente 2,4M, daí a necessidade do uso do ácido nesta concentração na preparação das soluções-padrão de potássio). A leitura é feita no fotômetro de chama previamente calibrado e a concentração de potássio da solução final é determinada por interpolação na curva de calibração. O filme de PEBD não tratado é submetido ao mesmo procedimento, e as quantidades de potássio sorvidas são subtraídas do valor obtido para o PEBD pré-tratado com permanganato. As condições experimentais estabelecidas são discutidas neste trabalho.

Todos os reagentes usados nos experimentos são de grau analítico.

3. Resultados

3.1 Resistência mecânica de juntas adesivas obtidas com polietileno pré-tratado com permanganato de potássio

As juntas adesivas são preparadas com filmes de polietileno pré-tratado com permanganato de potássio usando-se os três procedimentos diferentes descritos na seção 2.1: i) filmes de polietileno imersos por 10 min em solução aquosa de KMnO_4 0,2M/ HNO_3 0,2M, a 80°C , (procedimento I), resultando em filmes escuros devido a deposição do MnO_2 , há um ganho médio de massa de $0,27 \text{ g m}^{-2}$; ii) filmes imersos por 12 horas em KMnO_4 0,1M/ HNO_3 0,2M, a 80°C (procedimento II), quando a maior parte do MnO_2 , inicialmente depositada, desprega-se da superfície, deixando uma película de óxido muito fina; iii) idem ao procedimento II, seguido de remoção do MnO_2 com HCl 2M (procedimento III). As perdas médias de massa dos filmes obtidos pelos procedimentos II e III são -50 e -260 mg m^{-2} , respectivamente; isto mostra que os filmes são corroídos em uma extensão apreciável. A espessura média da camada de PEBD (procedimento III) removida é, portanto, de $0,3 \mu\text{m}$.

Os resultados dos ensaios de despelamento (força x deslocamento, fig. 4) de juntas adesivas, preparadas com filmes obtidos pelos procedimentos I, II e III, usando adesivo epoxi (Araldite, Ciba Geigy), estão na tabela I. Observa-se na tabela que a resistência mecânica de juntas PEBD/epoxi/PEBD é inexpressiva, mas as resistências de juntas com filmes de PEBD, tratados pelos procedimentos I, II e III, são significativas. De fato, usando-se os procedimentos II e III, observa-se ruptura coesiva do polietileno e falha complexa (parcialmente coesiva e na região interfacial) respectivamente. Quando a espessura do filme de PEBD é aumentada, a falha coesiva ainda persiste. Neste caso foi plenamente atingido o objetivo de obtenção de juntas mais resistentes que o próprio substrato (aderendo). O exame visual da superfície de PEBD obtido por fratura de junta de PEBD/ MnO_2 /epoxi/ MnO_2 /PEBD, (procedimento I) mostra que a falha ocorre na região interfacial PEBD/ MnO_2 , em toda extensão da área aderida.

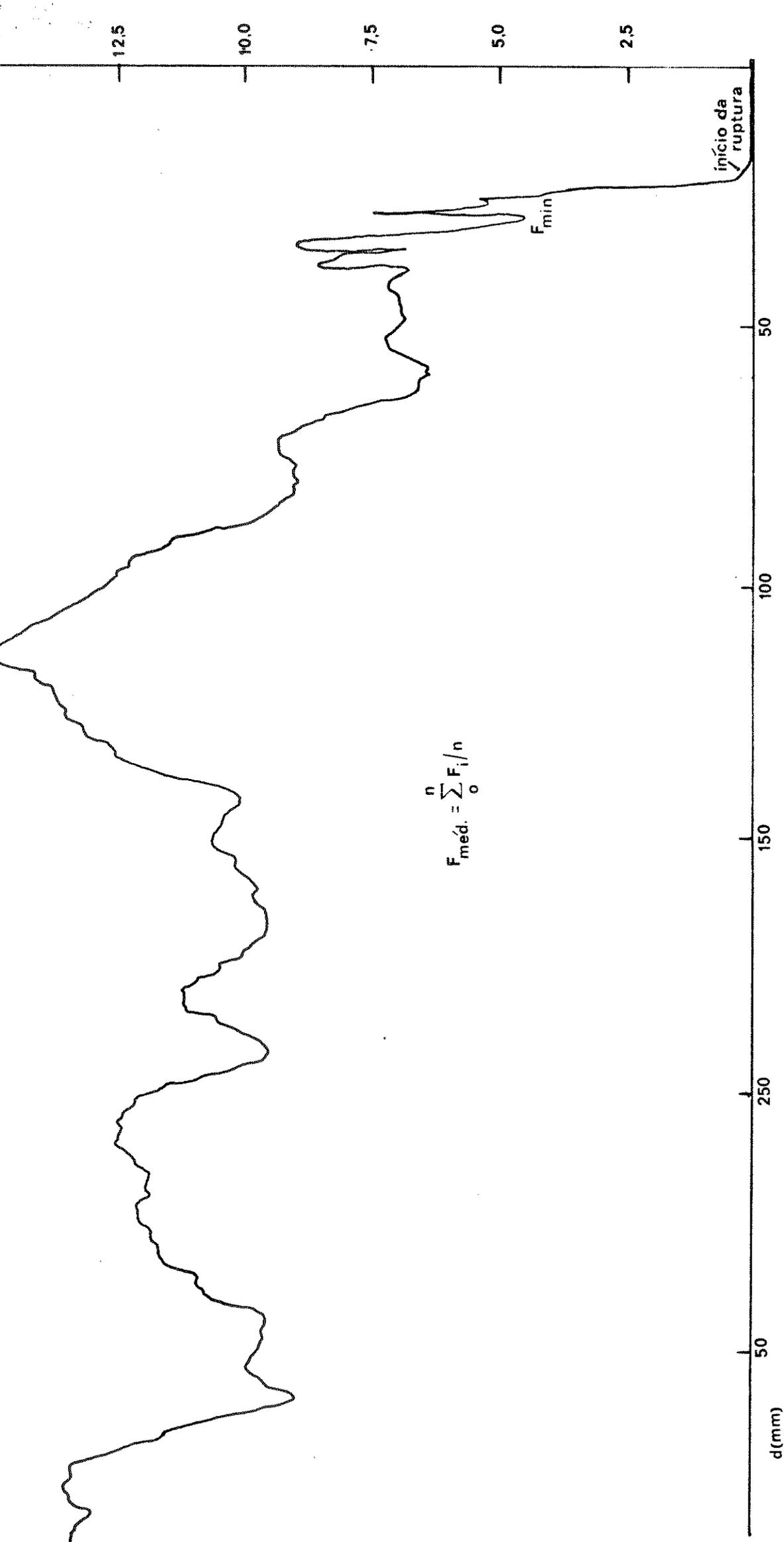


Fig. 4 Registro gráfico da força de ruptura em função do deslocamento da junta adesiva, obtida com polietileno tratado pelo procedimento I e submetida ao ensaio mecânico de deslocamento.

Tabela I. Tensões de despelamento de juntas adesivas obtidas com polietileno pré-tratado com $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$

Tratamento	Tensão de despelamento kNm^{-1} (min-méd-máx)	
	PEBD ($200\mu\text{m}$)	PEBD ($300\mu\text{m}$)
Controle-PEBD/epoxi/PEBD	--	0,01
Procedimento I	0,2-0,4-0,6 ^a	--
Procedimento II	> 1,5 ^b	> 1,6 ^b
Procedimento III	--	> 1,0 ^c

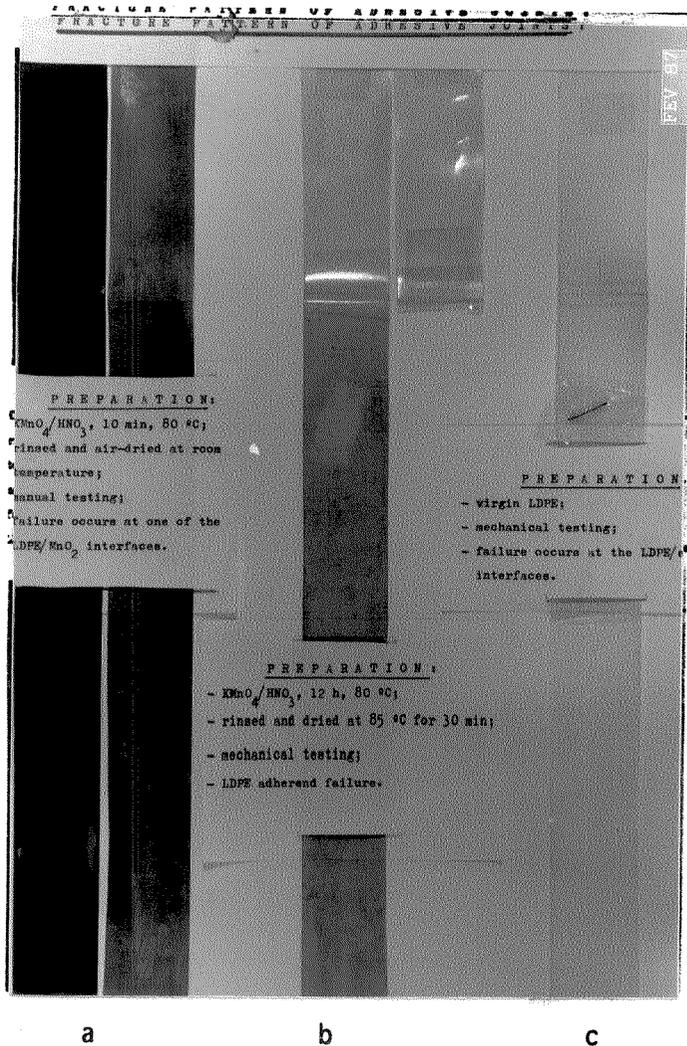
a) falha na interface PEBD/ MnO_2 ; velocidade média de fratura 100 mm min^{-1} ; PEBD/ MnO_2 seco e curado à temperatura ambiente; b) falha coesiva do aderendo (PEBD/ MnO_2), velocidade média de fratura 50 mm min^{-1} ; aderendo PEBD/ MnO_2 previamente seco a $80-85^\circ\text{C}$, 30 min; juntas curadas a $85-90^\circ\text{C}$ durante 30 min; c) falha complexa: parcialmente coesiva do aderendo e interfacial. As condições são idênticas às do item b.

Fotos que mostram os perfis de fratura das juntas adesivas encontram-se na fig. 5.

Os trabalhos de adesão (práticos) podem ser calculados a partir das tensões de despelamento (discutido na seção 1.9), mas foram expressos conforme as normas da ASTM /86/, considerando-se que as falhas destas juntas tem características complexas.

3.2 Morfologia das superfícies de polietileno pré-tratadas com permanganato de potássio para adesão.

A fig. 6 mostra as micrografias eletrônicas de varredura de filmes de polietileno tratados pelos procedimentos I, II e III e do filme não tratado. O exame morfológico das amostras obtidas pelos procedimentos I e II (fig.6; b,c e d) mostra que o MnO_2 depositado tem características de gel poroso, formando estruturas rachadas e oclusas em cavidades do polietileno. Dessas micrografias pode-se estimar que o MnO_2 tem poros de aproximadamente 1000Å .



- a) Preparação: KMnO_4 0,2M/ HNO_3 0,2M, 80°C, 10 min, PEBD/ MnO_2 e seco e curado a temperatura ambiente; fratura manual; falha na interface MnO_2 /PEBD.
- b) Preparação: KMnO_4 0,1M/ HNO_3 0,2M, 80°C, 12 h, PEBD/ MnO_2 é seco 80-85°C e curado a 85-90°C durante 30 min; fratura mecânica, falha coesiva no aderendo (PEBD/ MnO_2).
- c) Preparação: lavado com detergente, água destilada, seco a 60°C, 1 h, fratura mecânica, falha na interface (PEBD/ADESIVO).

- d) Preparação: idem a b, seguido de remoção do MnO_2 com HCl 6M; fratura mecânica, falha parcialmente coesiva e "interfacial".

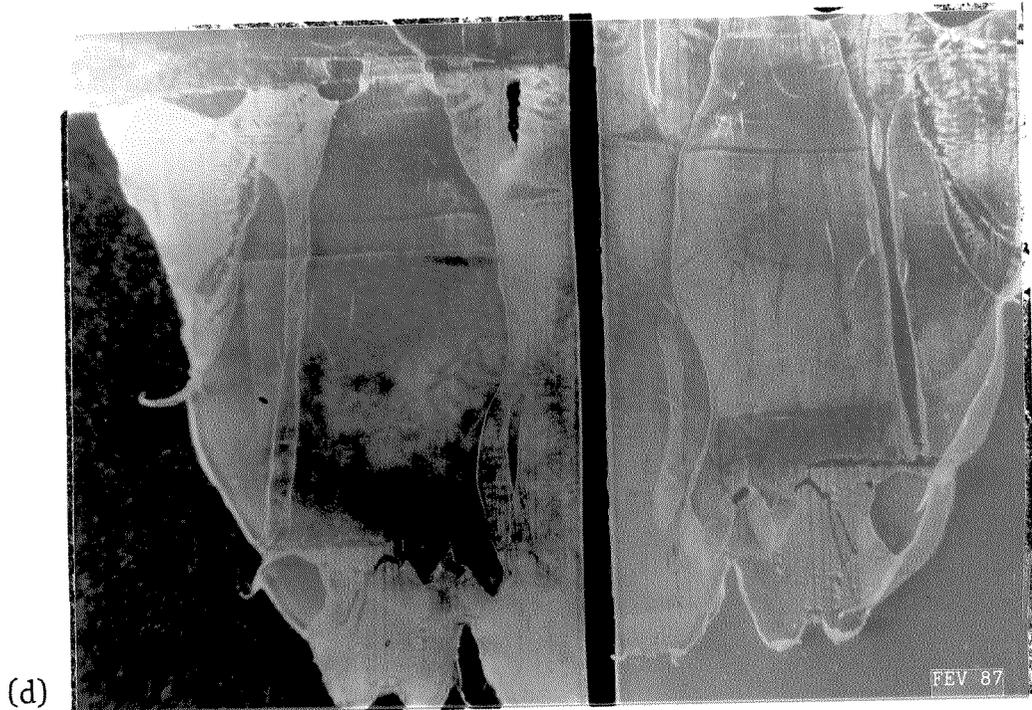
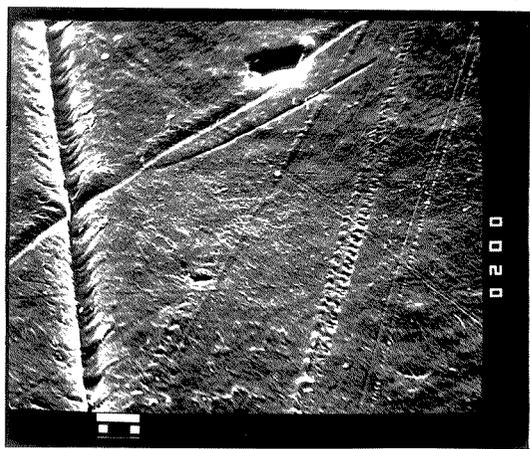


Fig. 5 Perfis de fratura de juntas obtidas com polietileno de baixa densidade, pré-tratado com permanganato de potássio e com o filme virgem de PEBD.

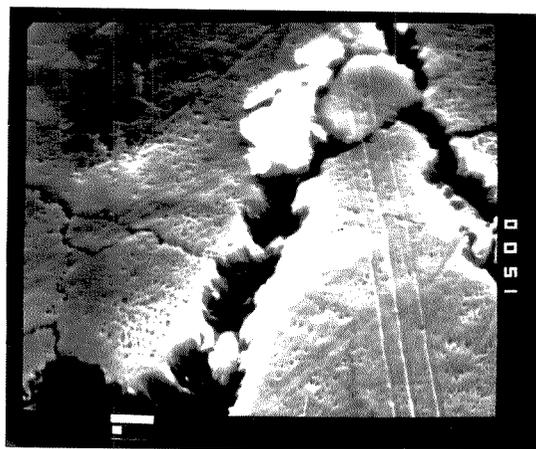
Já o polietileno, tratado pelo procedimento III (fig. 6, e) tem uma superfície rugosa semelhante à observada nas micrografias de filmes de polietileno tratados com ácido crômico /85/. Mostra ainda a presença de alguns pedaços de MnO_2 , indicando que a remoção destes com HCl é incompleta. Observa-se uma leve coloração marron, quando 10 filmes de polietileno tratados pelo procedimento III, são empilhados e colocados contra a luz, a cor observada é atribuída à presença residual de MnO_2 , confirmando a observação microscópica. O polietileno não tratado (fig. 6, a) tem uma superfície rugosa e apresenta sulcos que não são detectáveis na micrografia do filme, tratado pelo procedimento III (fig. 6, e), sendo aquela obtida com uma resolução 10 vezes maior do que a do filme não tratado. Além disso, existem cavidades no filme de polietileno, tratado pelo procedimento II (fig. 6, d) que não aparecem na micrografia do filme não tratado (fig. 6, a). Neste último caso as micrografias tem resoluções comparáveis. Isto mostra que as cavidades do polietileno que contem óxido de manganês ocluso foram geradas no tratamento com permanganato de potássio.

