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

ESTUDO DOS EFEITOS DO TRATAMENTO CORONA EM SUPERFÍCIES DE FILMES EPDM/PP ATRAVÉS DE MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

Aluno: Adilson José Alves
Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – SP

Dezembro/2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

IDADE DL
CHAMADA
T/UNICAMP
AL87e
EX
MBO BC/ 61393
OC. 16-86-05
C D A
ÇO 11,00
A 04-1-05
CPD
NBID 324627

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

Alves, Adilson José
AL87e Estudo dos efeitos do tratamento corona em superfícies de filmes EPDM/PP através de medidas de ângulo de contato / Adilson José Alves. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

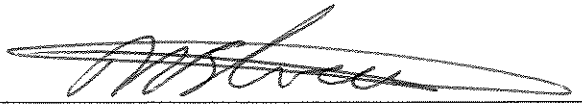
Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Corona (Eletricidade). 2. Polímeros. 3. Polipropileno. 4. Tensão superficial. 5. Adesão. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Adilson José Alves e aprovada em 18 de Dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

Profa. Dra. Noeli Sellin



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado em Engenharia Química.

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

Dedico este trabalho aos meus pais Alcindo e Maria, à minha esposa Elisnéia e ao meu filho João Pedro.

AGRADECIMENTOS

À Juliana Hoffmann pelo apoio, dedicação e ajuda em todas as etapas desse trabalho.

Ao Professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela orientação.

Ao Lívio e ao Wilson pelo fornecimento das matérias primas.

Aos técnicos do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Química /UNICAMP pela elaboração de muitos testes.

À 3M do Brasil pelo apoio com os equipamentos e laboratórios.

RESUMO

Materiais poliméricos poliolefínicos como o PP e elastômeros como o EPDM, empregados em diversas aplicações, apresentam baixa energia de superfície, característica que dificultam os processos de colagem e pintura sobre suas superfícies.

Neste trabalho, os materiais EPDM e PP são misturados mecanicamente, com posterior obtenção de filmes com pressão e aquecimento seguido de resfriamento entre lâminas de poliéster. As misturas dos dois polímeros cobrem as proporções em massa de EPDM e PP de 100/0 até 0/100, respectivamente.

Esses filmes foram tratados com descarga corona, em condições controladas, após cada descarga foi medido o ângulo de contato e posteriormente cada amostra foi armazenada nas mesmas condições ambientais da descarga. O ângulo de contato foi avaliado ao longo do tempo para verificar a sua restituição com o envelhecimento.

O tratamento corona ocasiona a diminuição no ângulo de contato com o tempo de tratamento indicando aumento da energia superficial. Nas verificações de envelhecimento, os materiais se dividem em dois grupos: um onde o ângulo retorna próximo aos valores originais (sem tratamento) e outro grupo onde o ângulo de contato continua a diminuir mesmo após o tratamento corona. A limpeza do material tratado e o envelhecimento em alta temperatura aceleram o retorno do ângulo de contato aos valores sem tratamento.

Para o processo de variação do ângulo de contato em função do tempo de tratamento apresentou-se um modelo matemático. Os resultados da adesão "peel" dos materiais tratados mostraram aumento da força de remoção do adesivo, indicando que o tratamento corona é uma forma viável de melhorar a ancoragem de adesivos sobre poliolefinas e elastômeros.

Palavras-chave: Etileno-Propileno-Dieno-Monômero, Polipropileno, descarga corona, adesão, e ângulo de contato.

ABSTRACT

Olefins materials as PP and elastomers as EPDM, used in several applications, present low energy surface, this feature means difficulties to stitch adhesives and hold paints over its surfaces.

In present work, materials EPDM and PP are mixed became films by pressure/heating follow by cooling under pressure between PET layers. The mix of two materials range from 100/0 EPDM/PP to 0/100 weight ratio.

Films were treated by Corona discharge, under controlled conditions, after that contact angle is done. After this treatment each sample is stored in controlled conditions. Contact angle was evaluated over time of storage to check its return back close to initial condition.

The Corona discharge shows that contact angle reduce with treatment time, showing increase in surface energy. During aging process, materials show two groups: first the contact angle returns close to original values before treatment and second contact angle reduce even after treatment. Cleaning process and aging in high temperature speed contact angle recover to original values before treatment.

A mathematic model was present to evaluate contact angle in function of treatment dwell time. Peel adhesion measurements with treated materials shows increase in adhesive release over. It shows a reliable process to stitch adhesives over olefins and elastomers materials.

Key words: Ethylene-Propylene-Diene-Monomers, Polypropylene, Corona treatment, adhesion, and contact angle.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução e objetivo 1

1.1 Introdução 1

1.2 Objetivo 5

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica 5

2.1 EPDM e PP 5

2.2 O tratamento corona 7

2.3 Ângulo de Contato 10

Capítulo 3 – Materiais e Métodos 14

3.1 Material utilizado 14

3.2 Confecção das misturas dos materiais 15

3.3 Produção dos filmes 15

3.4 Caracterização das misturas 16

3.5 O tratamento corona 17

3.6 Caracterização da superfície 19

3.7 Teste de adesão 19

Capítulo 4 - Resultados e Discussões 20

4.1 Medidas do Ângulo de contato 20

4.1.1 Amostras sem limpeza 20

4.1.2 Amostras com limpeza 20

4.1.3 Amostras com tratamento corona 25

4.1.4 Avaliação da limpeza em materiais tratados 32

4.1.5 Envelhecimento dos materiais tratados 35

4.1.6 Influência da temperatura pós tratamento 39

4.2 DSC 42

4.3 TGA 46

4.4 Medidas de Raio X 48
4.5 Micrografias 52
4.5.1 MEV 52
4.5.2 Microscopia Ótica 54
4.6 Reologia 55
4.7 Resistência Mecânica 57
4.8 Adesão 59

Capítulo 5 – Conclusões 62

Capítulo 6 - Trabalhos futuros 63

Capítulo 7 - Referências Bibliográficas 64

Anexo 67

NOMENCLATURA

λ	parâmetro de cobertura da superfície com os grupos ativos	-
θ	Ângulo de contato	graus
γ	Tensão superficial	mN/m
θ_c	Ângulo de Cassie	graus
γ_c	Tensão crítica	mN/m
γ^d_{LV}	Componente da energia de superfície do líquido devido à força de dispersão	mN/m
γ^d_{SV}	Componente da energia de superfície do sólido devido à força de dispersão	mN/m
γ_{LV}	Tensão superficial do líquido em equilíbrio com seu vapor saturado	mN/m
μm	Micrômetro	-
γ^p_{LV}	Componente da energia de superfície do líquido devido às forças polares	mN/m
γ^p_{SV}	Componente da energia de superfície do sólido devido às forças polares	mN/m
γ_{SL}	Tensão superficial do sólido e líquido	mN/m
γ_{SV}	Tensão superficial do sólido em equilíbrio com vapor saturado do líquido	mN/m
θ_w	Ângulo de Wenzel	graus
1,4 HD	1,4 hexadieno	-
$\cos\theta_0$	cosseno do ângulo de contato do material não tratado	-
$\cos\theta_1$	cosseno do ângulo de contato do material com 100% de EPDM	-
$\cos\theta_2$	cosseno do ângulo de contato do material com 100% de PP	-
$\cos\theta_f$	cosseno do ângulo de contato do material após tratamento	-
DCPD	Diclopentadieno	-
DIN	Instituto de normas alemãs	-
DSC	Calorimetria diferencial exploratória	-
ENB	Etilideno- 2- Norborneno	-
EPDM	Etileno-propileno-dieno-monômero	-
f_1	fração de área superficial da fase 1	-

f_2	fração de área superficial da fase 2	-
gf	grama força	gf
h	horas	h
K	relação entre a constante de adsorção e de dessorção	-
Keltan	Marca comercial do EPDM fornecido pela empresa DSM	-
Kgf	Kilograma força	Kgf
PE	Polietileno	-
PET	Polietileno Tereftalato	-
PP	Polipropileno	-
R^2	Coeficiente de correlação	-
rpm	Rotações por minuto	-
s	Segundos	s
t	tempo	s
Tg	Temperatura de transição vítrea	°C
TGA	Análise termo-gravimétrica	-
TA	Temperatura Ambiente	°C

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 INTRODUÇÃO

O campo dos materiais poliméricos é hoje em dia muito amplo, e tende a aumentar de acordo com as necessidades do homem. Dentre eles podemos citar os termoplásticos e termofixos. Sendo que os materiais da primeira classe são moldáveis e reaproveitáveis e os da segunda classe, depois de adquirida uma forma, não mudam sem antes perder importantes propriedades. Os termoplásticos são polímeros com estrutura linear ou com ramificações, que permitem serem fundidos por aquecimento e solidificados com resfriamento. Os termofixos, por aquecimento ou outro efeito físico, estabelece ligações cruzadas entre suas cadeias, formando uma estrutura reticulada, tornando-se infusíveis e insolúveis, MANO (1985). Devido sua reticulação entre as cadeias, os termofixos podem atingir altos valores de tensão de ruptura, dando materiais extremamente resistentes e por outro lado, permitir que certos materiais flexíveis, como as borrachas, possam ser esticados sem que suas cadeias sejam separadas, podendo assim retornar novamente sua forma original.

Entre os termoplásticos o PP (polipropileno) tem uso destacado na indústria automotiva devido à sua facilidade de injeção e por reproduzir a textura do molde, permite que a peça saia da injeção já com acabamento final. Seu uso se estende desde caixa para bateria a peças de acabamento interno, passando por painéis e pára-choques.

As borrachas artificiais são termofixos que usam o enxofre para interligar suas cadeias através do processo conhecido por vulcanização. Foi a partir desse processo que o homem pode contar com materiais elásticos com excelentes resistências ao cisalhamento e tração. Dessas borrachas, ou elastômeros, hoje em dia merece destaque o EPDM (borracha do terpolímero etileno-propileno-dieno), devido às suas características mecânicas, excelente resistência ao envelhecimento e resistência química.

O EPDM tem larga utilização em guarnições de veículos e construção civil. Há diversas proporções entre os elementos eteno, propileno e o dieno representado pelo etilideno-2-norborneno, conhecido como ENB. A escolha dessa proporção, por parte do fabricante das peças de borracha, está relacionada com a velocidade de cura, resistência

mecânica e resistência às intempéries que se deseja obter. Um outro uso para os elastômeros é como modificador de impacto em matrizes de polímeros para alta resistência mecânica, mas com flexibilidade insuficiente para assimilar impactos comuns em veículos. Nessa direção blendas de PP e EPDM são largamente usadas.

A dispersão de um elastômero na fase termoplástica provoca ganhos na capacidade de absorver impactos em função da proporção de mistura entre as fases. A inserção da fase elastomérica no PP, caracterizado por alta Tg que lhe confere baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas, é procedimento clássico YUK (1986). No sentido de entender como a borracha faz essa função de melhorar as propriedades do PP, estudos foram feitos sobre a fase dispersa no PP, levando em conta seu tamanho e forma da partícula, distribuição espacial, concentração de borracha e grau de funcionalidade. A transição de polímero frágil para resistente ao impacto está principalmente ligada à distância entre as partículas JIANG (2000), existindo assim uma distância crítica, a qual varia não só com a matriz polimérica, mas também com o tipo de fase dispersa.

A alta resistência química e ao envelhecimento, características peculiares tanto para o EPDM quanto para o PP, estão relacionadas com sua baixa energia de superfície, que conseqüentemente conferem alto grau de dificuldade para ancoragem e adesão de substâncias químicas, tais como adesivos e tintas. No sentido de ampliar a aplicação de tais materiais, principalmente no campo da adesão e afins, técnicas são desenvolvidas para adequá-los e dentre estas se encontram as denominadas por chama ou flambagem, radiação de fótons ou ultravioleta, feixe de elétrons, plasma e descarga corona. Em cada caso escolhe-se a técnica apropriada para se atingir as propriedades de superfície requeridas.

Os desenvolvimentos dos adesivos e tintas adaptados a esses materiais de baixa energia de superfície se dão de forma contínua, mas o alto custo e comprometimento de algumas propriedades à altas temperaturas, leva a indústria a procurar os tratamentos físicos e químicos citados, de modo que adesivos e tintas possam ancorar sobre esses materiais.

Os tratamentos consistem em ataques sobre a superfície, gerando alterações físicas na sua morfologia, e alterações químicas, com a criação de novos grupos químicos funcionais como: OH, COOH, C=O, NH_2, que têm afinidade química com os grupos químicos dos adesivos e tintas.

Os tratamentos químicos atuam de forma a amolecer, inchar ou solubilizar a camada superficial dos materiais, permitindo o acesso de moléculas ou átomos reativos como resinas epóxi, resinas poliuretânicas, haletos orgânicos ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e metais altamente reativos, LIN (2002).

Os tratamentos físicos provocam a ruptura superficial das ligações químicas do polímero, através de elétrons e íons ou moléculas excitadas, que em função da sua energia, pode apenas criar grupos funcionais na superfície, modificá-la morfologicamente ou até mesmo promover a ruptura de cadeias reduzindo o peso molecular dos seus constituintes.

Tratamentos superficiais leves como limpeza com solvente e leve abrasão também tem seu valor prático, pois atuam na remoção de camadas superficiais de materiais com baixo peso molecular e baixa coesão, que diminuem a resistência da ligação do adesivo ou tinta com a superfície.

A ancoragem de tintas ou adesivos sobre superfícies dos materiais está relacionada com uma característica conhecida como energia livre de Gibbs ou simplesmente energia superficial. Uma forma simples de avaliar essa energia é através da medida do ângulo de contato entre a gota de um líquido depositada sobre a superfície do polímero.

A medida do ângulo de contato é uma técnica simples barata e popular, para se estudar as superfícies dos materiais e suas alterações. O líquido normalmente usado é a água destilada, que tem alto valor de tensão superficial (γ), em torno de 72,8 mN/m e baixa velocidade de evaporação, permitindo obter gotas com ângulos de fácil medida.

Como mostra a figura 1, para uma gota depositada sobre a superfície quando no equilíbrio, têm-se três interfaces, a saber: sólido/vapor (SV), sólido/líquido (SL) e líquido/vapor (LV), com suas respectivas tensões: γ_{SV}, γ_{SL} e γ_{LV}.

A relação entre essas tensões é representada pela equação de Young:

$$\gamma_{LV}.Cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad (1)$$

Onde γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com seu vapor, γ_{SV} é a tensão do sólido com o vapor do líquido e γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com seu vapor.

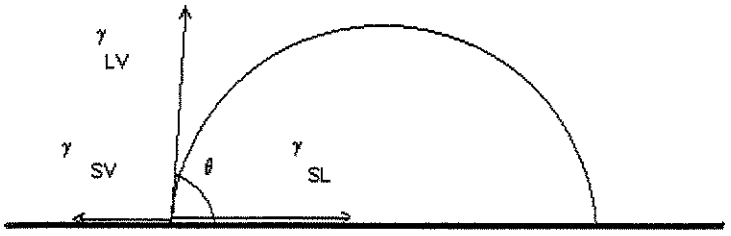


Figura 1: Relações entre tensões superficiais em uma gota sobre uma superfície

Para determinar a energia de ligação da superfície, vários modelos foram desenvolvidos ZISMAN (1952), WU (1971), OWENS (1969) no modelo de Zisman há necessidade de medidas com vários líquidos homólogos, fazendo um gráfico conhecido como gráfico de Zisman e por extrapolação obtêm-se os valores de γ para cada superfície. A extrapolação dos valores de γ para ângulo de contato zero é chamada de γ_C, ou γ crítico ZISMAN (1964), SHAFRIN (1975), WU (1971), KAMAGATA (1974), TOYAMA (1974).

1.2 OBJETIVO

Produzir misturas do EPDM e PP numa gama abrangente de composição transformá-las em filmes sem o uso de nenhuma substância extra, caracterizá-las fisicamente e avaliar sua tensão superficial com e sem tratamento físico, a influência da limpeza e do tempo de envelhecimento nessa tensão superficial.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EPDM e PP

A mistura de polímeros tem uma vasta possibilidade, devido à grande variedade de polímeros disponíveis. Sendo a escolha dos materiais dependentes da aplicação requerida. Isso pode ser conseguido quando os materiais são termodinamicamente miscíveis, bastando para isso que se consiga uma mistura em nível molecular, ou quando embora termodinamicamente imiscíveis, suas características de tensão superficial não são muito diferentes, conseguindo-se assim uma boa mistura através da mistura mecânica. Em geral a mistura tem como base uma matriz polimérica (quantidade de material predominante) e outra parte de material (em menor quantidade) denominada carga. Os processos de mistura encontrados na literatura procuram dispersar as fases através da diminuição do tamanho da partícula da fase dispersa e distribuí-la uniformemente na matriz polimérica. Essa operação se processa em câmaras aquecidas onde pás rotativas provocam o cisalhamento do material e sua dispersão. Para a mistura EPDM/PP, é prática processar a mistura a temperaturas entre 170 °C a 190 °C, enquanto o tempo de mistura varia de 6 a 10 minutos, SÜZER (1999), JAIN et al (2000), YUK(1986). Dentro dos misturadores utilizados a rotação das pás varia entre 70 a 80 rotações por minuto.

Possibilidades recentes de compatibilização de ambos os materiais são através da introdução de um aditivo, por exemplo, anidrido maleico, que se insere nas duas fases a serem misturadas, ou a cura dinâmica que interliga as partes de elastômero dentro da matriz polimérica, impedindo a coalescência e melhorando substancialmente sua resistência

mecânica. Graças a essas novas formas de tornar dois, ou mais, materiais compatíveis, o número de misturas úteis vem aumentando recentemente.

Essas misturas se caracterizam pela existência de pequenas porções de um material dispersas na matriz do outro material. O γ_C de ambos materiais é relatado como sendo 28 mN/m, e, como sua diferença é zero, há a tendência de uma porção de material se espalhar sobre a outra, o que indica que sua mistura deve ser conseguida pela sua simples mistura física das PP e EPDM , BHOWMICK (2001). A mistura de uma borracha com um termoplástico predominantemente cristalino permite ampliar a flexibilidade do composto.

A mistura EPDM/PP começou a ser trabalhada na década de 1970, BHOWMICK (2001), e seu uso é bastante amplo hoje em dia, em especial no mercado de automóveis. Nas partes exteriores ao veículo utilizam-se misturas de EPDM/PP com a borracha não vulcanizada ou apenas levemente interligada. Como aplicações típicas podemos citar: enchimento de painéis, coberturas de pára-choque, efeito solo, painéis flexíveis na parte dianteira e traseira e proteções laterais. Um mercado mais específico são as guarnições de porta, guarnições do cofre do motor, do porta malas, da terceira luz de freio, e dos vidros. Nas partes interiores também se encontram aplicações para esse tipo de mistura polimérica. Como exemplo: partes decorativas, conectores, encaixe do cinto de segurança entre outros, BHOWMICK (2001).

O EPDM é produzido com a reação entre etileno, geralmente em proporções de 50 a 80% em massa de etileno, propileno, e um dieno. Os dienos mais usados são: o ENB (etilideno norborneno), o DCPD (diclopentadieno) e o 1,4 HD (1,4 hexadieno). Os dois primeiros têm seu ciclo rompido e são inseridos na estrutura do copolímero etileno propileno deixando o ramo do dieno para fora do esqueleto do polímero para fazer as ligações da vulcanização. Como os ciclos são mais rígidos do que o dieno alifático, EPDM utilizando ENB ou DCPD tem sua Tg aumentada, em compensação apresentam maior velocidade de cura, BHOWMICK (2001).

A estrutura típica de um EPDM comercial, onde se usa preferencialmente o ENB devido à sua alta velocidade de vulcanização é:

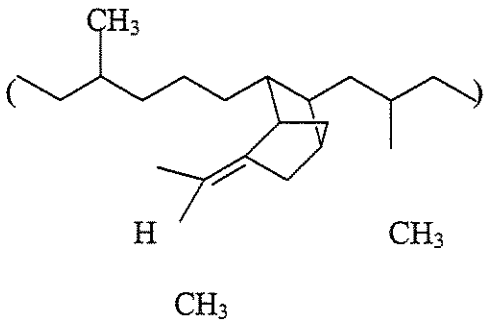


Figura 2: Estrutura do EPDM contendo o ENB como dieno.

Nas utilizações comerciais, diversos componentes são agregados ao EPDM para conferir características apropriadas a cada uso. Podemos citar o uso de: ativadores, reforçadores, plastificantes, auxiliares de processo, aceleradores de cura, doadores de enxofre e agentes de vulcanização, BHOWMICK (2001).

No trabalho aqui desenvolvido, utilizou-se um EPDM puro, sem os aditivos citados acima, para, embora um pouco distante da prática industrial, avaliar a superfície do material sem a interferência de substâncias que possivelmente poderiam migrar para a superfície.

