



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro José Ferreira Fernandes

**Análise superficial de filmes de Elastómeros
Termoplásticos após tratamentos superficiais para
promover molhabilidade/adesão de acabamento**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professor Doutor Zlatan Zlatev Denchev

Engenheiro Luis Meireles e Engenheira Carolina Silva

Setembro de 2017

DECLARAÇÃO

Nome: Pedro José Ferreira Fernandes

Endereço eletrónico: pedro.jferreirafernandes@gmail.com

Cartão do Cidadão: 14526306

Título da dissertação: Análise superficial de filmes de Elastómeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento

Orientadores:

Professor Doutor Zlatan Zlatev Denchev

Engenheiro Luís Meireles e Engenheira Carolina Silva

Ano de conclusão: 2017

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Agradecer à TMG Automotive pela oportunidade concedida e disponibilidade fornecida dos meios necessários para efetuar um trabalho com sucesso. A todos os fornecedores da empresa pelo apoio prestado na realização deste projeto.

À Doutora Isabel Furtado, administradora da TMG Automotive, e à Eng.^a Elizabete Pinho, diretora do departamento de investigação, desenvolvimento e inovação da TMG Automotive, pela oportunidade de realizar a minha dissertação nesta empresa.

À Ana Sofia Alves pela forma acolhedora que me recebeu na empresa e por toda a ajuda concebida.

Aos meus orientadores na empresa, Eng.^a Carolina Silva e em especial Eng.^o Luis Meireles, por todo o apoio, confiança e disponibilidade para comigo, essencialmente por todos os conhecimentos que me transmitiram.

Um agradecimento ao Sr. António Barbosa, à Sara Marques, à Dona Maria José, à Dona Ana Ferreira, à Dona Glória Silva e essencialmente ao Eng.^o André Pereira e à Liliana Silva por toda a ajuda prestada na realização das tarefas experimentais.

Ao meu orientador na Universidade, Professor Zlatan Zlatev Denchev, pela disponibilidade, auxílio e conselhos prestados.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus pais e à minha namorada pelo incentivo e compreensão que me atribuíram ao longo deste projeto.

“Quanto mais se agradece, mais coisas boas acontecem.”

A todos a minha gratidão!

“Dificuldades preparam pessoas comuns para destinos extraordinários.”

C.S Lewis

RESUMO

A modificação superficial de materiais poliméricos demonstra-se extremamente útil em inúmeras áreas, em que propriedades superficiais dos materiais (molhabilidade, adesividade, microestrutura, etc.) regem seus usos e aplicações em setores com um elevado grau de exigência, como o caso do setor automóvel.

Este projeto foi desenvolvido na TMG Automotive, em Guimarães, no âmbito da Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros. Um projeto que tem como objetivo uma análise superficial de filmes de elastômeros termoplásticos (TPE) após tratamentos superficiais, com a finalidade de promoverem molhabilidade/adesão de acabamento.

Termoplásticos olefínicos (TPO), os quais pertencem à “família” dos TPE’s, foram utilizados para a realização deste projeto.

Numa primeira etapa escolheram-se 3 formulações (mistura de polímeros) produzidas na empresa, as quais foram tratadas superficialmente com descarga corona e analisadas em FTIR-ATR, para se visualizar as ligações químicas na superfície dos polímeros, e ensaios de adesão (Cross-cut) com o objetivo de analisar a adesão dos polímeros aos revestimentos (lacas).

Numa segunda etapa selecionou-se a formulação com piores resultados e modificou-se com diferentes componentes, os quais possuem em sua constituição o anidrido maleico e o ácido acrílico. Amostras das novas formulações foram tratadas por descarga corona e por radiação ultravioleta (UV). Posteriormente aos tratamentos superficiais, os filmes foram analisados em FTIR-ATR, para se visualizar as ligações nas suas superfícies, ensaios de ângulos de contato, para se conhecerem as suas energias superficiais e ensaios de adesão (Crockmaster) para determinar a adesão dos filmes aos revestimentos.

Os resultados obtidos foram satisfatórios pois verifica-se ao nível dos ensaios de FTIR-ATR um aparecimento dos grupos carbonilos (C=O), o seu aparecimento era espectável visto que os polímeros submetidos aos tratamentos superficiais sofrem oxidação.

Em relação aos ensaios de ângulos de contato verifica-se que com os tratamentos superficiais, a energia de superfície dos filmes aumenta, a qual é diretamente proporcional a uma melhor adesão.

Relativamente aos ensaios de adesão (Cross-cut e Crockmaster) verificou-se uma boa adesão dos filmes poliméricos ao revestimento a que foram sujeitos.

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar-se que os tratamentos superficiais e a introdução de novos compostos específicos são benéficos para os filmes poliméricos.

Palavras-chave: filmes (folhas), TPO, Tratamento de descarga corona, tratamento UV e lacas.

ABSTRACT

The modification of polymeric materials surface is extremely useful in several fields where the materials' surface properties (wettability, adhesiveness, microstructure, etc.) are applied in sectors with a high degree of demand such as the automotive industry.

This project was developed at TMG Automotive in Guimarães, within the scope of the Integrated Master's Dissertation in Polymer Engineering. The aim of this work is to analyse the surface of thermoplastic elastomer films (TPE) after surface treatments, in order to promote finishing wettability/adhesion.

Thermoplastic olefins (TPO), which belong to the TPE's "family", were used to carry out this project.

First, 3 formulations (polymer blends) produced in the company were chosen and surface-treated with corona discharge, and then they were analysed with FTIR-ATR to visualize the chemical bonds on the polymers' surface and cross-cut adhesion tests were performed in order to analyse the adhesion between polymers and coatings (lacquers).

Secondly, the formulation with the worst results was selected and modified with different components, which have in their composition maleic anhydride and acrylic acid. These samples were treated by corona discharge and ultraviolet radiation. Then the films were analysed with FTIR-ATR in order to visualize the connections on their surfaces; contact angle tests were performed to know their surface energies; and Crockmaster adhesion tests to determine the adhesion between films and coatings.

The results obtained were good due to the appearance of the carbonyl groups ($C = O$) in FTIR results, which was expected since the polymers were oxidized when submitted to the surface treatments.

On the one hand, the contact angle tests showed that the surface energy of the films increased with the treatments, which led to a better adhesion.

On the other hand, the adhesion tests (Cross-cut and Crockmaster) showed a good adhesion between the polymer films and the coating applied.

Based on the results obtained it can be concluded that the surface treatments and the introduction of new specific compounds are beneficial for the polymer films

Key words: films (sheets), TPO, corona discharge treatment, ultraviolet radiation treatment, lacquers.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xv
1. Introdução	1
1.1 Empresa: TMG Automotive	1
1.1.1 História da Empresa	1
1.1.2 Processo da Empresa	3
1.1.3 Aplicações e principais Clientes da empresa	4
1.2 Enquadramento	6
1.3 Objetivos e Trabalho Efetuado	8
1.4 Estrutura da Dissertação	12
2. Estado da arte	13
2.1 Polímeros	13
2.1.1 Introdução ao Polímeros	13
2.1.2 Elastômero termoplástico	16
2.3 Tratamentos Superficiais	19
2.3.1 Modificação superficial de materiais poliméricos	19
2.3.2 Radiação Ultravioleta	20
2.3.4 Tratamento por Descarga Corona	22
2.4 Revestimentos	26
2.5 Propriedades Superficiais	28
2.5.1 Adesão	29
2.5.2 Ângulo de contato e molhabilidade	30
2.5.3 Energia Livre de Superfície	33
3. Parte experimental	35
3.1 Formato dos materiais	35
3.2 Processo de extrusão	36
3.3 Equipamentos e ensaio comuns nas duas etapas do projeto	36
3.3.1 Equipamento Descarga Corona	37

3.3.2	FTIR-ATR	37
3.3.3	Processo de lacagem	38
3.4	Parte experimental da 1ª Etapa.....	40
3.4.1	Materiais	40
3.4.2	Extrusão	41
3.4.3	Tratamento Descarga Corona.....	43
3.4.4	FTIR-ATR	44
3.4.5	Ensaio de adesão (Cross-cut)	45
3.5	Parte experimental da 2ª Etapa.....	46
3.5.1	Materiais	46
3.5.2	Extrusão	48
3.5.3	Tratamento radiação ultravioleta	50
3.5.4	Tratamento por descarga corona.....	51
3.5.5	FTIR-ATR	51
3.5.6	Ângulos de contato	52
3.5.7	Ensaio de adesão (Crockmaster).....	53
4.	Apresentação e discussão de resultados	55
4.1	Resultados da 1ª Etapa.....	55
4.1.1	Ensaio de FTIR-ATR.....	55
4.1.2	Ensaio de Cross-cut	63
4.2	Resultados da 2ª Etapa.....	65
4.2.1	Ensaio de FTIR-ATR.....	65
4.2.2	Ensaio de ângulos de contato.....	74
4.2.3	Ensaio de adesão (Crockmaster)	76
5.	Conclusões.....	79
6.	Dificuldades e trabalhos futuros.....	83
	Bibliografia.....	85
	Anexo I – energias de ligação	89
	Anexo II – experiência demonstrativa dos efeitos do tratamento corona e do seu decaimento ao longo do tempo	90
	Anexo III – principais “bandas” do espectro de infravermelhos	91

Anexo IV – frequências correspondentes às ligações químicas existentes numa análise de ftir-atr	92
Anexo V – gráficos respetivos à comparação do tratamento no nível 5, ao longo do tempo, para as 3 formulações.....	94
Anexo VI – imagens relativas ao ensaio de adesão (crockmaster)	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Matriz de produtos da TMG Automotive	2
Figura 2 - Exemplo de um diagrama de fluxo de um processo produtivo de folha de TPO	3
Figura 3 - Aplicações dos produtos fabricados na empresa	4
Figura 4 - Principais clientes da TMG Automotive	5
Figura 5- Fluxograma relativo ao desenvolvimento do projeto	10
Figura 6- Ilustração de um homopolímero	13
Figura 7- Ilustrações dos diferentes copolímeros; a) alternado; b) aleatório; c) blocos.....	13
Figura 8- Representação de um polímero de cadeia linear	14
Figura 9- Representação de um polímero de cadeia ramificada	14
Figura 10- Representação de uma estrutura tridimensional polimérica	14
Figura 11- Estrutura macromolecular de um elastómero	15
Figura 12- Estrutura macromolecular de um termoplástico	16
Figura 13- Estrutura macromolecular de um termoendurecível	16
Figura 14- co monómeros dos dois componentes utilizados; a) anidrido maleico; b) ácido acrílico	18
Figura 15- Lâmpada excimer [fornecedor]	21
Figura 16- Descarga corona numa linha de produção	22
Figura 17- Demonstração do processo de descarga corona	23
Figura 18- Formação dos grupos funcionais	24
Figura 19- Ionização do ar atmosférico.....	24
Figura 20- Esquema de adesão entre um revestimento e uma superfície polimérica	27
Figura 21- Esquema de aplicação das lacas no polímero	28
Figura 22- Falhas de rotura mais frequentes	29
Figura 23- a) ilustração da Teoria de Young, mostrando as forças respetivas às três fases de contato da gota de líquido; b) Representação dos ângulos de deslizamento (θD), avanço (θA ,) e recuo (θR) para uma gota de um líquido quando a superfície é inclinada para a medida do CA dinâmico	31
Figura 24- Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não-molhante; (d) não-molhante	31