A dificuldade de obter micrografias com melhor resolução do filme não tratado, provavelmente está relacionada com a sua menor capacidade de dissipar cargas na superfície, apesar de que todas as amostras foram metalizadas para minimizar este problema. De fato, a baixa resolução da micrografia, obtida com o filme de PEBD não tratado, impossibilitou comparar a sua rugosidade superficial com a do filme de polietileno tratado pelo procedimento III. No entanto, alguns autores constataram que há um aumento da rugosidade do polietileno, como consequência dos tratamentos oxidativos e, provavelmente, a rugosidade superficial do PEBD foi aumentada pelo tratamento com procedimento III.

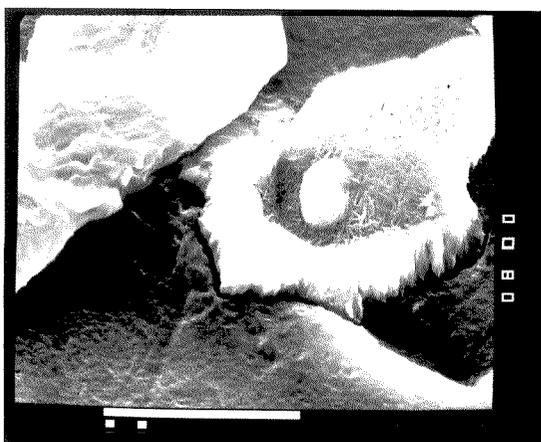
Em trabalhos prévios, neste laboratório, nós /87/ e outros /88-91/ observamos que a superfície específica do MnO_2 , medida através da adsorção de Zn^{2+} e do BET, diminui em função da secagem e envelhecimento do óxido. Por outro lado, determinações feitas com espalhamento de raio x a pequeno ângulo, mostram um decréscimo no raio de giração das estruturas detectadas no MnO_2 . Caso o óxido de manganês, depositado no polietileno, estivesse na forma de partículas, a diminuição da superfície específica ocorreria com o aumento do raio de giração, devido a agregação ou coalescência das partículas.



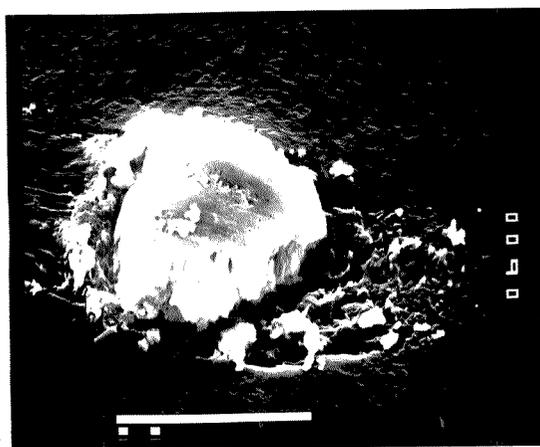
(a)



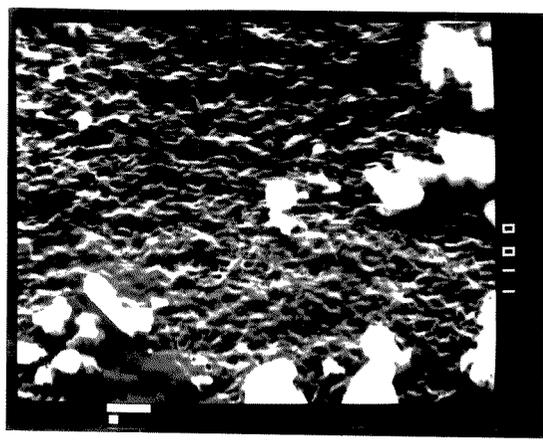
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 6 Fotomicrografias eletrônicas de varredura de filme de PEBD não tratado (a) e de filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio: b) e d), procedimento II; (c) procedimento I; (e) procedimento III.

No entanto, foi constatado experimentalmente, que a superfície específica do MnO_2 depositado no polietileno, diminui como o decréscimo do raio de giração.

Estes dois conjuntos de resultados podem ser conciliados com a estrutura porosa do MnO_2 considerando-se que há fechamento de poros, durante o envelhecimento ou a secagem. Por outro lado, exclui-se a presença de MnO_2 na forma de partículas discretas que se agreguem ou coalesçam durante o envelhecimento.

Os espectros de refletância dos filmes de PEBD não tratado e do filme tratado pelo procedimento III (fig. 7, espectros a e b, respectivamente) apresentam diferenças entre si, pois a razão entre as intensidades das bandas de absorção a 720 cm^{-1} (atribuída a material existente em regiões cristalinas e amorfas) e 730 cm^{-1} (atribuída só a material cristalino) são iguais a: 1,59 para o polietileno tratado pelo procedimento III e 1,68 para o polietileno não tratado. Este resultado corrobora a hipótese de que material superficial amorfo é oxidado preferencialmente / 85 /, aumentando, assim, o conteúdo de material cristalino na superfície do PEBD.

3.3 Morfologia de superfícies de fratura de juntas adesivas.

As juntas adesivas preparadas com filmes de polietileno tratado pelo procedimento III foram fraturadas e examinadas por microscopia ótica. As micrografias estão na fig. 8 e observa-se algumas texturas: que a superfície de fratura do polímero é ondulada e/ou tem perfil ordenado, provavelmente, associados à ação mecânica. Estas texturas desaparecem quando as superfícies são aquecidas a 120°C , ao ar, o que elimina a possibilidade de que sejam elas formadas por material imiscível com o PEBD, como por exemplo epoxi curado

3.4 Análise espectrofotométrica do adesivo comercial (Araldite, Ciba Geigy).

O espectro de transmissão da resina epoxi (fig. 9, espectro a) mostra a presença de grupos hidroxila (3425 cm^{-1}), carboxila (1720 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$), oxirano (910 e 855 cm^{-1}) e estrutura aromática (1600 e 1500 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{C}$) / 92-95 /. Existem algumas bandas de absorção deste espectro características do Bisfenol A (4,4'-isopropilidenofenol) / 96 / que é utilizado na formulação de adesivos epoxi.

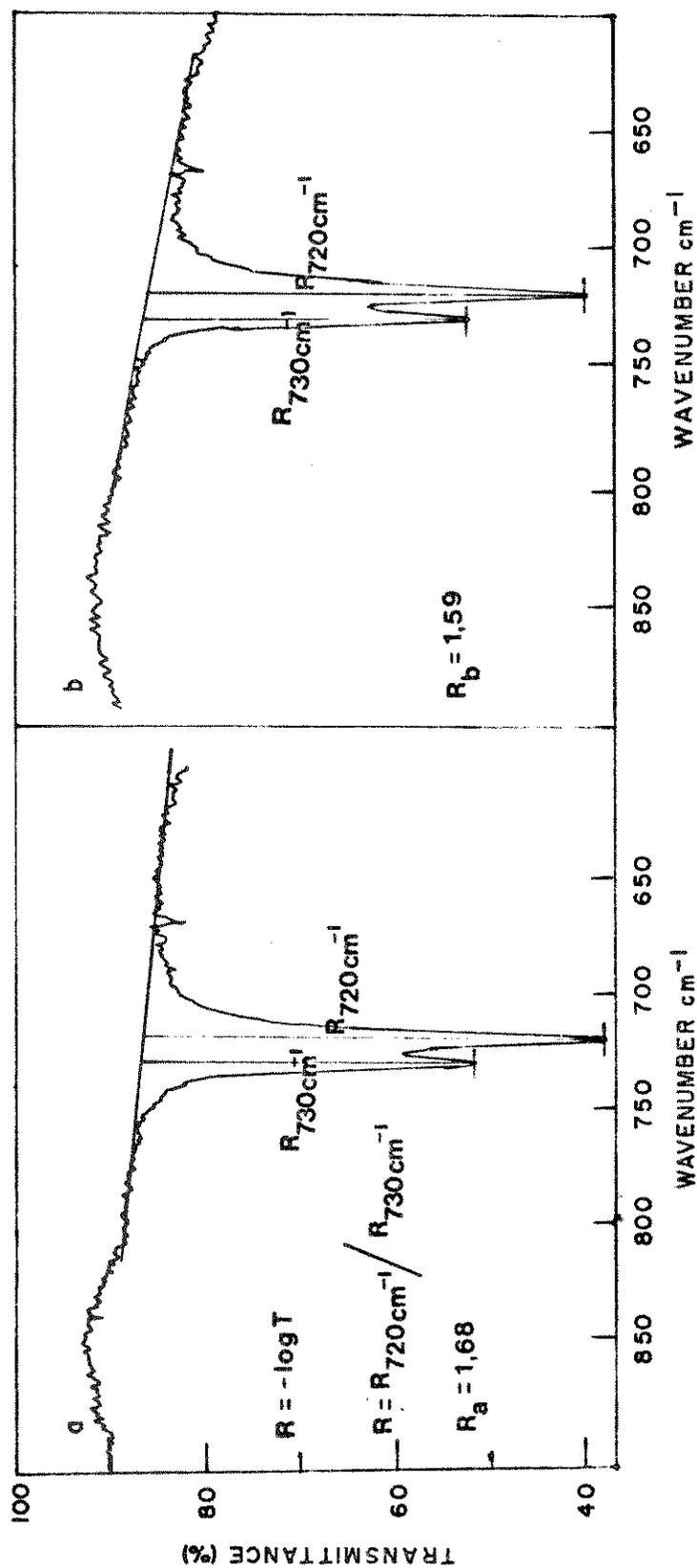
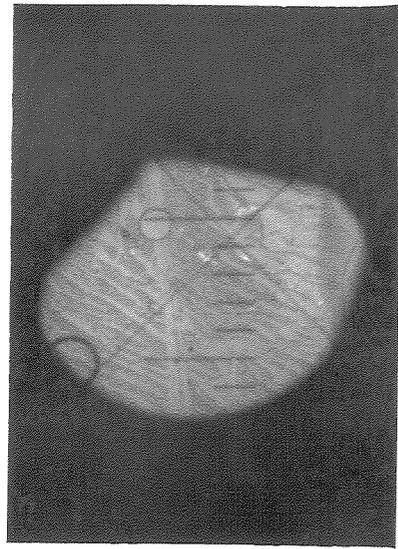
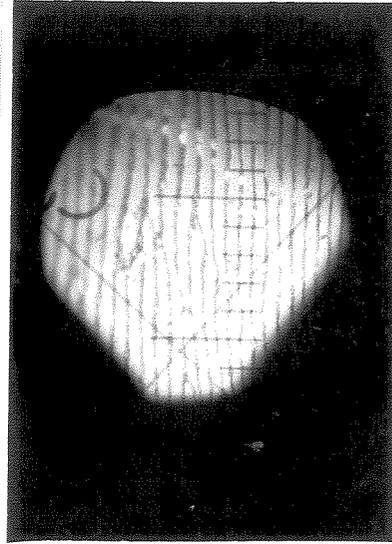


Fig. 7 Espectros IV-MIR: a) Polietileno de baixa densidade, virgem (não tratado); b) Polietileno de baixa densidade tratado pelo procedimento III.



H
100 μm

a



b

Fig. 8 Micrografias óticas de superfícies de PEBD obtidas por fratura mecânica de juntas adesivas preparadas pelo procedimento III.

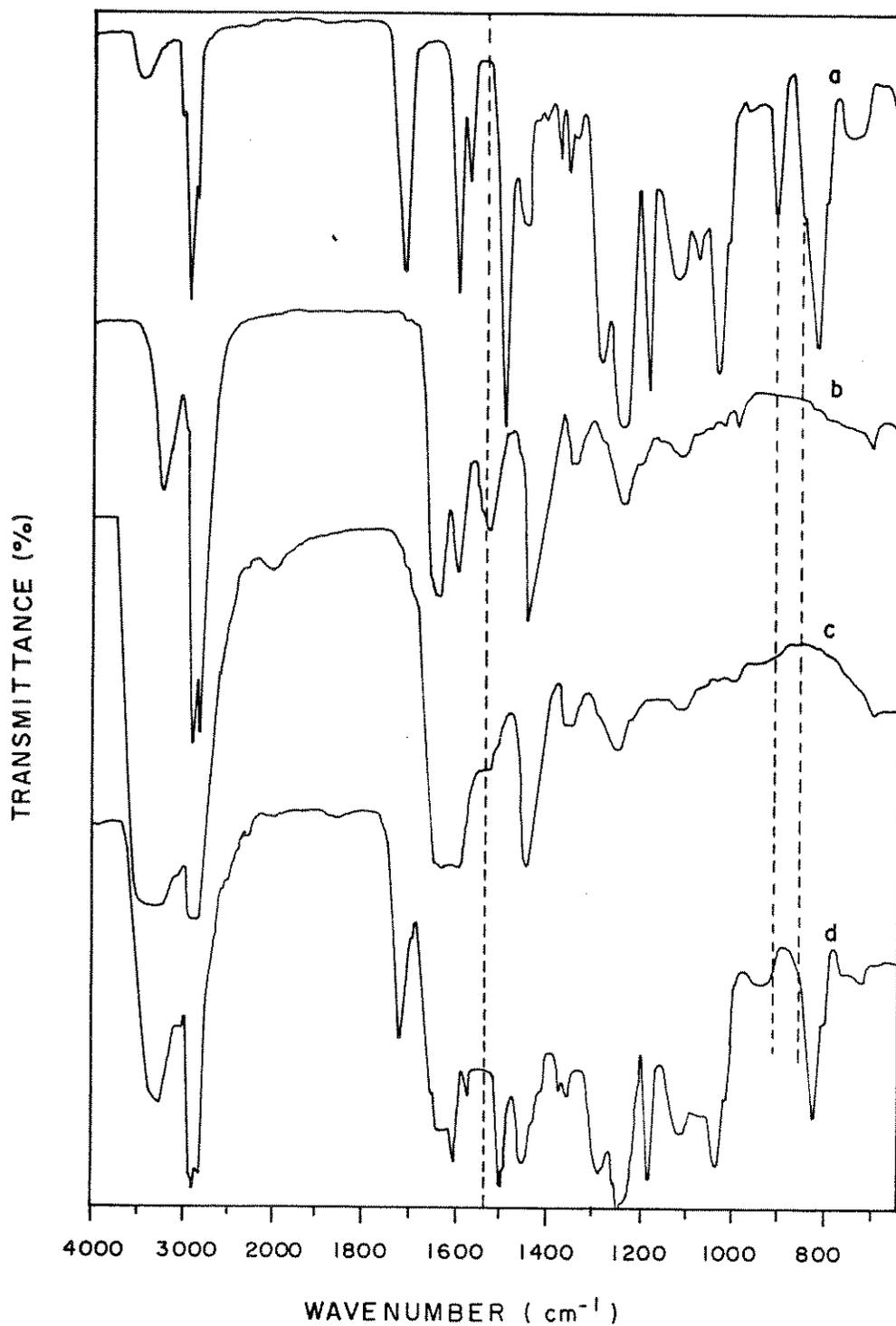
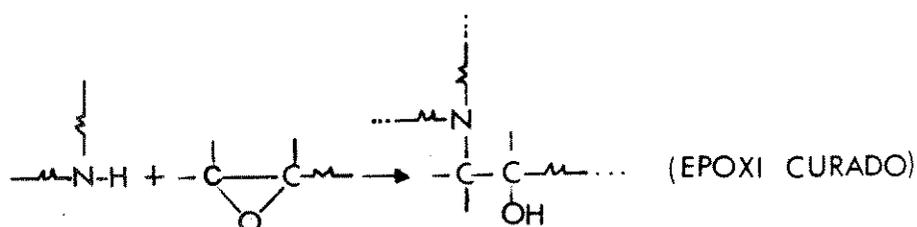


Fig.9 Espectros de transmissão de: a) filme líquido da resina epoxi entre placas de NaCl; b) filme líquido do endurecedor entre placas de NaCl; c) filme líquido do produto da reação parcial do endurecedor com HCl entre placas de NaCl; d) filme de resina epoxi curada (a 85-90°C entre dois filmes de polietileno virgem).