2.2 O TRATAMENTO CORONA

Diversos métodos de tratamento da superfície podem ser usados em polímeros. Entre eles são citados, CARNEIRO (2001):

a)Tratamento químico, no qual superfícies hidrofóbicas e lisas são transformadas em hidrofílicas e rugosas.

b)Tratamento por chama, a alta temperatura da chama gera radicais, íons e moléculas excitadas que vão gerar grupos oxidados na superfície do polímero. Processo de baixo custo, mas de difícil controle em processo.

c)Tratamento por irradiação de fótons, a luz UV gera grupos C-O e C=O na superfície de PP. Esse método permite tratamentos profundos, podendo causar reticulação.

d)Tratamento por feixe de elétrons: os elétrons afetam fortemente a composição da superfície, provocando reações de oxidação, redução, reticulação e implantação iônica. É bastante usado na preparação de polímeros para metalização.

e)Tratamento por plasma: as várias espécies químicas (radicais livres, moléculas excitadas e íons) são geradas neste tratamento devido interação de elétrons livres com moléculas gasosas neutras do plasma. A escolha do gás, temperatura (plasma frio ou quente), pressão do gás e freqüência de excitação, determinam a intensidade do tratamento e as espécies químicas geradas na superfície.

O tratamento corona é empregado industrialmente e largamente devido sua simplicidade, rapidez e baixa produção de resíduos CARNEIRO (2001).

A descarga corona é um tipo particular de descarga elétrica movida por uma grande diferença de potencial elétrico sobre uma barreira dielétrica. Ela ocorre entre um eletrodo com curvaturas muito pequenas e um rolo ou placa de aterramento, separados por um dielétrico, geralmente o ar à pressão atmosférica. O sistema todo funciona como um capacitor, onde a diferença de potencial gera a ionização do ar. Forma-se um plasma e uma luz azulada pode ser vista entre o eletrodo e o terra, CHAN (1994). O tratamento corona de superfícies é gerado pela oscilação da corrente, provocando descargas constantes. O equipamento corona funciona basicamente com um circuito de armazenamento de carga com capacitores que transfere energia para um circuito ressonante através de semicondutores, HILLBORG (1998). Diversos sistemas de pontas e eletrodo terra são descritos na literatura, MEINERS (1998), HILLBORG (1998), ARROYO (2000). A sustentação dessa corrente limita a velocidade do tratamento, além da necessidade de distanciar o material a ser tratado do eletrodo para localizá-lo na região de máxima concentração de espécies ativas, KIM et al (1971).

O processo está baseado no choque dos elétrons com as moléculas do meio, gerando espécies químicas ativas e radicais que podem modificar quimicamente a superfície do material de interesse. Por isso o corona é um tratamento conhecido como um método útil para melhorar as propriedades de pintura e adesão de uma grande variedade de materiais.

KIM et al (1971), mostrou que coronas na presença de oxigênio provocam bolhas na superfície do PE, e seu tamanho e quantidade estão relacionados com o tempo e

temperatura do tratamento. O mesmo efeito não acontece na ausência do oxigênio, STRADAL (1975). Estudo foi feito para o PP, onde indicou que coronas com alta energia (112,5 J/cm^2), SUN (1999), podem provocar a degradação do polímero gerando alterações superficiais com formação de gotas de material de baixo peso molecular (cerca de 16 átomos de carbono por molécula), MEINERS (1998). Corona em ambientes com presença de oxigênio provoca a oxidação da superfície com a criação de grupos carbonílicos. A presença desses grupos é determinada pelo número de ciclos de corona, ou seja, o tempo de exposição multiplicado pela freqüência de ciclos, tendo um período de indução de 500 ciclos para o PE, crescendo linearmente a partir desse valor, OWENS (1975). A presença de radicais OH no processo de oxidação da superfície pode levar a formação de grupos enol que podem explicar fenômenos de auto-adesão de filmes de PE após tratamento corona, GERENSER (1985).

GERENSER (1985), com estudos da superfície de PE tratado com corona em vários gases, mostra a presença de grupos COOH, C-OH, -C=O, -C-O-O-H, NO_3 e grupos epóxi, POCHAN (1986).

Embora a quantidade de oxigênio incorporado na superfície não se altere num período curto de tempo após o tratamento corona, as concentrações dos grupos indicados acima se alteram com o desaparecimento dos grupos -C-O-O-H, manutenção dos grupos epóxi e ácido, porém aumento dos grupos carbonila e hidroxila. Isso indica que o tratamento cria espécimes de alta energia livre sobre a superfície do polímero, que continuam a reagir após o corona e no período de estocagem. A porcentagem de Oxigênio, incorporado através dos grupos químicos acima, tem uma relação direta com a redução do ângulo de contato medido na superfície tratada, STROBEL (1992).

Após o tratamento da superfície pelo corona, o polímero tem a tendência de retornar ao seu ângulo de contato original antes do tratamento. Esse comportamento ocorre à temperatura ambiente e cada polímero tem sua própria velocidade de retorno. A temperatura acelera grandemente esse processo, podendo em uma semana a 100°C quase retornar ao valor inicial, destruindo o efeito do tratamento corona. Enquanto que esse processo à temperatura ambiente pode permanecer mais que seis meses, STROBEL (1992).

A limpeza com água, do material tratado com corona, logo após o tratamento, faz com que a proporção de oxigênio/carbono na superfície seja a mesma que a atingida após

seis meses de envelhecimento, mas sem limpeza com água à temperatura ambiente. No entanto ambas as superfícies não são iguais, uma vez que os ângulos de contato são diferentes inicialmente, só se igualando após os seis meses de envelhecimento à temperatura ambiente, OVERNEY (1994), SELLIN (2002).

A recuperação do ângulo de contato, no PP tratado está associado à reorientação dos grupos polares para o interior do polímero, enquanto no caso do PET deve-se à reorientação dos grupos polares e da migração de compostos de baixo peso molecular e hidrossolúveis para a superfície, OVERNEY (1994).

Alterando-se o meio de exposição à descarga corona pode se obter tratamentos superficiais que permanecem inalterados. MEINERS (1998), mostrou que o tratamento corona com atmosfera de argônio e acetileno aumentam a energia superficial do PP de 30 mN/m para 72 mN/m sem redução ao longo do tempo (em cerca de 100 dias), HILLBORG (1998).

2.3 ÂNGULO DE CONTATO

Para fins de se obter melhor comportamento da ancoragem de tintas e de adesivos sobre os materiais, o conhecimento da sua superfície é de fundamental importância. A avaliação da superfície requer métodos específicos. O fundamento destes métodos, tratados em diversos textos é que as moléculas que estão na superfície de um material não estão submetidas às mesmas condições das outras inseridas no meio do material. Na superfície, as moléculas são atraídas para seu interior e para os lados, e, não há uma compensação dessas forças para fora da superfície. Desse equilíbrio de forças surge uma força tangencial à superfície conhecida como tensão superficial. Uma forma muito simples de verificar esse fenômeno é colocando-se uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida não porosa. Sendo a tensão superficial do líquido maior do que a do sólido a gota depositada fará um ângulo com a superfície conforme figura 1. A relação entre as tensões presentes nesse sistema é dada pela equação (1).

Quanto menor o γ_{LV}, ou maior a relação γ_{SV}-γ_{SL}, maior será o cosθ e, portanto menor será o ângulo de contato observado. Quando esse ângulo é zero diz-se que esse

líquido molha o sólido em questão. Algumas condições são necessárias para que a medida desse ângulo seja significativa:

a) Que o material a ser avaliado seja sólido e com suficiente rigidez. Assim com γ_{LV} tem uma componente horizontal $\gamma_{LV}\cos\theta$, também tem uma vertical $\gamma_{LV}\text{sen}\theta$ que, dependendo da rigidez do material pode deformá-lo gerando uma inclinação secundária na medida do ângulo de contato. Em materiais com módulo de Young acima de 105 dinas/cm^2 a deformação vertical é desprezível, WU (1982).

b) Que a superfície seja lisa. Considera-se aceitáveis rugosidades superficiais de 0,1 a 0,5 μm, WU (1982).

c) Que a superfície seja homogênea na sua composição. A heterogeneidade pode ser provocada por migrações de plastificantes, componentes de baixa energia de superfície, contaminação, blendas ou copolímero. No nosso caso a heterogeneidade não podia ser evitada e, aliás, foi objeto do nosso estudo.

d) Que não haja interação entre a superfície e o líquido utilizado.

Nessas condições, obtém-se um ângulo de contato único para um dado par superfície/líquido. Em especial devido à dificuldade de se obter na prática as condições b) e c) acima e também devido à impregnação do vapor do líquido de medida sobre a superfície podemos ter uma histerese na medida do ângulo, onde o ângulo maior é o ângulo de avanço e o menor o ângulo de recuo, CHAN (1994), WU(1982).

Pela equação de Young, nota-se que é possível chegar à tensão superficial do sólido através da tensão superficial de um líquido conhecido. A medida da tensão superficial de um líquido pode ser feita por diversos métodos diretos, tais como: método da gota pendente, capilaridade e placas de Wilhemy, WU (1982). Já a medida da tensão superficial de um sólido é mais difícil. Quatro métodos são aplicáveis:

a) Método da tensão crítica de Zisman, no qual lançando num gráfico o γ_{LV} de uma série homóloga de líquidos contra seu respectivo co-seno do ângulo de contato, obtém-se, na extrapolação para $\cos\theta=1$ a tensão crítica do polímero γ_C. O método de Zisman relaciona a cada grupo químico presente na superfície a tensão superficial esperada. Por exemplo, para o grupo –CH2– a tensão superficial crítica é de 32 dinas/cm.

b) Método de Fowkes, CHAN (1994), que se baseia na composição do γ de uma superfície na adição de várias componentes ligadas às forças intermoleculares: forças de dispersão, forças dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, forças de indução e ácido/base. Agrupando-se as forças polares num único termo γ^p e mantendo as forças dispersivas no termo γ^d, obtém-se a relação de Fowkes por média geométrica:

$$\gamma_{SL}=\gamma_{SV}+\gamma_{LV}-2(\gamma^d_{SV}\gamma^d_{LV})^{1/2}-2(\gamma^p_{SV}\gamma^p_{LV})^{1/2} \qquad (2)$$

c) O método da média harmônica, proposto por Wu (1994)

$$\gamma_{SL}=\gamma_{SV}+\gamma_{LV}-4(\gamma^d_{SV}\gamma^d_{LV})/(\gamma^d_{SV}+\gamma^d_{LV})-4(\gamma^p_{SV}\gamma^p_{LV})/(\gamma^p_{SV}+\gamma^p_{LV}) \qquad (3)$$

Segundo os cálculos feitos por Wu essa relação obtém valores mais consistentes com os dados experimentais do que com a média geométrica.

d) Método da equação de Estado de Neumann. Ele sugere a relação:

$$\gamma_{LS}=\gamma_{LV}+\gamma_{SV}-2(\gamma_{LV}\gamma_{SV})^{1/2}x\ exp[-0,0001247(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2] \qquad (4)$$

Combinando a equação de Estado de Neumann com a equação de Young obtém-se:

$$Cos\theta = -1+2(\gamma_{SV}/\gamma_{LV})^{1/2}x\ exp[-0,0001247(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2] \qquad (5)$$

Com um líquido com γ_{LV} conhecido e com o valor do ângulo de contato, obtêm-se os valores de γ_{SV} e γ_{SL}.

A tensão superficial do polímero pode ser obtida por qualquer um desses meios citados acima. No equipamento utilizado para captar imagens dos ângulos de contato, tem embutido o cálculo pelo método da média harmônica.

Assim a determinação da tensão superficial é influenciada pela medida do ângulo de contato. Tanto a homogeneidade quanto a rugosidade das superfícies são difíceis de controlar na prática. Elas provocam a histerese do ângulo de contato. Para superfícies rugosas o ângulo de contato medido é conhecido como ângulo de Wenzel θ_w, WENZEL (1936), onde:

$$Cos\theta_w = r\, Cos\theta \qquad (6)$$

Onde r é a rugosidade da superfície.

Como r é um valor positivo, caso a superfície tenha cosθ maior do que 90° , o $cos\theta_w$ será ainda maior, enquanto que para cosθ menor do que 90° o $cos\theta_w$ será ainda menor. Dessa forma para um substrato que o líquido (adesivo ou tinta) apresenta molhabilidade pobre, a abrasão da superfície deve piorá-la. Para o caso em que r = secθ, logo, pela expressão (6) θ_w=0°. A gota se espalhará completamente na superfície devido à rugosidade.

Superfícies heterogêneas também provocam a histerese do ângulo de contato. Quando a gota se esparrama sobre uma superfície heterogênea, tende a parar diante de barreiras energéticas, assim o ângulo de avanço está associado a regiões de baixa energia enquanto ângulo de recuo com alta energia de superfície. Cassie e Baxter, CASSIE (1944), desenvolveram a relação:

$$Cos\theta_c = f_1 cos\theta_1 + f_2 cos\theta_2 \qquad (7)$$

Onde θ_c é conhecido como ângulo de Cassie e f_1 e f_2 são as frações das áreas superficiais da fase superficial 1 e 2 respectivamente.

Wu relata que no caso de blendas poliméricas, ou copolímeros em bloco, a superfície fica ativa o que leva a obter valores de ângulo de contato além da linha determinada entre $cos\theta_1$ e $cos\theta_2$ pela equação (7). Quanto maior a imiscibilidade entre as

partes da blenda maior o desvio do ângulo medido em relação ao ângulo esperado pela equação (7), WU (1982).

CAPÍTULO 3 –MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL UTILIZADO

Utilizou-se PP granulado, fabricado pela OPP, com ponto de amolecimento em torno de 167°C indicado nos testes de DSC. O material foi doado sem uma descrição mais detalhada exceto por se tratar de PP. Pelo valor do ponto de amolecimento concluiu-se se tratar de PP isotático.

O EPDM utilizado, produzido pela empresa DSM, com marca comercial Keltan 5508, tendo as características, mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do EPDM utilizado nas misturas

Propriedade	Valor típico	Método de teste
Termonômero/Conteúdo	ENB/4,5 % em peso	ASTM D 6047
Conteúdo de Etileno	70 % em peso	ASTM 3900-1994
Conteúdo de Óleo	zero	DSM
Distribuição molecular	Estreita	DSM
Viscosidade Mooney ML (1+4) 125 °C	55UM	ISO 289

Essas características conferem ao material uma alta velocidade de cura devido ao alto teor de ENB, e também, alta resistência mecânica e alta aceitação a carga e plastificantes devido ao seu alto conteúdo de insaturação. Tem grande gama de aplicações,

em especial nos casos com alto teor de carga mineral seja na injeção ou extrusão, Keltan 5508.

3.2 CONFECÇÃO DAS MISTURAS DOS MATERIAIS

A mistura do PP e do EPDM foi feita por meio físico, em misturador de pás removíveis numa câmara aquecida à temperatura constante.

O equipamento de mistura utilizado é um Haake Rheometer 900, com capacidade de 80 g/batelada, com temperatura da câmara e velocidade de mistura controladas. A velocidade de mistura foi fixada em 80 rpm e a temperatura em 180 °C, sendo que a operação de mistura foi dividida em duas etapas. Na primeira, colocou-se o EPDM por 2 minutos para plastificar a fase inicial. Na segunda etapa, acrescentava-se o PP seguido de mais 6 minutos para dispersar a outra fase e conseguir sua homogeneização. Limitou-se o peso total das bateladas em 40 gramas. Após o tempo de mistura, o material foi retirado e colocado em plásticos de PE e fechados.

Foram geradas 11 diferentes misturas: onde o peso de cada material variou de zero a 100 % na mistura. A identificação de cada material segue a regra: indicação da porcentagem do EPDM seguida da porcentagem de PP. Como exemplo: a mistura 80/20 tem 80 % em massa de EPDM e 20 % em massa de PP.

3.3 PRODUÇÃO DOS FILMES

Os materiais foram transformados em placas finas, para se aproximarem de filmes, através de prensas a quente. Pedaços de cada material foram colocados entre filmes de poliéster (transparências CG3460 - 3M) e mais externamente placas de aço inoxidável para limitar sua espessura.

O material era prensado a 180 °C por 15 minutos de 300 a 1500 psi numa prensa sem possibilidade de resfriamento, marca Carver Accustamp modelo 3986. Posteriormente foi retirado e resfriado com água entre as chapas. Por esse processo conseguiu-se fazer

placas com espessura irregular e apenas blendas entre PP+EPDM de 100%/0% até 40%/60% em peso. Em misturas onde o EPDM superava 60% ao sofrer o resfriamento e o alívio da pressão, não permanecia na forma de filme, mas voltava a se apresentar em grúmulos, como se não tivesse sido prensada, mesmo submetida a pressões de 4000 psi. Devido sua espessura irregular esses filmes foram descartados das análises.

Posteriormente usou-se uma prensa, marca Mecanoplast, modelo PRL25, com capacidade de resfriamento após a prensagem, isso permitiu se conseguir que o material prensado e fluidizado ficasse sobre pressão na forma de filme entre as placas e resfriado até temperaturas próximas a 50 °C. Isso permitiu conseguir filmes das misturas restantes, inclusive do EPDM puro. Nessa prensa o processo se divide em quatro etapas de pressão e uma de resfriamento. O material é aquecido e a pressão sobre ele é aumentada progressivamente em cada etapa. No resfriamento a temperatura é reduzida, mas sem eliminar a pressão. A tabela 2, em anexo, indica como cada amostra foi produzida.

Observou-se que as misturas 70/30, 80/20, 90/10 e 100/0 apresentaram alta aderência no filme de transparência utilizada, e grande dificuldade para serem removidas do filme devido à sua alta elongação. Em alguns casos foi necessário colocar o material ainda prensado entre as transparências em um freezer (cerca de –17 °C) por 5 minutos. Com esse procedimento a remoção das transparências ficou facilitada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

Na caracterização física das misturas utilizaram-se das técnicas de DSC, TGA, raios-X, resistência à tração, alongamento e reologia.

Ensaios de resistência à tração e alongamento dos filmes foram realizados conforme método padrão pela DIN 53504, com faca de corte tipo S3A, descrita na própria norma. Utilizou-se uma máquina de tração marca Instron, com velocidade de separação das garras de 100 mm/min.

O DSC foi realizado em equipamento TA Instruments, modelo 2020, com velocidade de aquecimento de 10°C por minuto, variando a temperatura de -60°C até 300°C.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A análise de TGA foi realizada no mesmo equipamento anterior, iniciando o aquecimento a 40 °C, indo até 600 °C, com a mesma velocidade de aquecimento.

O reômetro utilizado nas análises é da marca ARES, com placas planas e diâmetro de 25 mm, com espaçamento de dois mm. As amostras das misturas, para os testes de reologia, foram prensadas na prensa Carver Accustamp modelo 3986, com temperatura de 175°C, com pressão de 1000 psi, por 5 minutos. As amostras foram colocadas num anel metálico com espessura de 2mm e diâmetro interno de 25 mm, que funcionou como molde.

Utilizando o reômetro descrito, submeteram-se os materiais, em pastilhas previamente prensadas, a um teste de varredura de freqüência, variando de um rad/s até 400 rad/s, mantendo-se a temperatura de 25 a 27 °C, utilizando-se dispositivo de placas planas e com deformação máxima de 2%. Esse teste teve por finalidade avaliar o ganho na resistência ao impacto que o EPDM poderia proporcionar ao PP.

3.5 O TRATAMENTO CORONA

Utilizou-se um equipamento de descarga corona, desenvolvido no grupo de Física de Polímeros, do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, consistindo de cinco eletrodos com geometria ponta-plano, espaçamento de 15 mm entre os eletrodos e com distância entre os eletrodos (base metálica (terra) e ponta de três mm), podendo esta ser ajustada. A tensão elétrica do equipamento é de 110V, com tensão de descarga estimada em 5000V. Os materiais foram colocados sobre a linha de pontas de corona de forma que as pontas pudessem tratar o material. Em função do tamanho da amostra cortada, o material era exposto de três a cinco pontas do equipamento. Notou-se desde as primeiras medidas que amostras com larguras inferiores a 25 mm apresentavam tendência de deslocamento da descarga corona para o lado mais próximo da borda da amostra, provocando com isso, tratamentos mais intensos numa direção do que noutra. Com o uso de amostra mais larga a descarga corona se distribuiu ao redor do ponto central de cada agulha, dando um tratamento visivelmente mais uniforme.

O tempo de exposição à descarga corona foi cumulativo para cada material e os tratamentos foram feitos em tempos crescentes, com descargas de 5s, 5s, 10s, 20s, 40s, 80s e 160s.