Figura 25- Gota de um líquido depositada sobre uma superfície rugosa pelo modelo de: (a) Wenzel; (b) Cassie-Baxter	33
Figura 26- Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material	33
Figura 27- Grânulos de um TPO	35
Figura 28- Grânulos de um pigmento	35
Figura 29- Representação do processo de uma extrusora	36
Figura 30- Equipamento manual de tratamento por descarga corona.....	37
Figura 31- Aparelho de FTIR-ATR.....	38
Figura 32- Máquina de lacagem laboratorial.....	39
Figura 33- Forno de aquecimento de filmes lacados (Werna)	39
Figura 34- Mini-extrusora e calandra (A) da empresa	42
Figura 35- Filme extrudido na mini-extrusora	43
Figura 36- Aparelho de FTIR-ATR com filme da mini-extrusora da empresa	44
Figura 37- Espuma de poliuretano com filmes lacados	45
Figura 38- Realização do ensaio de cross-cut num filme lacado	45
Figura 39- a) calandra; b) mini-extrusora de um fornecedor da empresa	48
Figura 40- Filme extrudido na mini-extrusora do fornecedor	49
Figura 41- Aparelho de tratamento or radiação ultravioleta	50
Figura 42- Aparelho FTIR-ATR com filme da mini-extrusora do fornecedor da empresa	52
Figura 43- a) água; b) etilenoglicol; c) diiodometano	52
Figura 44- Aparelho de adesão (Crockmaster)	53
Figura 45- Gráfico correspondente aos filmes sem tratamento.....	55
Figura 46- Filmes submetidos ao tratamento corona	56
Figura 47- Decaimento do tratamento corona no nível 5 para a formulação 2XZCI	57
Figura 48- Decaimento do tratamento corona no nível 9 para a formulação 2XZCI	57
Figura 49- Decaimento do tratamento corona no nível 5 para a formulação 2XZCL	58
Figura 50- Decaimento do tratamento corona no nível 9 para a formulação 2XZCL	59
Figura 51- Decaimento do tratamento corona no nível 5 para a formulação 2XZEE	60
Figura 52- Decaimento do tratamento corona no nível 9 para a formulação 2XZEE	60
Figura 53- Comparação do tratamento no nível 9 para as 3 formulações (0 horas)	61
Figura 54- Comparação do tratamento no nível 9 para as 3 formulações (24 horas)	62
Figura 55- Comparação do tratamento no nível 9 para as 3 formulações (5 dias)	62

Figura 56- Formulações sem tratamento superficial	65
Figura 57- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE	67
Figura 58- Ampliação dos gráficos do decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE	67
Figura 59- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE c_A	68
Figura 60- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE c_B	68
Figura 61- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE c_C	69
Figura 62- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE	70
Figura 63- Ampliação dos gráficos do decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE ...	71
Figura 64- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE c_A	71
Figura 65- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE c_B	72
Figura 66- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE c_C	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades mecânicas, térmicas e algumas características dos materiais utilizados	40
Tabela 2- Condições operatórias para o processo de extrusão	42
Tabela 3- Tabela correspondente aos ensaios realizados no aparelho de descarga corona	43
Tabela 4- Propriedades mecânicas, físicas e algumas características dos materiais utilizados.	47
Tabela 5- Condições operatórias para o processo de extrusão	49
Tabela 6- Abreviações para o tratamento UV	50
Tabela 7- Abreviações para o tratamento de descarga corona.....	51
Tabela 8- Características de deposição das gotas dos 3 solventes	53
<i>Tabela 9- - Imagens microscópicas do ensaio de cross-cut.....</i>	<i>64</i>
Tabela 10- Áreas dos picos pertencentes ao grupo C=O	66
<i>Tabela 11- Áreas dos picos C=O ao longo do tempo.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 12- Áreas dos picos C=O ao longo do tempo.....</i>	<i>73</i>
Tabela 13- Comparação das áreas dos picos C=O para os dois tratamentos.....	73
Tabela 14- Ângulos de contato de cada solvente com as respectivas formulações	74
Tabela 15- Energias superficiais para cada formulação.....	75
Tabela 16- Número de ciclos antes do rompimento das lacas para cada formulação	76

1. INTRODUÇÃO

1.1 Empresa: TMG Automotive

1.1.1 História da Empresa

Grupo TMG

A empresa TMG foi fundada em 1937, sob a denominação de Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves e transformada em Sociedade Anónima em 1965, a Têxtil Manuel Gonçalves S.A. é um grupo têxtil que se diferencia pela filosofia do seu fundador: «Tecnologia e Qualidade de mãos dadas». Os seus escritórios principais estão situados no Norte de Portugal, a cerca de 30Km do Porto, estando as suas empresas alojadas nos concelhos de Vila Nova de Famalicão, Guimarães e Ponte de Lima.

Esta visão estratégica tem sido um fator-chave na evolução da empresa, que, através da obtenção contínua de equipamento tecnológico de ponta, tem adotado eficazmente as suas plataformas industriais, sustentando assim a sua capacidade competitiva, sendo um fator decisivo no contexto atual. Inicialmente centrada na atividade industrial têxtil, a empresa cedo iniciou um processo de diversificação para outras áreas de negócios.

Atualmente a TMG possui participações em diversas atividades:

- SPE – Sociedade de produção de energia elétrica e calor;
- HeliPortugal - empresa de helicópteros mais antiga de Portugal, fundada em 1982;
- Caves Transmontana - empresa vinícola que se dedica à produção e distribuição dos espumantes e vinhos maduros Vértice;
- Parceiro fundador do Millennium BCP - a maior instituição bancária privada portuguesa;
- Lightning Bolt – primeira incursão na área da distribuição através da licença de exploração comercial desta marca de surf.

Em qualquer dos negócios onde a empresa se encontra e posiciona, a TMG reforça o seu legado de decidir, com visão, valorizar o potencial humano, inovar em tecnologias e processos, promover o

desenvolvimento sustentável respeitando o ambiente e promover a excelência adotando um papel interveniente nas áreas de responsabilidade social.

TMG Automotive

A TMG – Tecidos Plastificados e Outros Revestimentos p/ a Indústria Automóvel SA., regularmente conhecida por TMG Automotive é uma das áreas estratégicas de negócio do Grupo TMG – Têxtil Manuel Gonçalves.

Esta instalação localiza-se no Largo Comendador Manuel Gonçalves, nº 25, Campelos, freguesia de Ponte, concelho de Guimarães.

Esta empresa tem como principal atividade a conceção e produção de folhas (filmes) compactas ou expandidas de PVC (Cloreto de Polivinilo), PUR (Poliuretano) e TPE (Elastómero Termoplástico), o revestimento de têxteis bem como a confeção de materiais têxteis e/ou plastificados para a Indústria Automóvel e outras Indústrias Especializadas.

A TMG Automotive é a unidade do grupo onde se iniciou a certificação do SGDI pela norma NP 4457:2007, é, desde 1971, fornecedora de materiais para revestimento do interior de automóveis.

MATRIX - TECHNOLOGY VS APPLICATIONS

	INSTRUMENT PANEL	DOOR PANEL PILLARS	SEATS INSERTS ARM RESTS	GEAR SHIFT COVER HAND BREAK COVER	HOOD COVERS	SUN VISORS	OTHER
PVC							FLOOR COVERS
TPO TPE							FLOOR COVERS
PUR TPU	UNDER DEVELOPMENT	UNDER DEVELOPMENT			UNDER DEVELOPMENT	UNDER DEVELOPMENT	GAP HIDERS

Figura 1- Matriz de produtos da TMG Automotive [1]

Este sector de atividade sempre se distinguiu como um dos mais ativos e exigentes na definição de novos standards e metodologias de trabalho, quer na área da qualidade dos sistemas de gestão quer na qualidade do próprio sistema de desenvolvimento e aprovação de novos produtos.

Atualmente a empresa tem as seguintes certificações: NP EN ISO 9001:2008 (Qualidade), NP EN ISO 14001:2004 (Ambiente), NP 4457:2007 (Investigação, Desenvolvimento e Inovação) e ISO TS 16949:2002 (Qualidade, específica da indústria automóvel).

1.1.2 Processo da Empresa

A figura seguinte é representativa do processo realizado na empresa TMG Automotive.

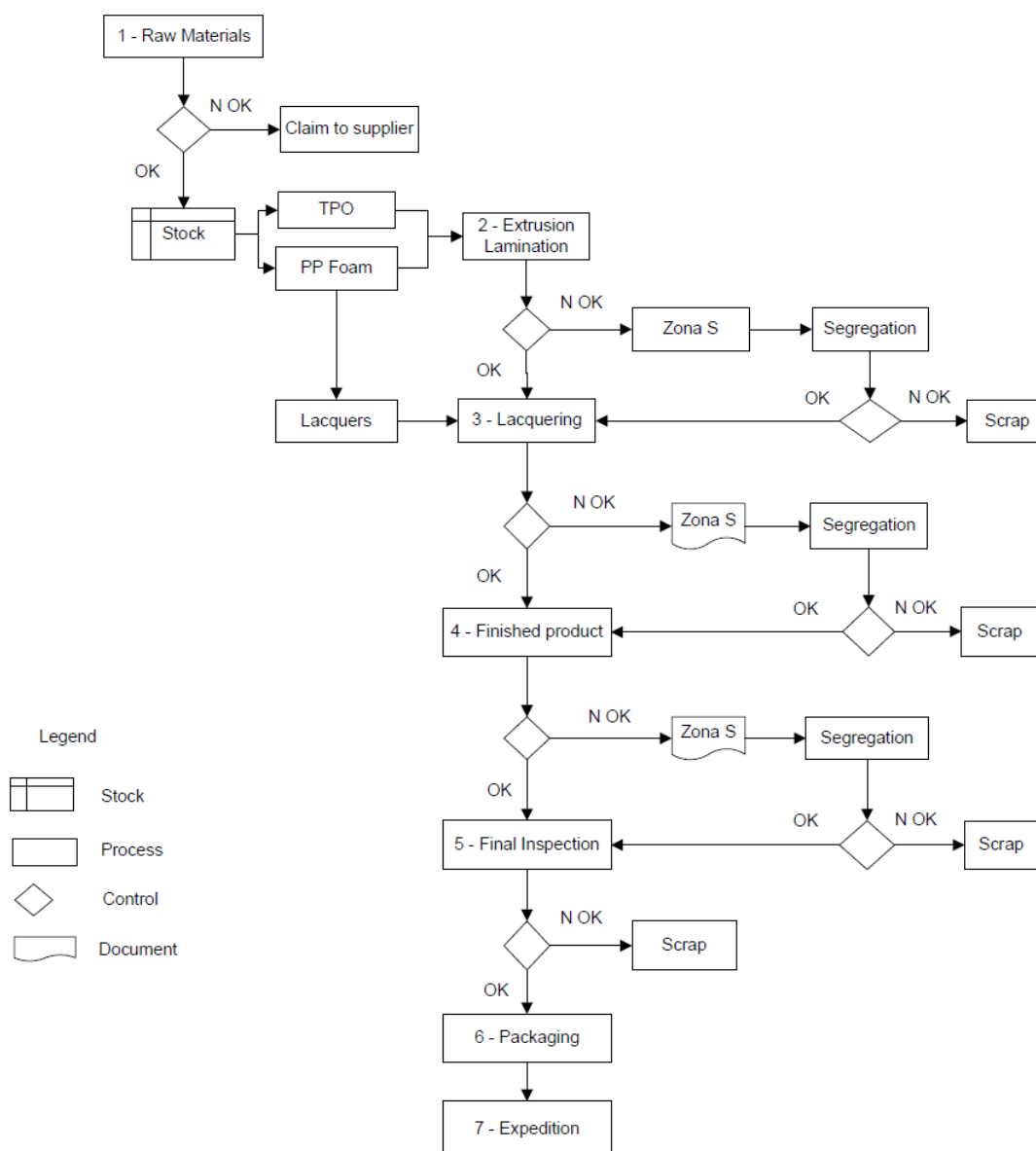


Figura 2 - Exemplo de um diagrama de fluxo de um processo produtivo de folha de TPO

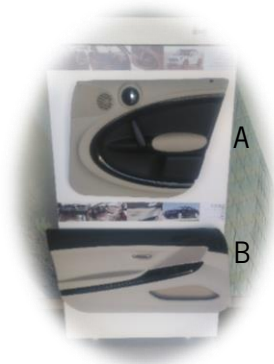
1. **Receção de matérias-primas:** Receção administrativa e física das matérias-primas. Nesta operação inclui-se também o controlo de receção (plano de controlo específico para cada matéria prima);
2. **Extrusão:** Processo industrial de conversão de diversas matérias-primas em grão que constituem as receitas em produto semi-fabricado, constituído por uma compacta TPO e espuma poliolefínica;
3. **Lacagem:** Processo industrial de aplicação de acabamento de poliuretano;
4. **Produto terminado:** Compreende as operações de controlo laboratorial do produto;
5. **Inspeção final:** Deteção, marcação e/ou remoção de defeitos e corte de ourelas;
6. **Embalagem:** Embalagem do produto de acordo com as especificações dos clientes;
7. **Expedição.**

1.1.3 Aplicações e principais Clientes da empresa

Em seguida são exibidas imagens de diversas aplicações dos produtos fabricados na empresa.