O epoxi do outro componente, denominado comercialmente de endurecedor (fig. 9, espectro b) mostra a presença de grupos N - H (3250 cm^{-1} , $\nu\text{N-H}$ e 1545 cm^{-1} , $\delta\text{N - H}$) /94, 95/. A atribuição da banda de absorção a 1545 cm^{-1} foi possível através do espectro que, obtido do produto de reação parcial entre o endurecedor e o HCl (fig. 9, espectro c) mostra uma diminuição da intensidade desta banda com concomitante aumento das intensidades das bandas de absorção na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ e o aparecimento de uma banda a 2050 cm^{-1} , características de cloretos de alquilamônio / 94, 95/. No entanto, o espectro da resina epoxi curada (fig. 9, espectro d) mostra uma diminuição acentuada das intensidades das bandas de absorção a 910 e 855 cm^{-1} e o desaparecimento da banda a 1545 cm^{-1} , indicando que os grupos oxirano e N - H estão envolvidos na reação de cura. O aumento da intensidade da banda de absorção a 3275 cm^{-1} e o seu alargamento indicam que a reação de cura gera grupos OH. Estas conclusões são consistentes com o mecanismo aceito para a cura da resina epoxi /97 /apresentado a seguir:



3.5 Análise espectrofotométrica de superfícies de PEBD pré-tratadas com permanganato de potássio para adesão.

O espectro de refletância de filmes de PEBD recobertos com MnO_2 , preparados pelo procedimento I (fig. 10, espectro a), mostra uma grande quantidade de água sorvida no óxido ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, O-H; 1600 cm^{-1} , O-H) / 91,98/ e uma banda de menor intensidade a 910 cm^{-1} , provavelmente, também associada à água. O espectro desse filme, seco ao ar a 100°C por 2 horas, mostra uma diminuição acentuada das intensidades destas bandas de absorção, inclusive o desaparecimento da banda de absorção a 910 cm^{-1} (fig. 10, espectro b).

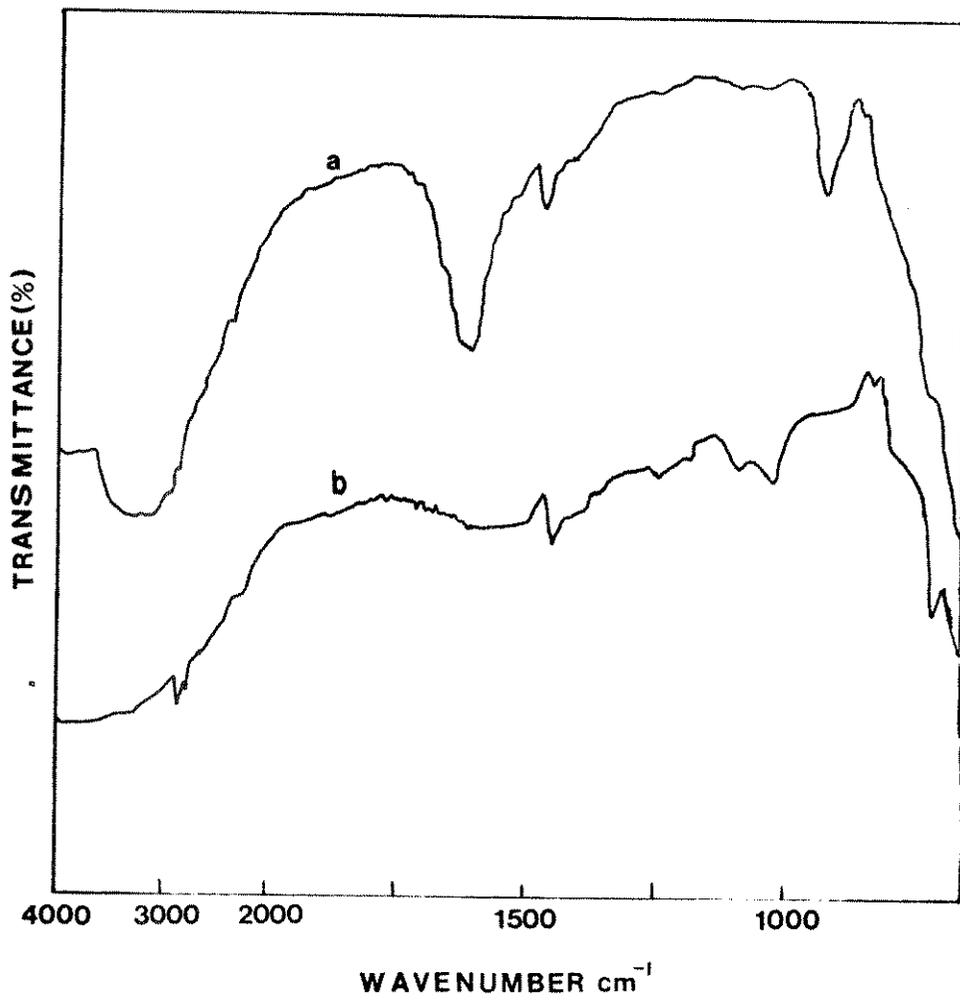


Fig. 10 Espectros IV-MIR de filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio: a) procedimento I, b) procedimento I, seguido de secagem ao ar a 100°C durante 2 horas.

Além disso, há um concomitante aumento de intensidade das bandas de absorção na região de 1000-1100 cm^{-1} e aparentemente um deslocamento do máximo da banda larga a 1600 cm^{-1} para a região 1600-1500 cm^{-1} , sem nenhuma resolução. Baltanás et al /98/ investigaram, por espectroscopia infravermelha, óxido de manganês suportado em óxidos de titânio e cério e atribuíram as bandas a 1617 e 1618 cm^{-1} , respectivamente, a modos de deformação de água coordenada ao cátion. Estas bandas de absorção e outras na região (1000-1100 cm^{-1}) são influenciadas pelas condições de aquecimento em atmosfera oxidante. As atribuições das bandas de absorção, na região de 1000-1100 cm^{-1} , são ainda objeto de estudo; embora existam atribuições para bandas de óxido de manganês nesta região /91,98/, não se pode ainda excluir uma contribuição do próprio polietileno. No entanto, é razoável supor que, além da água fisicamente sorvida na estrutura porosa do MnO_2 , exista também água quimiossorvida, capaz de interagir com a vizinhança por pontes de hidrogênio.

Os espectros de refletância de filmes de PEBD, tratados pelos procedimentos II e III (fig. 11, espectro b e c), formadores de juntas de boa estabilidade mecânica (seção 3.1, tabela I), apresentam grupos carbonila (banda de absorção à 1700 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}} = 0$), que não são detectados no filme de polietileno virgem (fig. 11, espectro a). As bandas de absorção do filme de polietileno virgem são caracterizadas basicamente pelos modos de vibração dos grupos $-\text{CH}_2-$ com uma menor contribuição dos grupos $-\text{CH}_3-$. Estas atribuições estão compiladas na seção 1.1.1 (tabela I). A maior parte destas bandas, compiladas na seção mencionada, estão sobrepostas no espectro do PEBD virgem sendo que as menos intensas não aparecem.

Os grupos carbonila, detectados na superfície do PEBD oxidado com solução ácida de KMnO_4 a quente podem ser resultantes da contribuição de diferentes grupos funcionais: $\text{C} = \text{O}$ (cetonas e aldeídos), $-\text{COOH}$ e COOR . De fato, a identificação de tais grupos, geralmente, está baseada em resultados da literatura a respeito da oxidação de polietileno. Por exemplo, Erikson et al /99/ ao estudarem através do ESCA, a composição química de PEBD oxidado com $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ conc. determinaram que os principais grupos químicos gerados são $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{OOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e $-\text{COOR}$ (éster) e que, nas fendas de oxidação estão também presentes $-\text{COOH}$ dissociáveis.

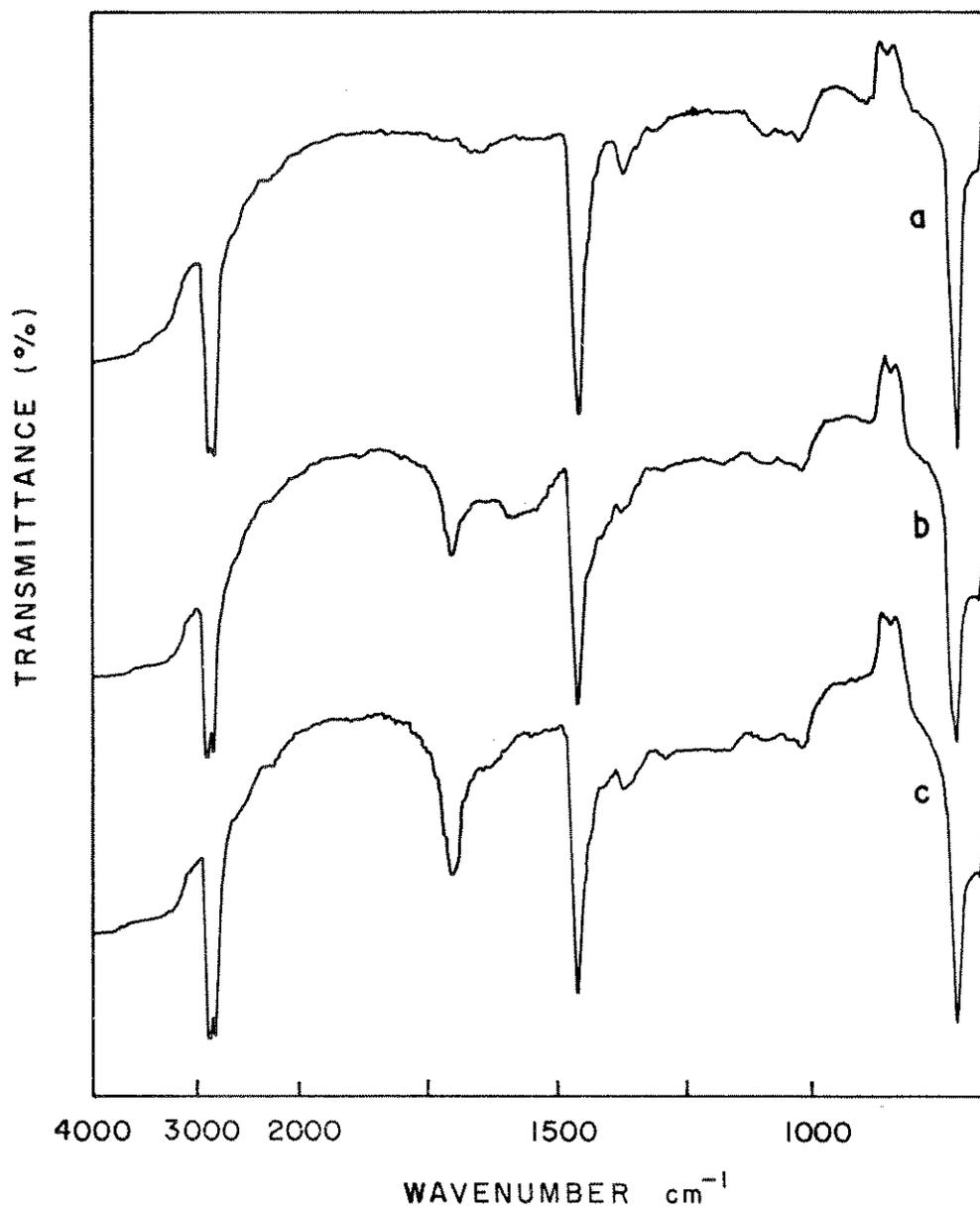


Fig.11 Espectros IV-MIR de filmes de PEBD: a) virgem (não tratado); b) tratado pelo procedimento II; c) tratado pelo procedimento III.

Rasmussen et al /19 / estudaram a oxidação superficial de PEBD por HCrO_3 conc seguida de HNO_3 (aq) e detectaram por espectrofotometria infravermelha de refletância a formação de grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{C}=\text{O}$. Estes grupos também foram detectados por Farley et al /85 /, utilizando a mesma técnica, como resultado da oxidação de PEBD com $\text{HCrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

O espectro de refletância do polietileno recoberto com MnO_2 em tempos prolongados (fig. 11, espectros b e c) tem bandas de absorção a 1570 e 1400 cm^{-1} que desaparecem quando o filme é lavado com HCl 6M, e há um concomitante aumento da intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} . As bandas a 1570 e 1400 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilato, respectivamente /100 /.

3.6 Análise espectrofotométrica da reatividade dos grupos gerados na oxidação do PEBD

Os filmes de PEBD, obtidos pelos procedimentos II e III, foram tratados isoladamente com o endurecedor e a resina epoxi. Os espectros destes filmes, tratados com endurecedor (fig. 12, espectro a), os quais contêm grupos N-H (discutido na seção 3.4), apresentam bandas de absorção a 1650 - 1600 cm^{-1} , 1540 e 1400 cm^{-1} . O aparecimento destas bandas ocorre com a concomitante diminuição da intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} . A intensidade da banda de absorção a 1540 cm^{-1} , provavelmente, é resultado da sobreposição das bandas de absorção dos grupos alquilamônio ($\delta\text{-}\overset{!}{\text{N}}\text{-H}$) e carboxilato ($\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$), e a de 1400 cm^{-1} (geralmente de menor intensidade) é atribuída ao $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$. A banda larga não resolvida que aparece a 1600 - 1650 cm^{-1} pode estar associada aos grupos alquilamônio /101, 102 / e/ou a água. O espectro de refletância do filme de PEBD (procedimento III), tratado com a resina epoxi (fig. 12, espectro b), mostra que há uma diminuição da intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} , porém o produto formado, na superfície do PEBD, apresenta bandas de absorção de baixa intensidade e de difícil identificação. A literatura /103 / relata reações entre ácidos carboxílicos e anéis oxirano formando grupos éster e hidroxila, em condições experimentais diferentes e mais drásticas (principalmente a temperatura) do que as usadas neste trabalho (80°C, 30 min).

Entretanto, a possibilidade de formação de grupos -COOR e -OH não pode ser excluída, já que os grupos éster apresentam o coeficiente de absorção molar (ϵ) menor do que o dos grupos carboxila, (citado na ref 72) e também, devido a alta absorção do cristal de KRS na região de forte absorção de grupos hidroxila.

Outras reações, visando a caracterização química dos grupos gerados na oxidação do PEBD (procedimento III) foram feitas com hidróxido de amônio ($P_p = 25\%$), hidróxido de potássio em meio etanólico 2M, NaBH_4 em meio básico (NaOH) e n-butilamina.

Os espectros de refletância dos filmes de PEBD (procedimento III), tratados com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e com butilamina (fig. 12, espectros c, d e e), também apresentam bandas de absorção a 1540 e 1400 cm^{-1} , atribuídas ao grupo carboxilato $\nu_{as}^{\text{COO}^-}$ e $\nu_s^{\text{COO}^-}$ respectivamente. A banda de absorção a 1400 cm^{-1} , no espectro do filme de PEBD tratado com hidróxido de amônio, tem uma intensidade maior quando comparada com a dos demais, provavelmente, devido à forte contribuição do NH_4^+ nesta região /94/. O espectro obtido com filme de PEBD, tratado com n-butilamina (fig. 12, espectro e), também apresenta uma banda de absorção não resolvida a $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, sendo uma evidência de que existe uma formação de grupos alquilamônio (R_3NH^+).

O espectro de refletância do filme de PEBD (procedimento III) tratado com NaBH_4 (reductor seletivo de cetona e aldeídos) /104/, mostra que há uma diminuição da intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} , quando comparada com a intensidade da mesma banda antes da redução (fig. 13, espectros a e b). Os produtos finais desta reação são grupos hidroxila e não foram detectados no espectro, todavia, a diminuição da intensidade da banda de absorção evidencia a presença de carbonilas de cetonas e/ou aldeídos. Usando-se a razão das intensidades relativas das bandas de absorção $R_{1700}/R_{1460 \text{ cm}^{-1}}$, em cada um dos espectros como indicado na fig. 13, antes e após o tratamento com boroidreto de sódio, é possível estimar a porcentagem relativa de grupos carboxila e de cetona e/ou aldeídos, ligados a superfície do PEBD.