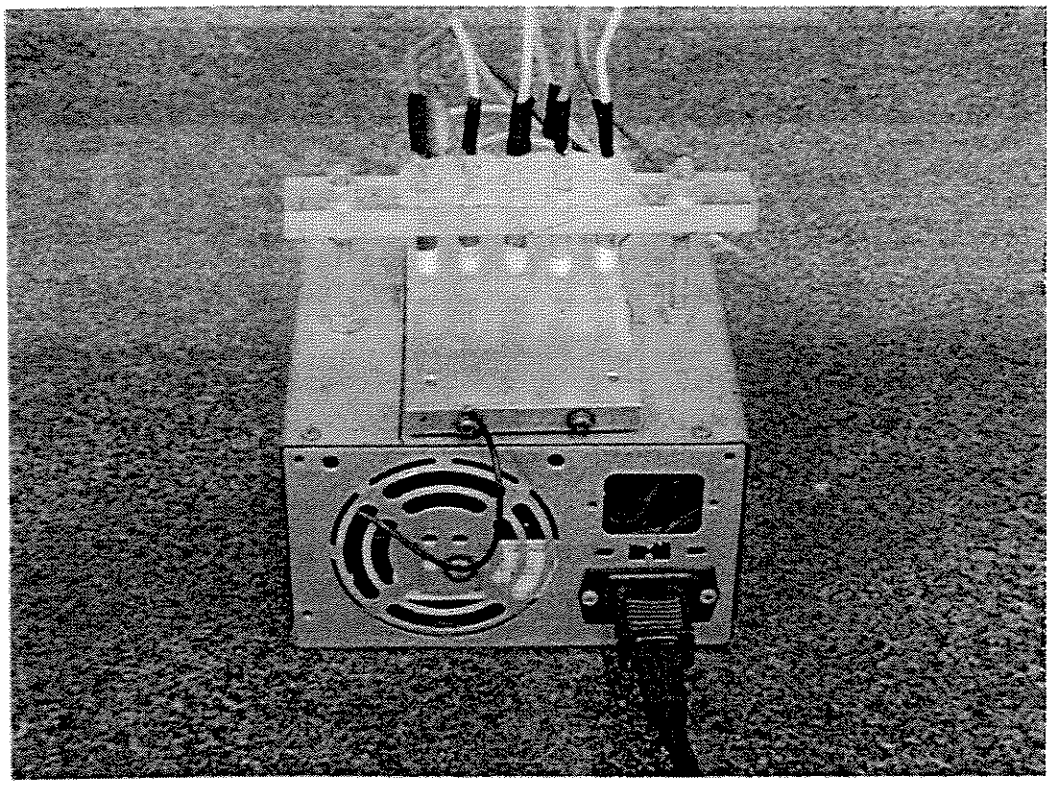


Figura 3: Equipamento corona utilizado nos tratamentos

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A superfície dos materiais foi analisada através de medidas de ângulo de contato com gota de água destilada por um goniômetro, marca AST, modelo VCA OPTIMA com câmera digital acoplada.

Em cada superfície foram realizadas diversas medidas, entre 8 a 17, em cada amostra. As medidas foram realizadas entre três e cinco segundos após a deposição da gota sobre a superfície. O volume da gota foi fixado em um microlitro. Um software disponível no equipamento permite que com no mínimo três pontos sobre a imagem da gota, determinar uma curva que melhor se ajuste à mesma, e mostrar qual o ângulo de contato real. Como o equipamento coleta a imagem gerada por uma luz que atravessa a gota depositada, há necessidade constante de avaliar qual o melhor conjunto de parâmetros de nitidez e brilho, para eliminar as sombras geradas, e ter um contorno nítido para obtenção do ângulo de contato. A limpeza da superfície das amostras dos materiais, antes de cada tratamento, foram feitas com isopropanol, heptano ou água. Utilizou-se isopropanol com pureza de 99,9%, o heptano com pureza de 99,9 % e água destilada. Os teste foram realizados em ambiente com ar condicionado à temperatura de 22 a 25°C e umidade relativa do ar entre 50 e 60 %.

Além das medidas de ângulo de contato, as superfícies foram avaliadas com microscopia ótica e eletrônica. A avaliação dos tratamentos foi complementada com um teste de adesão desenvolvido pelo autor.

3.7 TESTE DE ADESÃO

O teste de adesão projetado consiste em passar um promotor de adesão na superfície da amostra oposta ao lado tratado por corona, aplicar uma fita adesiva dupla face (5343 – 3M) para permitir que o material fosse colado num substrato rígido como uma placa de alumínio de 1,5 mm de espessura. Sobre a amostra, previamente tratada por corona ou não, colada na placa rígida, foi aplicada uma tira de fita adesiva padrão, marca 3M 1442, que tem um adesivo acrílico, polar, e um filme de acetato na sua estrutura. Sobre essa fita

adesiva foi laminada uma tira de alumínio anodizado fino, de 0,1mm de espessura, para eliminar qualquer deformação da fita adesiva 1442 durante a remoção, com um ângulo de 90° da normal. Sobre todo o conjunto foi passado um rolete de cinco Kgf de peso para permitir contato entre o adesivo e o material. A tira de alumínio foi retirada com velocidade constante de 300 mm/min.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO

4.1.1 AMOSTRAS SEM LIMPEZA

Essas medidas visam caracterizar a energia superficial de cada mistura sendo que em cada filme mediu-se de 7 a 15 pontos. A intenção dessas medidas foi saber se o processo de laminação dos filmes, entre folhas de poliéster poderia fazer com que todos os ângulos de contato fossem os mesmos, por transferência do poliéster para a superfície das misturas. Medindo-se o ângulo de contato nas folhas de poliéster antes e após a prensagem do material encontraram-se ângulos de contato de 60°, enquanto que as misturas apresentaram ângulos entre 90° a 100°. A preservação do ângulo de contato do poliéster mostra que as transparências não interferiram na tensão superficial das misturas.

4.1.2 AMOSTRAS COM LIMPEZA

A medidas foram tomadas em diversos pontos das amostras correspondendo de 6 a 17 medidas para cada material. A limpeza com solventes isopropanol e heptano, foi feita esfregando levemente papel toalha embebido no solvente e a medida do ângulo de contato foi feita em seguida.

A limpeza com isopropanol reduziu a média dos desvios padrão em relação às medidas de ângulo de contato sem limpeza. Já a limpeza com heptano, aumentou a média das medidas e do desvio padrão.

A tabela 3 apresenta as medidas dos ângulos de contato e os respectivos desvios das medidas.

Tabela 3: Ângulos de contato de cada material com e sem limpeza

Material EPDM/ PP	Sem limpeza	Número de medidas	Desvio	Limpeza com isopropanol	Número de medidas	Desvio	Limpeza com heptano	Número de medidas	Desvio
0/100	90,4	7	3,5	96	12	2,5	106,3	12	3,1
10/90	102,5	8	1,1	99,4	11	4	107,5	14	2,8
20/80	94,8	10	1,7	92,6	6	2,3	102,9	8	2
30/70	105,3	15	3,4	102,3	18	3,8	109,8	13	5,1
40/60	106,6	11	3,1	105,8	11	1,6	116,3	16	4
50/50	101,5	15	2,5	106,1	17	1,5	116,2	14	3,1
60/40	105,3	14	1,0	104,5	12	1,6	113,2	16	1,6
70/30	102,3	15	3,1	101,1	14	4,2	108,5	15	4,0
80/20	97,9	9	3,8	100,8	11	2,4	107	7	5,1
90/10	95,9	12	6,2	100,5	12	2,9	98,4	11	3,4
100/0	95,7	24	4,6	101,5	7	1,3	102,3	8	4,7
Média	99,5		3,8	100,8		2,9	107,3		4,3

De acordo com esses dados, observa-se que a limpeza com isopropanol resultam em valores de ângulos semelhantes aos valores medidos sem limpeza. O heptano apresenta valores superiores aos medidos sem limpeza isso pode estar associado à criação de uma camada hidrofóbica sobre a superfície ou um inchaço no material.

Os valores dos ângulos indicam que nas misturas intermediárias o ângulo medido é maior do que a média entre os ângulos de cada material em isolado. Um número de medidas ainda maior foi tomado para obter valores médios mais apurados. Nesses testes as amostras foram limpas com água destilada antes das medidas que foram feitas de 28 a 30 para cada amostra. Dessa vez a água foi usada no sentido de "lavar" a superfície dos polímeros, das possíveis contaminações devido o manuseio. A tabela 4 resume esses resultados.

Tabela 4: Ângulos de contato com limpeza com água.

Material	Ângulo médio	Desvio	Amostragem
100/0	91,6	3,1	28
90/10	89,7	2,1	30
80/20	90,7	0,5	30
70/30	95,3	1,63	30
60/40	99,6	0,43	30
50/50	98,3	0,54	30
40/60	98,3	0,49	30
30/70	96,6	1,83	30
0/100	95,9	1,93	30

O ângulo de contato para o material 0/100, ou seja, o PP puro obtido nas medidas foi de 95,9°. Valores encontrados por CUI (2002) indicam valores de 93,7°, e SÜZER (1999) obteve 95°, que são próximos ao valor encontrado nesse trabalho. No entanto, diferentes autores encontraram valores do ângulo menor ou igual a 90°, como obtido por SELLIN (2002) após limpeza de um filme de PP com acetona seguida de secagem em estufa. O heptano foi usado, pois o é usado na indústria de elastômeros como agente de limpeza, permitindo melhor ancoragem de adesivos ou promotores de adesão (experiência profissional do autor).

Nota-se também que as três primeiras misturas, com alto teor de EPDM, quais sejam: 100/0, 90/10, 80/20, têm ângulos em torno de 90°, enquanto as demais apresentam ângulos próximos, ou levemente maiores, ao medido para o PP neste trabalho.

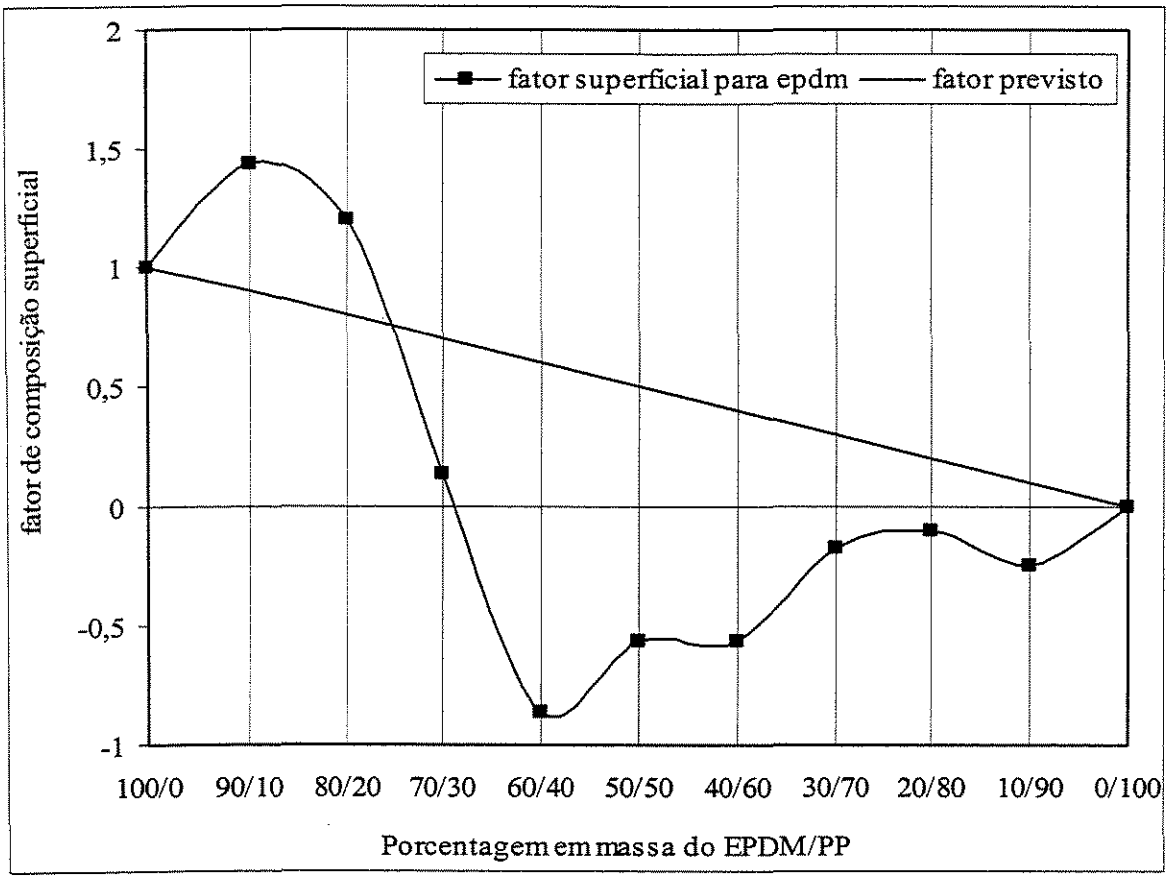
O co-seno do ângulo de contato é uma característica de cada superfície do material avaliado. No caso da mistura de polímeros uma aproximação que pode ser feita é a média ponderada dos ângulos de cada material isolado, em função da sua composição na mistura. Dessa forma, seja f_1 a porcentagem superficial do componente EPDM e seja f_2 a porcentagem superficial do PP. Sendo também o co-seno do ângulo de contato do material com 100% de EPDM como $\cos\theta_1$ e do material com 100% de PP como $\cos\theta_2$. O co-seno do ângulo de contato da mistura é estimado pela relação (CASSIE e BAXTER):

$$Cos\ \theta_{estimado} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \qquad (8)$$

Onde: f_1 e f_2 são a fração da superfície do material ocupada pelo material 1 e 2, respectivamente. Cos θ_1 e $\cos\theta_2$ são, respectivamente, o co-seno do ângulo de contato da água medido no material 1 e 2. Nesse caso, adotou-se índice 1 para o EPDM e 2 para o PP.

Sendo $f_1+f_2=1$ (8.a)

A relação (8) permite estimar o ângulo de contato esperado para cada mistura, considerando-se que a proporção em peso dos componentes se distribuiriam na superfície,



na mesma proporção em massa que foram misturados. Essa relação é linear e está traçada na figura 4. Nessa figura notamos que, até a proporção 80/20 os co-senos estão maiores do que o previsto pela relação (8), enquanto que, a partir da mistura 70/30, menores do que o estimado.

Isolando-se f_1 da relação (8) e usando (8.a) temos:

$$f_1=(\cos\theta_{medido}-\cos\theta_2)/(\cos\theta_1-\cos\theta_2) \qquad (9)$$

Obtemos os valores de f_1 pela relação 9 para as misturas conforme mostrado na figura 4.

Figura 4: Avaliação do fator de área previsto comparado ao fator medido

Na figura 4 nota-se que, nas composições 90/10 e 80/20 os valores de f_1 indicam valores maiores do que a unidade. Dessa forma a superfície do material se comporta como se o material tivesse maior tensão superficial do que o esperado para qualquer dos materiais. Nessas misturas, podemos supor que o EPDM predominaria na superfície, enquanto o PP ficaria disperso na matriz de EPDM, pois o fator f_1 se aproxima da unidade.

A partir da mistura 70/30 o fator f_1 cai bruscamente, ficando negativo. De acordo com a expressão (8) os valores negativos de f_1 levam a valores de f_2 maiores do que a unidade, indicando que concentração de PP na superfície poderia ser maior do que 100%, ou seja, que a tensão superficial está menor do que a do próprio PP.

Fatores como contaminações, provenientes de manuseio, heterogeneidades, rugosidade ou eventuais interações entre os dois materiais podem estar fazendo com que o ângulo medido, seja acima do valor esperado para o EPDM puro ou menor do que para o PP puro.

Nos casos em que os valores de f_1 iguais a zero indicam em tais amostras que na superfície do material apenas o PP está presente, ficando o EPDM no interior da matriz EPDM/PP, como visto na figura 4. Nas misturas com proporção em massa maior ou igual a 70 % de PP o fator (f_1) se aproxima de zero.

4.1.3 AMOSTRAS COM TRATAMENTO CORONA

O tempo total de tratamento corona de 320 segundos está relacionado com a estabilização do valor do ângulo de contato nesse tempo. Na figura 5, os materiais 0/100 e 50/50 foram tratados conforme descrito anteriormente, onde se observa que o ângulo de contato estabiliza a partir de 160 segundos.

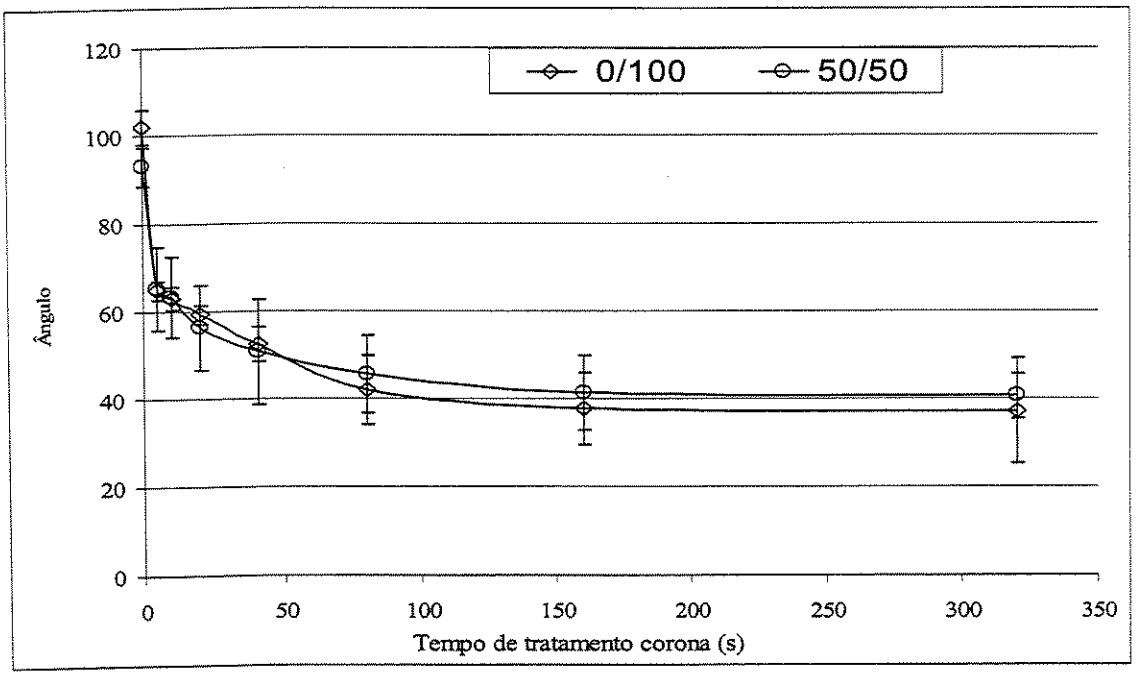


Figura 5: Ângulo de contato em função do tempo de corona para os materiais 0/100 e 50/50.

Os materiais foram recortados em tiras de 25 a 30 mm de largura com comprimento suficiente para assentar sob as pontas do equipamento corona. Tiras com largura menor do que 25 mm visualmente apresentam tendência do tratamento corona só ocorrer nas bordas, com conseqüente queima da lateral e tratamento superficial irregular.

Os valores obtidos para cada material estão relatados na tabela 5.

Tabela 5: Ângulos de contato das misturas com tratamento corona (acumulativo)

Amostra	Inicial	5s	10s	20s	40s	80s	160s	320s
0/100	101,8	64,8	63	59,2	52,5	41,9	37,7	37,2
10/90	97,0	71,5	69,7	64,8	63	57,7	54,9	48,9
20/80	99,6	76,7	75,7	69,5	64,9	61,7	56,6	51,5
30/70	96,8	65,4	66,7	59,6	59,3	55,4	52,5	50,1
40/60	100,1	59,6	63,7	59,8	56,2	54,6	50,9	49,7
50/50	93	65,3	63,3	56,3	50,7	45,6	41,2	40,5
60/40	100,5	66,6	61,0	59,7	54,5	49,6	49,5	45,8
70/30	90,9	58,5	58,1	59,9	55,6	52,1	47,5	46,1
80/20	98,9	58,9	61,7	56,4	57,9	55,9	50,4	45,5
90/10	91,1	69,2	61,0	60,6	54,6	50,7	46,3	42,7
100/0	93,9	79,4	71,5	62,6	57,5	45,6	51,0	46,5

Em cada valor está a média de 3 a 5 medidas dos ângulos de contato. A amostra colocada sob as agulhas tinha sua posição definida com marcações. Uma marca no ponto médio da largura da tira e posicionada a amostra no equipamento de corona, marcas seguem as pontas de descarga. Os tratamentos corona e as respectivas medidas de ângulo de contato foram feitas consistentemente nas mesmas posições. As avaliações do ângulo de contato após o envelhecimento também foram tomadas nas mesmas posições.

Como se pode avaliar, nas figuras 6 e 7, o valor do ângulo de contato decresce não linearmente com o tempo acumulado de tratamento corona, mas tendendo a um valor limite.