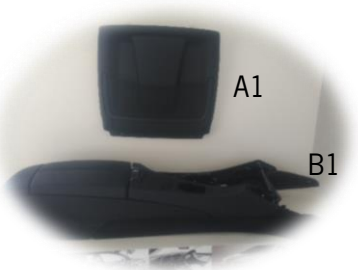
Painel de instrumentos Mini Countryman



A) Painel de porta Mini Countryman;
B) Painel de porta BMW série 6 coupé



Assento Mercedes E coupé



A1) Assento traseiro BMW série GT;
B1) Consola central BMW série 6



Painel de instrumentos Opel Meriva



Assento BMW série 5 GT

Figura 3 - Aplicações dos produtos fabricados na empresa

O produto à base de TPO é utilizado em, por exemplo:

- Painel de instrumentos do Mini Countryman;
- Painel de porta do Mini Countryman (A);
- Painel de instrumentos do Opel Meriva.

Por sua vez, o produto à base de PVC utiliza-se em, por exemplo:

- Painel de porta do BMW série 6 coupé (B);
- Assento do Mercedes E coupé;
- Assento traseiro do BMW série 5 GT (A1);
- Assento do BMW série 5 GT;
- Consola central do BMW série 6 (B1).

A TMG Automotive tem como principais clientes a BMW, Mercedes-Benz, Toyota, Volvo, Kia, entre outros.



Figura 4 - Principais clientes da TMG Automotive

1.2 Enquadramento

Atualmente, a indústria automóvel é um setor com um papel chave na economia mundial, por este motivo a competitividade e a exigência neste meio são cada vez maiores, sendo necessária uma constante melhoria e inovação dos produtos que visam corresponder aos desafios impostos pelos consumidores de forma rápida e eficaz.

Face ao exponencial desenvolvimento no ramo automóvel a utilização dos plásticos como alternativa ao vidro, cerâmica, aço, metal, etc. é cada vez mais elevada, pois tornam os veículos mais económicos, mais leves, o que lhes confere maior autonomia, menos poluentes e melhoram várias características essenciais que os automóveis devem deter. A capacidade que os plásticos possuem para adquirir formas complexas, faz com que estes materiais proporcionem consideráveis diminuições no tempo de fabrico [2].

A extrusão é um dos processos de produção de materiais poliméricos. O polímero fundido é forçado para através da abertura de uma matriz metálica por ação de forças de pressão, adquirindo uma forma alongada, sendo resfriado gradativamente até permanecer sólido. Este processo é utilizado na empresa TMG Automotive para fabrico de folhas (filmes) compactas ou expandidas de Cloreto de Polivinilo (PVC), Poliuretano (PU) e Elastômeros Termoplásticos (TPE) para os interiores de automóveis.

O revestimento de polímeros, no caso de lacas, é conduzido pela necessidade de uma notável aparência e de um desempenho aprimorado sob o uso prolongado dos mesmos. Tendo a maioria dos polímeros superfícies hidrofóbicas, quimicamente inertes e não porosas com baixas tensões superficiais é necessário recorrer-se a tratamentos de superfície para que a adesão, entre os revestimentos e o polímero seja melhorada [3].

Para superar estes inconvenientes da fraca adesão, são utilizadas técnicas de modificação das superfícies dos variados polímeros. Os tratamentos superficiais têm função de melhorar a adesão dos polímeros, bem como a sua molhabilidade (facilidade em que um líquido se espalha na superfície de um sólido), aumentar as tensões superficiais e melhorar a compatibilidade química através do aumento da polaridade das suas superfícies [4].

Uma das técnicas de modificação superficial utilizada é a descarga corona, um tratamento que consiste na aplicação de descargas eletrostáticas sobre a superfície do filme. Neste processo, o polímero será oxidado superficialmente, aumentando a sua energia superficial, promovendo deste modo boa adesão [5].

A radiação ultravioleta (UV) é a utilização de uma fonte de luz para a modificação superficial, basicamente é conhecida como um tratamento fotoquímico, os elétrons das moléculas da superfície do polímero são excitados para níveis de energia superiores, devido à absorção das luz por parte das moléculas, deste modo a superfície é oxidada, promovendo uma boa adesão [6].

Estes tratamentos de superfície têm por base uma ionização da atmosfera circundante, formando grupos reativos, os quais irão reagir com compostos dos substratos poliméricos, oxidando deste modo a superfície e aumentando a adesão da mesma.

Neste trabalho a abordagem teórica do tratamento de Descarga Corona tem maior realce, uma vez que é o tratamento superficial presente na empresa.

Ensaio de caracterização dos filmes poliméricos são realizados, tendo em vista um estudo eficaz do processo de modo a otimiza-lo através de uma análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após os tratamentos superficiais.

Através de testes espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) é possível observar-se as ligações químicas presentes nas superfícies dos polímeros, bem como as que se formam por ação dos tratamentos superficiais, deste modo é possível verificar-se as alterações químicas ocorridas na superfície dos filmes [7].

Ensaio de adesão, Cross-cut e Crockmaster, são demonstrativos da resistência de adesão dos filmes com o revestimento (lacas) que lhes foi submetido.

A medição dos ângulos de contato está intrinsecamente relacionada com a molhabilidade e a energia superficial entre um polímero e um revestimento. Diminuindo o ângulo de contato, a molhabilidade irá aumentar, mas este fenómeno só acontece se a tensão superficial do polímero for superior à do revestimento.

É importante referir que este projeto foi realizado num ambiente industrial, por este motivo todos os processos e estudos englobados neste trabalho foram realizados à escala manual. Os polímeros em estudo são obtidos de mini-extrusoras, não de extrusoras de produção em massa. Devido ao termo de confidencialidade da empresa, a explanação de algumas informações, como o caso dos materiais, não podem ser apresentadas, por esse motivo a sua explicação é generalizada.

A possibilidade da realização da dissertação numa empresa é estimulante, permitindo conciliar conhecimentos adquiridos na universidade com conhecimentos obtidos na empresa, o que de certa forma facilita a realização do trabalho.

O facto de a empresa estar inserida no setor automóvel, possuindo distinção e excelência dos seus produtos, foi fator determinante para a escolha da mesma.

1.3 Objetivos e Trabalho Efetuado

Este projeto tem como objetivo analisar superficialmente filmes de elastómeros termoplásticos (TPE) após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento.

O trabalho está dividido em duas etapas, numa primeira etapa os filmes compactos são extrudidos numa mini-extrusora monofuso situada na empresa, já a segunda etapa os filmes compactos extrudidos advém de uma mini-extrusora duplo fuso co-rotante, pertencente a um fornecedor da empresa, com vista ao processamento de filmes com uma maior aproximação ao processo industrial. Sabido que a obtenção dos filmes resultam de condições de processamento diferentes, não é correto proceder-se a uma comparação, por este motivo o projeto está dividido em duas fases.

Numa primeira fase procede-se à comparação das formulações (nome atribuído pela empresa aos diferentes polímeros e misturas de polímeros utilizados) da empresa. Respetivamente à segunda fase, comparam-se os tratamentos superficiais, bem como a modificação da pior receita, estudada na primeira etapa, através da adição de outros materiais (A, B e C).

Para a primeira etapa realiza-se:

- Extrusão das formulações da empresa 2XZEE, 2XZCL e 2XZCI;
- Tratamento superficial de Descarga Corona nos filmes extrudidos;
- Ensaio de caracterização dos filmes:
 - ✓ Análises de FTIR-ATR;
 - ✓ Processo de lacagem sucedido de um ensaio de adesão (Cross-cut).

Posteriormente ao tratamento de Descarga Corona, amostras correspondentes a cada uma das 3 formulações seguem para análises de FTIR-ATR e outras amostras são submetidas ao processo de lacagem e posterior ensaio de adesão (Cross-cut). Os ensaios de caracterização realizam-se 24 horas e 5 dias após os primeiros, com o objetivo de se verificar o decaimento do tratamento superficial nos filmes.

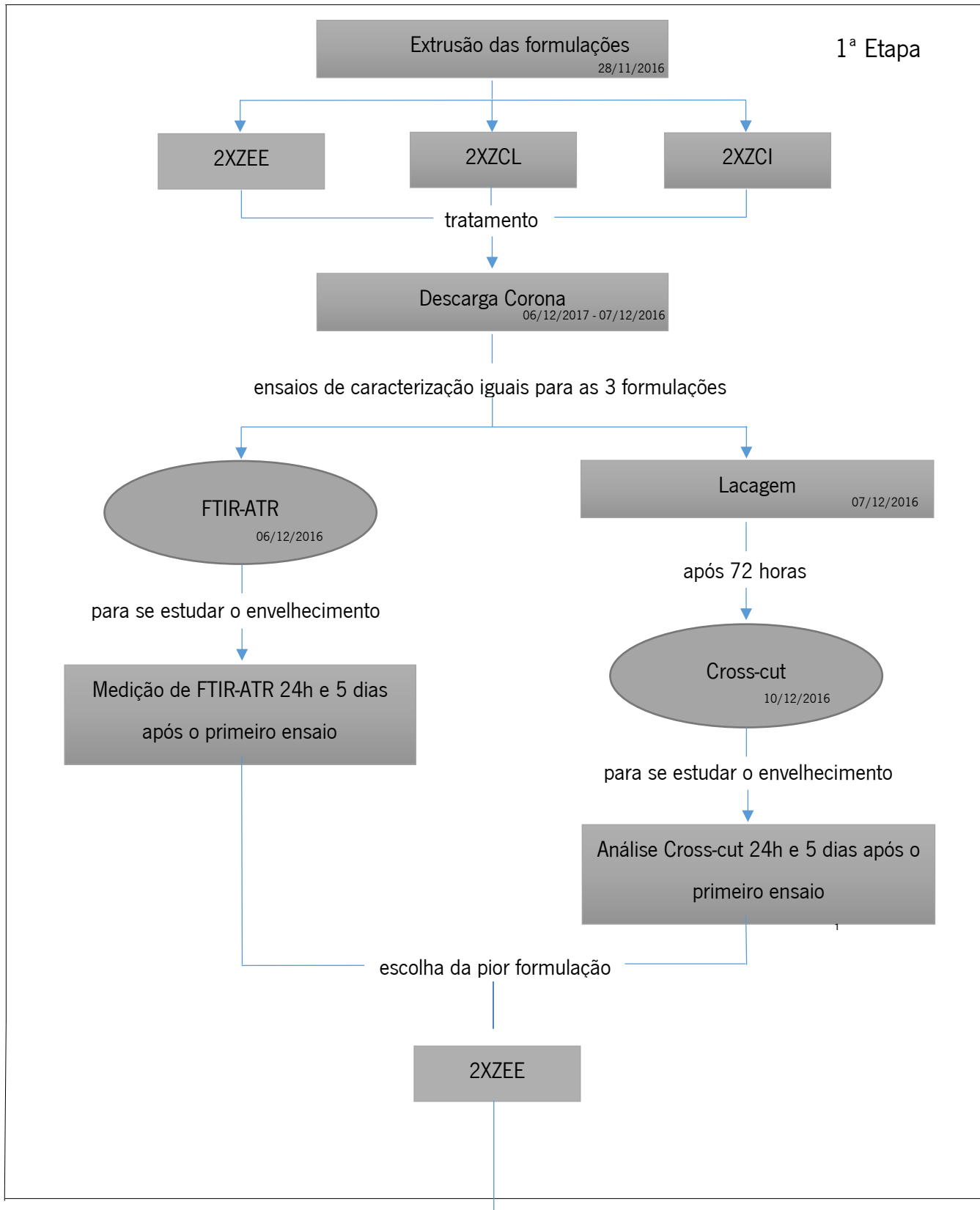
Entre as 3 formulações estudadas, com base em informações da empresa e estudos efetuados neste trabalho, a formulação menos eficaz é a 2XZEE, por esse motivo essa formulação será objeto de estudo na fase seguinte.