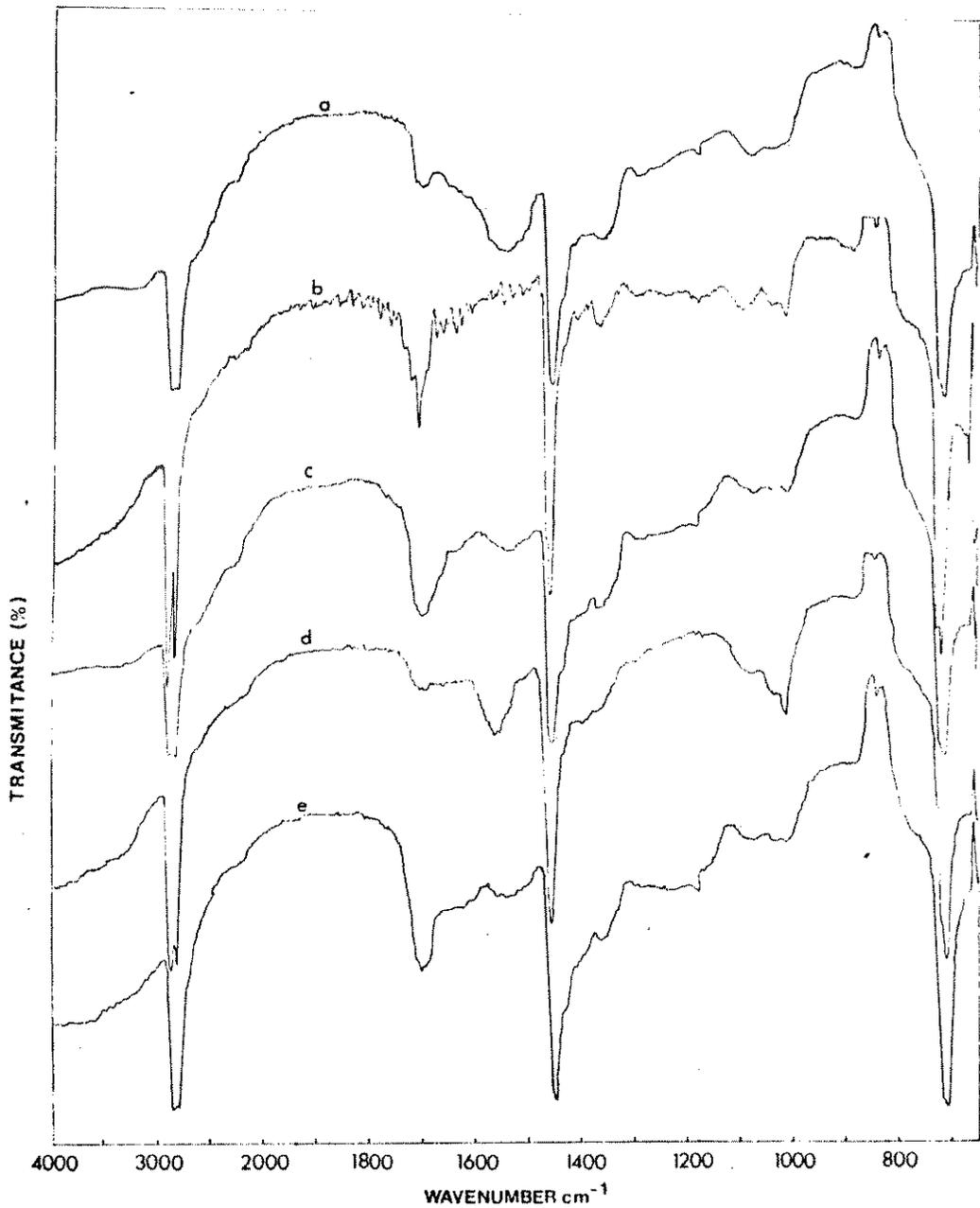


Fig. 12 Espectros IV-MIR de filmes de PEBD modificados pelo procedimento III e tratados com: a) endurecedor do Araldite; b) resina epoxi do Araldite; c) hidróxido de amônio, $p_p = 25\%$, d) hidróxido de potássio 2M em meio etnólico por 12h, a temperatura ambiente; e) n-butilamina. As condições experimentais estão estabelecidas na seção 2.5.

O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\text{Espectro a : } R_T = \frac{R_{1700\text{cm}^{-1}}^{\text{C=O}}}{R_{1460\text{cm}^{-1}}^{\text{CH}_2}}$$

onde, R_T é a razão de intensidades entre a banda de absorção a 1700 cm^{-1} (atribuída aos grupos carboxila e carbonilas de cetona e aldeídos) e a banda de 1460 cm^{-1} usada como padrão interno do espectro do polietileno.

$$\text{Espectro b : } R_1 = \frac{R_{1700\text{cm}^{-1}}^{\text{C=O}}}{R_{1460\text{cm}^{-1}}^{\text{CH}_2}}$$

onde, R_1 é a razão de intensidades entre a banda de absorção a 1700 cm^{-1} (atribuída aos grupos carboxila) e a banda de 1460 cm^{-1} usada como padrão interno do espectro do polietileno.

Assim, subtraindo-se R_T de R , obtém-se a contribuição da intensidade relativa dos grupos cetona e/ou aldeídos ΔR :

$$\Delta R = R_T - R_1$$

Portanto:

$$\% \text{ COOH} = R_1 / R_T \qquad \% \text{ C=O} = \Delta R / R_T$$

Os valores obtidos para o PEBD, tratado pelo procedimento III, são: 62% de grupos carboxila e 38% de grupos carbonila de cetona e/ou aldeído. Estes valores estão de acordo com os obtidos para filmes de PEBD oxidados com ácido crômico /85/.

Os grupos da superfície do PEBD reagem com diferentes substâncias que possibilitam a identificação de cada um dentro dos limites de detecção da espectrofotometria IV-MIR. Estas reações indicam também que há uma afinidade química entre os componentes do adesivo epoxi e os grupos carboxila ligados covalentemente à superfície do PEBD.

3.7 Análise espectrofotométrica das superfícies obtidas por fratura de juntas adesivas

Juntas adesivas, obtidas com filmes de PEBD/ MnO_2 , preparadas pelo procedimento I, fraturam de duas maneiras diferentes, dependendo da técnica de preparo da junta.

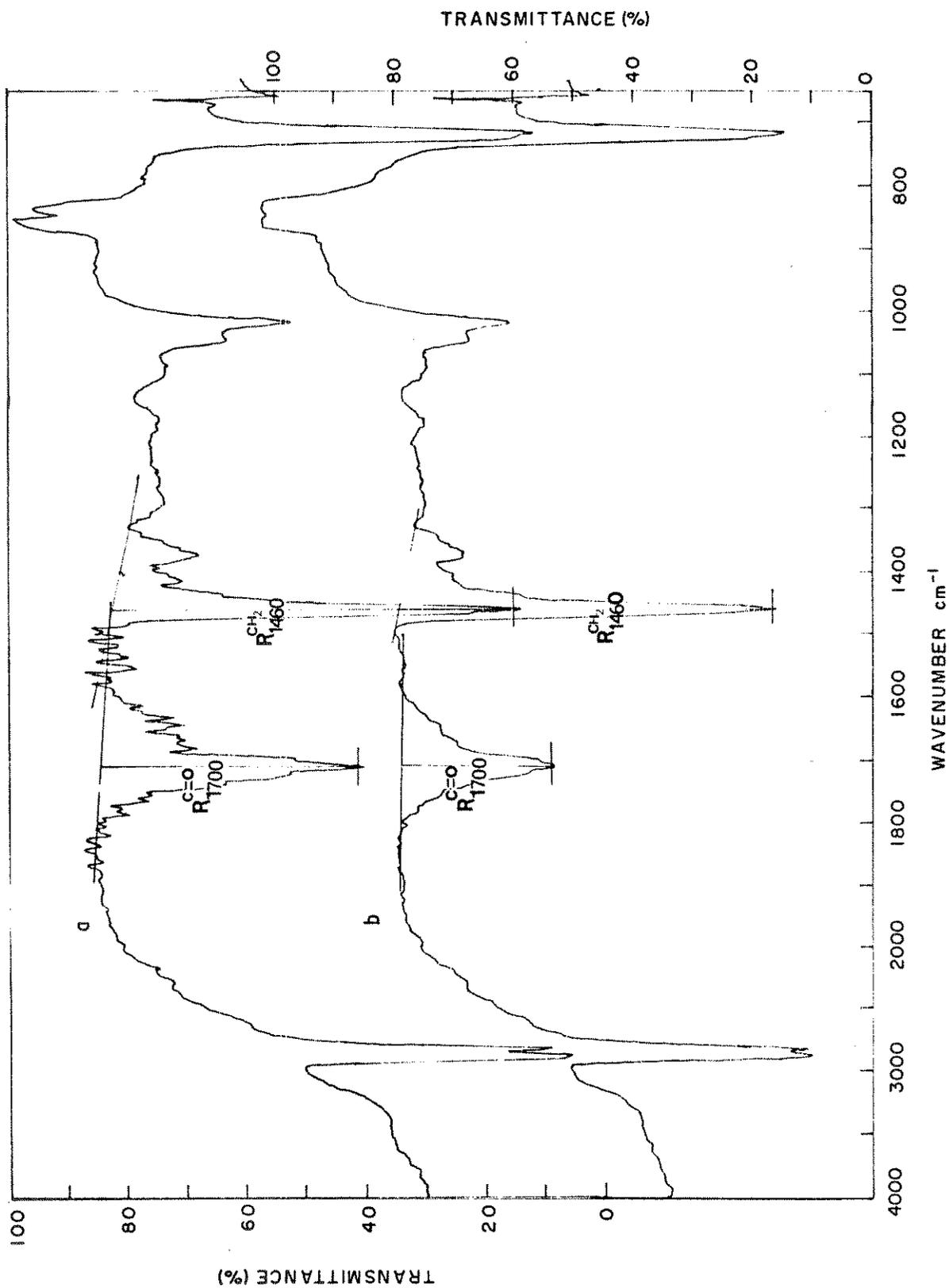


Fig. 13 Espectros IV-MIR de filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio: a) procedimento III) leitura da % de transmitância é feita à esquerda); b) procedimento III, seguido de tratamento com boroidreto de sódio (leitura da % de transmitância é feita à direita)

Quando os filmes de PEBD/ MnO_2 são apenas secos ao ar, da fratura resultam um filme de PEBD mais um laminado MnO_2 /epoxi/ MnO_2 /PEBD, separados. A superfície de PEBD, obtida da fratura foi raspada, gerando um pó cujo espectro, comparado ao da resina, evidencia a presença desta na superfície do PEBD (fig. 14, espectros a e b). Portanto, a camada de MnO_2 que recobre o PEBD e que foi dele removida por fratura é permeável ao epoxi.

O espectro de refletância do laminado MnO_2 /epoxi/ MnO_2 /PEBD com a radiação incidente no MnO_2 é muito semelhante (quase indistinguível) ao espectro de refletância da resina epoxi curada (fig. 15, espectros a e b).

Já uma junta adesiva, preparada com filme de PEBD, tratado pelo procedimento I e seco a $100^\circ C$ durante 2 horas, fratura na interface epoxi/ MnO_2 . A fratura fornece um filme escuro em que o PEBD está revestido com MnO_2 . O espectro de refletância desta superfície não revela nenhuma contribuição importante de epoxi (fig. 15, espectro c).

3.8 Análise espectrofotométrica das superfícies obtidas por fratura de juntas adesivas, enfraquecidas em água.

As juntas adesivas, preparadas com polietileno modificado pelos procedimentos II e III (e que não sofrem despelamento, mas ruptura coesiva no polietileno), foram imersas em água a $80^\circ C$ por 120 horas. Mostraram-se então enfraquecidas a ponto de poderem ser fraturadas manualmente. Os espectros de refletância de ambas superfícies de fratura apresentam intensas bandas de absorção da resina epoxi (fig. 16, espectros a e b). A abrasão da superfície com papel não muda significativamente as intensidades de bandas do espectro, indicando que a resina epoxi está fortemente retida no polietileno e que a junta falha coesivamente no adesivo.

Os espectros a e b mostram que há diminuição da intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} , quando, comparada com a dos espectros de filmes de PEBD tratados pelos procedimentos II e III (fig. 11, espectros b e c). Esta mudança, em paralelo com a mudança no espectro do filme, tratado com o endurecedor da resina epoxi (fig. 12, espectro a), indica que há formação de um carboxilato de alquilamônio e, provavelmente, esta ligação iônica contribui para adesão polietileno-resina epoxi (fig. 17).

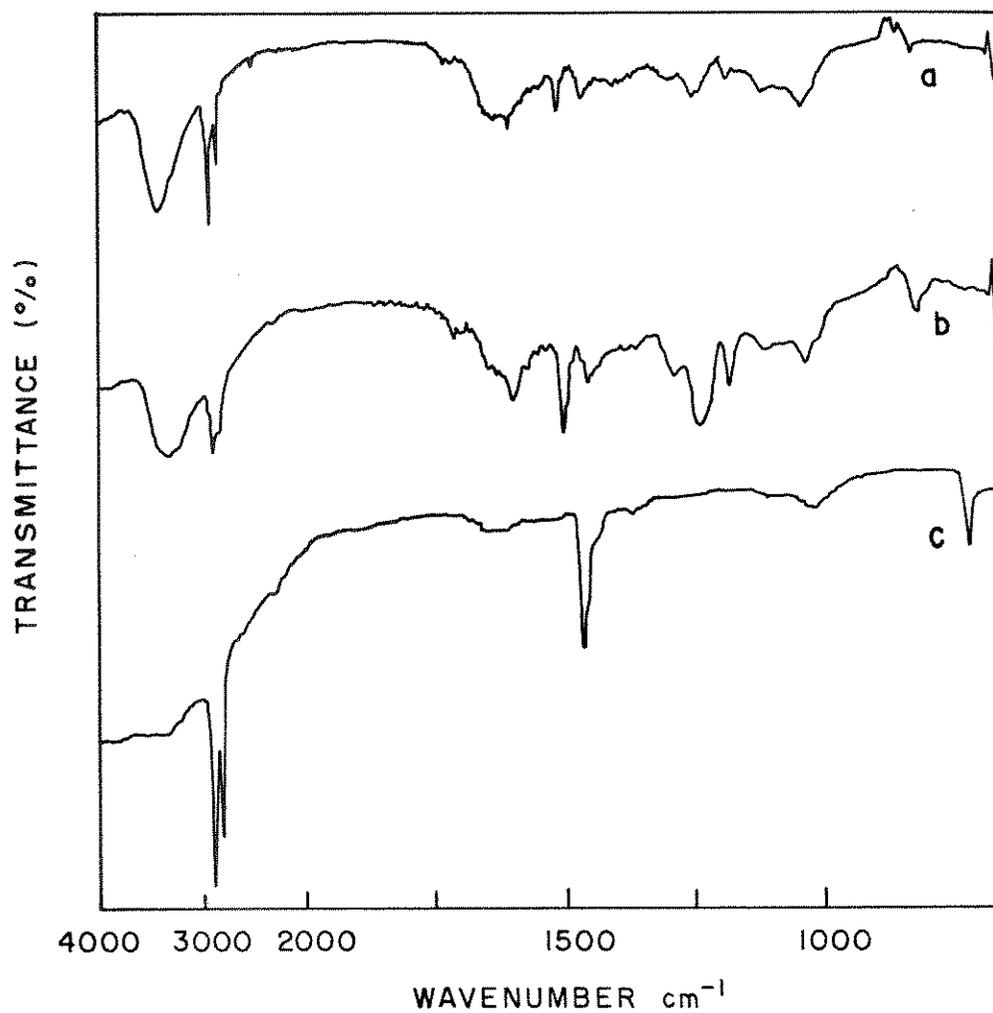


Fig. 14 Espectros IV de $\text{p}\bar{\text{o}}$ (0,5: 100 KBr) obtidos por raspagem das superfícies: a) superfície de PEBD obtida por fratura de junta PEBD/ MnO_2 /epoxi/ MnO_2 /PEBD, (procedimento I); b) superfície de epoxi, curado entre filmes de polietileno virgem (não tratado), c) superfície de filme de polietileno, virgem.