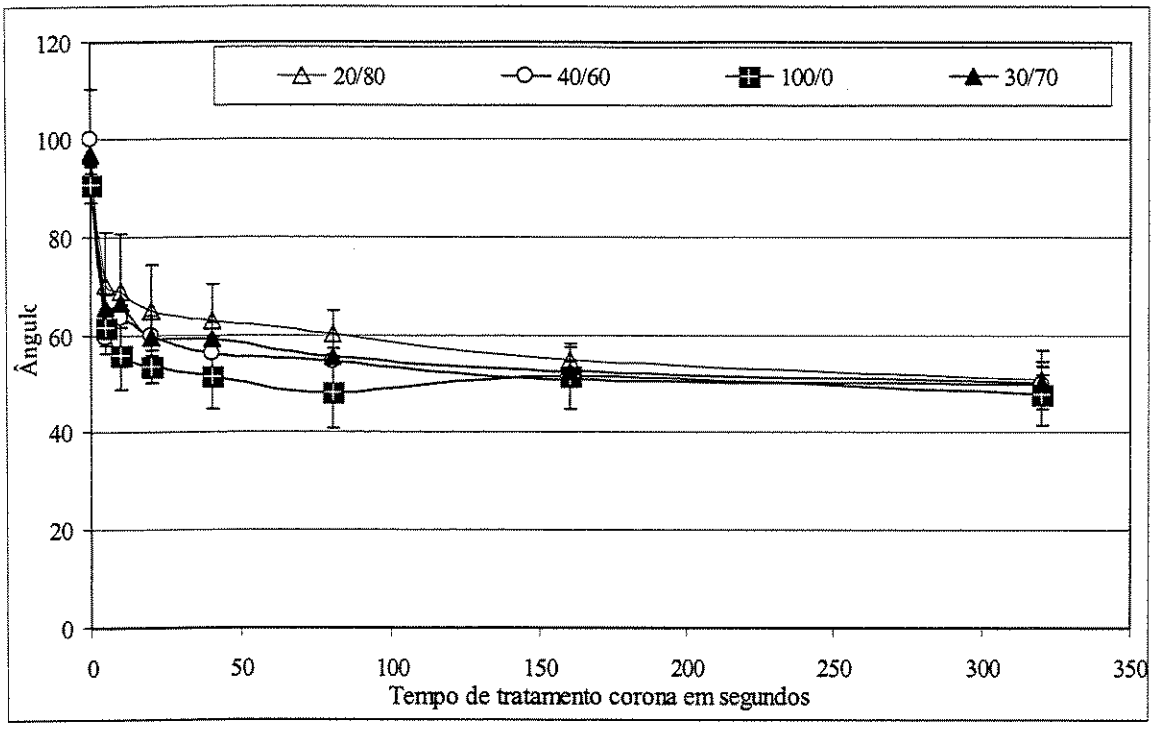


Figura 6: Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona nas misturas 20/80, 30/70, 40/60 e 100/0.

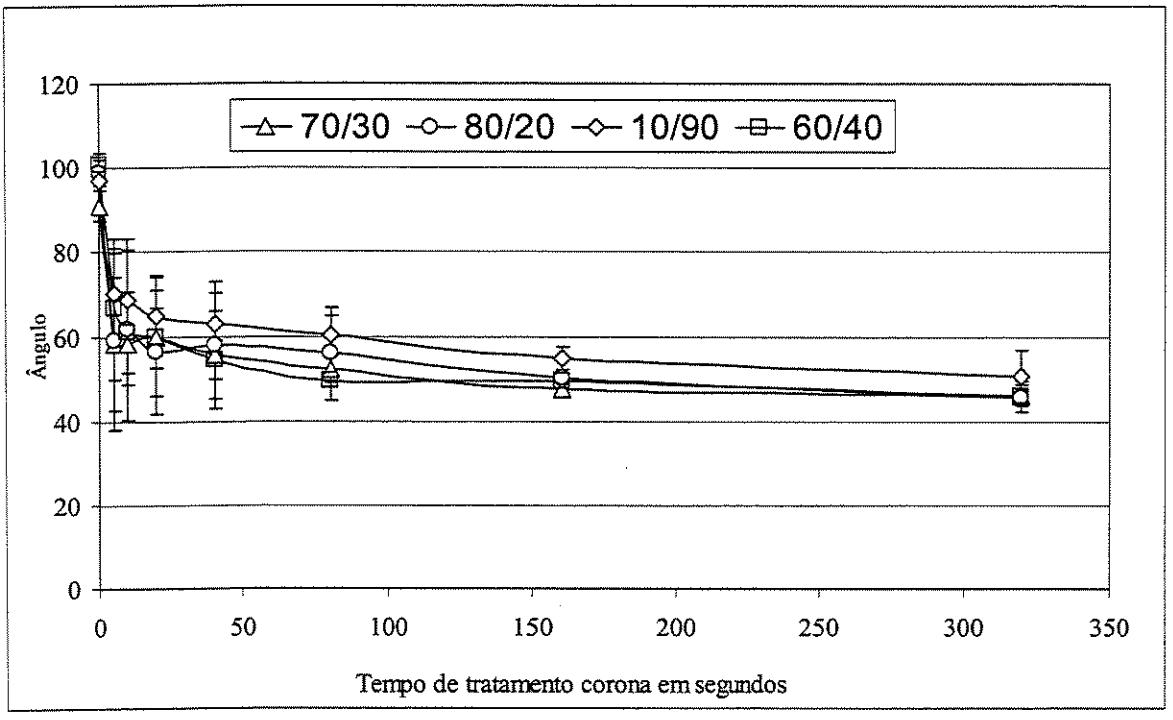


Figura 7: Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona nas misturas 10/90, 60/40, 70/30, 80/20.

O formato das curvas, das figuras 5, 6 e 7, lembra uma isoterma de Langmuir que leva em conta uma velocidade de adsorção química de grupos ativos e a respectiva velocidade de dessorção. Quando essas velocidades se igualam, o número de sítios ativos ocupados permanece constante.

A seguinte relação é apresentada, CIOLA (1981):

$$\psi = \frac{PK}{(PK+1)} \qquad (10)$$

onde ψ é a área coberta com sítios ativos, P é a pressão do sistema e K é a relação entre a constante de adsorção e a de dessorção.

Utilizando o conceito de sítios ativos e equilíbrio entre adsorção e dessorção, para a superfície de um material polimérico, podemos raciocinar o seguinte: Suponha P= t, onde t é o tempo de tratamento corona, quanto maior este tempo de tratamento, maior será a produção de grupos polares na superfície do material e conseqüentemente, maior será a quantidade de moléculas adsorvidas pela superfície. É claro que limitado ao valor máximo que a superfície do material permite.

K a constante citada acima, nesse caso a adsorção indica que um grupo químico foi criado na superfície e a dessorção um grupo químico foi eliminado, seja por movimentação de cadeia, ou por sessão (quebra de cadeia) devido ao tratamento corona sobre a superfície do polímero.

Seja λ o parâmetro de cobertura da superfície com os grupos ativos. Para $\lambda = 0$, o co-seno do ângulo medido é igual ao ângulo inicial (sem corona), enquanto que para $\lambda=1$, o co-seno do ângulo medido é igual ao co-seno máximo medido (quando os co-senos passam a ter variação desprezível a cada novo intervalo de tratamento corona). Desta forma temos a relação:

$$\lambda=(\cos\theta - \cos\theta_0)/(\cos\theta_f - \cos\theta_0) \qquad (11)$$

onde $\cos\theta_0$ é o co-seno do material não tratado, enquanto $\cos\theta_f$ é o do material após tratamento por 320s de corona.

Aplicando a analogia descrita acima, a equação (10) fica:

$$\lambda = \frac{tK}{(1+tK)} \qquad (12)$$

A linearização da equação (12) pode ser obtida lançando num gráfico $1/\lambda$ no eixo y e 1/t no eixo x. Na figura 8 apresenta-se a linearização para o EPDM puro.

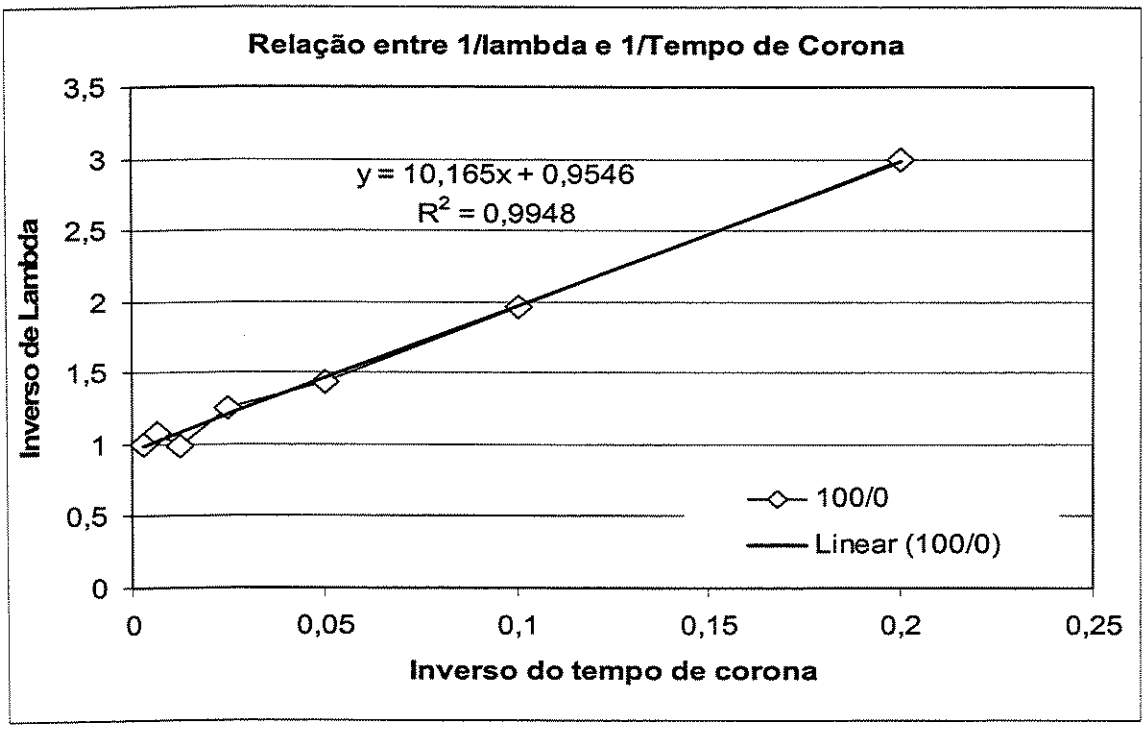


Figura 8: Gráfico $1/\lambda$ e 1/Tempo de corona

Com os resultados obtidos, calibramos as equações e obtivemos os valores de K para cada material. Os coeficientes de correlação, R^2, são também relatados na tabela 6 abaixo, onde consideramos R^2 acima de 0,75 como razoáveis.

Tabela 6: Parâmetros da linearização dos dados da tabela 5 pela equação (12)

Material	$Cos\theta_0$	$Cos\theta_f$	K	R^2
100/0	-0,07	0,69	0,098	0,99
90/10	0,09	0,99	0,09	0,9
80/20	-0,15	0,70	0,93	0,4
70/30	-0,02	0,69	0,73	0,44
60/40	-0,18	0,70	0,41	0,91
50/50	-0,05	0,76	0,26	0,88
40/60	-0,17	0,65	0,92	0,45
30/70	-0,12	0,64	0,47	0,72
20/80	-0,17	0,62	0,20	0,84
10/90	-0,12	0,66	0,28	0,83
0/100	-0,20	0,80	0,33	0,78

Com os dados obtidos nesse trabalho e a partir das equações 11 e 12 pode-se estimar o ângulo de contato, e, conseqüentemente a energia superficial das misturas 100/0, 90/10, 60/40, 50/50, 20/80, 10/90 e 0/100, com razoável precisão. Por outro lado, pode-se estimar também o tempo de exposição para obter a energia superficial requerida para cada material em sua específica aplicação.

O comportamento observado nas medidas realizadas em tempos de 5s e 10s, fogem do modelo aqui proposto, no entanto deve ser melhor estudado.

4.1.4 AVALIAÇÃO DA LIMPEZA EM MATERIAIS TRATADOS

Para avaliar a influência da limpeza da superfície de um material após ser submetido ao corona testou-se o material 70/30 devido seu comportamento anômalo do ângulo de contato ao longo do tempo após o corona.

Inicialmente mediu-se o ângulo de contato do material sem limpeza, limpou-se a superfície com papel toalha embebido com heptano e mediu-se o ângulo de contato novamente. Em seguida a esta medida a superfície foi limpa para remover a água usada na determinação do ângulo de contato com papel toalha seco e foi passado novamente heptano com papel toalha. A seguir fez-se o corona por 5 segundos, mediu-se o ângulo de contato, a gota de água deixada foi seca com um papel toalha e passou-se papel com heptano, o ângulo de contato foi medido, repetiu-se a limpeza com heptano e o tratamento corona de 5s foi repetido (conforme o procedimento de tratamento feito em todos os outros materiais), mediu-se o ângulo. Repetiu-se esse processo alterando apenas o tempo de tratamento corona conforme figura 9.

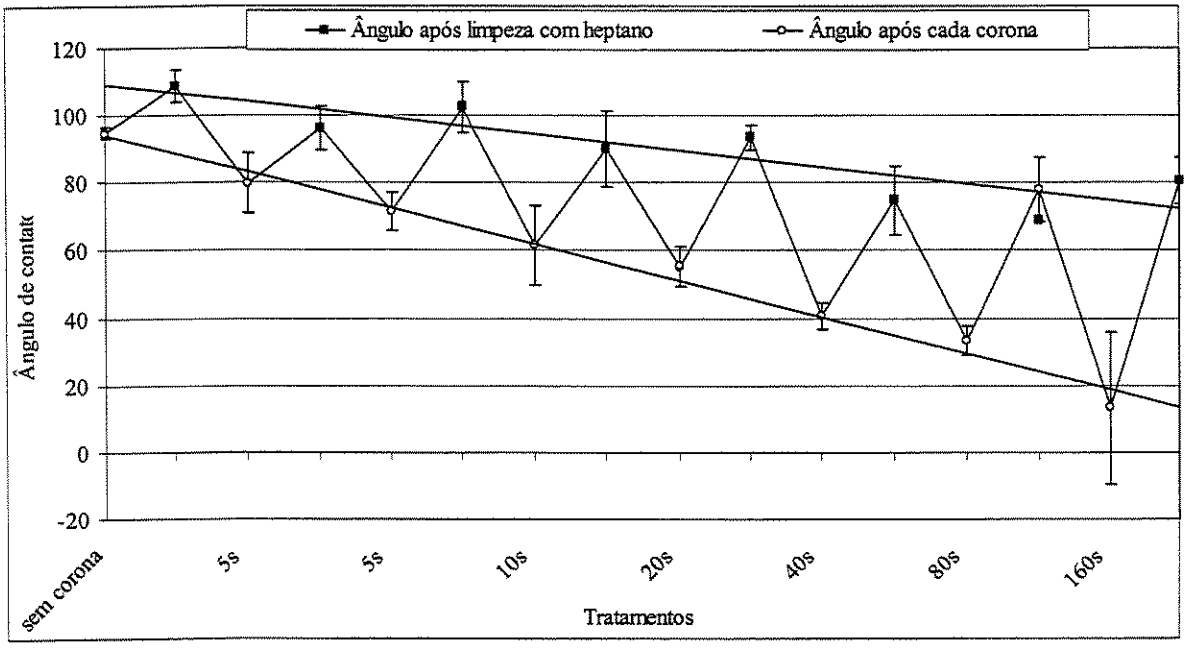


Figura 9: Ângulo de contato em função de tratamentos repetitivos.

Na figura 9 se pode ver que a limpeza com heptano faz aumentar o ângulo de contato em relação à medida do ângulo logo após o corona. Esse comportamento indica que o solvente remove a parte ou toda a camada superficial tratada com o corona. A cada novo corona o ângulo diminuí para valores abaixo do obtido no tratamento anterior, indicando um efeito do corona mais pronunciado na superfície. No entanto, ao ser limpo com heptano, o ângulo retorna a um valor, geralmente inferior ao retorno anterior. Isso parece indicar que a limpeza com heptano remove grupos menos firmemente presos na superfície e o tratamento posterior permite a criação de maior quantidade de grupos polares. Após o quinto tratamento, ou seja, após o tratamento corona por um tempo acumulado de 40 s, o heptano ainda remove o material tratado, mas há um ganho residual permanente na energia superficial, uma vez que os ângulos de contato ficam em torno de 80 graus após a limpeza, sem retornar aos valores originais em torno dos 100 graus.

A figura 10 abaixo compara o resultado do processo descrito acima com o tratamento do mesmo material pelo processo sem limpeza com heptano a cada etapa de corona.

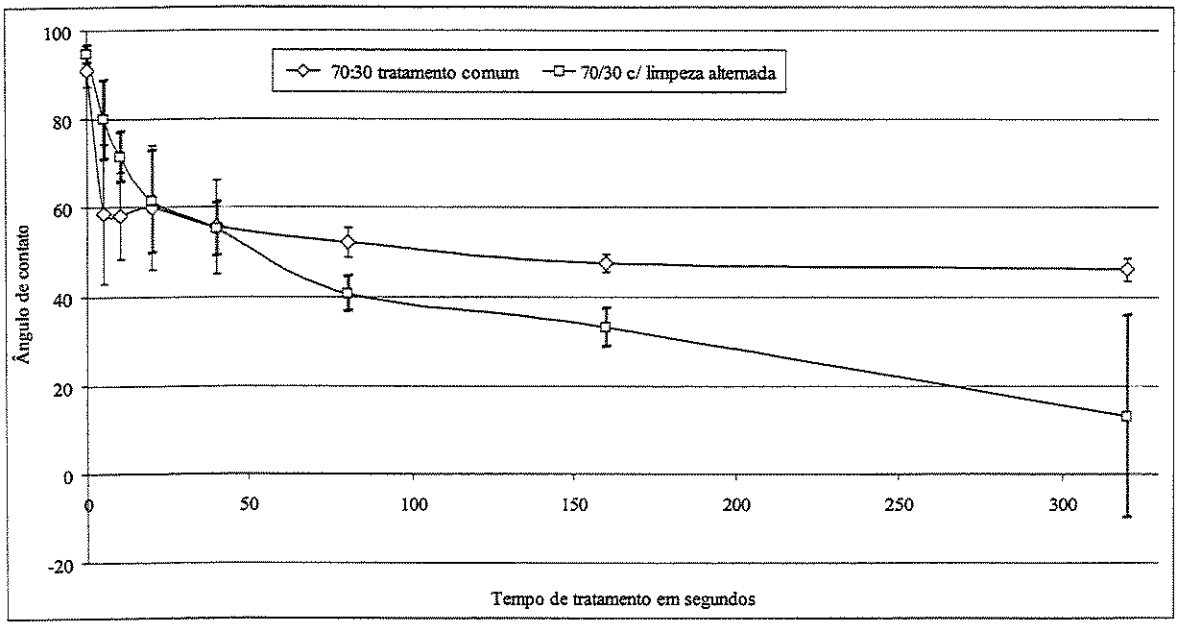


Figura 10:Ângulo de contato em função do tempo de tratamento na blenda 70/30 com limpeza alternada entre os tratamentos comparada com o tratamento cumulativo sem limpeza.

A limpeza alternada permite obter, para um mesmo tempo de tratamento ângulo de contato substancialmente menor. Após 320s de tratamento corona acumulado à diferença entre os métodos dá diferenças da ordem de 30 graus. Notamos no processo de limpeza alternada certa tendência para atingir-se ângulo de contato zero.

Outras medidas com limpeza foram feitas utilizando-se isopropanol seguido de água destilada e obtivemos os resultados relatados na tabela 7.

Tabela 7 Ângulos de contato após limpeza do material tratado

Material	Sem tratamento	Após 320s de Corona	Limpeza isopropanol/água	Após 24 horas
70/30	100,9	41	88,4	88,8
70/30	98,6	38,5	-	15

O material 70/30, após tratamento corona, apresentou redução do ângulo de contato para 15° em 24 horas à temperatura ambiente. Ao mesmo tempo a limpeza com isopropanol, seguido da limpeza com água, fez com que o ângulo praticamente voltasse ao valor inicial. O retorno do ângulo de contato após a limpeza indica a remoção de material tratado da superfície.

Na segunda linha da tabela 7 percebemos que o ângulo de contato medido após 24 horas do tratamento corona é menor do que o medido logo após o corona. Após a limpeza, o comportamento de reduzir o ângulo de contato após o tratamento não se repete. Isso pode nos levar a crer que a redução do ângulo possa ter relação com grupos polares remanescentes na superfície que continuam sua reação com o tempo conforme sugerido por Porchan et al, PORCHAN (1986).

4.1.5 ENVELHECIMENTO DOS MATERIAIS TRATADOS

Um interesse em particular desse trabalho foi determinar qual o comportamento do ângulo de contato medido nos materiais tratados por corona ao longo do tempo de armazenamento. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno juntamente com o material de origem para avaliar a perda das alterações na superfície provocada pelo tratamento corona, sem acrescentar variáveis ambientais como poeira e manuseio.

Os resultados dessas medidas dividiram os materiais em dois grupos: num primeiro, o ângulo de contato voltou a aumentar, e um segundo grupo onde o ângulo de contato diminuiu após o tratamento com o corona. Como os intervalos de tempos medidos são diferentes para cada material preferimos fazer uma avaliação de cada material sendo envelhecido.

Os materiais que fazem parte do primeiro grupo são: 100/0, 90/10, 40/60, 30/70, 20/80 e 0/100. Os resultados de ângulo de contato em função do tempo envelhecimento são apresentados na figura 11, onde se observa que após 100 h os materiais apresentam substancial recuperação do ângulo de contato original. Após cerca de 200 horas do tratamento corona o valor do ângulo de contato permanece constante em torno de 92% do valor do ângulo inicial, antes do tratamento.