Na segunda etapa realiza-se:

- Extrusão da formulação 2XZEE e 2XZEE modificada com A, B e C;
- Tratamento superficial de descarga corona e radiação ultravioleta;
- Ensaio de caracterização dos filmes:
 - ✓ Análises de FTIR-ATR;
 - ✓ Processo de lacagem sucedido de um ensaio de adesão (Crockmaster);
 - ✓ Análises de ângulo de contato.

Nesta fase amostras de cada uma das formulações extrudidas (2XZEE, 2XZEE modificada com A, B e C) sofrem tratamento de Descarga Corona e outras amostras são tratadas por radiação Ultravioleta, em seguida, as amostras referentes aos dois tratamentos seguem para análises de FTIR-ATR, outras submetem-se ao processo de lacagem e posterior ensaio de adesão (neste etapa será Crockmaster), sendo que outras amostras tratadas superficialmente são analisadas por um novo ensaio introduzido nesta fase, a medição dos ângulos de contato. Os ensaios de caracterização para FTIR-ATR são realizados 24 horas e 5 dias após os primeiros e ensaios de adesão (Crockmaster) são efetuados 5 dias após os primeiros, estas medições ao longo do tempo têm em vista uma análise do decaimento dos tratamentos superficiais.

Na Figura 5 é ilustrado um esquema sequencial do trabalho realizado, para uma melhor percepção do mesmo.



2ª Etapa

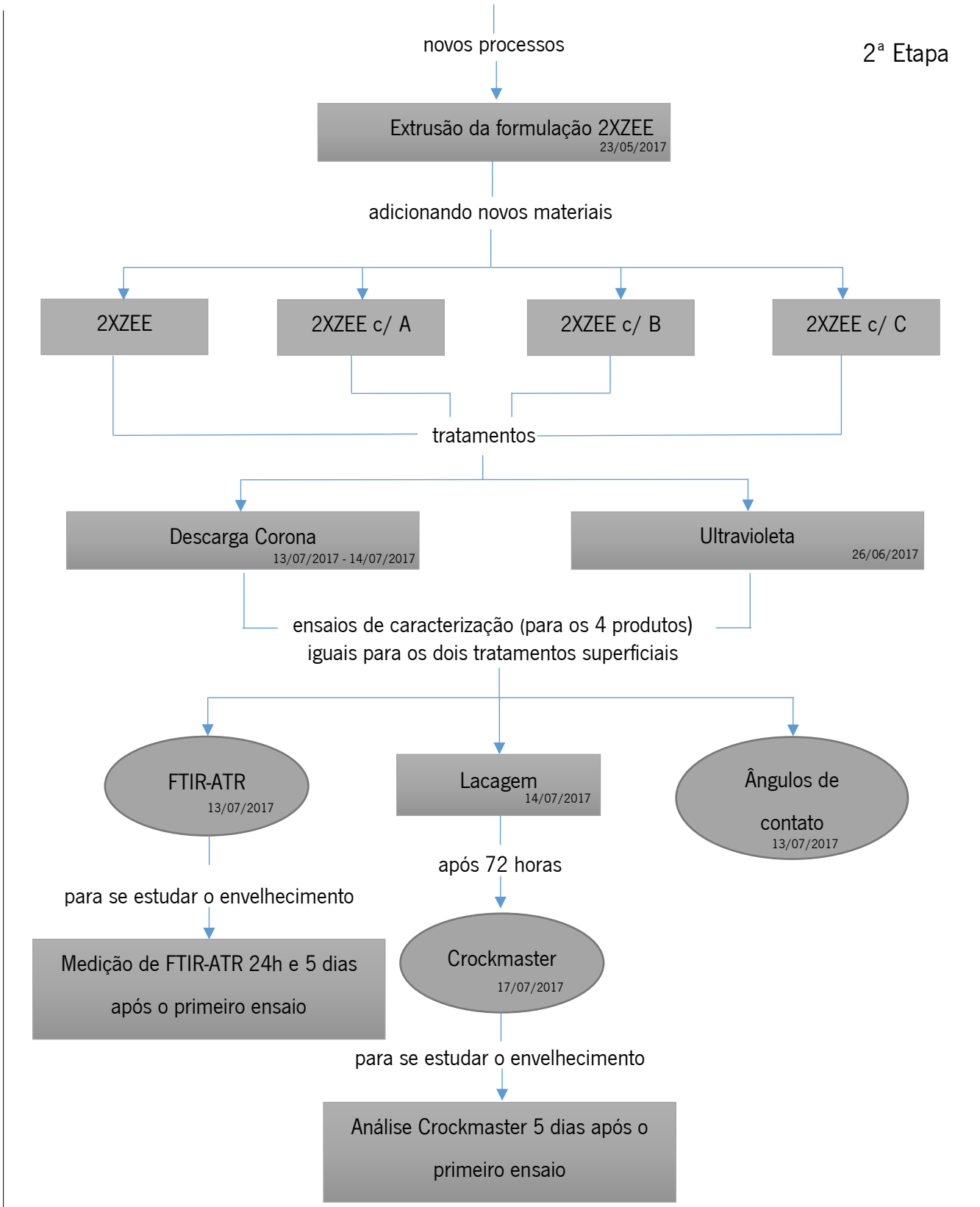


Figura 5- Fluxograma relativo ao desenvolvimento do projeto

Importante: A constituição das formulações, 2XZEE, 2XZCL, 2XZCI bem como os materiais adicionados (A, B e C), estão representados no Capítulo 3 respectivo à parte experimental.

O ensaio de ângulos de contato não se realizou ao longo do tempo por impossibilidade de prazo, já o de adesão (Crockmaster), só se efetuou 5 dias depois do primeiro e não nas 24 horas seguintes à primeira caracterização, devido à impossibilidade de trabalhar com o equipamento nesse dia.

O tratamento por descarga corona, tanto na primeira etapa como na segunda, nas amostras respectivas a cada ensaio de caracterização, só é realizado antes de cada ensaio, ou seja, no dia em que se realizou os primeiros ensaios de FTIR e ângulos de contato, efetuou-se antes o tratamento para as amostras correspondentes a cada ensaio, no dia da lacagem o tratamento realizou-se antes desse processo.

As amostras com tratamento de radiação ultravioleta para cada ensaio, foram desembaladas quando se realizava o tratamento de descarga corona nas amostras respectivas dos ensaios.

1.4 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação é composta por 7 capítulos, na qual, no Capítulo 1 efetua-se a descrição da empresa onde a dissertação foi realizada e faz-se um breve enquadramento ao tema desenvolvido, onde são expostos os objetivos deste trabalho.

No Capítulo 2 é exibido o Estado de Arte, contextualizando uma breve introdução aos polímeros e aos polímeros necessários para a realização deste projeto, bem como uma alusão dos tratamentos superficiais utilizados, Descarga Corona e radiação Ultravioleta, uma explicação dos revestimentos utilizados nos polímeros e as propriedades superficiais mais relevantes dos substratos poliméricos.

O Capítulo 3 descreve os procedimentos necessários na realização deste projeto, os estudos realizados e os respetivos materiais utilizados na parte prática do trabalho.

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos e procede-se à discussão dos mesmos.

O Capítulo 5 engloba as conclusões gerais do projeto efetuado.

No Capítulo 6 são apresentadas as dificuldades obtidas na concretização deste projeto e propostas para um estudo mais aprofundado do tema.

Por fim as referências bibliográficas e os anexos utilizados encontram-se no final desta dissertação.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Polímeros

2.1.1 Introdução ao Polímeros

Um polímero é um componente macromolecular obtido através de reações químicas de polimerização, constituído por unidades estruturais repetitivas, monómeros, sendo estes unidos entre si por ligações covalentes. Se um polímero detiver na sua constituição apenas um tipo de monómero são designados homopolímeros (figura 6), no caso de possuir mais que um tipo de monómero é designado de copolímero, podendo ser alternado, de blocos e aleatório (figura 7), por sua vez os polímeros que possuem alguns grupos laterais iónicos são designados de ionómeros.

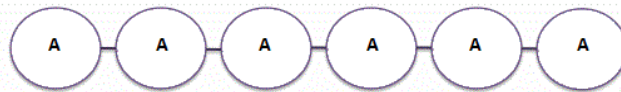


Figura 6- Ilustração de um homopolímero

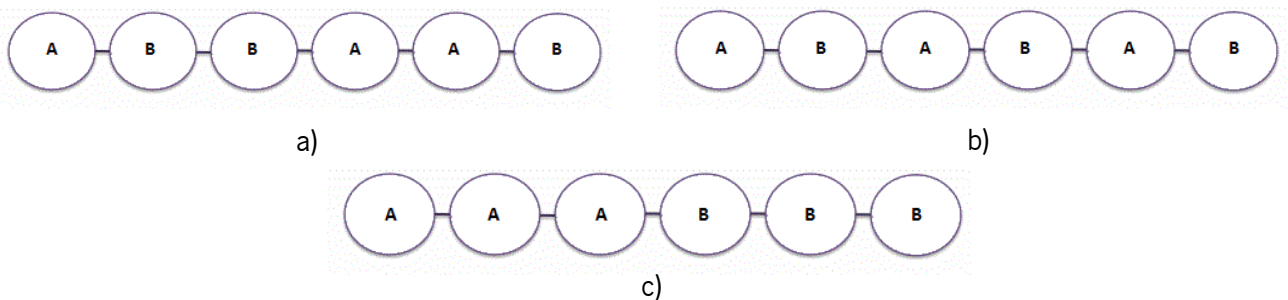


Figura 7- Ilustrações dos diferentes copolímeros; a) alternado; b) aleatório; c) blocos

Em alguns casos, as ligações conduzem a uma cadeia linear (figura 8), com ou sem ramificações (figura 9- com ramificações), e noutros, a cadeias ligadas entre si formando estruturas tridimensionais (figura 10) [8].