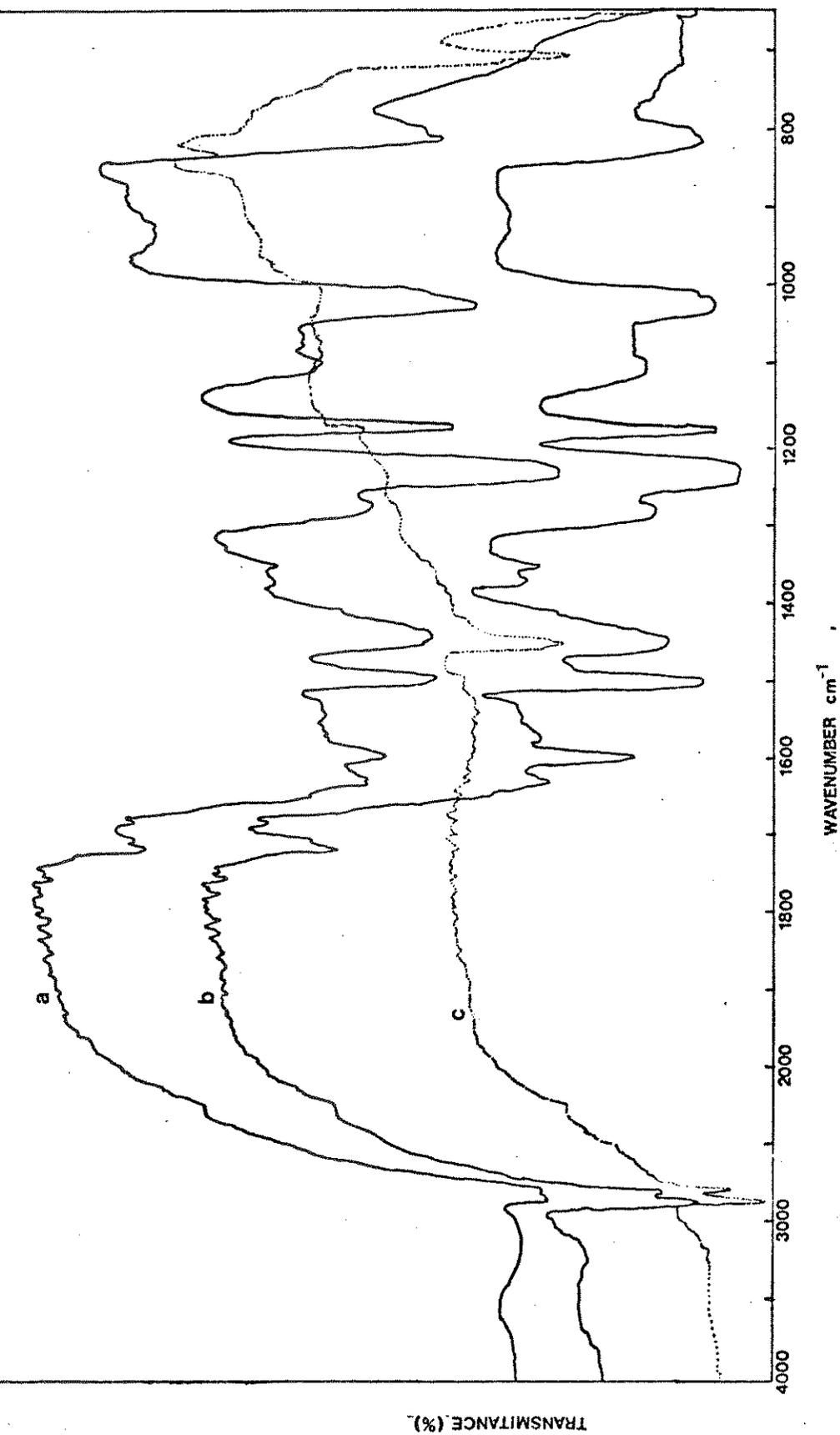


Fig. 15 Espectro IV-MIR de: a) superfície obtida por fratura da junta, preparado com PEBD tratado pelo procedimento I e seco a temperatura ambiente; b) superfície de epoxi curado (a 85-90°C entre dois filmes de polietileno virgem); c) superfície obtida por fratura da junta, preparada com PEBD tratado pelo procedimento I e seco por 2h a 100°C.

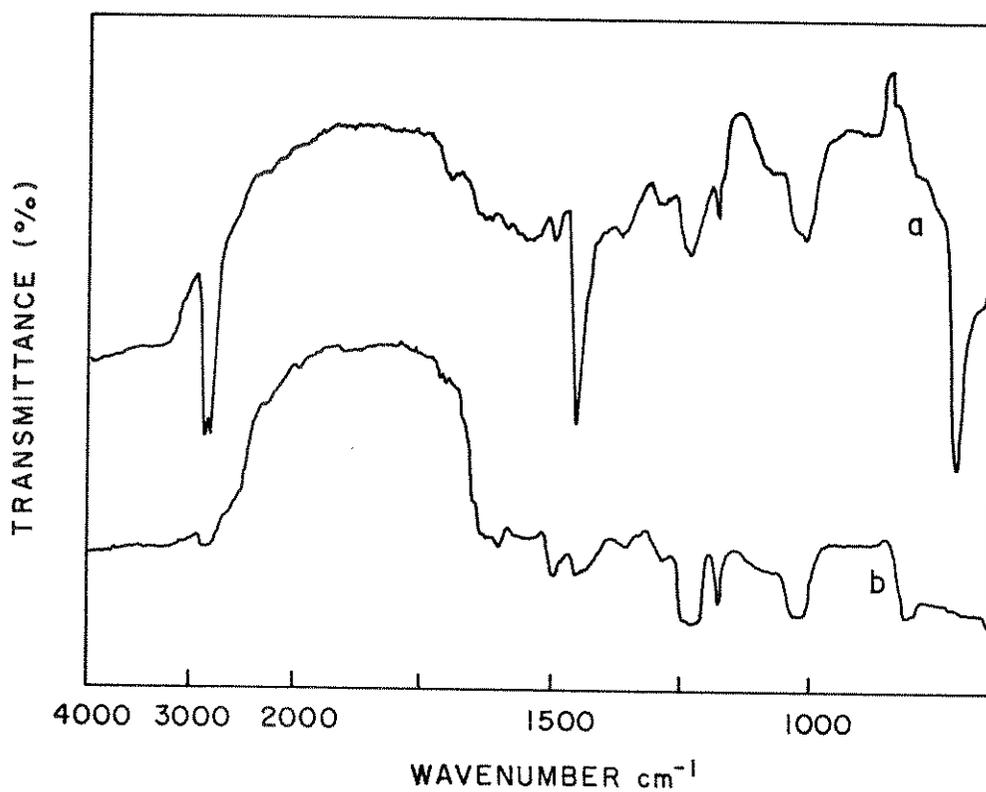


Fig. 16 Espectros IV-MIR de: a e b) superfícies de PEBD, obtidas por fratura de junta adesiva (procedimento III), enfraquecida em água por 120h a 80°C.

Estes grupos salinos também resistem à exposição à água.

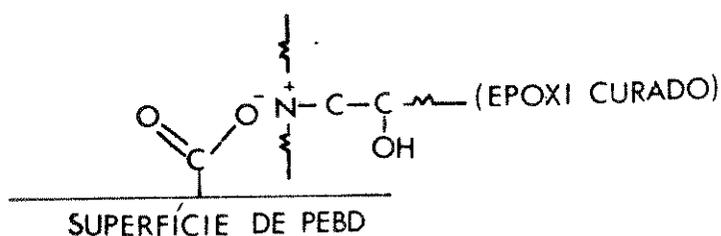


Fig. 17 Representação esquemática da ligação iônica formada entre a resina e-poxi curada e o grupo carboxila da superfície do PEBD.

3.9 Medidas de ângulo de contato: Molhabilidade

As superfícies oxidadas de PEBD e as de MnO_2 são muito mais complexas que o modelo ideal apresentado na seção 1.7, fig. 2. As micrografias eletrônicas de varredura revelam que estas superfícies são heterogêneas e rugosas e conseqüentemente, a natureza da fronteira entre as três fases (líquido, sólido vapor) não deve ser bem definida; o que é medido experimentalmente é o ângulo de contato aparente de uma superfície composta

Para determinar ângulos de contato foi utilizado o método da bolha de ar, que apresenta duas vantagens em relação ao da gota sêssil, usado anteriormente neste laboratório: uma delas é a maior proteção contra contaminação da superfície durante a medição e a outra é o atingimento do equilíbrio mais rápido. A desvantagem deste método seria a dificuldade de aderir bolhas de ar à superfícies muito molháveis. Portanto, todas as medidas de ângulo de contato por água foram feitas, quando possível, pelo método da bolha; nos casos de excessiva molhabilidade dos filmes, este método não pode ser utilizado e as medidas de não são feitas. O ângulo de contato pode variar com o diâmetro da bolha/105/, quando estas são muito pequenas; no presente caso, não se observa variações significativas para bolhas de ar de volume entre 5 e 30 μl .

Os resultados das medidas de ângulo de contato estão na tabela II.

Conforme mostrado na tabela, os valores de θ_a e θ_r de filmes de PEBD, pré-tratados com permanganato de potássio, são menores do que o do PEBD não tratado. Isto significa que as superfícies de PEBD, tratadas pelos procedimentos II e III, tem uma maior molhabilidade devido ao seu recobrimento com óxido de manganês IV e oxidação superficial do polietileno que contribuem para o aumento de sua energia livre superficial. A histerese (diferença entre θ_a e θ_r) pode ser devida à hidratação do MnO_2 e rugosidade de superfícies de PEBD, tratadas com permanganato (procedimentos II e III). Observa-se também que o ângulo (θ_r) diminui com o tempo de imersão do filme em água. Neste caso, como não existe o problema do equilíbrio entre água e seu vapor ser atingido, acredita-se que a diminuição do ângulo de contato com o tempo é devida à hidratação do MnO_2 e subsequente formação de hidróxidos de manganês na superfície. Os filmes de PEBD, pré-tratados com permanganato de potássio pelo procedimento III, também mostram uma dependência do ângulo de contato com o tempo; como as micrografias eletrônicas de varredura (seção 3.2, fig. 6, e) revelam que a remoção do MnO_2 com HCl é ainda incompleta, esta poderia ser a causa do efeito observado. Um fator que também pode contribuir para isto é a reorientação dos grupos polares da sub-superfície para a interface PEBD/água, minimizando a energia livre interfacial /106/.

Recentemente, a histerese de ângulo de contato de alguns polímeros foi atribuída a este fenômeno de reorientação de grupos polares / 107 /. Observa-se que a exposição de filmes de PEBD, tratados pelo procedimento III, à água destilada por tempos prolongados (30-60 dias), torna-os altamente molháveis. Neste caso tomou-se o cuidado de trocar a água ocasionalmente, para evitar a contaminação de superfícies por microorganismos e partículas suspensas na água.

Tabela II. Medidas do ângulo de contato de filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio.

Tratamento	t imersão (min)	θ_a (avanço)	θ_r (retrocesso)/gráu
PEBD, não tratado	--	92+ ₁	84+ ₂
II	10 min	74+ ₃	68+ ₃
III	10 min	74+ ₂	69+ ₃
II	30 min	69+ ₁	60+ ₂
III	30 min	72+ ₂	63+ ₂
II	12 h	a	45 ^b
III	12 h	a	40 ^b

a) não foi medido devido à dificuldade de se obter adesão da bolha ao filme.

b) Média de duas medidas tomadas em regiões diferentes.

3.10 Troca iônica em filmes de PEBD, pré-tratados com permanganato: método utilizado na determinação da concentração superficial de grupos carboxila

Os filmes de PEBD (procedimento III) foram imersos em solução etanólica 2M de KOH, usando-se diferentes tempos e temperaturas. A reação de troca iônica de H^+ por K^+ , em filmes de PEBD, foi acompanhada através das mudanças de intensidades relativas das bandas de absorção dos seus espectros de refletância. Os resultados obtidos foram usados para estabelecer um método na determinação da concentração superficial de grupos carboxila do PEBD (procedimento III), descrito na parte experimental (seção 2.9). A análise quantitativa das mudanças de intensidades relativas das bandas de absorção a 1700 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} (atribuídas aos grupos carbonila e carboxilato, respectivamente) foi possível, porque os filmes de PEBD (procedimento III) foram previamente tratados com boroi-dreto de sódio (reductor seletivo de cetonas e aldeídos). Procedendo-se desta forma, a intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} pode ser atribuída somente aos grupos carboxila.

Filmes de PEBD (procedimento III) foram imersos em solução etanólica 2M de KOH a 60°C, durante 1 h 30 min e 2 h 30 min (fig. 18, espectros a e b). Os espectros de refletância destes filmes mostram que a banda de absorção a 1540 cm^{-1} acentua-se com o tempo de imersão, e também há uma concomitante diminuição da intensidade da banda a 1700 cm^{-1} . Através das mudanças de intensidades relativas das bandas de absorção a 1700 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} dos espectros a e c, estima-se que em 2 h e 30 min de reação, aproximadamente, 90% das carboxilas da superfície do PEBD foram transformados em carboxilatos de potássio. Este resultado é obtido usando-se um procedimento de cálculo análogo ao apresentado na seção 3.6 (cálculo das porcentagens relativas de grupos carboxila e carbonila). O tempo de 2 h 30 min de imersão do filme de PEBD, em solução etanólica de KOH 2M a 60°C, foi adotado como o tempo mínimo para que a reação seja completa. Por outro lado, quando o filme de PEBD for imerso em solução etanólica 2M de KOH à temperatura ambiente, a reação para transformar as carboxilas em carboxilato praticamente completa-se em 12 horas.

Observa-se que a solução etanólica 2M de hidróxido de potássio adquire uma cor avermelhada quando é aquecida a 60°C durante um tempo superior a 2 horas. Esta cor acentua-se com o tempo e contamina os filmes de polietileno.

A transformação de carboxilatos de potássio em carboxilas é rápida, sendo completa aos 15 min de reação, como pode ser mostrado através do desaparecimento da banda de absorção a 1540 cm^{-1} , com o concomitante aumento da intensidade da banda de absorção a 1700 cm^{-1} (fig. 18, espectro c). Na prática, como usa-se apenas 15 ml de HCl 6M para uma grande área geométrica de filme (400 cm^2), decidiu-se deixar os filmes em contato com a solução de HCl por 1 hora, sob agitação constante para melhorar a eficiência da troca iônica.

A partir de resultados preliminares de troca iônica, estabeleceu-se a faixa de concentração de potássio das soluções usadas na calibração do fotômetro de chama. As concentrações das soluções-padrão variam entre 0,5 e 2,0 mg l^{-1} em potássio.

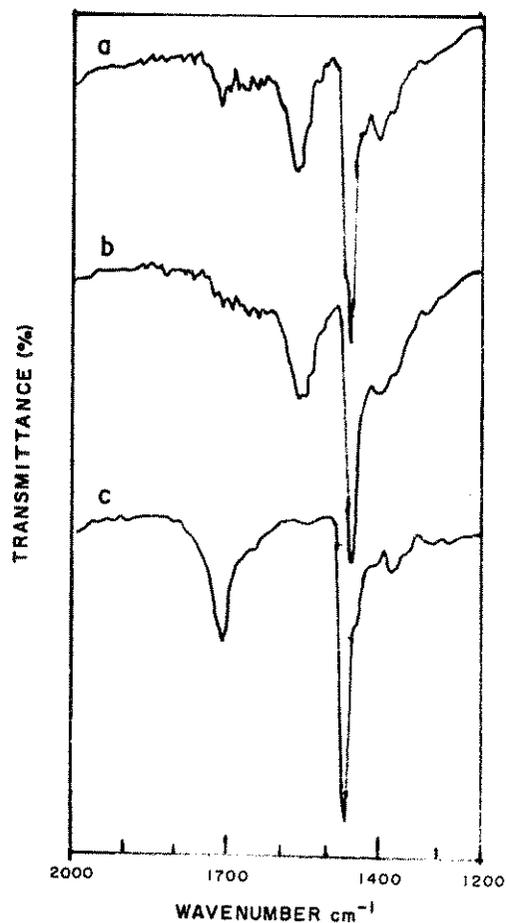


Fig. 18 Espectros IV-MIR de filmes de PEBD modificados pelo procedimento III, tratados como boroidreto de sódio e imersos em solução etanólica de hidróxido de potássio 2M a 60°C durante: a) 1h30 min; b) 2h30 min e c) idem b imerso em HCl 6M por 15 min.

3.11 Concentração superficial de grupos carboxila em filmes de PEBD

As concentrações superficiais de íons potássio, em filmes de PEBD tratados pelo procedimento III, estão apresentados na tabela III. Os resultados da tabela foram obtidos interpolando-se as intensidades das emissões das soluções finais (resultante da extração do potássio de filmes de PEBD) na curva de calibração (fig. 19). As concentrações obtidas são usadas no cálculo da concentração superficial dos grupos carboxila, ligados covalentemente à superfície do PEBD. Para isto, foi admitido: i) o número de íons potássio deve ser igual ao número de grupos carboxila ligado à superfície do PEBD; ii) a área real é igual a área geométrica do filme usado na análise. Um exemplo do cálculo da concentração superficial de grupos carboxila do PEBD é dado a seguir:

Dados: $C_a^{K^+}$ = concentração de íons potássio (obtida por interpolação na curva de calibração) da solução de extração do potássio de filmes de PEBD (procedimento III), previamente imersos em KOH alcohólico = $1,3410^{-3} \text{ gl}^{-1}$.