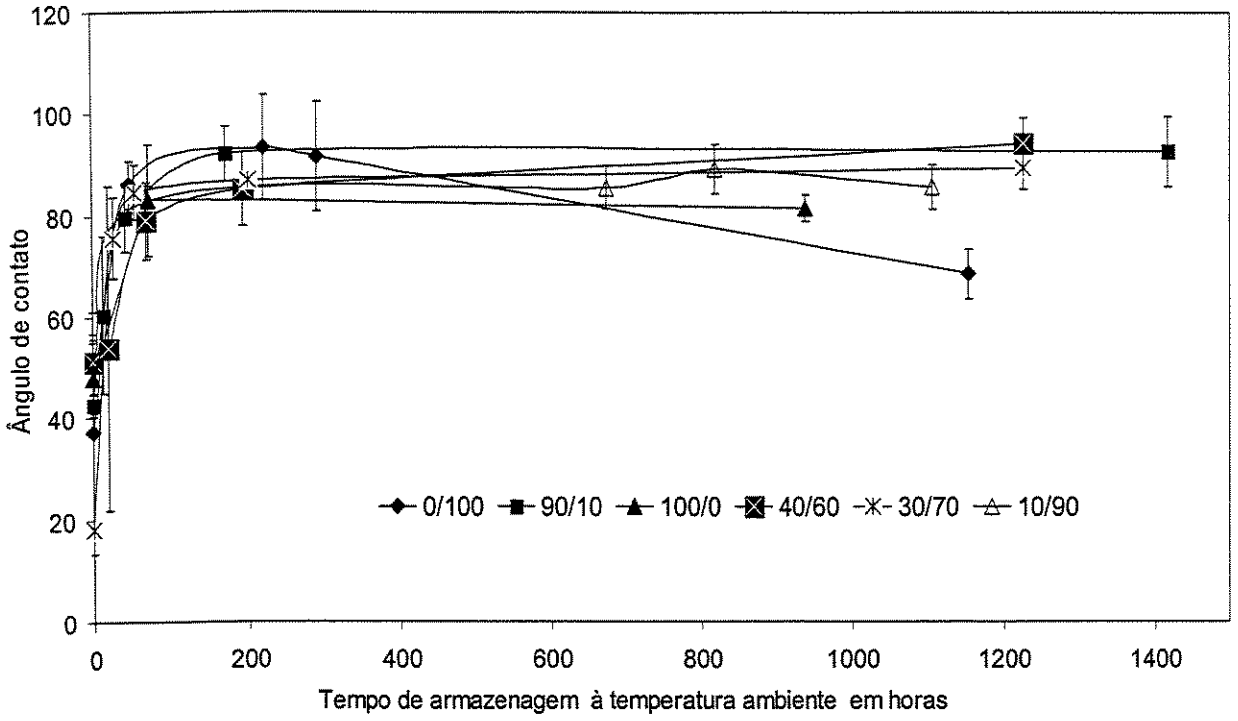


Figura 11: Recuperação do ângulo de contato com o tempo

Esses 8 % de redução do ângulo original que não retornam indicam a formação de grupos que não sofreram interações com outros grupos na superfície nem sofreram oxidação ou degradação ou nem migrou para o interior do filme SUN (1999).

O material 0/100, apresentou, como os outros, recuperação de 92% do ângulo antes do corona, no entanto após o período de 200h esse material apresentou redução do ângulo de contato, recuando de 93°para 68°.

O segundo grupo, composto pelos materiais, 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20 apresenta redução do ângulo de contato com o tempo de envelhecimento após o tratamento corona, como mostrado na figura 12

Esse comportamento aparentemente anômalo, uma vez que o esperado decaimento do co-seno do ângulo relatado anteriormente na literatura SÜZER (1999), SUN (1999), está relacionado com a movimentação dos grupos superficiais para o interior do polímero, nesse caso não ocorreu, ao contrário, esses materiais tiveram o ângulo de contato diminuído.

O material 60/40, por exemplo, teve o ângulo de contato igual a zero, após 120 horas de envelhecimento, ou seja, ocorreu o espalhamento total da gota indicando que $\gamma_{LV}=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$. Desse modo a superfície apresenta-se hidrofílica, facilitando a molhabilidade de adesivos e tintas.

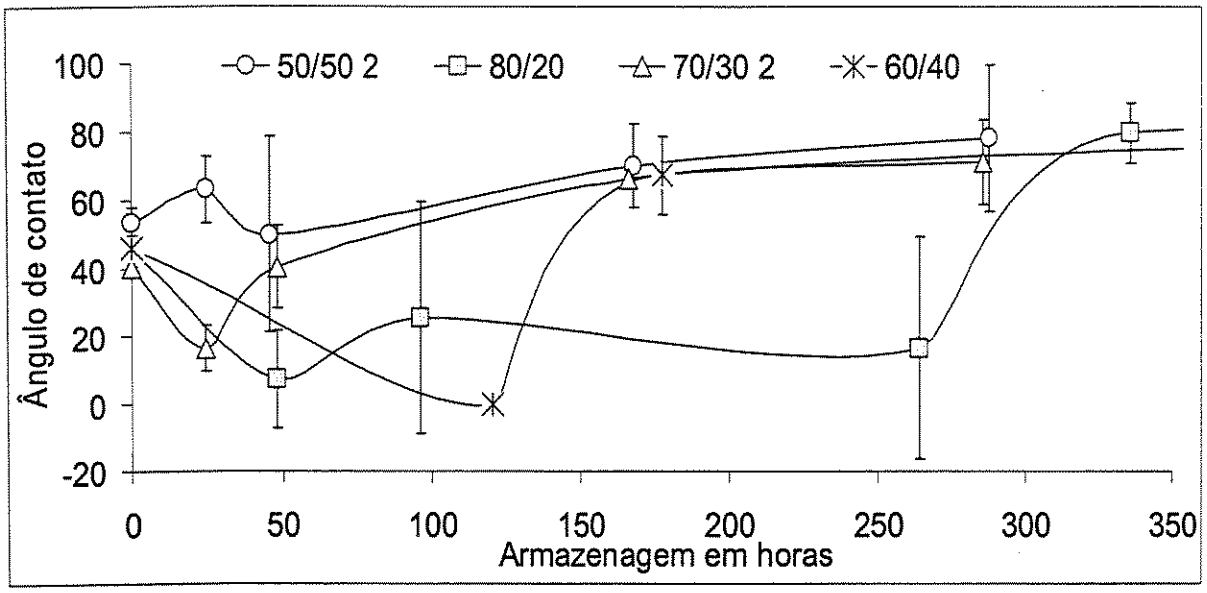


Figura 12: Grupo de materiais com redução do ângulo de contato após o tratamento corona.

O material 80/20 apresentou "anomalias" nas medidas de ângulos, ou seja, os valores se alternam acima ou abaixo do ângulo do material logo após o tratamento. Após 200h era esperado que o valor do ângulo estivesse substancialmente mais alto, no entanto ele se manteve em torno de 20°, somente após 336 horas o ângulo atinge o valor esperado e permanece constante após 1200 horas. Esse comportamento pode indicar, que os grupos polares obtidos no tratamento corona, se movimentam ora direcionando para o interior do polímero e ora em direção a superfície, sendo que no primeiro caso ocorreria o aumento do valor do ângulo de contato e diminuição no outro. No entanto, até o momento tais fenômenos estão sem explicações.

Interessante também observar que justamente as misturas 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20 apresentam crescimento do valor do co-seno do ângulo após o tratamento corona antes de iniciar o esperado decréscimo durante o envelhecimento da amostra tratada. Com exceção da mistura 80/20 os demais apresentam valores do co-seno abaixo do esperado pela regra das frações superficiais.

Os ângulos de contato encontrados na avaliação do envelhecimento menores do que o obtido no final do tratamento corona, ocorreu em vários materiais. Em algumas medidas o ângulo de contato foi igual a zero, ou tão próximo de zero que o equipamento não podia medi-los. Esse comportamento de tornar zero o ângulo de contato é uma anomalia que ainda não podemos explicá-la, mas pode ter origem em: a) cargas eletrostáticas, b) movimentações moleculares expondo grupos polares todos na mesma direção (possivelmente devido à alta energia do ambiente em envelhecimento devido à umidade retida nos sacos plásticos usados no envelhecimento OVERNEY (1994), c) formação de uma camada de baixo peso molecular solúvel em água, d) presença de grupos reativos deixados pelo tratamento corona que continuam a gerar grupos polares, e) a existência de uma camada transcristalina na superfície por predomínio do PP ocasionaria canais onde a água poderia ser absorvida, f) a área de tratamento corona obtida em função da energia total transferida ser maior do que a área total a ser ocupada pela gota de um microlitro adotado como volume padrão.

Estruturas transcristalinas consistem em esferulitos formados em alta densidade na superfície em função de velocidades moderadas de resfriamento e formam esferulitos com menor diâmetro e alongados em direção ao meio do polímero, FITCHMUN (1970). A possibilidade de o corona criar uma camada solúvel em água é relatada em OVERNEY (1994), e com isso a medida do ângulo de contato passa a ter a interferência do líquido usado para medir o ângulo, a água, que reagiria com a camada de baixo peso molecular solúvel em água.

Para verificar a possibilidade de concentração de cargas eletrostáticas na superfície tratada, duas amostras retiradas da mesma mistura, no caso 50/50, evitando tendências de um componente acima de outro, foram tratadas por 320 s e após isso, uma delas foi envolta em papel alumínio, e a outra ficou num saco plástico comum. Mesmo partindo de duas medidas iniciais diferentes, após o corona, ambos os valores ficaram muito próximos, mas após 72 horas de envelhecimento notamos que o material com alumínio teve um decréscimo no ângulo, inclusive com ângulo zero, enquanto o material em plástico mostrou acréscimo, seguindo a tendência encontrada nos demais envelhecimentos vistos acima. O alumínio pode então estar distribuindo cargas superficiais polarizadas pelo corona.

O ângulo zero aparece não só após o corona, mas mesmo durante as etapas. Nos materiais 90/10, 70/30 (com limpeza alternada) e 30/70, o ângulo zero apareceu, em geral

quando o ângulo de contato obtido na etapa anterior era cerca de 38°. Outra relação que se encontra é que o ângulo zero ocorre após tratamentos iguais ou superiores a 160 s.

Pode-se também notar durante o envelhecimento que o decréscimo do ângulo de contato é detectado na primeira medida do ângulo, de forma independente do tempo entre o tratamento corona e essa primeira medida.

4.1.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA PÓS-TRATAMENTO

O aquecimento de um material provoca o aumento da mobilidade molecular e conseqüentemente aumenta a movimentação dos grupos polares, obtidos no tratamento corona, para o interior do material, expondo novamente os grupos químicos que conferiam característica hidrofóbica da superfície. A presença desses grupos hidrofóbicos na superfície causa a recuperação do ângulo de contato anterior ao tratamento superficial.

Para avaliar o efeito da temperatura do envelhecimento no retorno do ângulo de contato o seguinte experimento foi feito: o ângulo de contato do material sem tratamento foi medido, aplicou-se em seguida o tratamento corona por 320 s de forma ininterrupta, logo após o tratamento o ângulo de contato foi medido novamente. O material tratado foi colocado em estufa com ar circulante dentro de placa de Petri e após períodos de 24 horas o material foi retirado da estufa, deixado pelo menos uma hora à temperatura ambiente para poder ser medido o ângulo de contato em cada etapa. Os resultados e condições de teste estão na tabela 8.

Tabela 8: Influência da temperatura na recuperação do ângulo de contato após o corona.

Material/ Temperatura	Ângulo inicial	Ângulo após corona	Após 48 h	Após 72 h
70/30 / 90°C	92,4	44,6	81,3	92,92
50/50 / 40°C	96,8	47,6	82,2	84,9
52/48 / 70°C	96,6	47,3	82,9	87,8

Observa-se que com 90 °C após 72 horas o valor do ângulo de contato foi restabelecida, já a exposição a temperaturas de 70°C ou 40°C não apresentam esse mesmo efeito em 72 horas. No envelhecimento natural do material 70/30 tratado, o retorno ao ângulo de contato ainda não foi atingido. Para o material 50/50, envelhecido à temperatura ambiente (23 °C), o retorno do valor do ângulo de contato aos 97° da amostra sem tratamento só foi atingido após 168 h.

Outro experimento, onde dois tratamentos coronas de 320s intercalados por aquecimento por 1 hora a 90°C seguida de condicionamento de 1 hora à temperatura ambiente foi realizado. Os resultados desse experimento estão relatados na tabela 9. Esses resultados indicam que o comportamento no envelhecimento é praticamente o mesmo apresentado pelo material que recebeu apenas um corona.

Tabela 9: Recuperação do ângulo de contato em materiais tratados duas vezes

Material	Ângulo inicial	Após 2 coronas	96 h a TA	120 h a TA	240h a TA
70/30	94,3°	41,5°	18,2°	43°	75,4°
50/50	96,7°	49,9°	71°	79,1°	80,9°

O material 70/30 apresentado na tabela 9 acima, após 96h de envelhecimento à temperatura ambiente, mostrou ângulo de contato médio de 18,2°. Nesse resultado, as medidas se dividem em duas populações: a primeira com valores esperados como 33,1° e 29,4° e a segunda com valores muito baixos como 13°, 8,1° e 7,2°. Após 120h de envelhecimento à temperatura ambiente obtêm-se ângulo de contato médio de 43°, e nesse caso em duas das medidas o ângulo foi zero. O material repete a tendência a reduzir o ângulo de contato medido após o tratamento corona seja com um corona de 320 s ou dois, conforme se pode ver comparando os resultados da tabela 9 e 10 abaixo.

Tabela 10: Ângulo de contato após corona único com duração total de 320 s.

Material	Ângulo inicial	Após corona	24 h a TA	46 h a TA	166 h a TA	286 h a TA
70/30	97,4°	40,2°	16,3°	40,4°	66°	71,2°
50/50	99,1°	53,4°	63,2°	49,9°	70,1°	78°

Os resultados da tabela 10 indicam que um único corona com duração total de 320 segundos permite obter resultados semelhantes de redução total do ângulo, em torno de 50°, daqueles obtidos pelo processo de corona cumulativo.

Ainda comparando os resultados da tabela 9 e 10, observa-se que para o material 70/30, a primeira medida do ângulo de contato no envelhecimento é menor do que a medida logo após o tratamento corona, quer seja feita essa medida após 24h ou 96h. Nota-se também que na medida seguinte o ângulo de contato retorna ao valor próximo ao ângulo medido logo após o tratamento corona. Esse comportamento pode indicar que a presença da água na medida do ângulo modifica a superfície, eliminando a origem do fenômeno da redução do ângulo.

4.2 DSC

Foram executados ensaios de DSC em todas as amostras das misturas preparadas, mas sem transformá-las em filme. A curvas de DSC foram agrupadas em quatro grupos. No grupo quatro, com teor de PP igual ou acima de 80% , vê-se apenas um pico endotérmico em temperaturas próximas de 167°C.

No grupo 1 estão as misturas com quantidade de EPDM maior ou igual a 80%, onde nota-se o surgimento do pico endotérmico do PP (a 167°C) levemente na mistura 90/10 e já, de forma pronunciada, na mistura 80/20.

Na figura 13 observa-se a transição iniciada a 14 °C, com pico exotérmico a 27,8°C, o que indica a transição de fusão cristalina do EPDM, uma vez que o conteúdo de eteno é de 70%. No EPDM puro nota-se a ausência de fusão após 60°C, indicando que esse material foi produzido por catálise convencional por catalisador Ziegler-Nata à base de vanádio. Polímeros produzidos com catalisadores a base de titânio podem conter transições acima de 60°C, BHOWMICK (2001). A presença do PP em proporções baixas (até 20%) não encobre essa transição.

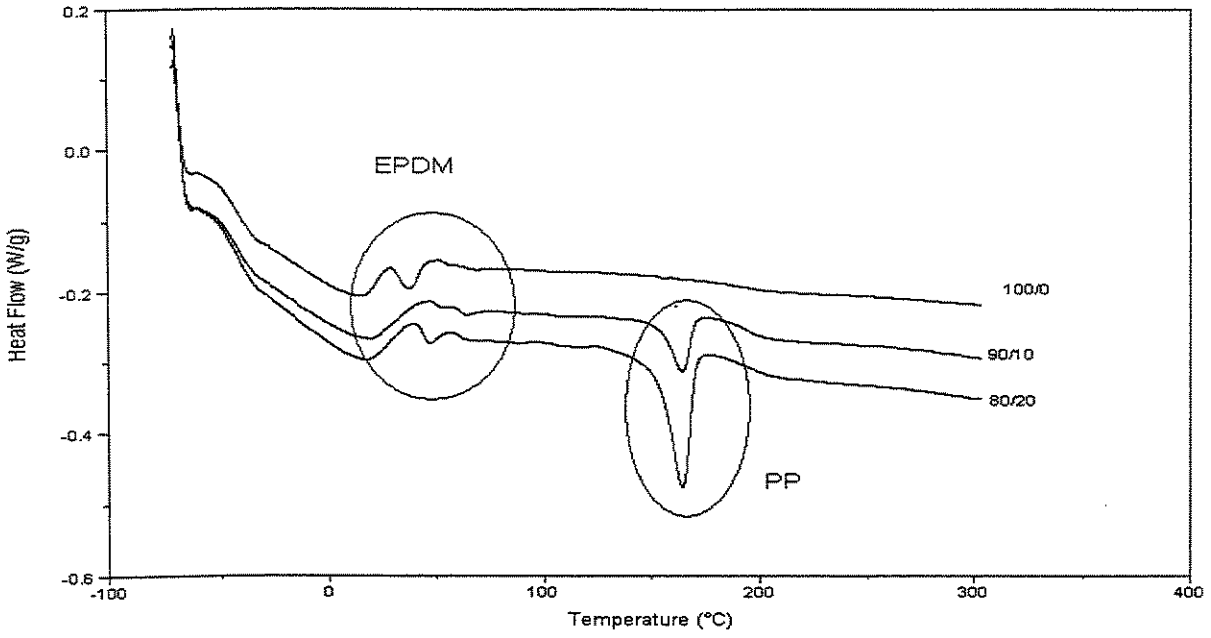


Figura 13: DSC das misturas 100/0, 90/10 e 80/20.

No segundo grupo, onde o teor de EPDM varia de 70% a 50%, a transição cristalina do EPDM é sutilmente escondida, permanecendo pronunciado o pico endotérmico do PP. Na figura 14 pode se observar como o pico de transição do EPDM desaparece progressivamente.

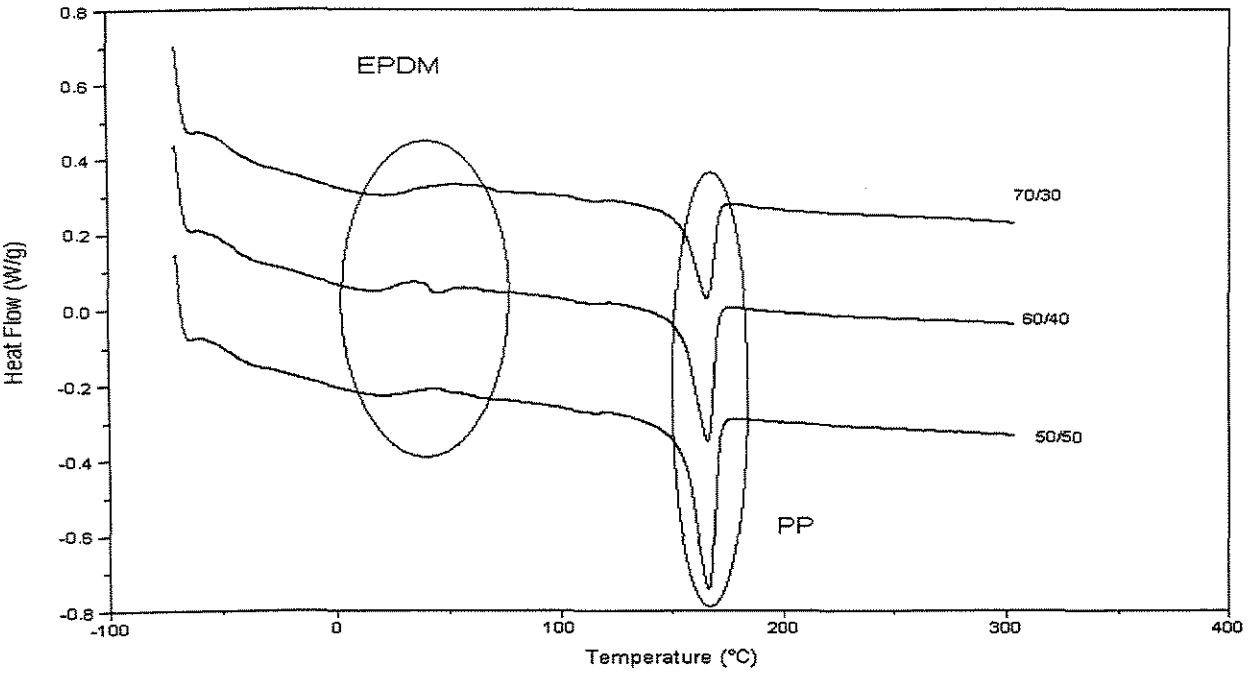


Figura 14: DSC das misturas 70/30, 60/40 e 50/50

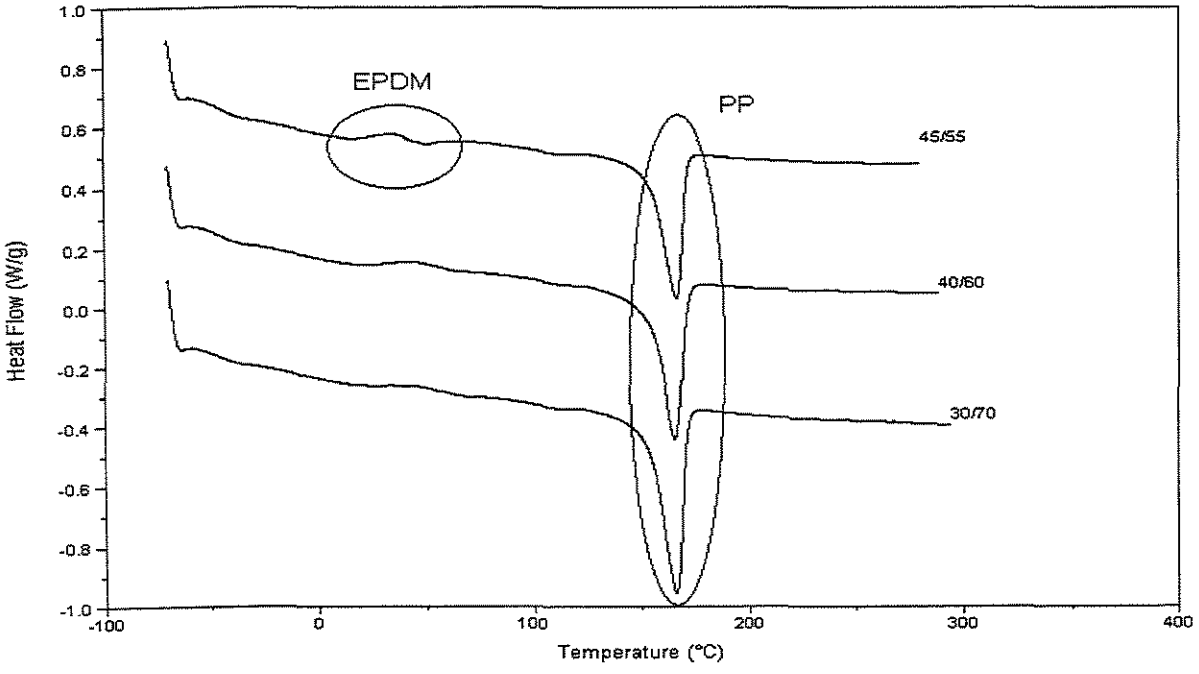


Figura 15: DSC das misturas 45/55, 40/60 e 30/70.