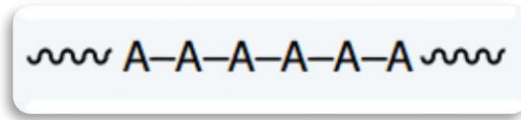


Figura 8- Representação de um polímero de cadeia linear [8]



Figura 9- Representação de um polímero de cadeia ramificada [8]

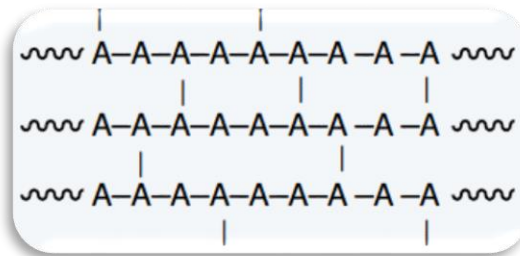


Figura 10- Representação de uma estrutura tridimensional polimérica [8]

Dada a diversidade de estruturas que as macromoléculas podem assumir é necessário enquadrar os polímeros em diferentes classificações:

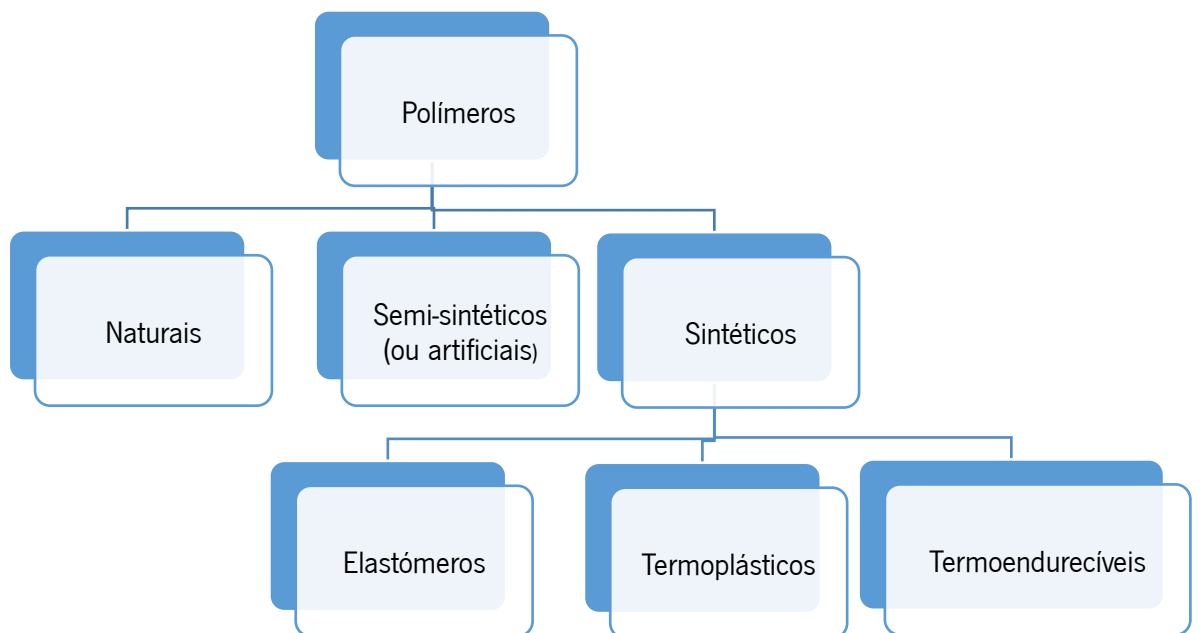


Diagrama 1- Classificação dos polímeros

- Os polímeros que são extraídos diretamente da Natureza são designados por polímeros naturais, são polímeros presentes nos organismos animais e vegetais. Essas macromoléculas são chamadas de biomoléculas, porque são essenciais para processos que mantêm a vida. Eles fazem parte de três classes: carboidratos, lipídios e proteínas [9].
- Os polímeros semi-sintéticos são obtidos através de manufatura de substâncias naturais, ou seja, polímeros obtidos por reações químicas a partir de polímeros naturais [9].
- Os polímeros sintéticos são produzidos por ação do Homem através de processos de transformação, como reações químicas [9].

Estes polímeros (sintéticos) podem ser divididos em elastômeros, termoplásticos e termoendurecíveis.

- Os elastômeros (figura 11) possuem um elevado grau de elasticidade obtido depois da reticulação. Apresentam valores elevados de deformação quando solicitados e recuperam as suas dimensões originais quando retirada a força aplicada. Esta deformação deve-se ao desenrolar das cadeias sem que haja escorregamento entre elas, para que isto aconteça é necessário que exista vulcanização, um processo que consiste na aplicação de calor e pressão a uma composição elastomérica. Os elastômeros possuem uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si, o que lhes confere uma grande flexibilidade [9].

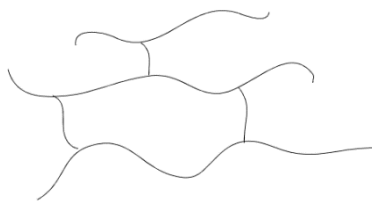


Figura 11- Estrutura macromolecular de um elastômero [9]

- Os termoplásticos (figura 12) são polímeros que suportam vários ciclos térmicos (fusão e subsequente solidificação), com possibilidade de serem conformados e moldados sem perda significativa das suas propriedades. São constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas [9].



Figura 12- Estrutura macromolecular de um termoplástico [9]

- Os termoendurecíveis (figura 13) assumem a sua forma definitiva quando processados, ou seja, quando sujeitos a um único ciclo térmico, não podendo voltar a ser submetidos a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes – as reticulações [9].



Figura 13- Estrutura macromolecular de um termoendurecível [9]

2.1.2 Elastômero termoplástico

Os TPE's são um nome comum para elastômeros termoplásticos também conhecido como borracha termoplástica.

A associação da borracha com um termoplástico, através de um processo de copolimerização, forma uma estrutura de blocos. Esta estrutura apresenta regiões muito elásticas, referente à parte elastomérica, a qual possui propriedades como as das borrachas vulcanizadas, e outros domínios bastante rígidos e coesos à temperatura ambiente, comum nos termoplásticos. Estes domínios têm uma função idêntica à das ligações cruzadas formadas na vulcanização da borracha tradicional, que é impossibilitar o deslocamento das cadeias moleculares quando são aplicadas forças externas. Contudo, quando a temperatura é elevada acima das temperaturas de transição vítrea (T_g) ou de fusão (T_m), essas ligações perdem a sua coesão e permitem que o material obtenha uma certa fluidez e possa ser

conformado pela vasta gama de processos industriais a que os polímeros termoplásticos podem ser submetidos. Quando os elastômeros termoplásticos regressam à temperatura ambiental, essas zonas voltam a atuar novamente como se fossem ligações cruzadas, sendo essa versatilidade a grande vantagem dos elastômeros termoplásticos [10].

Através da estrutura em blocos é possível combinar a elevada deformabilidade elástica das borrachas vulcanizadas, com as condições de processamento mais favoráveis dos termoplásticos [10].

Atualmente existe uma vasta gama de Elastômeros Termoplásticos (TPE):

- TPO – Termoplástico olefinico;
- TPS – Composto SBS, SEBS ou SEPS estirénico;
- TPV – Composto de PP/EPDM vulcanizado;
- TPE – Composto de copoliéster;
- TPU – Termoplástico de poliuretano;
- TPA – Termoplástico de poliamida.

As poliolefinas características de um termoplástico olefinico (TPO), têm como monómero uma olefina simples, sendo esta um hidrocarboneto saturado que apresenta uma ligação dupla entre os carbonos. Os materiais poliolefinicos são muito utilizados na indústria devido ao seu baixo custo e pelas excelentes propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas, porém, apresentam grandes dificuldades de adesão, pois possuem elevada resistência química, baixa “molhabilidade”, superfícies quimicamente inertes e não porosas com uma baixa energia superficial e são apolares, ou seja, incompatíveis com substratos polares, como tintas, adesivos e revestimentos, no caso de lacas. Deste modo para se conferir uma boa capacidade de adesão a estes polímeros é necessário proceder-se a tratamentos superficiais [11].

Elastômero poliolefinicos (POE)

Os elastômeros de poliolefina são copolímeros de etileno e outra alfa-olefina tal como o buteno ou o octeno. Os POEs são uma classe, relativamente nova, de polímeros que emergiu com avanços em catalisadores de polimerização de metaloceno. Representando um dos mais rápidos crescimentos de

utilização de polímeros sintéticos. Os POEs podem ser substituídos por uma série de polímeros genéricos, incluindo borrachas de etileno propileno (EPDM), etileno acetato de vinila (EVA), copolímeros de blocos de estireno (SBCs) e o poli (cloreto de vinilo) (PVC). Os POEs são compatíveis com a maioria dos materiais olefínicos, sendo um excelente modificador de impacto para plásticos e oferecem elevadas capacidades de desempenho para produtos compostos. Estes polímeros oferecem oportunidades para produzir peças mais leves, com maior rigidez, elevado desempenho de impacto, com ajustes e acabamentos aprimorados e ciclos de produção reduzidos [12].

Em menos de uma década os POEs emergiram como um material líder para aplicações automóveis exteriores e interiores (principalmente em termoplásticos olefínicos (TPO)) [12].

Em muitas situações são adicionados aos elastômeros de poliolefina (POEs), agentes compatibilizantes, neste caso, sendo polímeros com componentes reativos, o anidrido maleico (MAH), que apresenta uma fórmula molecular $C_4H_2O_3$ e o ácido acrílico (AA), cuja fórmula molecular é $C_3H_4O_2$, de modo a promover incrementos nas propriedades superficiais entre os polímeros e os revestimentos [13-14]. A figura seguinte apresenta as fórmulas estruturais dos dois compostos.

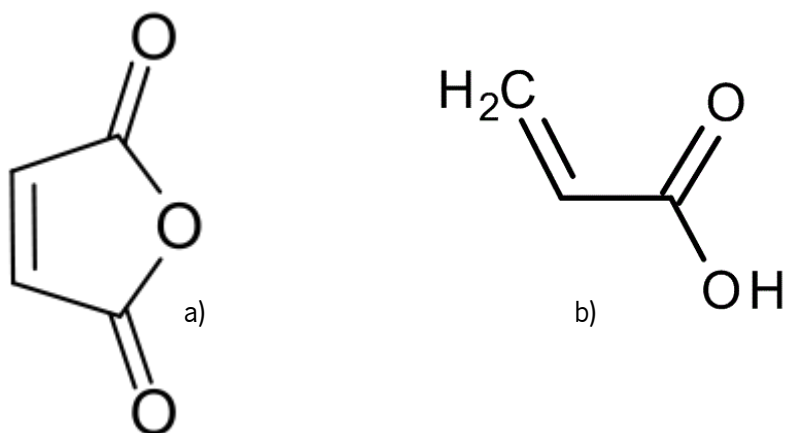


Figura 14- co monómeros dos dois componentes utilizados; a) anidrido maleico; b) ácido acrílico [14]

2.3 Tratamentos Superficiais

2.3.1 Modificação superficial de materiais poliméricos

Geralmente, a maioria dos polímeros têm superfícies quimicamente inertes e não porosas com baixas tensões superficiais, o que os torna não receptivos a ligações com substratos, como tintas, revestimentos e adesivos [15-17].

Os filmes poliolefinicos têm limitações nas suas propriedades de adesão, pois como já referido, devido á sua baixa tensão superficial e natureza apolar são incompatíveis com tintas, adesivos e revestimentos que são polares [18-20].

Para melhorar a capacidade de adesão do polímero, a molhabilidade (facilidade em que um liquido se espalha na superfície de um sólido), aumentar as suas tensões superficiais e melhorar a compatibilidade química, recorre-se a tratamentos superficiais.