C_b^K = Concentração de íons potássio da solução obtida, como descrita no $C_a^{K^+}$, porém usando-se filme de PEBD não tratado: $0,4610^{-3} \text{ gl}^{-1}$.

A_a = Área geométrica do filme de PEBD (procedimento III) = 415 cm^2 .

A_b = Área geométrica do filme de PEBD não tratado = 405 cm^2 .

V = Volume final da solução resultante da extração de potássio dos filmes de PEBD = 50 ml.

Usando-se a concentração de potássio, volume final da solução resultante da extração do potássio e a área geométrica dos filmes de PEBD, calcula-se o número de moles por unidade de área, Γ :

$$\Gamma^{K^+} = \frac{\text{Concentração } (C^{K^+}) \times \text{Volume } (V)}{\text{Mol}^{K^+} \times \text{Área geométrica do filme}}$$

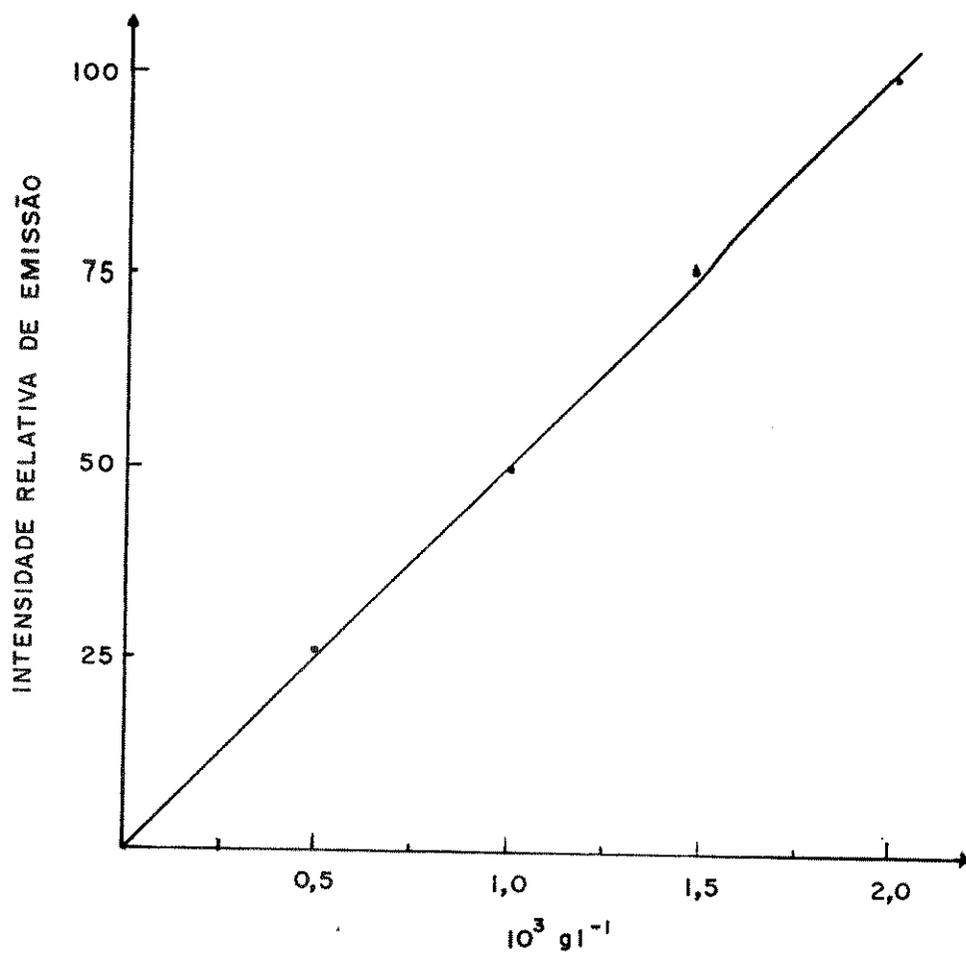


Fig. 19 Curva de calibração do fotômetro de chama para determinação da concentração de íons potássio.

Tabela III. Concentrações superficiais de íons potássio em filmes de PEBD pré-tratados com permanganato de potássio e em filmes de PEBD não-tratados, obtidas a partir das intensidades de emissão e das áreas geométricas dos filmes.

AMOSTRA	Intensidade de emissão	Área geométrica do filme cm ²	Concentração superficial de íons potássio 10 ⁹ moles cm ⁻²
PEBD não tratado	23	405	1,5
	22	408	1,5
	24	410	1,5
PEBD (tratado pelo procedimento III).	68	415	4,1
	64	408	4,0
	66	406	4,1

Tabela IV. Concentração superficial de grupos carboxila em filmes de PEBD tratados pelo procedimento III.

AMOSTRA	Concentração de grupos carboxila 10 ⁻¹⁵ carboxilas cm ⁻²
1	1,6
2	1,5
3	1,6

Portanto:

$$\Gamma_a^{K^+} = \frac{1,3410^{-3} \text{ gl}^{-1} \times 0,050 \text{ l}}{39,10 \times 415 \text{ cm}^2}$$

79

$$\Gamma_a^{K^+} = 4,110^{-9} \text{ moles de } K^+ \text{ cm}^{-2}$$

$$\Gamma_b^{K^+} = 1,510^{-9} \text{ moles de } K^+ \text{ cm}^{-2}$$

onde $\Gamma_a^{K^+}$ e $\Gamma_b^{K^+}$ são as concentrações superficiais de íons potássio nos filmes de PEBD, tratados pelo procedimento III e o não tratado, respectivamente. A diferença entre as duas concentrações superficiais ($\Gamma_a^{K^+}$ e $\Gamma_b^{K^+}$), é igual ao número de moles (por unidade de área) de íons potássio absorvidos em decorrência da modificação da superfície do PEBD (procedimento III), $\Delta\Gamma$:

$$\Delta\Gamma^{K^+} = \Gamma_a^{K^+} - \Gamma_b^{K^+}$$

$$\Delta\Gamma^{K^+} = \Delta\Gamma^{\text{COOH}}$$

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ mol de } K^+ & 6,02 \cdot 10^{23} \text{ grupos carboxila} \\ \Delta\Gamma^{K^+} & \Delta\Gamma^{\text{COOH}} \end{array}$$

$$\Delta\Gamma^{\text{COOH}} = 1,6 \cdot 10^{15}$$

onde $\Delta\Gamma^{\text{COOH}}$ é a concentração superficial de grupos carboxila. O valor médio da concentração superficial é igual a $1,6 \cdot 10^{15}$ carboxilas cm^{-2} .

3.12 Cálculo da contribuição energética da ligação entre os grupos carboxila e o da resina epoxi curada à adesão

A concentração superficial de grupos carboxila, ligados covalente - mente à superfície do PEBD e a formação da ligação iônica entre aqueles e o da resina epoxi curada, permite calcular a contribuição das ligações iônicas à adesão PEBD/resina epoxi (discutida na seção 3.8). Para isto, é necessário fazer algumas suposições: primeiro, todos os grupos carboxila da superfície do PEBD reagem com o da resina epoxi durante a cura; segundo, a área real do filme é igual a sua área geométrica; terceiro, a energia da ligação formada é, aproximadamente, a mesma da ligação $\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{matrix}\text{-H}_3\text{N}^+\text{-R}$ cujo valor é $<10 \text{ Kcal mol}^{-1} / 108 /$. A partir destas suposições estima-se que a densidade energética devido a formação da ligação é aproximadamente 1 Jm^{-2} . Este valor foi obtido da seguinte forma:

1. Calcula-se a energia de cada sítio ligado $(\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{matrix}\text{-HN}^+)$,* H:

$$H = 10 \cdot 10^3 \text{ cal} \cdot 4,2 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} \cdot 6,02 \cdot 10^{-23} = 7,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

2. A partir da concentração superficial e conhecendo-se a energia de cada sítio (*), estima-se a densidade energética superficial,

$$H^S = 7,0 \cdot 10^{-20} \text{ J} \cdot 1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$$

$$H^S \approx 1 \text{ Jm}^{-2}$$

O trabalho de adesão prático de juntas adesivas, obtidas com filmes de PEBD, tratados pelo procedimento III ($W \text{ prático} = 2f$, onde f é a tensão de despelamento, seção 3.1, tabela I), comparado a densidade energética H^S , é $> 2 \text{ kJm}^{-2}$. Isto mostra que a ligação iônica formada não contribui significativamente para estabilidade mecânica das juntas.

4. Discussão

4.1 Efeitos do tratamento dos filmes de PEBD com permanganato de potássio em meio ácido

Os filmes de PEBD, tratados pelos procedimentos II e III, contêm 62% de grupos carboxila e 38% de carbonilas (cetonas e/ou aldeídos). Nos filmes tratados pelo procedimento II, além dos grupos gerados na oxidação, existe uma fina camada de óxido que recobre a sua superfície. O óxido de manganês depositado reage com os grupos carboxila, gerados na oxidação do PEBD, formando um carboxilato. Esta é a única evidência de que há uma interação específica, entre o óxido depositado e os grupos polares do PEBD, capaz de contribuir para a adesão óxido/PEBD. Outras interações ácido-base entre os grupos carbonila e o MnO_2 não podem ser excluídos, mas não há evidências a seu respeito.

Os filmes de PEBD, tratados pelo procedimento I, tem uma grande quantidade de água sorvida no MnO_2 que pode ser eliminada parcialmente, por secagem. Neste caso não há formação de grupos polares na superfície do PEBD, detectáveis por IV-MIR. Isto pode ser atribuído ao curto tempo de exposição dos filmes de PEBD à solução de permanganato de potássio em meio ácido e à baixa concentração desta.

O MnO_2 depositado nos filmes de PEBD (procedimentos II e III), tem características de gel poroso. O MnO_2 , provavelmente, possui grupos hidroxila, que apresentam reconhecida capacidade de troca iônica. Kozawa / 109 / usou esta capacidade para determinar a área específica do MnO_2 , usando a adsorção de íons zinco. Este mesmo método foi usado por Ganzarolli / 110 / , para determinar a área específica do MnO_2 suportado em polietileno e a área obtida é $> 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

As superfícies de PEBD, tratadas pelo procedimento III, são rugosas e contêm cavidades de corrosão, geradas pelo tratamento oxidativo, tornando-se mais cristalinas, já que camadas superficiais amorfas são oxidadas preferencialmente. Apresentam concentrações apreciáveis de grupos polares ($1,6 \cdot 10^{15}$ sítios cm^{-2}), mas são pouco molháveis por água ($\theta_a^{H_2O} > 70^\circ$).

A existência de grupos polares detectáveis por IV-MIR e a baixa molhabilidade podem ser entendidas admitindo-se que: i) a maior parte dos grupos polares encontra-se localizada em fendas ou cavidades de corrosão enquanto os grupos apolares ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) estão expostos nas camadas mais superficiais. As superfícies heterogêneas de PEBD (procedimento III) quimicamente podem ser molháveis se a fração de área polar for maior que a fração de área apolar; ii) os grupos polares podem ser amostrados por IV-MIR a uma espessura de $2 \mu\text{m}$ a 1700 cm^{-1} (o cálculo é feito usando-se a equação 35, seção 1.11.1), enquanto a molhabilidade é influenciada por uma camada superficial menor do que 10\AA . O último argumento está baseado na distância máxima pela qual as forças de van der Waals podem se propagar e influenciar o formato da bolha de ar ou do líquido que esteja em contato com o sólido.

Baszkin e Ter- Minassian- Saraga, /111/ constataram que polietileno oxidado perde sua molhabilidade, quando é aquecido acima de 80°C , ao ar, como é esperado, considerando-se que o sólido tende a atingir o mínimo de tensão superficial. Note-se que os filmes, tratados com permanganato de potássio pelos procedimentos II e III, foram secos à temperatura de $80 - 85^\circ\text{C}$. Por outro lado, observa-se que o MnO_2 também se torna mais hidrofóbico com a sua secagem a 100°C , provavelmente, devido a eliminação de água sorvida.

Os grupos polares, gerados na oxidação dos filmes de PEBD (procedimentos II e III), são acessíveis aos componentes do adesivo (endurecedor e resina epoxi) e a reagentes tais como: amina, hidróxido de amônio, de potássio e boroidreto de sódio.

4.2 Estabilidade mecânica de juntas adesivas, obtidas com polietileno pré-tratado com permanganato de potássio.

Existe uma tendência de se analisar a adesividade em polímeros, através de medidas de ângulo de contato, usando-se água como líquido de referência. Em alguns casos, há uma boa correlação entre o aumento da estabilidade mecânica de juntas adesivas com a diminuição do ângulo de contato / 112 / .

Neste trabalho obteve-se juntas adesivas de boa estabilidade mecânica com os polietilenos tratados pelos procedimentos II e III que tem superfícies pouco molháveis ($\theta_{\text{água}}^a > 69^\circ$). Em ambos os casos há ruptura coesiva no polietileno tratado. A superioridade destas juntas é, provavelmente, devida à combinação de alguns fatores químicos e morfológicos destas superfícies tratadas.

Os fatores químicos prováveis são: i) reatividade química dos grupos carboxila do PEBD com os componentes do adesivo epoxi e a presença de grupos polares ($-C=O$) proporcionam um melhor espalhamento do adesivo sobre a superfície do PEBD. Isto permite que forças de van der Waals possam atuar na interface formada, conforme o modelo representado na Figura 20; ii) o MnO_2 , depositado no filme de PEBD (procedimento II), provavelmente contém grupos hidroxila que devem contribuir para o espalhamento da resina epoxi, já que esta possui grupos ($-C=O, -OH$ etc), capazes de interagir por pontes de hidrogênio.

Os fatores morfológicos estão relacionados com a corrosão do polietileno e a morfologia do MnO_2 depositado. A superfície do PEBD é rugosa e contém cavidades de corrosão, como é mostrado nas micrografias eletrônicas de varredura (seção 3.2, fig. 6, d e c). As texturas observadas nas superfícies de PEBD (seção 3.3; fig. 7 a e b), obtidas por fratura de juntas adesivas (procedimento III), indicam que camadas pouco coesas foram removidas durante o tratamento oxidativo. A perda da massa e o aumento do conteúdo cristalino das superfícies de PEBD, tratados pelos procedimentos II e III, corroboram que há remoção de material superficial durante o tratamento com permanganato de potássio. Os artefatos, gerados na superfície de PEBD, são semelhantes aos obtidos por Basset /113 /, em tratamento do polietileno com ácido permangânico. As cavidades de corrosão e a estrutura porosa do MnO_2 depositado podem atuar como pontos de ancoragem da resina epoxi curada. A partir das micrografias, estima-se que o MnO_2 tem poros de 1000 \AA . O composto modelo da resina epoxi (digliciléter) tem as áreas das seções transversal e horizontal iguais a $29,9 - 38,5$ e $100 - 150 \text{ \AA}^2$ /17 /, respectivamente, tornando possível o preenchimento de poros pela resina epoxi durante a cura.