No segundo grupo, onde o teor de EPDM varia de 70% a 50%, a transição cristalina do EPDM é sutilmente escondida, permanecendo pronunciado o pico endotérmico do PP.

Nas misturas com teor de EPDM entre 45% até 30% a transição cristalina do EPDM desaparece.

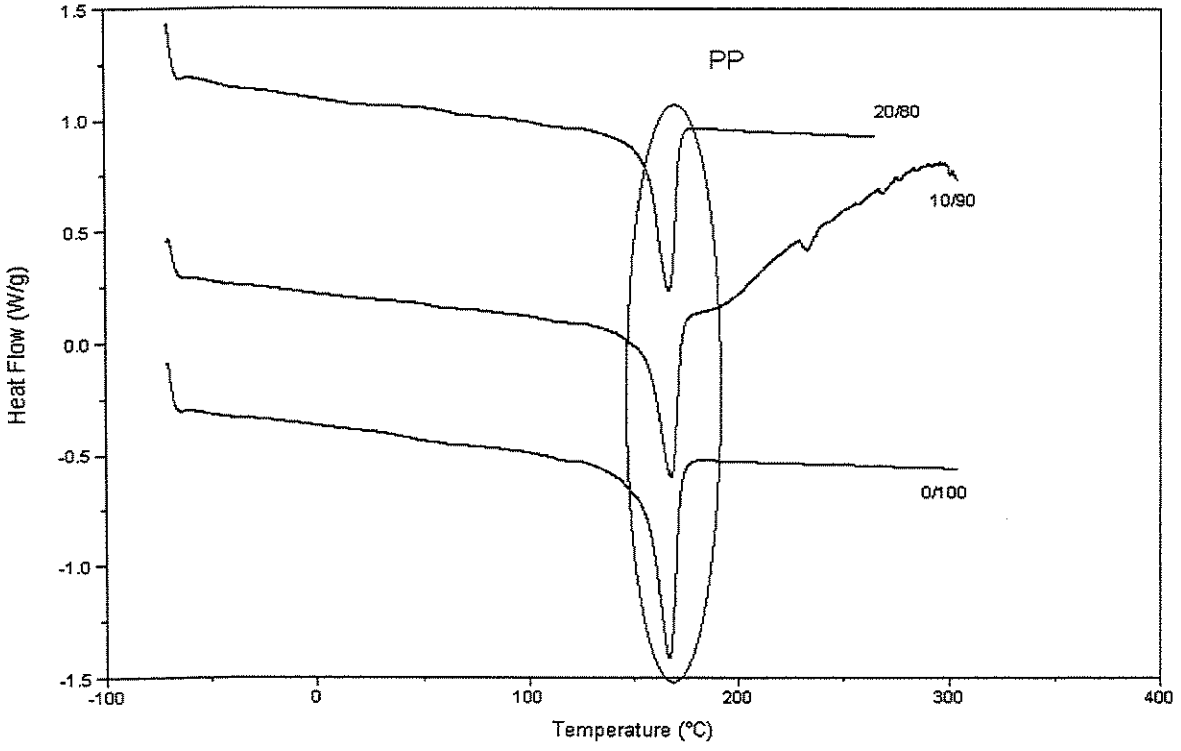


Figura 16: DSC das misturas 20/80, 10/90 e 0/100.

Nos grupos 2 e 3 onde o teor de PP está entre 30 e 70%, o pico da transição de fusão cristalina vai se achatando até desaparecer. Vide figuras 14 e 15.

No grupo 4, ou seja teores de EPDM menores do que 20% o material se comporta como PP puro. Vide figura 16.

4.3 TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas com amostras das misturas sem serem transformadas em filme, e apresentaram dois padrões bem distintos. O primeiro padrão consiste numa variação brusca de massa em temperaturas próximas de 400°C, reduzindo a massa original à praticamente zero. Esse tipo de comportamento é típico de poliolefinas como o PE, MARK (1988). Na figura 17 observa-se o TGA do PP onde se observa a perda mássica a 400°C.

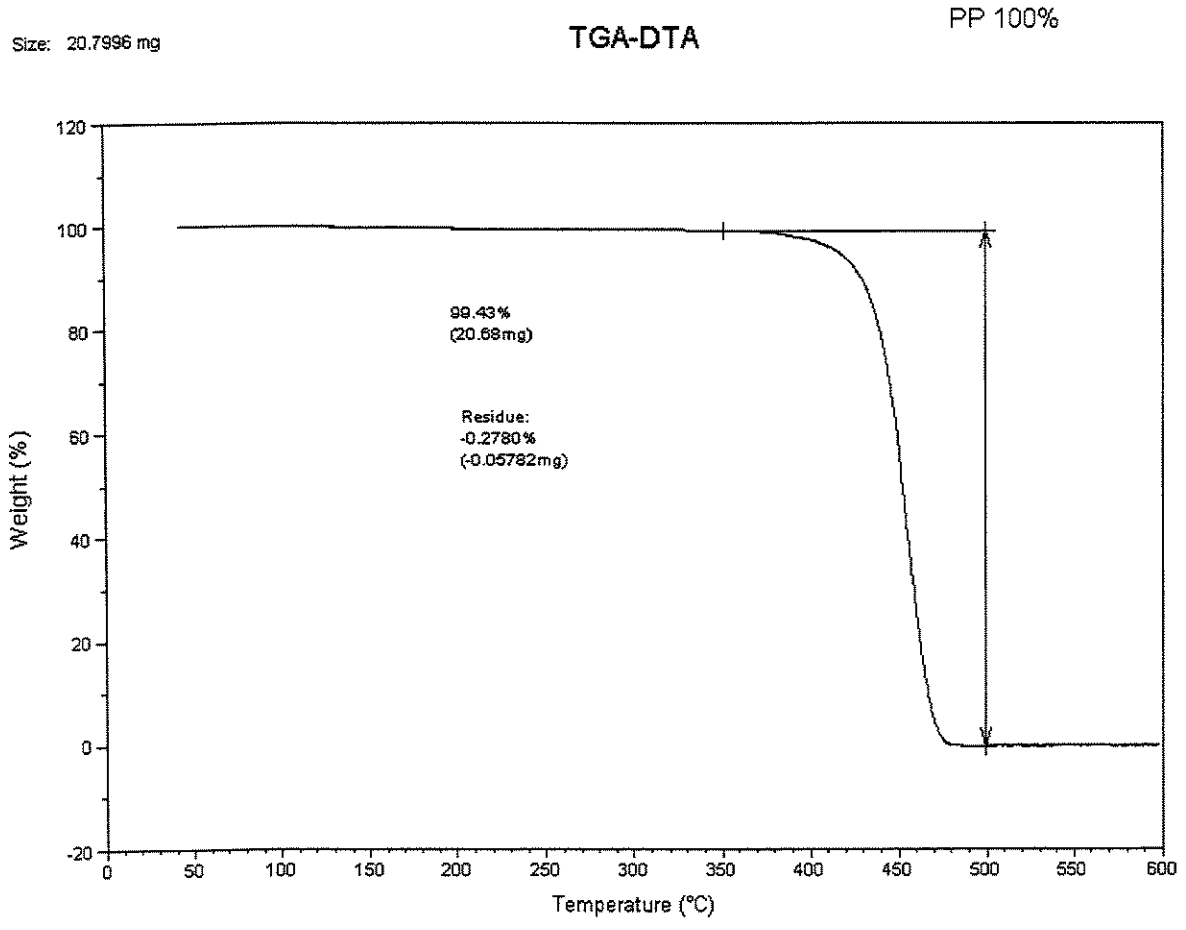


Figura 17: TGA do PP puro.

A figura 18 apresenta outro padrão que apresenta duas variações de massa, a primeira na mesma temperatura do padrão anterior, mas a massa não se reduz a zero, deixando um residual de cerca de 10% da massa original e que vai diminuindo com o aumento da temperatura Esse padrão é típico de elastômeros, STRALE (1988).

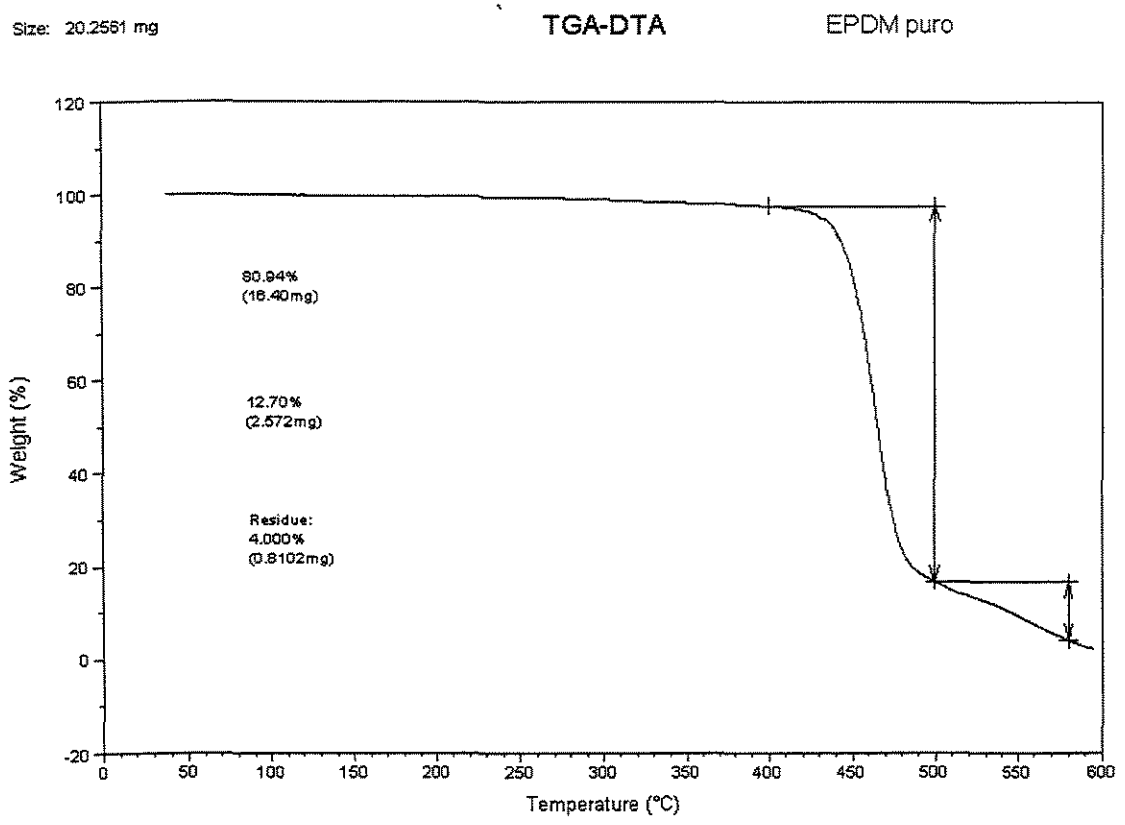


Figura 18: TGA do EPDM puro

As misturas intermediárias entre os polímeros puros apresentam, em geral o comportamento semelhante ao EPDM, com o segundo degrau de perda mássica após os 500°C. Esse comportamento não apareceu apenas nas misturas: 20/80, 30/70, 40/60, 70/30.

4.4 MEDIDAS DE RAIO-X

Uma caracterização importante foi a determinação dos Raios-X de cada material com o objetivo de medir sua cristalinidade.

Apresenta-se na figura 19 os raios-X do EPDM puro.

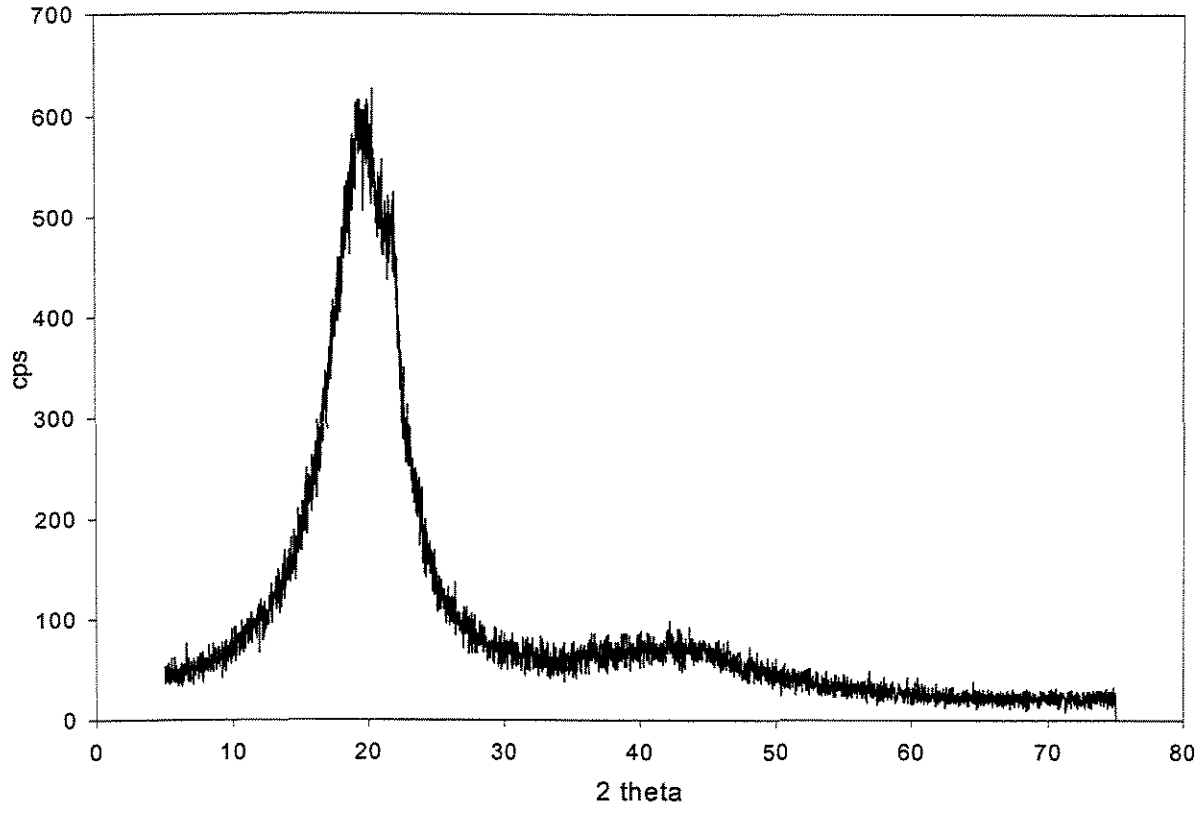


Figura 19: Raio-X do EPDM 100%

Nota-se que o EPDM puro apresenta pico característico em torno de 20 graus e um suave pico ao redor de 45°. Essa acentuada cristalinidade apresentada pode ser devido ao alto teor de eteno no EPDM, enquanto o suave pico a 45° está associado ao pequeno teor de propileno no EPDM.

Com o acréscimo do teor de PP o pico ao redor de 20 ° fica ainda mais acentuado, o mesmo acontecendo com o pico ao redor de 45°, conforme se pode ver na figura 20.

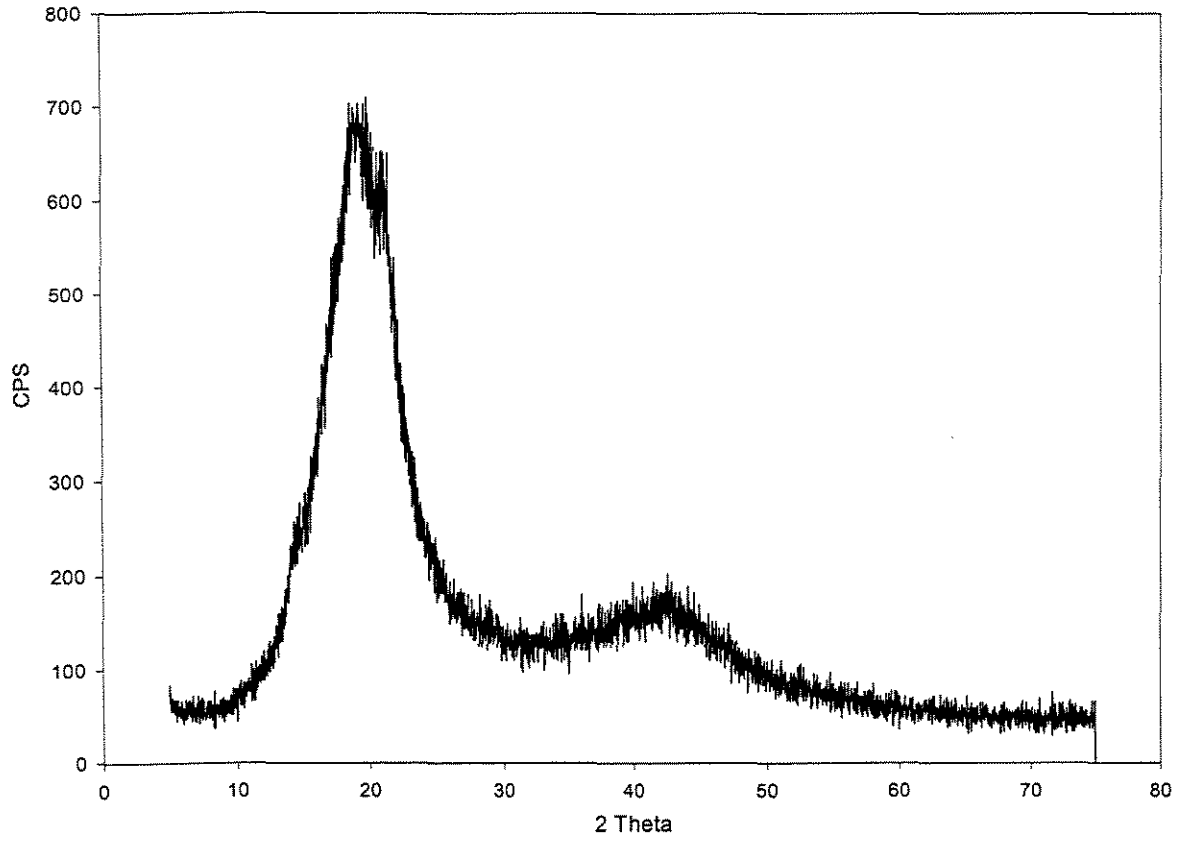


Figura 20: Raio-X da mistura EPDM/PP 80/20

Nota-se com o acréscimo de 20% em massa do PP, aumento na intensidade do pico a 20°, uma leve alteração na faixa de 15 graus, mostrando um ombro no pico a 20 graus e aos 45 graus, observados anteriormente na figura 19. O acréscimo do PP na mistura provocou aumento da intensidade dos picos a 20° e 45° , portanto aumento na cristalinidade.

Na figura 21, apresenta-se o mesmo material 80/20, prensado com resfriamento.