A modificação superficial oferece grandes vantagens aos polímeros, atribuindo-lhes características essenciais com vista os fins pretendidos. Uma das vantagens é que apenas a superfície é modificada, deixando a estrutura do polímero intacta, e assim mantendo as propriedades originais do material. Outra vantagem, sendo consequência da anterior, será descartar a necessidade de se projetar inteiramente o sistema molecular de um novo material que poderia ser formado, pois a modificação no polímero ocorre ao nível superficial [21].

Nos últimos anos, muitas técnicas foram utilizadas e desenvolvidas para o tratamento superficial dos polímeros. Algumas delas têm alcançado ótimos resultados, como descarga corona, tratamento com plasma, fluoretação, enxertia por meio químico e ultravioleta.

A seleção do método de modificação é de extrema importância, pois as limitações impostas pela técnica influenciarão diretamente as propriedades do produto obtido, além é claro, pensando na futura aplicação industrial e nos custos de produção [22].

O principal objetivo dos tratamentos é alterar a superfície do material em questão, sob qualquer forma de ação, sem que se desconfigure as suas características térmicas, físicas e mecânicas. Por esse motivo, existem alguns fatores a considerar em relação às limitações oferecidas pelas técnicas [23]:

- Espessura da superfície modificada: camadas finas de modificação são desejáveis para que as propriedades mecânicas do material não sejam alteradas;
- Estabilidade da nova superfície: ligações covalentes são essenciais para que a modificação seja eficaz ao longo tempo;
- Homogeneidade, reprodutibilidade, estabilidade, velocidade, custos razoáveis e controlo dos processos devem ser rigorosamente ponderados;
- Controlo preciso sobre grupos funcionais. Este ainda é um desafio a ser alcançado, pois muitos grupos funcionais ligados à superfície, tais como hidroxilo (OH), grupo carbonilo (C=O) e carboxilo (COOH), são difíceis de controlar durante os tratamentos superficiais.

Em geral, através de tratamentos superficiais ioniza-se a atmosfera circundante e formam-se grupos funcionais reativos, os peróxidos, os quais modificam quimicamente a superfície dos polímeros, oxidando-a, pela introdução de oxigénios nos substratos, gerando vários grupos funcionais oxigenados, como -C-O, -C=O, -COOH e -OH, aumentando deste modo a adesão do mesmo [21].

No processo de tratamento dos substratos poliméricos também há formação de ozono (O_3), o qual deve ser removido da região de trabalho pois causa riscos para a saúde e graves problemas de corrosão nos materiais [24].

2.3.2 Radiação Ultravioleta

Muitas técnicas de modificação superficial para polímeros foram desenvolvidas, contudo o tratamento com irradiação de ultravioleta (UV), é uma das mais simples, eficiente e relativamente barata que é utilizada para introduzir grupos funcionalizados (C-O, C=O, entre outros), bem como aumentar a adesão dos polímeros [25-26].

A utilização desta técnica tem sido caracterizada pela sua simplicidade e facilidade de manuseio, e a possibilidade da aplicação do tratamento em grandes áreas e com geometrias complexas.

A luz ultravioleta, emitida através de lâmpadas excimer em vácuo, possui uma profundidade de penetração limitada, devido à alta absorção deste comprimento de onda (172 nm) pelos polímeros, propiciando assim a cisão das ligações da superfície e das suas propriedades [26].



Figura 15- Lâmpada excimer [fornecedor]

Estas lâmpadas estão em vácuo num interior de um aparelho, têm em sua constituição um gás nobre, além de ser possível alterar o seu espectro de radiação, modificando o gás contido, é possível ajustar esse mesmo espectro com introdução de fósforos especiais.

O uso de uma fonte de luz ultravioleta para a modificação superficial é basicamente conhecida como tratamento fotoquímico. Segundo Wardle [28], a fotoquímica é definida como o estudo de reações químicas e mudanças físicas que resultam de interações entre a matéria e a luz visível ou UV.

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para modificar a superfície com o uso de diferentes fontes de luz, alterando as propriedades físico-químicas das superfícies e promovendo a interação com outros compostos, como tratamento com UV, laser, radiação sincrotrão, entre outras [29].

Os tratamentos UV fornecem algumas propriedades já conhecidas às superfícies, como hidrofiliabilidade, alteração da composição química, aumento da adesão, entre outras. Nas propriedades de adesão, por exemplo, são utilizados para promover interações mais fortes entre os compostos reagentes, pois a deposição física de compostos na superfície do substrato normalmente produz recobrimento ligados de forma não-covalente. Desta forma, os recobrimentos aplicados são instáveis e fáceis de remover devido as fracas interações físicas formadas [29].

Irradiação com luz UV em superfícies poliméricas leva a um serie de reações, como a foto-reticulação, a foto-oxidação no ar ou as reações fotoquímicas em atmosfera reativa [6] [29]. Nessas reações, o uso da radiação UV permite a ativação das moléculas das cadeias poliméricas das camadas superiores devido à absorção da luz emitida pela radiação ultravioleta, essas moléculas ficam excitadas e os seus elétrons da camada de valência sobem para um nível superior de energia o que originará uma

junção com os grupos reativos presentes na atmosfera circundante. Deste modo a superfície do polímero irá oxidar, devido à introdução de oxigênio na sua matriz polimérica, originando um aumento da adesão polímero/revestimento [6].

2.3.4 Tratamento por Descarga Corona

O tratamento corona (figura 16) trata-se essencialmente de um plasma instável a funcionar à pressão atmosférica [30]. É um tratamento superficial para aumentar a energia superficial de filmes plásticos de modo a melhorarem a molhabilidade e adesão a tintas, revestimentos e adesivos. Deste modo os materiais tratados demonstram melhor qualidade de impressão e revestimento e uma força de laminação mais forte [31-32].

O termo “corona” é usado para descrever uma descarga elétrica súbita entre elétrodos, formando um campo elétrico forte, ocorrendo a emissão de eletrões através de elétrodos de alta tensão contra a superfície do filme o que causará rompimento das ligações moleculares presentes no polímero. As moléculas são ionizadas e desenvolve-se um arco ou faísca de cor azulada [5].

O tratamento Corona geralmente é empregue durante a extrusão do filme e pode ser feito de numa linha com um processo de conversão secundário, no caso de um revestimento. Este método de tratamento é fácil de usar, possuindo simplicidade de aparelhagem e operação, é económico [30] [33], pode ser executado a altas velocidades de extrusão e pode ser controlado, tendo em conta a velocidade da linha, sem alterar a aparência do polímero extrudido [35-36].

Para se obter um polímero com boas propriedades de adesão, vários fatores precisam ser controlados, tais como a tensão e frequência do campo eletromagnético, tempo de duração do tratamento, composição da atmosfera circundante, tipo de amostra e geometria dos elétrodos.

Os filmes tratados obtêm o nível de Dyne (dyne/cm), que é um indicador de energia superficial, correspondente as ligações químicas entre as moléculas do polímero e do líquido aplicado [36].



Figura 16- Descarga corona numa linha de produção

O equipamento para uma descarga corona (figura 17) envolve:

- Uma fonte de alta frequência;
- Um transformador de alta voltagem;
- Uma estação de tratamento.

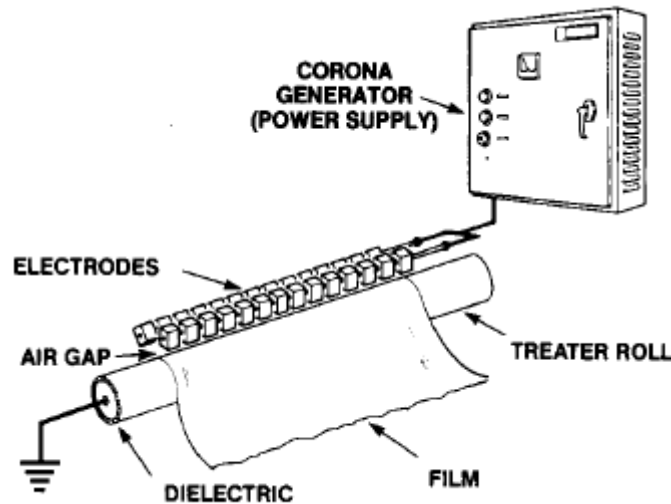


Figura 17- Demonstração do processo de descarga corona [36]

O filme passa entre um cilindro de metal (dielétrico - aterrado e revestido por um material isolante que suporta o substrato) e um par de eletrodos, estes com alto potencial, enviando elétrons que “chocam” com os átomos do filme rompendo as ligações da cadeia.

Durante a descarga corona o filme é exposto a um potencial de tensão muito elevado o que provoca a ionização do ar atmosférico, produzindo espécies excitadas, que possuem energias inferiores a 15 eV (Anexo I), as quais são “bombardeadas” sobre superfície do polímero, reagindo e oxidando as moléculas expostas à superfície do mesmo, formando novas funcionalidades polares tais como grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo. Esses grupos funcionais têm uma forte compatibilidade com revestimentos hidrofílicos, proporcionando polaridade à superfície, o que aumenta a adesão das camadas dos polímeros (Anexo II) [34-35] [37].

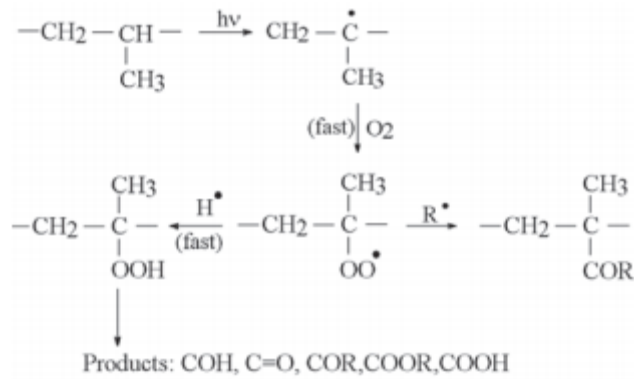


Figura 18- Formação dos grupos funcionais [37]

Através da ionização do ar atmosférico, forma-se oxigênio nascente (O) e ozono (O₃).

O ozono é extraído para fora do sistema, através de câmaras de extração e o oxigênio nascente ativo reage com as cadeias “abertas” do filme, oxidando e polarizando a superfície do filme, aumentando deste modo a sua energia superficial [17].



Figura 19- Ionização do ar atmosférico

Para se determinar a intensidade necessária do tratamento corona para filmes poliméricos, é essencial [36]:

- Determinar o material do filme;
- Especificar o tipo de acabamento pretendido para o filme (laminado, revestido ou impresso);
- Ver se o tratamento é de lado duplo ou um só lado;
- Especificar a velocidade da linha e a largura do filme;
- Determinar a espessura do filme;
- Verificar a quantidade de energia fornecida ao sistema.

Para determinar a potência necessária do gerador recorre-se á formula [36]:

$$P = \frac{V * L * E * T}{1000}$$

- P ➔ Potência do gerador (KW);
- V ➔ Velocidade da linha (m/min);
- L ➔ Largura do filme (m);
- E ➔ Energia fornecida ao sistema (W/m²/min);
- T ➔ Número de lados tratados.

Num tratamento de corona excessivo pode ocorrer um bloqueio do filme, o que irá dificultar o processo de desenrolamento e controlo da tensão. O excesso de tratamento reduz a capacidade de vedação a quente do filme, no caso de este ter de ser selado com algum substrato e aumenta a fragilidade do filme.

O tratamento excessivo, visto que este emite um grande número de eletrões para a superfície do filme, ocasionará um rompimento das ligações moleculares presentes no filme o que irá prejudicar a uniformidade da superfície.

No caso de um tratamento insuficiente, o filme tratado pode ter baixa energia superficial, devido à reduzida geração de grupos funcionais, deste modo a molhabilidade/adeseão do filme será baixa o que provocará a descamação da tinta no caso de impressão ou delaminação no caso de laminação [38-39].