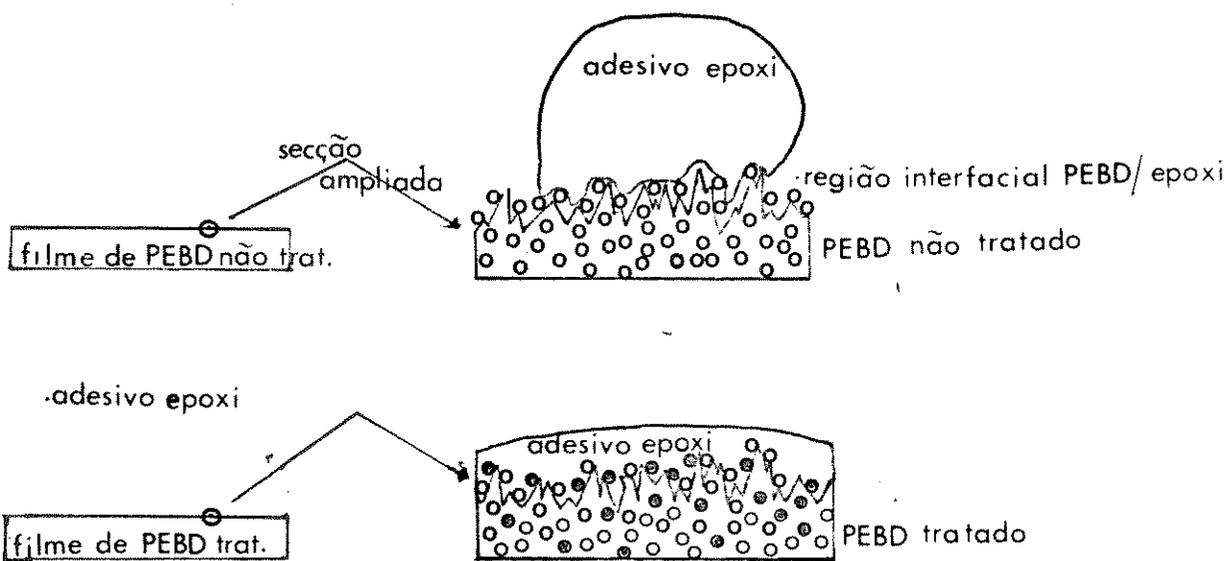


Fig. 20 Modelo idealizado para o contato interfacial do adesivo epoxi e a superfície de PEBD: a) superfície pobremente molhável pelo adesivo epoxi, contém basicamente grupos $(\circ)\text{CH}_2$; b) superfície molhável pelo adesivo epoxi resultando num extensivo contato intermolecular, contém grupos $-\text{C}=\text{O}$ $\text{COO}^- (\bullet)$

Já juntas adesivas com filmes de PEBD, tratados pelo procedimento I, tem razoável estabilidade, desde que os filmes sejam secos ao ar, à temperatura ambiente. Neste caso há penetração de epoxi através do MnO_2 , como está claramente evidenciado pelos espectros de refletância (seção 3.7, fig. 14). Não há ruptura na região interfacial MnO_2 epoxi e, de fato, não há interfaces paralelas ao filme de aderendo, já que o adesivo permeia o óxido, e o local de falha da junta ocorre em toda extensão da região interfacial PEBD/ MnO_2 . Neste caso, a superfície de PEBD, tratada pelo procedimento I, não contém grupos polares detectáveis por IV-MIR e, provavelmente, encontra-se pouco corroída, tornando a região interfacial PEBD/ MnO_2 menos estável mecanicamente do que a região interfacial de PEBD/ MnO_2 , obtida pelo procedimento II.

A secagem do PEBD/ MnO_2 impede que o óxido de manganês seja permeado pelo epoxi por duas razões: redução do diâmetro de poros no gel e redução da sua molhabilidade, durante a secagem. Isto impede a interpenetração de óxido / epoxi, resultando uma interface frágil.

Os valores de tensões de desprendimento de juntas adesivas, obtidas com polietileno pré-tratado com permanganato, provavelmente, tem componentes viscoelásticos dos polímeros, isto é, parte da força aplicada é dissipada como energia de deformação inelástica do polietileno e/ou adesivo.

Os resultados descritos neste trabalho (seção 3.1, tabela I) podem ser comparados às medidas de estabilidade mecânica de juntas adesivas do tipo PEBD/epoxi/PEBD, submetidas ao ensaio de desprendimento e preparadas com polietileno submetido a: i) imersão em solução de ácido crômico (30 min, 70°C) e ii) plasma de O_2 (5 - 30 min), (20 - 50 W). As tensões de desprendimento obtidas nestes casos foram de, respectivamente, média - máxima - mínima: i) 0,8 - 3,0 - 0,2 kNm^{-1} e ii) 2,4 - 15 - 0,2 kNm^{-1} /114/. A comparação dos valores máximos não é possível, porém nossos valores mínimos de juntas, obtidas pelos procedimentos II e III, são maiores do que 1 kNm^{-1} . As juntas preparadas com polietileno, tratados pelo procedimento I, tem tensões de desprendimento médio e máximo inferiores, mas o valor mínimo (que provavelmente, é sempre o mais relevante) é igual ao obtido em tratamento com ácido crômico.

4.3 Método utilizado na determinação da concentração superficial de grupos carboxila

O método consiste em neutralizar os grupos carboxila com solução etanólica de hidróxido de potássio e medir, posteriormente, num fotômetro de chama, a concentração de íons potássio na solução resultante da troca iônica de K^+ por H^+ , quando os filmes são imersos em solução de HCl. Para o cálculo da concentração superficial dos grupos carboxila ligados covalentemente à superfície do PEBD, foi admitido: que a reação de troca iônica é estequiométrica e que a área real do polímero é igual a sua área geométrica.

Os íons potássio foram escolhidos de preferência aos íons sódio, devido à menor suscetibilidade à contaminação das soluções - problema e à dos padrões pela vidraria usada, já que os íons sódio estão presentes na composição química do vidro em quantidades apreciáveis e são, geralmente, lixiviados com o uso.

Os resultados obtidos mostram que o rendimento da reação, entre a carboxila ligada covalentemente na superfície do PEBD e o hidróxido de potássio em meio etanólico, aumenta com o tempo de imersão e com a temperatura da solução básica (seção 3.10, fig. 18 espectros a e b). A literatura / 19 / relata que a extensão das reações entre a carboxila superficial do PEBD e bases (KOH, trimetilamina) também depende do solvente e do procedimento de lavagem. Por exemplo, em solventes apolares ($CHCl_3$, CCl_4), a trimetilamina não reage com a carboxila para formar $PEBD-CO_2^- (CH_3)_3NH^+$, porque a transferência de H^+ é termodinamicamente favorável somente se o meio é capaz de solvatar os íons resultantes. Por outro lado, nós e outros / 19 / observamos que, em solventes polares (H_2O , $EtOH$), o carboxilato de potássio e/ou sódio são formados na superfície de polietileno, mas lentamente. A lenta velocidade de reação entre os grupos carboxilas, ligados à região superficial do PEBD, e o hidróxido de potássio em meio etanólico pode ser compreendida invocando-se duas causas: primeira, a dificuldade de solvatação das espécies iônicas na região superficial do polietileno, que é um meio apolar;

segunda, o lento rearranjo dos grupos polares, ligados às cadeias macromoleculares da região superficial, para minimizar a repulsão eletrostática e a energia livre interfacial, à medida que os grupos carboxilato são formados e orientados para a interface PEBD/solução etanólica de hidróxido de potássio. O último argumento baseia-se em resultados da literatura /111/, para o polietileno oxidado; quando este é aquecido ao ar, os grupos polares da superfície ($-C=O$) rearranjam-se, deslocando-se para o interior do polímero sólido; neste, quando em contato com solução aquosa de hidróxido de sódio a 80°C , os grupos polares reorientam-se para a interface PEBD/solução de hidróxido de sódio /115/. Por outro lado, constatou-se que o aumento de temperatura da solução etanólica de hidróxido de potássio aumenta a velocidade de reação; a temperatura deve favorecer a relaxação das cadeias macromoleculares da região superficial e com isso facilitar a reorientação dos grupos funcionais polares para a interface PEBD/solução etanólica de KOH. Este argumento é confirmado pela elevada velocidade de troca iônica de K^+ por H^+ que se completa em 15 min, quando comparada com o tempo de 2 h e 30 min para a completa neutralização dos grupos carboxila em solução etanólica 2M de hidróxido de potássio.

Em relação ao procedimento de lavagem Whitesides e colaboradores /19/ relatam que os grupos carboxilato, ligados a superfície do PEBD, imersos em água destilada a $\text{pH}=7$, são 20 - 30% transformados em grupos carboxila. Por isso, foi decidido, no presente trabalho, o uso de etanol na remoção do excesso de hidróxido de potássio sorvido nos filmes de PEBD, pré-tratados com permanganato, visando minimizar a perda de íons potássio por hidrólise.

O alto valor de concentração de íons potássio, sorvidos no filme de PEBD não tratado, é, provavelmente, devido a duas causas: primeira, a sorção do etanol a 60°C no filme pode favorecer a difusão do íons potássio no polímero; segunda, o filme de PEBD contamina-se com um produto formado na solução etanólica de KOH (substância colorida, produto de condensação aldólica) que pode promover a sorção de íons potássio.

4.4 Concentração superficial de grupos carboxila do PEBD pré-tratado com permanganato de potássio

A concentração superficial dos grupos carboxila, ligados covalentemente na superfície do PEBD (procedimento III), é igual a $1,6 \cdot 10^{15}$ carboxilas cm^{-2} e este valor é comparável aos obtidos por outros métodos descritos na literatura /19,81-85/. No cálculo admite-se que a superfície do polietileno é plana e o valor da concentração superficial é expresso em termos de área geométrica. Esta hipótese deve sofrer duas modificações: primeiro, a superfície do PEBD não é plana, como é mostrado através das micrografias (seção 3.2, fig. 6 e) e deve ser considerado no cálculo a sua rugosidade microscópica; segundo, deve ser conhecida a espessura da camada superficial oxidada. A rugosidade da superfície de sólidos de baixa energia (por exemplo: polímeros) é difícil de ser medida por métodos experimentais e, às vezes pode ser estimada através de micrografias. Whitesides e colaboradores/ 85/, através da micrografia eletrônica de varredura, estimaram para filmes de PEBD, pré-tratados com ácido crômico, uma rugosidade, isto é, a relação entre a área real e a área geométrica do filme de PEBD variando de 2-8. Por outro lado, a espessura e o perfil de distribuição de grupos carboxila são desconhecidos, tornando impossível saber a distribuição real dos grupos carboxila do polietileno pré-tratado com permanganato de potássio. A concentração superficial de grupos carboxila estimada para o polietileno (procedimento III) é aproximadamente três vezes maior do que a de uma monocamada de ácido esteárico, densamente empacotada e orientada /84-85/. Se considerarmos a superfície da monocamada de ácido esteárico plana, a razão entre a concentração superficial do filme de PEBD (tratado pelo procedimento III) e a da monocamada de ácido esteárico, pode ser usada como uma estimativa do fator rugosidade que é aproximadamente 3. Com isto a concentração superficial de grupos carboxila torna-se 3 vezes menor do que a calculada usando a área geométrica do filme. Assim, a contribuição energética da ligação, entre os grupos carboxila e o da resina epoxi curada, é reduzida a $0,3 \text{Jm}^{-2}$, isto é, 1/3 do valor calculado, quando considera-se a área real igual à área geométrica. (consulte a seção 3.1.2).

Uma outra comparação pode ser feita através dos ângulos de contato: para o polietileno pré-tratado com permanganato de potássio (procedimento III), o ângulo de contato é 72° e para a monocamada de ácido esteárico é aproximadamente 0° . A partir destes resultados, conclui-se que apenas uma parte dos grupos carboxila e das carbonilas de cetonas e/ou aldeídos estão em contato direto com o meio exterior.

5. Conclusão:

1. O tratamento de PEBD com solução de permanganato, em meio ácido, leva ao recobrimento do plástico com o MnO_2 . Tratamentos mais prolongados levam à corrosão da superfície, à remoção de camadas pouco coesas e à geração de grupos superficiais quimicamente ativos ($-C=O$). Estes eventos contribuem para o aumento da energia de superfície do PEBD.
2. Juntas adesivas obtidas com filmes de PEBD, tratados com permanganato de potássio, por diferentes procedimentos, tem uma estabilidade mecânica comparável às obtidas com filmes de PEBD obtidos por outros tipos de tratamento: com plasma e com ácido crômico.
3. Os grupos polares ($-C=O$), gerados na oxidação do PEBD com permanganato de potássio, são acessíveis a n-butilamina, boroidreto de sódio e hidróxido de potássio em meio etanólico; são também acessíveis aos componentes epoxídico e poliamicó do adesivo epoxi.
4. Os carboxilatos de potássio, obtidos por neutralização da superfície do PEBD com KOH alcoólico, são transformados quantitativamente em grupos carboxila por troca iônica e foram usados para estimar a concentração superficial de grupos carboxila da superfície do PEBD oxidado. O valor obtido foi $1,6 \cdot 10^{15}$ carboxilas cm^{-2} .
5. A superioridade mecânica de juntas obtidas usando-se os procedimentos II e III, decorre provavelmente de três fatores: i) melhor espalhamento do adesivo sobre a superfície do PEBD, devido a reatividade dos grupos carboxila com os componentes do adesivo epoxi e a presença de grupos polares (cetonas e/ou aldeídos), permitindo, assim, que forças de van der Waals possam atuar na interface formada por PEBD pré-tratado e resina epoxi; ii) oclusão mecânica do adesivo epoxi nas cavidades de corrosão geradas no tratamento oxidativo e iii) remoção de camadas pouco coesas por oxidação.
6. A estabilidade de juntas, preparadas pelo procedimento I, é provavelmente devido a oclusão na estrutura porosa do MnO_2 , somada às forças de van der Waals que atuam na interface MnO_2 /PEBD.

6 Referências

- / 1/ TAGER, A. Physical chemistry of surfaces, Moscow, Mir Publishers, 2 ed., 1978.
- / 2/ PIMENTEL, G.E. et alii. New Products and materials. OPPORTUNITIES IN CHEMISTRY. Washington, National Academic Press, 1985, p.48-60.
- / 3/ AYRES, R.L. & SHOFNER, D.L. Preparing polyolefin surfaces for inks and adhesives. Society Plastics Engineering Journal, 28: 51-53, 1972.
- / 4/ WEINER, R. (editor) Eletroplating of plastic; handbook of theory and practice. England, Finishing Publication Ltd, 1977.
- / 5/ MITTAL, K.L. (editor) Adhesive joints; formation, characteristic and testing. New York, Plenum Press, 1984, 931p.
- / 6/ SHARPLES, L.K. Surface properties and testing. Society Plastics Engineering Journal. p.135-145, April, 1969.
- / 7/ DORMANT, L.M. & ADAMSON, A.W. Physical adsorption behavior of molecular solids. Journal of Colloid and Interface Science. 28: 459-465, 1968.
- / 8/ GRAHAN, D. Physical adsorption on low energy solids; I; adsorption of carbon tetrafluoride, argon and nitrogen on polytetrafluorethylene. Journal Physical Chemistry, 66: 1815-1818, 1962.
- / 9/ ZETTEMAYER, A.C. et alii. Sorption by nylon and collagen. Journal of American Chemical Society, 72: 2752-2757, 1950.
- /10/ ZISMAN, W.A. Relation of the equilibrium contact angle measurement. In: American Chemical Society. Contact angle wettability and adhesion, advances in chemistry series n° 43. Washington, American Chemical Society, 1964, cap.1, p.1-51.
- /11/ POTENTE, H. Development trends with regards to welding techniques for plastics. In: MITTAL, K.L. (editor). Physicochemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press, 1983, V.2, p 699-716
- /12/ ANDERSON, G.P. et alii. Analysis and testing of adhesive bonds. New York, Academic Press, 1977 p.xi
- /13/ HENKEL, R.N. Polyethylene and ethylene copolymers. In: MCGRAW-HILL. Modern plastic enciclopedia, 1984. N° 10, V.61, p 59-70.

- /14/ AGGARWAL, S.L. & SWETTING, O.L. Polyethylene; preparation, structure and properties. Chemical Review, 57: 676-679, 1957.
- /15/ LUONGO, J.P. & SCHONHORN, H. Infrared study of substrate effects in the surface region of polyethylene. Journal of Polymer Science, 6: 1649-1658, 1967.
- /16/ ALLEN, K.W. Adhesion and adhesives. Chemistry in Britain, 22: 451-454, 1986.
- /17/ PATRICK, R.L. Treatise on adhesion and adhesives. New York, Marcel Dekker, 1969, V. 2; p.3-76.
- /18/ BRUYNE, A.N.de. How glue sticks. Nature, 180: 262-266, 1957.
- /19/ RASMUSSEN et alii. Introduction, modification and characterization of functional groups on the surface of low-density polyethylene films. Journal of American Chemical Society, 99: 4736-5745, 1977.
- /20/ SHERMAN, P.B. & NIXON, J.P. Adhesion promotion at higher speeds. Paper Technology and Industry, p.187-191, nov., 1984
- /21/ BRIGGS et alii. X-ray photoelectron spectroscopy of polymer surface; part 3; flame treatment of polyethylene. Journal Materials Science, 14: 1344-1348, 1979.
- /22/ BLYTHE, A.R. et alii. Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion. Polymer, 19: 1273-1278, 1978.
- /23/ YAMAKAWA, S. & YAMAMOTO, F. Surface modification of polyethylene by radiation-induced grafting for adhesive bonding; IV improvement in wet peel strength. Journal of Applied Polymer Science, 25: 25-39, 1980.
- /24/ BRENNAN, M. & LERCHENTHAL, C.H. Mechanochemistry and adhesion; improved strength of polymeric joints. Journal of Applied Polymer Science; Applied Polymer Symposium, 35: 537-543, 1979.
- /25/ HERNICKE, E. Tribochemistry. Berlin, Hanser Publishers, 1984, p.328-344.
- /26/ SCHONHORN, H. In: Clark, D.T. & Feast, W.J. (editores) Polymer Surfaces. New York, John Wiley, 1978. p.213-234.