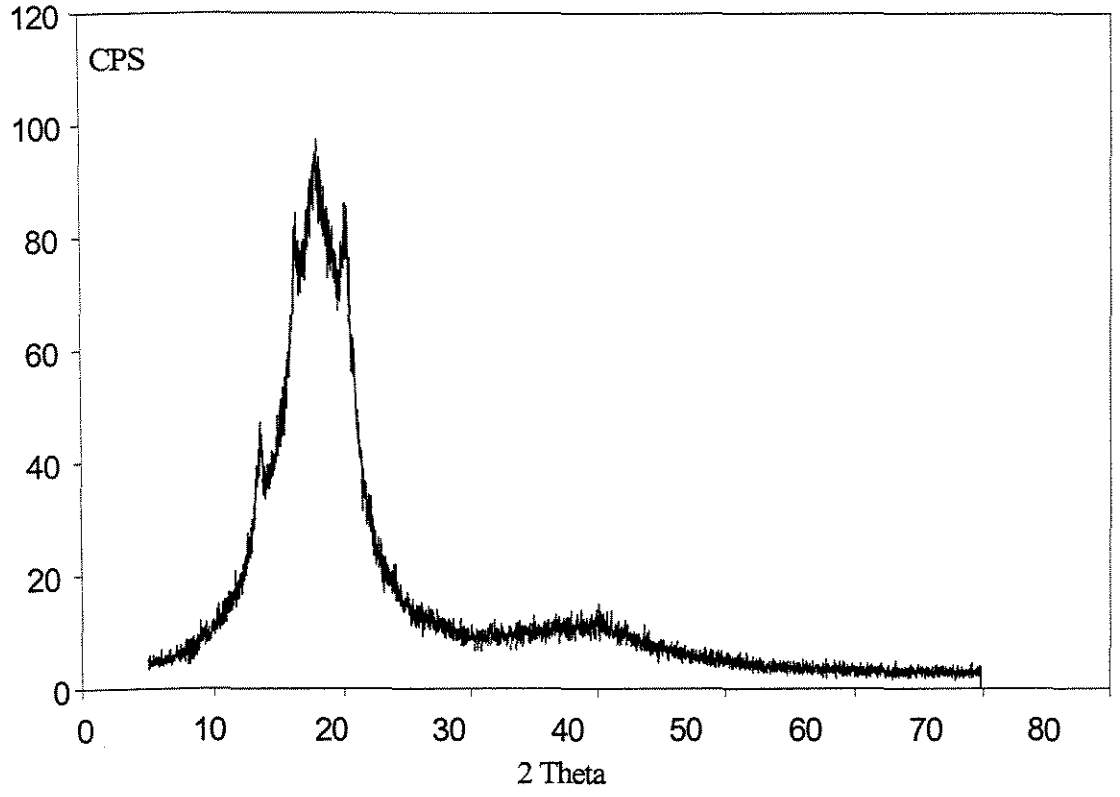
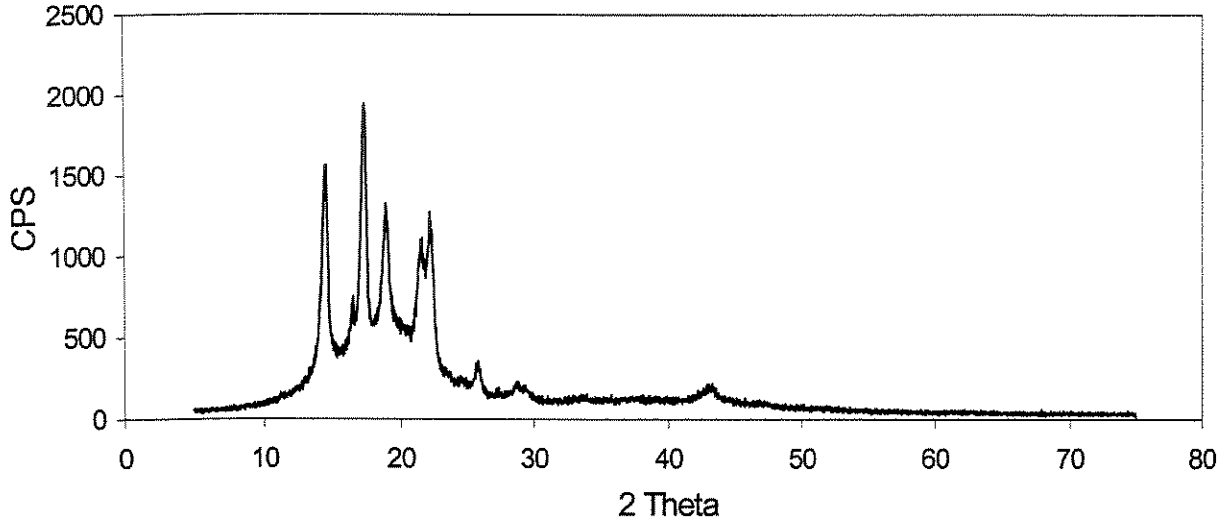


Figura 21: Raio-x da mistura EPDM/PP 80/20, com resfriamento após a prensagem.

Como a prensa Mecanoplast, permite o resfriamento da amostra após a prensagem, os picos apresentados na figura 21, diferentemente da figura anterior, são mais acentuados nos ângulos em 15, 17, 19 e 21 graus. Assim nota-se que a produção do filme com resfriamento permite aumento no grau de cristalinidade do material prensado.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Figura 22: Raio x da mistura EPDM/PP 10/90, prensados com resfriamento.



Nesse material, com alto teor de PP, os picos em 2θ (ângulo de Bragg) situados em 15^0, 17^0, 19^0 e 21^0 são claramente visíveis indicando cristalinidade da amostra. Picos em 25^0, 29^0 e 43^0, embora pequenos também aparecem nitidamente. Estando todo este difratograma concordando com dados da literatura, FITCHMUN (1970).

De acordo com nossos resultados podemos inferir que, quanto maior a quantidade de PP nestas misturas, propicia uma maior cristalinidade do material final.

4.5 MICROGRAFIAS

4.5.1 MEV

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura dão uma boa visão da superfície dos materiais. Nelas pode se ver as conseqüências do processo de confecção dos filmes. Presença de contaminantes, efeitos da falta de homogeneidade da mistura ou do processo de moldagem.

Na figura 23, quatro superfícies são mostradas.

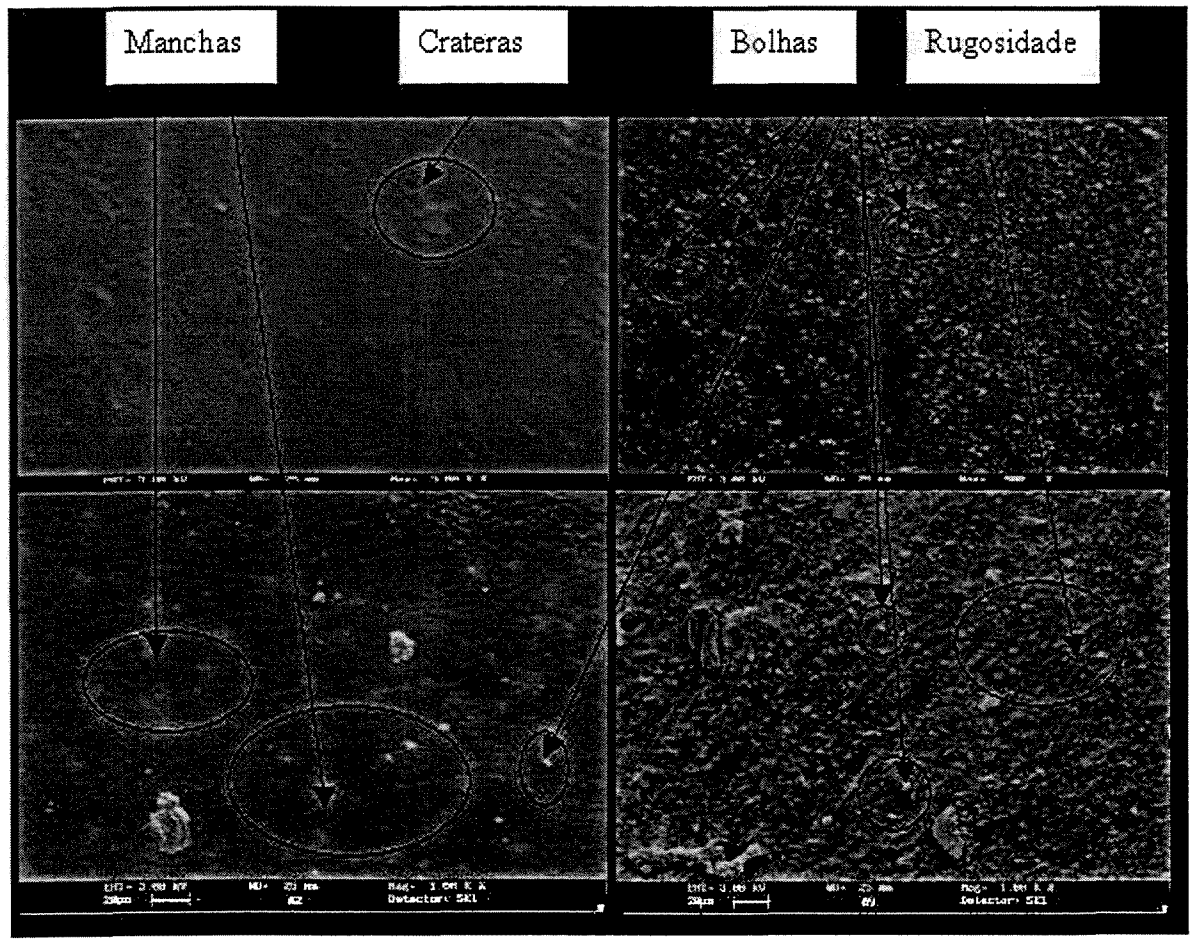


Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura de materiais 10/90, 80/20 e 70/30, obtidos em prensas com e sem resfriamento.

No canto superior à esquerda apresenta-se o material 10/90 com ampliação de 3 mil vezes, amostra feita na prensa com resfriamento, e devido ao menor alongamento do PP (material predominante) nesse material, o filme formado apresentou baixa aderência no filme de PET utilizado, saindo facilmente e sem tensões na superfície. Com isso nota-se uma superfície uniforme, com poucas impurezas, e pequenas "crateras" menores do que 5 μm.

No canto superior direito vê-se o material 80/20 prensado entre placas de poliéster, com ampliação de 500 vezes, o material feito na prensa com resfriamento, apresenta bolas que podem ser contaminantes, ou a presença de material cristalino na superfície.

No canto inferior a esquerda apresenta-se o material 70/30, prensado entre placas de poliéster, mostrado com ampliação de 1000 vezes, na prensa com resfriamento, não ocorre rugosidade padronizada, mas há a presença de impurezas. Ainda nesse último material, notamos a presença de manchas, com espaçamento irregular, podendo se tratar de cristalinidade adjacente à superfície.

No canto inferior direito, o material 70/30, obtido na prensa sem resfriamento e laminação contra placas de aço, mostrado com ampliação de 1000 vezes, ocorrem rugosidades padronizadas e presença de impurezas.

4.5.2 MICROSCOPIA ÓTICA

Os efeitos de heterogeneidade da mistura ou da prensagem podem ser vistos através de microscópio ótico.

Na figura 24 apresentam-se quatro materiais: 100/0, 10/90, 60/40 e 70/30, obtidos em prensa com resfriamento.

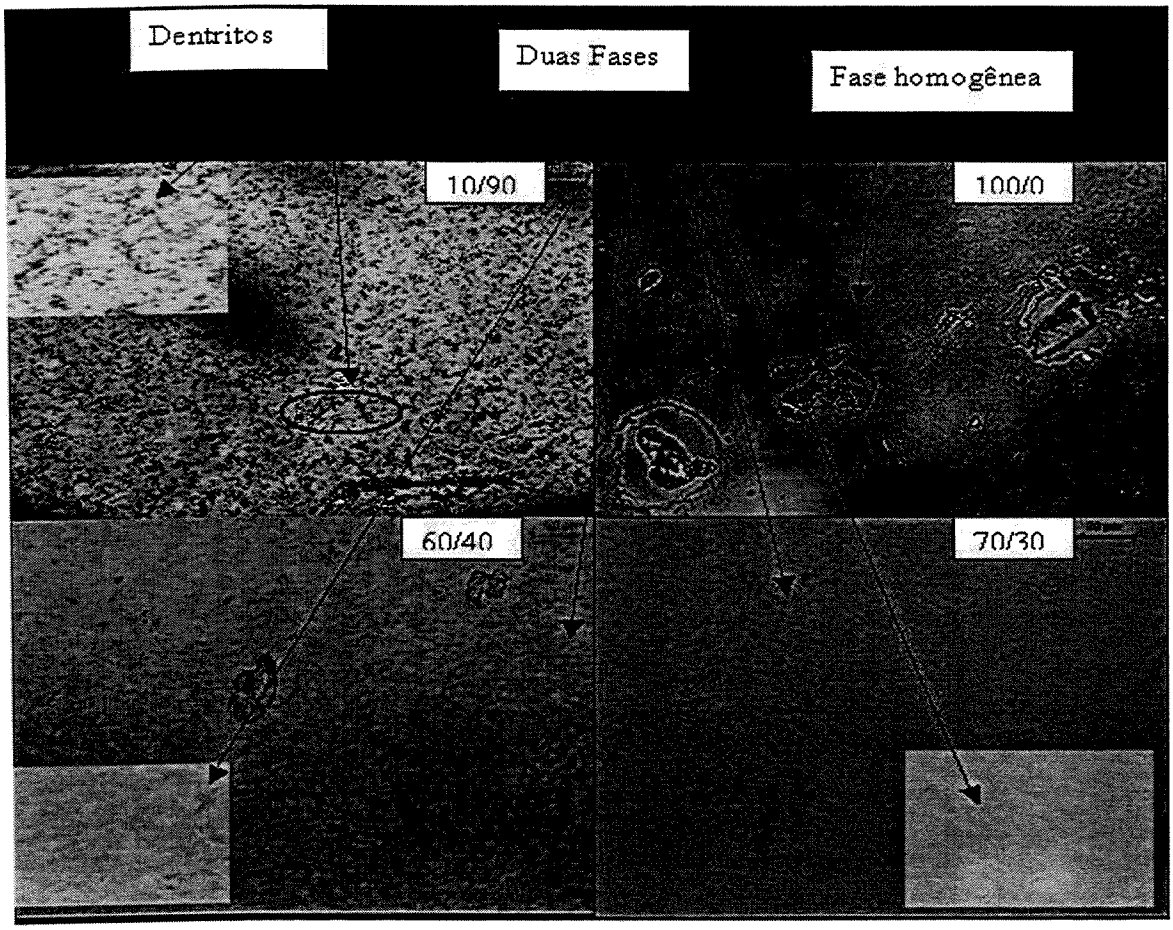


Figura 24: Micrografia Ótica das misturas: 10/90 (10 X), 100/0 (50X), 70/30 (50X) e 60/40 (50X).

Na figura 24, no canto superior a esquerda, a mistura 10/90, apresenta figuras dentríticas na superfície. Essas formações são relatadas na literatura, indicando que EPDM em pequena quantidade atua como agente nucleador do PP. ARROYO (2000) e SILVA (2001).

O material 100/0 EPDM puro visto na figura 24 no canto superior a direita, mostra transparência ao ser transformado em filme, isso pode ser observado na microscopia ótica pela difração da luz reproduzindo tons diferentes.

Nas misturas 60/40 e 70/30, mostradas na parte inferior da figura 24, há a perda da transparência e a microscopia mostra duas fases, onde é possível definir a fase do PP na matriz de EPDM.

4.6 REOLOGIA

Apresenta-se um breve estudo da reologia das misturas processadas, para se conhecer como cada proporção entre seus componentes influenciava o comportamento mecânico e viscoelástico de cada mistura. Na figura 25 mostra-se esse estudo.

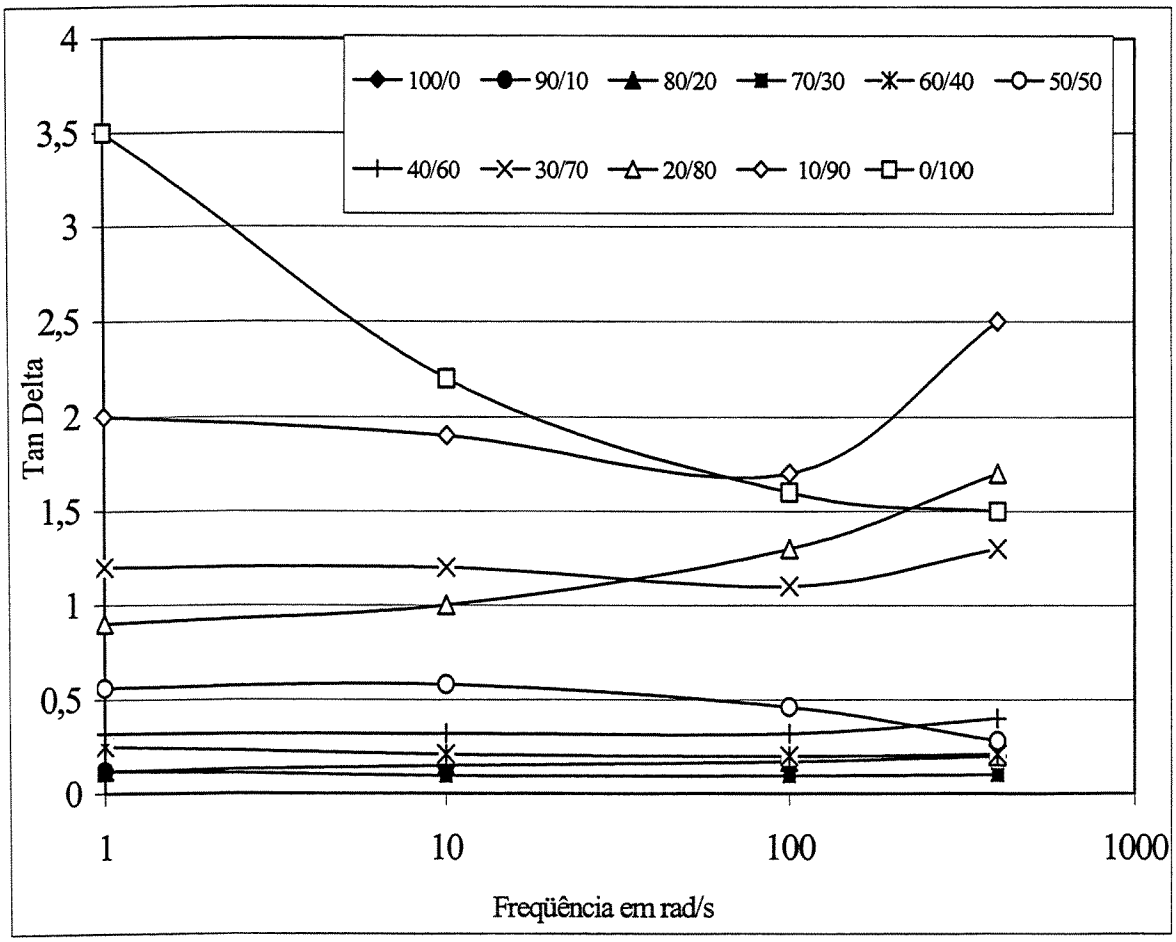


Figura 25: Tan Delta em função da freqüência para todas as misturas.

O teste reológico de varredura de freqüência fixa uma determinada deformação e mede a tangente de delta (G"/G') em função da freqüência.

Os resultados indicam que as misturas 100/0, 90/10 e 80/20 apresentam a mesma curva, sem variação na tangente de delta ao longo da varredura de freqüência utilizada. A interpretação que se pode fazer desse caso é que o EPDM predomina sobre o PP nas misturas em proporção até 80/20. Misturas 70/30 e 60/40 apresentam o mesmo tipo de curva com tangente de delta na mesma ordem de grandeza.

Na mistura 50/50 o material apresenta queda na tangente de delta com freqüência acima de 100 rad/s.

Nas misturas 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90, as misturas apresentam uma família de curvas diferentes. O tangente de delta permanece constante até 100 rad/s, crescendo até 400 rad/s, indicando aumento da componente elástica do material. O mesmo não se observa com o PP 100% que tem tangente de delta caindo com freqüências acima de 100 rad/s. Assim em especial a mistura 10/90, ou seja, 10% de EPDM no PP aumenta bastante a elasticidade do PP em altas freqüências. Dessa forma os benefícios do acréscimo do EPDM no PP diluem rapidamente acima de 30% de EPDM, pois o ganho de elasticidade em freqüência desaparece.

Interessante como o desaparecimento do ganho de elasticidade para o PP com teores acima de 30% de EPDM se relaciona com o fator superficial negativo da figura 4 e a baixa resistência à tração relatada na figura 26 apresentada a seguir. Os materiais com teores 60/40 até 40/60 parecem apresentar heterogeneidade acentuada, daí a ruptura com esforço menor e certa interação entre os materiais conforme citado na discussão da pagina 24.

4.7 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica das misturas foi avaliada conforme a DIN 53504, com velocidade de tração de 100mm/minuto. O alongamento total do material foi medido em função da abertura inicial. A espessura dos materiais foi medida com calibre.

Apresentam-se os resultados dos testes de tração na figura 26. Nessa avaliação três amostras de cada material foram testadas para obter cada ponto.