Para evitar o excesso/insuficiência no tratamento de filmes podem ser usados resinas apropriadas e aditivos de deslizamento específicos.

Após o processo de extrusão os filmes são tratados com um poder de tratamento correspondente á velocidade da linha, à largura e composição dos filmes.

Quando se quer tratar só um lado do filme polimérico e esse tratamento processa-se nos dois lados, atribui-se o nome de tratamento de costas ao lado oposto ao que se quer tratar.

Num processo de alta velocidade por vezes o filme levanta-se do rolo, nesse caso o ângulo do filme plano será inferior a 180° , por este motivo o ar que se encontra em baixo do plano do filme também será ionizado e ocorre o tratamento do lado oposto ao que se pretende tratar.

Em alguns casos, se o rolo possuir impurezas ou dentes e cavidades esse tratamento indesejado ocorrerá.

Para prevenir esta situação de tratamento é necessário que o filme esteja bem esticado para mantermos um bom ângulo (180°) e o rolo também terá de ser constantemente limpo, para evitar impurezas ou dentes e cavidades.

A degradação do tratamento depende da “idade” do filme, da temperatura, da humidade e das condições de armazenamento.

Por este motivo, geralmente o tratamento corona encontra-se numa linha de extrusão para diminuir os efeitos da temperatura e da humidade em relação ao filme extrudido. Deste modo esses efeitos serão menores e a “idade” do polímero também será menor, uma vez que o filme extrudido sofre prontamente tratamento superficial, aumentando a durabilidade do tratamento [40].

Caso o tratamento de corona não esteja presente numa linha de extrusão é necessário ter em atenção às condições de armazenamento do filme para que este não sofra degradação [41].

Para que o tratamento seja mantido é bastante importante a limpeza dos elétrodos, neste caso em soluções de álcool. A manutenção inadequada dos elétrodos pode levar a falhas no filme.

O sistema de extração de ozono terá de ser mantido limpo para se manter a pressão hidrostática de modo a que não seja prejudicial à saúde humana e ao tratamento do filme.

Pesquisas científicas indicam, que embora o tratamento por Descarga Corona possua benefícios importantes para o setor industrial, também acarreta algumas desvantagens, como a fácil contaminação pela atmosfera (espécies gasosas presentes no momento da descarga e humidade) a modificação superficial é termodinamicamente instável, ou seja, com pouca durabilidade, principalmente pelo polímero apresentar o processo de recuperação de hidrofobicidade, e ainda não permite o controlo sobre os grupos enxertados na superfície. [40] [42].

2.4 Revestimentos

A utilização de revestimentos está geralmente associada a uma vasta gama de necessidades, que podem ser resumidas da seguinte forma:

- melhorar a estética das superfícies;
- proteger as superfícies contra a corrosão;
- alterar as propriedades de atrito e de desgaste das superfícies.
- Modificar a “sensação” ao toque.

Além das características que os revestimentos possuem, especificadas supra, os mesmos permitem uma melhoria na adesão dos polímeros a outros substratos (Figura 20), particularmente dos polímeros que atualmente são mais difíceis de se aderirem, como as poliolefinas. De facto, o revestimento, desde que apresente boa adesão ao polímero, pode melhorar a resistência da interface e facilitar a preparação da superfície para a operação de adesão.

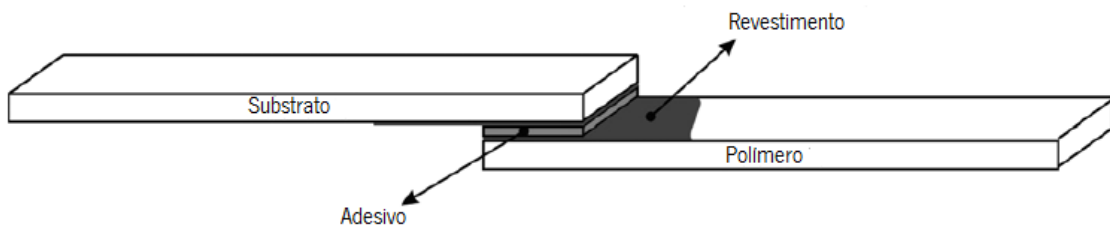


Figura 20- Esquema de adesão entre um revestimento e uma superfície polimérica

As lacas são revestimentos utilizados na empresa TMG Automotive e o seu intuito é o mesmo já referido, elas têm como requerimentos:

- Resistência à abrasão / arranhões;
- Resistência à água / humidade;
- Resistência à flexão
- Resistência aos produtos químicos (ex: limpeza);
- Resistência aos UV;
- Resistência ao calor;
- Anti-sujidade / fácil de limpar / anti-manchas;
- Baixo deslizamento (stick slip);
- Evitar a degradação do polímero por parte dos adesivos

- Reduzir/impedir a migração de plastificante para a superfície.

São aplicadas 3 lacas, com determinadas funções, no revestimento das superfícies poliméricas, podendo ser à base de solvente ou de dispersão aquosa, formando uma camada entre 6-8 μm .

As 3 lacas aplicadas, são respetivamente:

- **Basecoat (A):** possuindo uma boa adesão com a superfície dos polímeros, flexibilidade para a termoformabilidade, resistência à flexão;
- **Intermediate (B):** resistência ao desgaste, resistência química, mudança de brilho após a termoformação em altas temperaturas;
- **Topcoat (C):** possui características como o baixo deslizamento, desempenho anti-squeak, toque, anti-sujidade/anti-manchas/fácil de limpar.

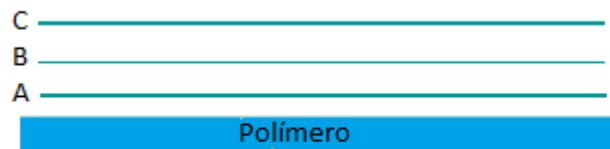


Figura 21- Esquema de aplicação das lacas no polímero

2.5 Propriedades Superficiais

A caracterização de superfícies poliméricas tornou-se bastante importante nos últimos anos, em função do crescente aumento de aplicações nos produtos industrializados [43]. Estudos dos fenómenos envolvidos, as energias características, a forma em que um líquido se espalha na superfície (molhabilidade), a morfologia, os grupos e ligações superficiais, bem como a adesão entre filmes poliméricos ou de revestimentos têm sido realizados [44-45]. Associadas a cada um desses fenómenos existem propriedades mensuráveis, as quais, fornecem interpretações qualitativas e quantitativas que estão diretamente relacionadas com o desempenho industrial do material.

2.5.1 Adesão

Em diversas aplicações de materiais poliméricos procura-se a união de dois ou mais componentes para a fabricação do produto final, como, por exemplo, adesão de revestimentos, pinturas e logomarcas em filmes, visando o fabrico do produto final para a indústria automobilística.

Diversos mecanismos podem ocorrer para que exista adesão, tais como, a absorção física das partículas presentes na superfície do revestimento pelo polímero, a interdifusão, quando as partículas da superfície dos revestimentos são pré-revistadas por materiais poliméricos polares reativos, a atração eletrostática, em que acontece uma interação magnética entre o polímero e o revestimento, a ligação mecânica, quando moléculas da superfície do revestimento penetram em micro-cavidades existentes na superfície do polímero, e por fim, a ligação química [46]. Contudo, e já referido, os polímeros como as poliolefinas não apresentam boa adesão, sendo necessário recorrer-se à utilização de tratamentos superficiais [47-48].

Em consequência da adesão podem surgir falhas de rotura, sendo as mais frequentes [49]:

- Falha adesiva (a): esta falha ocorre na interface entre o revestimento e o polímero. Após a rotura verifica-se que a superfície do polímero não apresenta resíduos de revestimento (ex: lacas). Estas falhas surgem quando fissuras se propagam através da interface revestimento/substrato. Segundo alguns autores, a rotura adesiva só ocorre se houver má preparação da superfície do polímero [50-51].
- Falha coesiva do revestimento (b): ocorre quando a ligação entre o revestimento e o substrato polimérico é mais forte do que a resistência interna do próprio revestimento [52].
- Falha coesiva do polímero (c): esta falha demonstra uma boa adesão entre o revestimento e a superfície polimérica. A matriz do polímero possui fraca resistência mecânica [49].

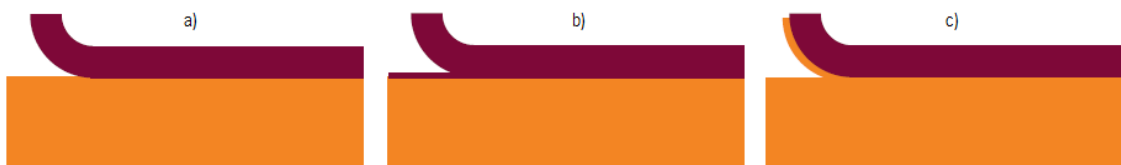


Figura 22- Falhas de rotura mais frequentes

Se existir somente desgaste, pode-se formular duas hipóteses: as tensões residuais são desprezáveis e/ou as propriedades elasto-plásticas do revestimento conseguem absorver a energia de indentação, mantendo um limiar de tensão residual interna abaixo do limite da adesão [51].

2.5.2 Ângulo de contato e molhabilidade

A teoria da molhabilidade está relacionada com a adesão, estando intrinsecamente relacionada com o estudo dos ângulos de contato de líquidos em superfícies sólidas e com a energia livre de superfície. A adesão melhora quando o ângulo de contato (CA) diminui, por outro lado, com o aumento da rugosidade o ângulo de contato diminuirá e, porventura, a adesão será melhor.

O ângulo de contato (CA) de uma superfície depende apenas das propriedades físico-químicas dos três meios de contato (sólido, líquido e gasoso). O ângulo obtido (θ) é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais (γ) ao longo da blenda de contato [53].

O pioneiro na teoria de molhabilidade Thomas Young desenvolveu uma equação onde relacionava o ângulo de um líquido, como o resultado do equilíbrio mecânico formado entre as interfaces sólida, líquida e gasosa, com as suas tensões interfaciais, quando uma gota de um líquido era adicionada a uma superfície sólida plana. Na equação seguinte está apresentada a Equação de Young [54]:

$$\theta = \cos^{-1}[\gamma_{sg} - \gamma_{sl} / \gamma_{lg}] \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

γ_{lg} : energia interfacial entre as fases líquida e gasosa (mJ/m^2);

γ_{sl} : energia interfacial entre as fases sólida e líquida (mJ/m^2);

γ_{sg} : energia interfacial entre as fases sólida e gasosa (mJ/m^2).

Para que se torne mais fácil o espalhamento do revestimento líquido ao substrato polimérico é necessário pelo menos fazer três coisas: aumentar a tensão superficial do polímero, reduzir a tensão superficial do revestimento e reduzir a tensão interfacial entre o revestimento e polímero.

Na prática, existem dois tipos de CA's: o estático e o dinâmico. O CA estático é um ângulo medido pelo método da gota séssil, onde uma gota de um líquido é depositada sobre a superfície da

amostra e o valor do ângulo é medido por um goniômetro. Já a medida do CA dinâmico é mais complexa, levando em consideração o ângulo de deslizamento e de histerese. O ângulo de deslizamento (θ_D) é o ângulo de inclinação da superfície da qual a gota de líquido rola. O ângulo de histerese (CAH) é a diferença entre o ângulo de avanço (θ_A) (máximo ângulo na frente da gota sem mudança na área interfacial) e o ângulo de recuo (θ_R) (mínimo ângulo atrás da gota sem mudança na área interfacial) [55-56].