- /27/ BLAIS,P. et alii. The chromic acid etching of polyolefin surfaces and adhesive bonding. Journal of Colloid and Interface Science, 47: 636-649, 1974.
- /28/ SALKAUSKAS,M. & KLIMANTAVICIUTE,M.G. Autoadhesion of etched polyethylene films. In: MITTAL,K.L. (editor) Physicochemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press, 1983. V.2, p.689-697.
- /29/ BREWIS,D.M. (editor). Introduction _____ In: Surface analysis and Pretreatment of plastic and metals. London, Academic Press, 1982. cap.1, p.1-11.
- /30/ HANSEN,R.H. & SCHONHORN,H. A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. Journal Polymer Science, 34: 203-209, 1966.
- /31/ _____ Surface treatment of polymers for adhesive bonding. Journal Applied Polymer Science, 11: 1461-1474, 1967.
- /32/ GALEMBECK,F. et alii. Investigation of the interaction of certain low energy liquids with polytetrafluorethylene and polyethylene and its implications in the contamination of polymeric surfaces. In: MITTAL, K.L. (editor). Surface Contamination; Its Genesis, Detection and Control. New York, Plenum Press, 1979, V.1, p.57-71.
- /33/ BAUMHARDT,R.N. Modificação superficial de polímeros. São Paulo, 1980. 78 p. (tese de mēstrado- Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
- /34/ BAUMHARDT,R.N. et alii. Polytetrafluorethylene surface modification by impregnation with iron manganese oxides. Journal of Polymer Science; Polymer Chemistry Edition, 19: 819-829, 1981.
- /35/ COSTA,A.C.da. Modificação de superfície de polietileno de alta e de baixa densidade. Campinas, 1982 93 p. (tese de mestrado - Unicamp)
- /36/ RUBIRA,A.F. & GALEMBECK,F. Surface modification of polyolefins and fluorocarbons; catalytic activity of the modified polymers. In: PROCEEDING OF THE IV JAPAN . BRASIL SYMPOSIUM ON SCIENCE AND TECHNOLOGY. Rio de Janeiro, 1984.V.1, p.341-348.

- /37/ RUBIRA,A.F. et alii. Polyethylene and polypropylene surface modification by impregnation with manganese IV oxide. Colloids and Surfaces, 15: 63-73, 1985.
- /38/ SCHONHORN,H. Heterogeneous nucleation of polymer melts on surfaces, I. Influence of substrates on wettability. Journal Polymer Science; Polymer Letters, 5: 919, 924, 1967.
- /39/ DE LOLLIS,N.J. Adhesion theory review and critique. In: KRIEGER,R.E. (editor). Adhesion, adherends, adhesion. New York, Publishing Corporation 1980. p.10-34.
- /40/ BIKERMAN,J.J. Science of adhesive joints, New York, Academic Press, 1969.
- /41/ ADAMSON,A.W. Physical chemistry of surfaces. New York, John Wiley, 4 ed., 1982. cap.XII, p.403-405
- /42/ RANCE,D.G. Thermodynamics of Wettings; from its molecular basis to technological application. In: Brewis,D.M. (editor) Surface analysis and pretreatment of plastics and metals. London, Applied Science Publishers, 1982. cap.6, p.121-132.
- /43/ HIEMENZ,P.C. The role of van der Waals in surface and colloid chemistry. Journal of Chemical Education, 49: 164-170, 1972.
- /44/ FOWKES,F.M. Attractive forces at interfaces. Industrial and Engineering Chemistry , 56 (12): 40-52, 1964.
- /45/ SCHONHORN,H. In: BIKALES,N.M. (editor). Adhesion and bonding. New York Wiley-Interscience, 1971.
- /46/ ADAMSON,A.W. Physical chemistry and surfaces. New York, John Wiley, 4 ed., 1982. cap VII, p.263-264.
- /47/ GENNES,P.G. Wetting; statics and dynamics. Review of Modern Physics, 57: 827-863, 1985.
- /48/ PETHICA,B.A. The contact angle equilibrium. Journal of Colloid and Interface Science, 62 (3): 567-569, 1977.
- /49/ BOYD,G.E. & LIVINGSTON,H.K. Adsorption and the energy changes at crystalline solid surfaces. Journal American Chemical Society, 64: 2383-2388, 1942.

- /50/ HARKINS,W.D. & LOESER,E.H. Surfaces of solids, XIX; molecular interaction between metals and hydrocarbons. Journal Chemical Physics, 18: 556-560, 1950.
- /51/ GRAHAM,D. Physical adsorption on low energy solids: II; adsorption of nitrogen, argon, carbon tetrafluorid and ethane on polypropylene. Journal Physical Chemistry, 68: 2788-2792, 1964.
- /52/ WHALEN, J.W. Adsorption on low energy surfaces: Hexane and octane adsorption on polytetrafluorethylene. Journal of Colloid and Interface Science, 28: 443-458, 1968.
- /53/ TADROS,M.E. et alii. Adsorption and contact angle studies; I; water on smooth carbon, linear polyethylene and stearic acid-coated copper. Journal of Colloid and Interface Science, 49: 184-195, 1974.
- /54/ ADAMSON,A.W. Physical chemistry and surfaces. New York, John Wiley, 4 ed., 1982. cap.X, p.344-348.
- /55/ SCHWARTZ,L. & STEPHEN G. Contact angle hysteresis and shape of three-phase line. Journal of Colloid and Interface Science, 106: 422-437, 1985.
- /56/ WENZEL,R.N. Surface roughness and contact angle. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 53: 1466-1467, 1948.
- /57/ CASSIE,A.B.D. & BAXTER,S. Wettability of porous surfaces. Transactions Faraday Society, 40: 546-551, 1944.
- /58/ JOHNSON,R.E. & DETTRE,R.H. Contact angle hysteresis; III; study of an idealized heterogeneous surface. Journal Physical Chemistry, 68: 1744-1750, 1964.
- /59/ FOWKES,F.M. Acid base interaction in polymer adhesion. In: MITTAL,K.L. (editor). Physicochemical aspects of polymer surfaces. Plenum Press Corporation, 1983, V.2, p.583-603.
- /60/ GIRIFALCO,L.A. & GOOD,R.J. A theory for estimation of surface and interfacial energies; Estimation of surface energies of solids from contact angle data. Journal Physical Chemistry, 61: 561-565, 1960.

- /61/ OWENS, D.K. & WENDT, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. Journal Applied Polymer Science, 13: 1741-1747, 1969.
- /62a/ DANN, J.R. Forces involved in the adhesive process; I; critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. Journal of Colloid and Interface Science, 32: 302-320, 1970.
- /62b) _____. Forces involved in the adhesive process; II; nondispersion forces at solid-liquid interfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 32 321-331, 1970.
- /63/ DRAGO, R.S. et alii. A four parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation. Journal of American Chemical Society, 93: 6014-6026, 1971.
- /64/ _____ Solvents effects and their relationship to the E and C equation. Journal American Chemical Society, 99: 3203-3209, 1977.
- /65/ LAVIELLE, L. & SCHULTZ, J. Surface properties of graft polyethylene in contact with water; I; orientation phenomena. Journal of Colloid and Interface Science, 106: 438-445, 1985.
- /66/ ANDERSON, G.P. et alii. Analysis and testing of adhesive bonds. New York, Academic Press, 1977, p.1-21 e 82-90.
- /67/ ANDREWS, E.H. & KINLOCH, A.J. Mechanics of elastomeric adhesion. Journal Polymer Science ; Polymer Symposia, 46: 1-14, 1974.
- /68/ BRIGGS, G.A.D. Elastic and viscoelastic adhesion. In: MITTAL, K.L. Physico chemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press, 1983, V.2, p.669-687.
- /69/ MITTAL, K.L. (editor) Adhesion measurement; recent progress, unsolved problems and prospects; adhesion measurement of thin films, thick films, and bulk coating. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978. p.5- 17 ASTM-STP-640.
- /70/ IGARASHI, T. Peel-strenght and energy dissipation. In: MITTAL, K.L. (editor). Adhesive joints: formation, characteristics and testing. New York, Plenum Press, 1984. p.419-432.

- /71/ BRAUN,W.L. The role of surface and bulck characterization in the evolution of adhesive joints. In: MITTAL,K.L. (editor). Adhesive Joints; formation, characteristic and testing. New York, Plenum Press, 1984. p.3-17.
- /72/ BRIGGS,D. Chemical analysis of polymer surfaces. In: BREWIS,D.M. (editor). Surface analysis and pretreatment of plastics and Metals. London, Applied Science Publishers, 1982. cap.4, p.82-90.
- /73/ SAUCY et alii. Comparison of photoacoustic and attenuated total reflectance sampling depths in the infrared region. Analytical Chemistry, 57. 871-875, 1985.
- /74/ GARDELLA,J.A. et alii. Comparison of attenuated total reflectance and photoacoustic sampling for surface analysis of polymer mixtures by fourier transform infrared spectroscopy. Analytical Chemistry, 56: 1169-1177, 1984.
- /75/ PARALUSZ,C.M. Internal reflection spectroscopy applied to the analysis of adhesive tapes. Journal of Colloid and Interface Science, 47: 719-746, 1974.
- /76/ WISHNITZER,S. Introdution to electron microscopy. New York, Pergamon Press, 3th edition, 1981. p.213-342.
- /77/ OOIJ,W.J.van Interfacial interations between polymers and other materials and their effects on bond durability. In: MITTAL,K.L. Physicochemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press, 1983. p.1042.
- /78/ HEARLE,J.W. et alii. The use of the scanning electron microscope. New York, Pergamon Press, 1974, p.157-163.
- /79/ MITTAL,K.L. (editor). Surface contamination: An overview. In: _____ Surface contamination; its genesis, detection and control. New York,Plenum Press, 1979. V.1, p.3-45.
- /80/ ADAMSON,A.W. Physical chemistry of surfaces. New York, Wiley, 4 ed. 1982, cap. X, p.341-344.
- /81/ BASZKIN,A. & TER-MINASSIAN-SARAGA,L. Chemical structures of surface-oxidized and grafted polyethylene; adsorption and wetting studies. Journal Polymer Science; Polymer Symposia, 34: 243-252, 1971.
- /82/ _____ Effect of surface polarity on self-adhesion of polymers. Polymer, 19: 1083-1087, 1978.

- /83/ CATOIRE, B. et alii. Polymer interface analysis by ESR spectra of Mn (II). Journal of Colloid and Interface Science, 79: 143-150, 1981.
- /84/ HOLMES-FARLEY, S.R. & WHITESIDES, G.M. Fluorescence properties of dansyl groups covalently bonded to the surface of oxidatively functionalized low-density polyethylene film. Langmuir, 2: 266-281, 1986.
- /85/ HOLMES-FARLEY, S.R. et alii. Acid base behavior of carboxylic acid groups covalently attached at the surface of polyethylene. The usefulness of contact angle in following the ionization of surface functionality. Langmuir, 1: 725-740, 1985.
- /86/ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method for peel resistance of adhesives (T-peel test); ASTM-1876-D, 1972, p.567-569.
- /87/ COSTA, R.A.da et alii. Adesão de polietileno; pré-tratamento com permanganato de potássio. In: ANAIS DO ENCONTRO SOBRE MATERIAIS NA INDÚSTRIA ELETRÔNICA E DE TELECOMUNICAÇÕES, 2. Campinas, CPqD/Telebrás, p.12-36, 1986.
- /88/ MURRAY, J.W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 46: 357-371, 1974.
- /89/ GRAY, M.J. et alii. The point of zero charge of manganese dioxides. Journal of Electroanalytical Chemistry, 89: 135-140, 1978.
- /90/ KOZAWA, A. Determination of surface area by zinc- ion adsorption method (ZIA method); In: _____ Batteries manganese dioxide. New York, Marcel Dekkes, 1974, V.1, p.491-501.
- /91/ BALIKUNGERI, A. & HAERDI, W. Surface properties of manganese dioxide; the impact of sample preparation and treatment on the maximum exchange capacity. CHIMIA, 39: 145-147, 1985.
- /92/ O'BRIEN, R.N. & HARTMAN, K. Air infrared spectroscopy study of the epoxy-celulose interface. Journal Polymer Science; Polymer Symposia, 34: 293-301, 1971.
- /93/ PATTERSON, W.A. Infrared Absorption bands characteristic of the oxirane ring. Analytical Chemistry, 16 (5): 823-835, 1954.
- /94/ SILVERSTEIN, R.M. et alii. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro, Guanabara 2, 3 ed., 1979.

- /95/ AVRAM, M. & MATEESCU, G.H.: D. Infrared spectroscopy - applications in organic chemistry. New York, John Wiley, 1972, p.341-350, 384-398, 479-483.
- /96/ The Sadtler Standard Spectra Grating, V.1, 216K.
- /97/ SCHECHTER, L. et alii. Glycidyl ether reactions with amines. Industrial and Engineering Chemistry, 48: 94-97, 1956.
- /98/ BALTANÁS, M-A. et alii. An infrared spectroscopic study of the adsorption and surface reactions of oxygen on supported manganese oxides. Journal of Catalysis, 88: 362-373, 1984
- /99/ ERICKSSON, J.C. et alii. Characterization of $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ - oxidized polyethylene surfaces by means of ESCA and $^{45}\text{Ca}^{2+}$. Journal of Colloid and Interface Science, 100: 381-392, 1984
- /100/ MESHROTA, R.C. & BOHRA, R. Metal carboxilates. London, Academic Press, 1984, p.46-60.
- /101/ YEGER, E.A. & BARROW, G.M. Acid-base reactions in non-dissociating solvents; acetic acid and diethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. Journal of American Chemical Society, 77: 4474-4481, 1957.
- /102/ GUSAKOVA, G.V. et alii. Hydrogen bonding and proton transfer in carboxylic acid-amine systems; spectroscopic investigation of the equilibrium between a molecular complex and an ion pair. Doklady Chemistry; Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, 193: 577-579, 1970.
- /103/ SCHECHTER, L. & WYNSTRA, J. Glycidyl ether reaction with alcohols, phenols, carboxylic acids, and acid anhydrides. Industrial and Engineering Chemistry, 48 : 86-93, 1956.
- /104/ HUDAK, N.J. & SHOLES, A.H. Reduction of cyclohexanone with sodium borohydride in aqueous alkaline solution; a beginning organic chemistry experiment. Journal Chemical Education, 63: 161, 1986.
- /105/ GOOD, R.J. & KOO, M.N. The effect of drop size on contact angle. Journal of Colloid and Interface Science, 71: 283-292, 1979.

- /106/ ANDRADE, J.D. et alii. Polymer-water interface dynamics. In: MITTAL, K.L. Physicochemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press. V.2, p.895-922, 1983.
- /107/ SHANAHAN, E.R. et alii. Une nouvelle interprétation de l'hystérèse moléculaire des polymères. Journal de Chimie Physique, 83 (5): 341-354, 1986.
- /108/ FRIDEN, E. Non-covalent interactions. Journal of Chemical Education, 52 (12): 754, 1975.
- /109/ KOZAWA, A. On an ion-exchange property of manganese dioxide. Journal of Electrochemical Society, 106: 552-556, 1959.
- /110/ GANZAROLLI, M.O.de. Caracterização de óxidos de manganês IV suportados em polietileno. (Tese de mestrado em andamento)-UNICAMP. Campinas, 1987.
- /111/ BASZKIN, A. & TER-MINASSIAN-SARAGA, L. Effect of temperature on the wettability of oxidized polyethylene films. Polymer, 15: 759-760, 1974.
- /112/ SEANDRAU, J.P. Investigation into the effect of surface treatment on the wettability and the bondability of low surface energy materials. In: MITTAL, K.L. (editor) . Physicochemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press, 1983. V.2, p.121-136.
- /113/ BASSET, D.C. Principles of polymer morphology. London, Cambridge University Press, 1981. 251p.
- /114/ YAMAKAWA, & YAMAMOTO, F. Surface modification of polyethylene by radiation-induced grafting for adhesive bonding; V; comparison with other surface treatments. Journal of Applied Polymer Science, 25: 41-49, 1980.
- /115/ GAGNON, D.R. & MCCARTHY. Polymer surface reconstruction by diffusion of organic functional groups from and to the surface. Journal of Applied Polymer Science, 19: 4335-4340, 1984.