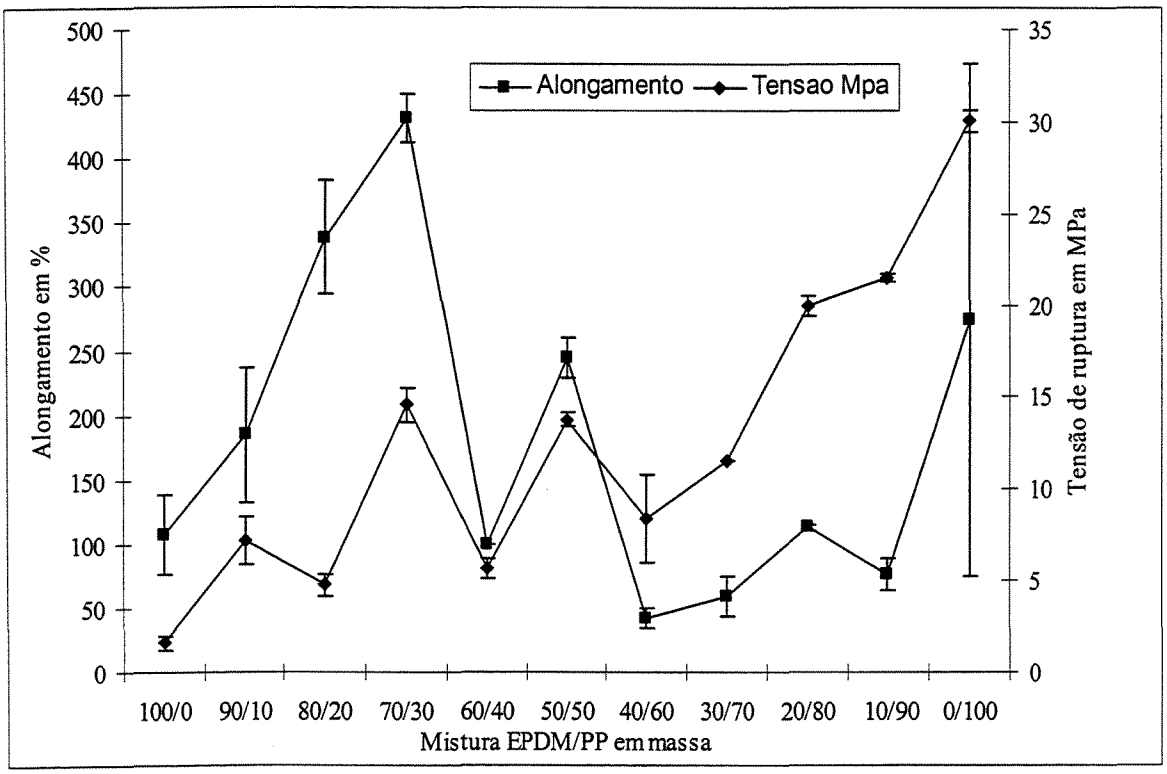


Figura 26: Alongamento e tensão de ruptura das misturas EPDM/PP.

Nota-se que o aumento do teor de PP na mistura, aumenta a tensão de ruptura do material. Esse comportamento é esperado uma vez que o PP tem valor isolado de ruptura muito maior do que o do EPDM.

No entanto o alongamento é mínimo em torno das misturas 50/50, 40/60 e 30/70. Uma possível explicação para esse comportamento é a alta irregularidade de composição dos filmes formados. Nessas misturas os materiais formam fases separadas onde nas

interfaces se concentram tensões, reduzindo levemente a tração e reduzindo ainda mais a capacidade de alongamento. Os valores obtidos estão relatados na tabela 11 abaixo.

Tabela 11: Tensão de ruptura e alongamento das misturas conforme DIN 53504

Material	Alongamento (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Espessura (mm)
100/0	125	2,12	0,6
90/10	225	5,17	0,69
80/20	1000	5,18	0,64
70/30	700	2,74	0,65
60/40	275	6,67	0,65
50/50	50	6,27	0,65
40/60	20	7,85	0,65
30/70	50	10,72	0,69
20/80	450	17,66	0,65
10/90	300	19,62	0,65
0/100	850	23,54	0,65

4.8 ADESÃO

Os processos de tratamento superficial dos materiais, entre eles o corona, altera a energia superficial para permitir a afinidade para receber adesivos ou tintas. A medida da força de adesão avalia se o ganho da energia superficial, provocado pelo corona, se traduz num aumento na ancoragem de um adesivo ou filme de tinta.

Os materiais estudados neste trabalho apresentam, em geral, alto alongamento, de forma que testar a força de adesão teria a influência da deformação do filme no valor da medida. A rigidez do aderente tem influência na concentração de tensões na medida da adesão, SATAS (1982), por isso fixamos o material sobre um substrato rígido e laminamos uma folha de alumínio no adesivo tracionado, conforme descrito no procedimento experimental.

Na figura 27 apresenta-se o gráfico da força de adesão por largura de fita adesiva aplicada sobre o material testado.

Os gráficos obtidos mostram que a força de remoção do adesivo da superfície do material tratado é substancialmente maior do que a do não tratado. Na figura 27, vemos o gráfico da força de remoção da fita adesiva da superfície avaliada. A adesão do material 50/50 foi de 320 gf/cm, enquanto o mesmo material tratado com 320 s de corona obteve adesão de 580 gf/cm, conforme figura 28.

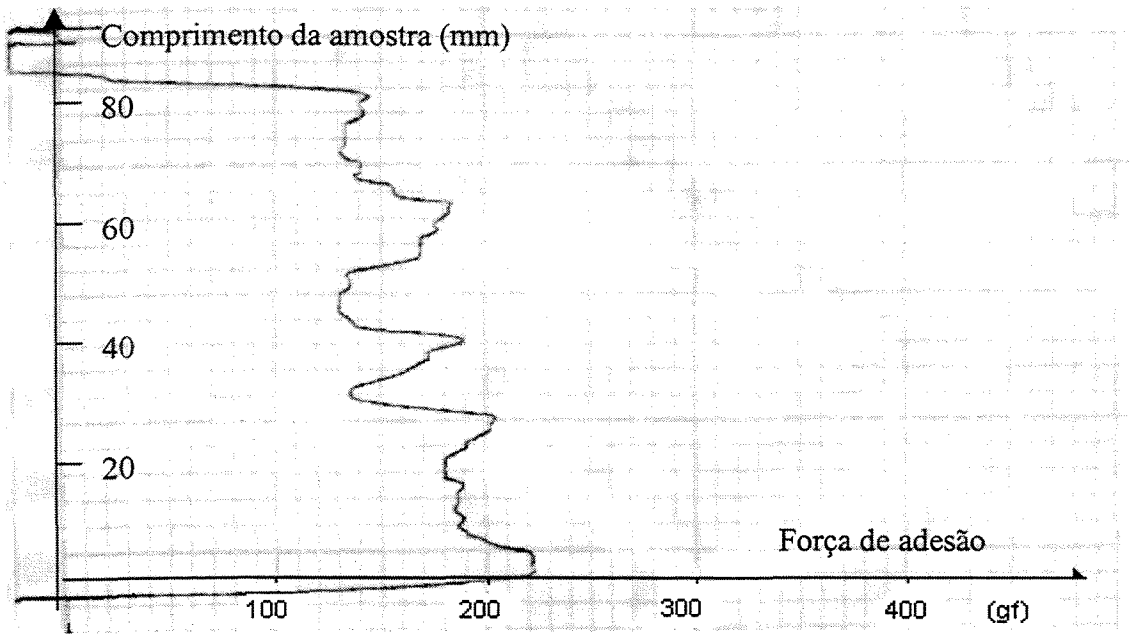


Figura 27: Gráfico de adesão do material 50/50 sem corona.

Avaliações semelhantes foram feitas para os materiais 90/10 e 10/90 que resumimos na tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Valores de adesão sobre filmes com e sem tratamento corona.

Material	Adesão sem corona (gf/cm)	Adesão com corona (gf/cm)
90/10	300	320
50/50	320	580
10/90	300	400

Para os materiais 90/10 e 10/90, o aumento na força de adesão após o corona não são animadores. Embora o acréscimo do ângulo de contato seja equivalente ao obtido pelo material 50/50, alguma outra causa deve ter feito a ancoragem do adesivo não ser tão efetiva. Uma dessas causas pode ser que o tratamento provocou uma camada pouco coesa na superfície facilmente removível pelo adesivo da fita aderida SUN (1999).

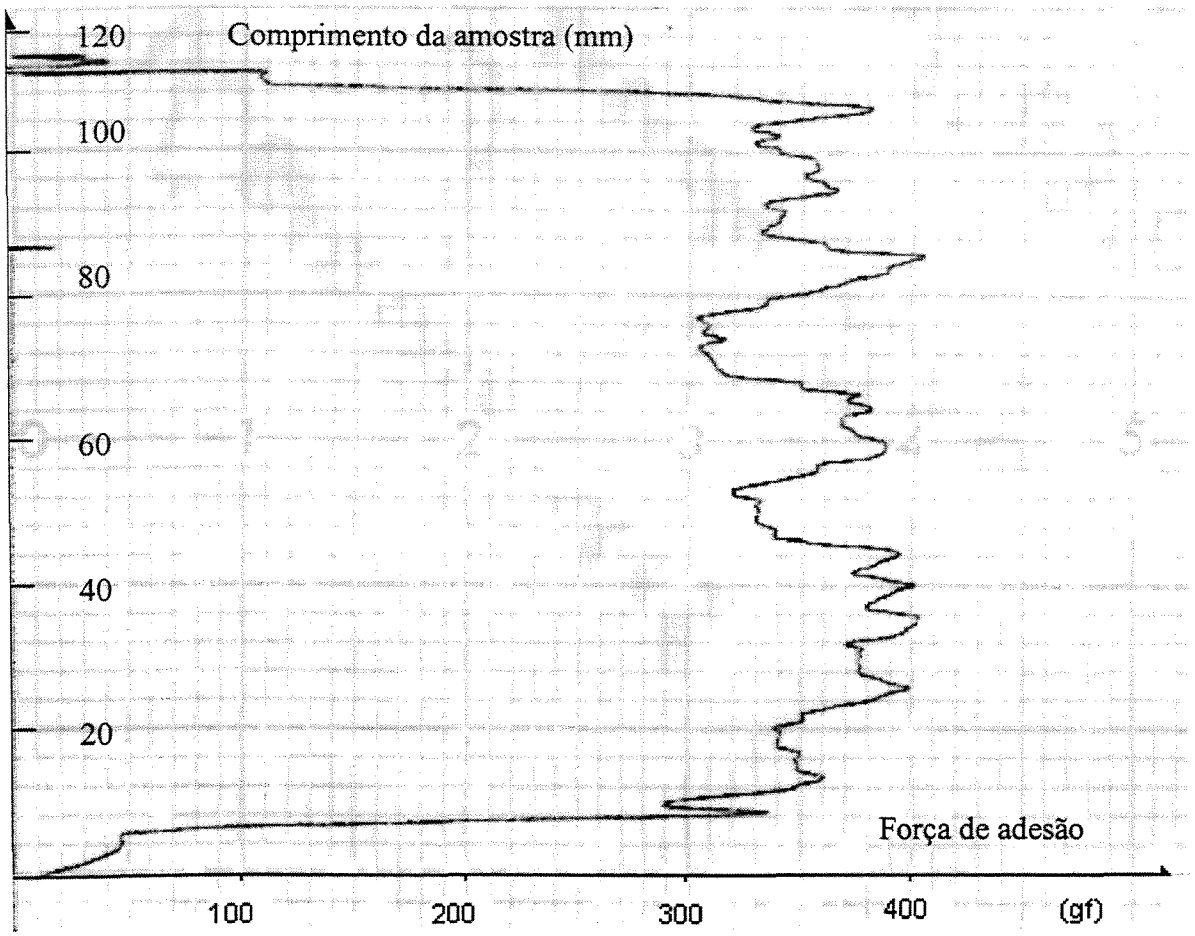


Figura 28: Gráfico de adesão do material 50/50 após corona.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos e apresentados neste trabalho, em relação à caracterização das misturas de EPDM e PP, e da caracterização superficial dos materiais tratados por corona, concluímos:

1)Limpar a superfície dos materiais com água diminui a dispersão das medidas de ângulo de contato.

2)Nos materiais 100/0, 90/10 e 80/20 o ângulo de contato está em torno de 90°, enquanto os demais materiais estão entre 95° a 98°.

3)O tratamento corona aumenta a energia da superfície das misturas de PP e EPDM. A redução do ângulo de contato é em média de 50°, após 320 segundos de tratamento. Após 160 segundos de tratamento a variação do ângulo de contato é muito pequena.

4)O tratamento corona provoca, na superfície tratada, a formação de material removível por solventes polares como água ou isopropanol ou apolares como heptano.

5) No envelhecimento dos materiais a recuperação do ângulo de contato após o corona se dá, em média, em torno de 200 horas à temperatura ambiente.

6) No envelhecimento dos materiais em temperaturas de 90 °C o processo de recuperação do ângulo de contato original se dá em poucos dias.

7)Os materiais 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20 apresentaram redução do ângulo de contato após o tratamento corona, mesmo após períodos longos como 264 horas à temperatura ambiente.

8)Alguns materiais (por exemplo, o 70/30) apresentaram ângulo de contato igual a zero, após o tratamento corona.

9)Avaliação da reologia dos materiais indica aumento da elasticidade do PP em altas freqüências, de forma acentuada, para as misturas 10/90 e 20/80.

10)As misturas apresentaram alongamento com valores mínimos para misturas 50/50, 40/60 e 30/70. A resistência à tração é crescente com o aumento da porção de PP.

11)A adesão da superfície dos materiais sobre um adesivo padrão, aumenta com o tratamento corona.

CAPÍTULO 6 TRABALHOS FUTUROS

a) Verificar a durabilidade a intempéries da ligação adesiva com as poliolefinas tratadas com corona devido à formação de camada de baixo peso molecular removível com a limpeza

b) Aprofundar estudos morfológicos e de composição de misturas 70/30 (EPDM/PP) para esclarecer o motivo do crescimento da energia de superfície, mesmo depois de várias horas de efetuado o corona.

c) Avaliar a relação entre o tempo de tratamento, a variação do ângulo de contato e a conseqüente alteração da adesão.

d) Ampliar os estudos de adesão para todas as misturas EPDM/PP.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARROYO, M., Zitzumbo, R., Avalos, F., Polymer,v. 41, p. 6351-6359, 2000

BHOWMICK, A.K., Stephens, H.L., Handbook of Elastomers, Marcel Dekker Inc., 2001.

CARNEIRO, M.P., Caracterização das propriedades de superfície de filmes de polipropileno tratados com descarga corona, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2001, Dissertação (Mestrado).

CASSIE, A.B.D., Baxter, S., Transactions Faraday Society, v. 40, p. 546, 1944.

CHAN, Chi-Ming, Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser Publishers, 1994.

CIOLA, R., Fundamentos da Catálise, Editora da Universidade de São Paulo, Editora Moderna, p.41-58, 1981.

CUI, Nai-Yi, Brown, Norman M. D., Applied Surface Science v. 189, p. 31-38, 2002

DIN 53504, Deutsches Institut für Normung 53504, p. 1-7, Maio 1994.

FITCHMUN, D.R., Newman, S., Journal of Polymer Science: Part A-2, v. 8, p. 1545-1564, 1970

GERENSER, L.J., Elman, J.F. , Mason, M.G. , Pochan, J.M., Polymer, v. 26, August 1985.

HILLBORG, H., Gedde, U.W., Polymer, v. 39, n°10, p. 1991-1998, 1998.

JAIN, A.K.; Nagpal, A.K.; Singhal, R.; Gupta, N.K.; Journal of Applied Polymer Science, v. 78, p. 2089-2103, 2000.

JIANG W., Tjong, S.C., Li, R.K.Y., Polymer, v. 41, p. 3479-3482, 2000.

KAMAGATA, K., Toyama, M., Journal of Applied Polymer Science, v. 18, p. 167, 1974.

KELTAN 5508, Material Data Sheet, DSM.

KIM, C.Y., Goring, D.A.I., Journal of Applied Polymer Science, v.15, p. 1357-1364, 1971

LIN, Y., Yasuda, H., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v. 40, p. 623-637, 2002

MANO, E. B., Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p. 10-11, 1985.

MARK, Bikales, Overberger, Mouges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, John Wiley & Sons, v. 13, p. 478, 1988

MEINERS, S., Salge, J.G.H., Prinz, E., Förster, F., Surface and Coatings Technology, v. 98, p. 1121-1127, 1998.

OVERNEY, R.M., Güntherodt, H.J., Hild, S., Journal Applied Physics, v. 75 (3), February 1994.

OWENS, D.K., Journal of Applied Polymer Science, v. 19, p. 265-271, 1975.

OWENS, D.K., Wendt, R.C., Journal of Applied Polymer Science. v. 13, p. 1741, 1969

POCHAN, J.M., Gerenser, L.J., Elman, J.F., Polymer, v. 27, July 1986.

POCHNER, K., Neff, W., Lebert, R., Surface and Coatings Technology, v. 74-75, p. 394-398, 1995.

SATAS, D., Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, p. 119-121, 1982.

SELLIN, N., Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Tese (Doutorado).

SHAFRIN, E.G., Polymer Handbook , editado por Brandrup e Immergut, segunda edição, v. III , p. 221-228, 1975.

SILVA, A.L.N., Rocha, M.C.G., Lopes, L., Chagas, B.S., Coutinho, F.M.B., Journal of Applied Polymer Science, v. 81, p. 3530-3537, 2001

STRADAL, M., Goring, D.A.I., The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 53, August 1975.

STRALE, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, John Wiley & Sons, p. 522-564, 1988

STROBEL, M., Lyons, C.S., Strobel, J.M., Kapaun, R.S., Journal Adhesion Science Technology, v. 6, n° 4, p. 429-443, 1992.

SUN, C., Zhang, D., Wadsworth, L.C., Advances in Polymer Technology, v. 18, 2, p. 171-180, 1999.

SÜZER, S., Argun, A., Vatansever, O., Aral, O., Journal of Applied Polymer Science, v.74, p. 1846-1850, 1999.

TOYAMA, M., Watanabe, A., Ito, T., Journal of Colloid Interface Science, v. 47, p. 802, 1974.

WENZEL, R.N.; Industrial Engineer Chemical, v. 28, p. 988, 1936.

WU, S., Organic Coating Plastic Chemical, v.31(2), p. 27, 1971.

WU, S. Polymer Interface and Adhesion, Dekker, New York, 1982.

YUK, S.H.; John, M.S.; Journal of Colloid Interface Science, v. 110, p. 252, 1986.

ZISMAN, W.A., Advance in Chemistry Series, v. 43, p. 1, 1964.

ZISMAN, W.A., Fox, H.W., Journal of Colloid Science, v. 7, p. 428, 1952.

ANEXO

Tabela 2: Condições da pressão e temperatura na manufatura dos filmes

Material	1ª pressão	2ª pressão	3ª pressão	4ª pressão	Resfriamento
15 A 0/100	10min170°C sem pressão	10min a 170°C pressão 600 psi			Resfriado à T.A.
A3 10/90	30 s 180C 40 Kgf/cm^2	30 s 180 C 79 Kgf/cm^2	30 s 180C 120 Kgf/cm^2	30s 180C 150 Kgf/cm^2	10s 100C 100 Kgf/cm^2
20/80	30s 180°C 40 Kgf/cm^2	30s 180 °C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10s 70°C 100 Kgf/cm^2
30/70	30s 180°C 40 Kgf/cm^2	30s 180 °C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10s 100°C 100 Kgf/cm^2
40/60 30/08/02	30s 180°C 40 Kgf/cm^2	30s 180°C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10 s 70°C 100 Kgf/cm^2
A5 50/50	Idem 40/60	Idem 40/60	Idem 40/60	Idem 40/60	Idem 40/60
A4 60/40	Idem 30/70	Idem 30/70	Idem 30/70	Idem 30/70	Idem 30/70
A9 (25 A) 70/30	7 minutos a 170°C	8 minutos a 600 psi 170°C	5 minutos a 600psi 170°C		-10°C cerca de 5 minutos
A10 (K1) 70/30	30s 180°C 40 Kgf/cm^2	30s 180°C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10s 70°C 100 Kgf/cm^2
A2 70/30	Idem A10	Idem A10	Idem A10	Idem A10	Idem A10
A8 (J2) 80/20	30s 180·C 40 Kgf/cm^2	30s 180°C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10 s 70°C 100 Kgf/cm^2

A7 (12 A) 80/20	8min 170°C s/ pressão	2 min 170°C 600 psi	10 minutos a 170°C 600 psi		25°C sem pressão
A1 (J2) 80/20	30s 180·C 40 Kgf/cm^2	30s 180°C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10s a 100°C 120 Kgf/cm^2
90/10	Idem 80/20	Idem 80/20	Idem 80/20	Idem 80/20	10s 70°C 120Kg/cm^2
A6 100/0	30s 180°C 40 Kgf/cm^2	30s 180°C 79 Kgf/cm^2	30s 180°C 120 Kgf/cm^2	30s 180°C 150 Kgf/cm^2	10s 50°C 150 Kgf/cm^2