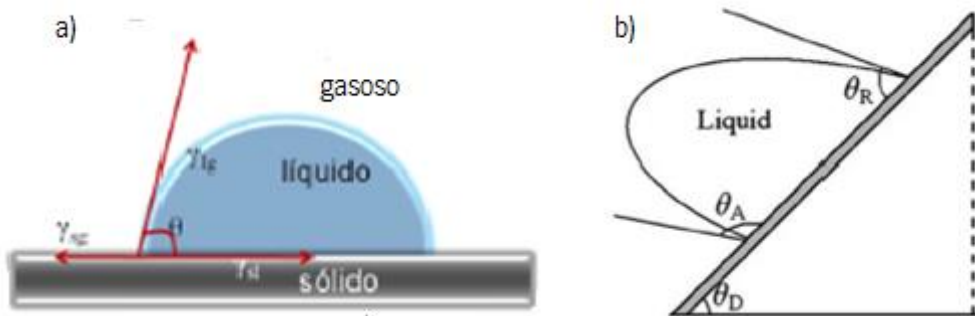


Figura 23- a) ilustração da Teoria de Young, mostrando as forças respectivas às três fases de contato da gota de líquido; b) Representação dos ângulos de deslizamento (θ_D), avanço (θ_A) e recuo (θ_R) para uma gota de um líquido quando a superfície é inclinada para a medida do CA dinâmico [56]

Dependendo das medidas obtidas pelo ângulo de contato, as propriedades da superfície podem ser determinadas como superhidrofílicas ($\theta < 10^\circ$), hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$), hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) e superhidrofóbicas ($\theta \geq 150^\circ$).



Figura 24- Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não-molhante; (d) não-molhante [56]

Entretanto, a teoria de Young foi proposta para uma superfície ideal: homogênea, plana e inerte. Quando superfícies reais eram analisadas, em muitas vezes, a relação da molhabilidade não podia ser

explicada pela equação de Young [54] [56]. Foi então que wenzel [57] e Cassie-Baxter [57] apresentaram duas equações com as quais tentaram explicar as superfícies reais em função da influencia da rugosidade e/ou morfologia da superfície.

Wenzel criou um novo modelo onde incluía o fator rugosidade na Equação de Young, acarretando em um novo θ^* calculado, como mostra a equação seguinte:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \quad (\text{Equação 2})$$

onde θ^* é o CA de uma gota de um líquido de uma superfície rugosa, θ é o CA de uma gota de líquido para uma superfície lisa, como descrita na Teoria de Young, e r é o fator rugosidade, dado pela área atual (rugosa) dividida pela área projetada (lisa) [55-57]. Considerando a rugosidade da superfície, Wenzel propôs um modelo com elevada adesão existente entre a gota do líquido e as cavidades rugosas da superfície, onde a gota penetra nas cavidades e fica em contato direto com a superfície rugosa. Isso dificulta o rolamento da gota de líquido da superfície, levando a um maior CAH.

O modelo de Cassie e Baxter considera que a gota de um líquido está sobre um substrato rugoso e poroso e, desta forma, o líquido fica suspenso sobre as cavidades rugosas. No modelo de Cassie-Baxter, a área superficial sólido-líquido fica suspensa sobre as cavidades rugosas. No modelo de Cassie-Baxter, a área superficial sólido-líquido (A_s) é introduzida na Equação de Young:

$$\cos\theta = A_s(\cos\theta + 1) - 1 \quad (\text{Equação 3})$$

No modelo proposto por Cassie-Baxter, o CAH diminui, pois a interface sólido-líquido decresce e a interface líquido-gasoso aumenta. Desta forma, a gota depositada na superfície do polímero não tem boas propriedades adesivas, podendo ser removida facilmente com uma pequena inclinação da superfície [56].

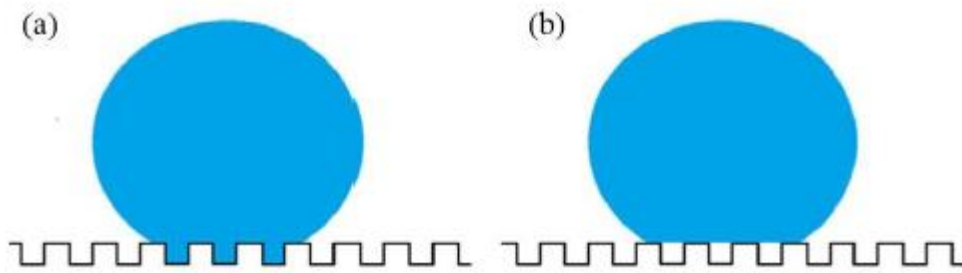


Figura 25- Gota de um líquido depositada sobre uma superfície rugosa pelo modelo de: (a) Wenzel; (b) Cassie-Baxter [56]

Aumentando a rugosidade diminuimos o ângulo de contato e conseqüentemente melhoramos adesão.

Em ambos os modelos dos CA's obtidos, são maiores do que os encontrados para a superfície lisa pela teoria Young, dependendo na natureza da superfície [56].

2.5.3 Energia Livre de Superfície

A energia livre de superfície ou tensão interfacial pode ser mais facilmente compreendida usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem mover-se livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), agindo em todas as direções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para o interior do mesmo (Figura 26) [46] [58].

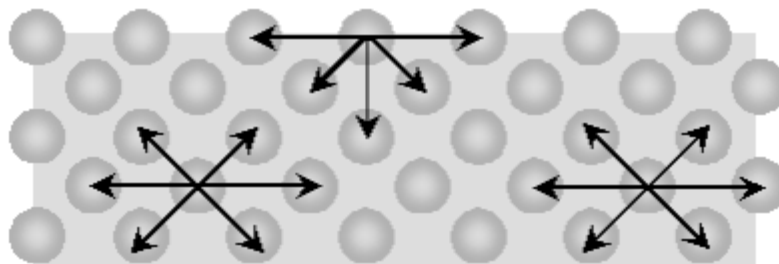


Figura 26- Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material [58]

Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. É justamente a diferença entre as energias das moléculas na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície, expressa como energia por unidade de área, mN/m.

A tensão superficial de um líquido pode ser diretamente medida da forma de uma gota pendente, que está prestes a cair da ponta de um doseador. A tensão superficial pode ser vista como uma “força de contração” que segura as moléculas umas com às outras, tal como uma membrana elástica. Um exemplo que ajuda a entender o efeito da tensão superficial da água é o facto de alguns insetos poderem andar em cima da água. É também o efeito da tensão superficial da água que permite que um pequeno clip flutue.

A energia de superfície e a tensão de superfície são dimensionalmente equivalentes mas numericamente iguais, e os termos são geralmente usados quase sem distinção. Ambas são representadas pela letra grega “ γ ” [46].

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas. Assim, quanto maior for a energia de superfície do sólido relativamente à do líquido mais facilmente este se espalha pela superfície do sólido. Pelo contrário, um líquido não se espalha numa superfície sólida com uma energia de superfície inferior à do líquido.

Os líquidos em sua maioria, exceto os metálicos, apresentam energia livre de superfície menor que 100 mN/M, por sua vez, os polímeros também possuem uma energia inferior a esse valor, deste modo existe uma certa restrição na molhabilidade [46] [59]. Estudos como tensão superficial crítica de Zisman [53], a teoria de Fowkes [60], a teoria de Wu [61], correlacionam dados de ângulos de contato com tensão superficial ou energia livre de superfície.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Formato dos materiais

Para a realização deste projeto foram utilizados filmes de elastômeros termoplásticos (TPEs), mais precisamente termoplásticos olefinicos (TPOs), originados a partir da extrusão de materiais em forma de grânulos (*pellets*) (figura 27).



Figura 27- Grânulos de um TPO

No processo de extrusão dos materiais granulados utilizou-se um pigmento (*masterbatch*) de polietileno de baixa densidade (LDPE), também em grânulos (figura 28), de cor preta, atribuindo deste modo cor aos polímeros extrudidos, com o objetivo de simplificar o estudo dos ensaios de caracterização, especialmente os ensaios de adesão, para que fosse explícito a extração do revestimento (lacas) durante a realização do mesmo e na medição dos ângulos de contato para que as gotas dos solventes utilizados fossem mais explícitas. A utilização do pigmento não se dá somente pelo facto de simplificar a realização dos ensaios, mas porque, também é utilizado ao nível da produção na empresa, com vista a corresponder aos requerimentos da indústria automobilística.



Figura 28- Grânulos de um pigmento

3.2 Processo de extrusão

Os filmes poliméricos são obtidos através do processo de extrusão. A extrusão é uma técnica de processamento de plásticos, desenvolvida para a produção de filmes planos, atribuindo calor ao polímero para lhe diminuir a viscosidade e pressão para induzir o seu escoamento. A feira dá forma ao fundido, posteriormente calandrado, consolidando o filme extrudido e arrefecendo-o.

A extrusora (figura 29) é constituída por uma tremonha, por onde é adicionada a composição (polímero e aditivos). Esta vai ser transportada ao longo de um parafuso aquecido; na primeira parte do parafuso o plástico ainda se encontra no estado sólido, inicia a fusão, funde totalmente e ganha pressão suficiente para ser “empurrado” através de um filtro e de uma feira.

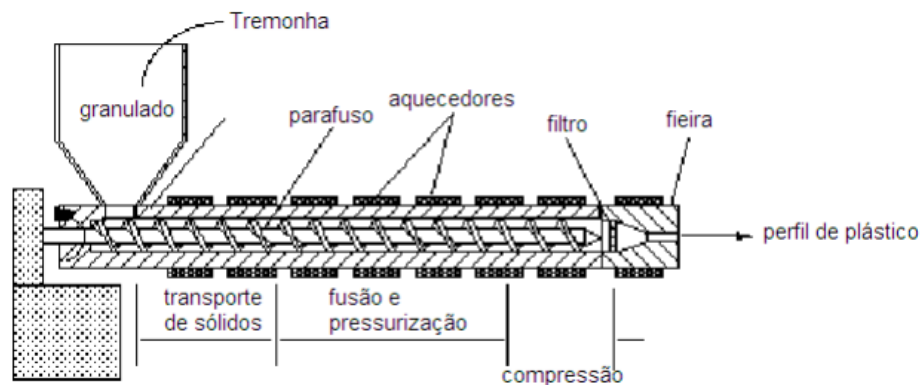


Figura 29- Representação do processo de uma extrusora

3.3 Equipamentos e ensaio comuns nas duas etapas do projeto

Para que a parte experimental seja entendida de uma melhor forma, a referência ao equipamento de tratamento superficial, Descarga corona, ao equipamento e processo de lacagem e ao equipamento e procedimento do ensaio de caracterização FTIR-ATR, utilizados tanto na primeira como na segunda etapa, são referidos primeiramente à explicação dos procedimentos das duas etapas do projeto.

3.3.1 Equipamento Descarga Corona

Após a extrusão dos filmes, eles passam por um tratamento superficial de Descarga Corona, cujo fabricante do equipamento é a Arcotec, sendo de 230 volts (V), 2.5 amperes (A) e 50 hertz (Hz).

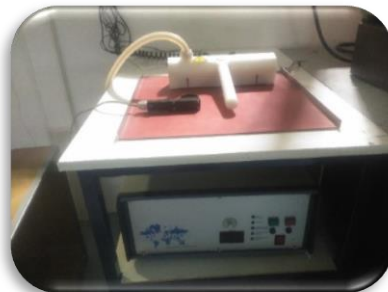


Figura 30- Equipamento manual de tratamento por descarga corona

3.3.2 FTIR-ATR

Através de testes espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no módulo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) (figura 31) é possível medir-se micrómetros ($0.5 - 5 \mu_m$) da superfície do polímero, devido à capacidade de penetração dos feixes de infravermelhos na amostra.

Esta técnica baseia-se na observação das ligações químicas em diferentes níveis de frequências. Estas frequências de vibração, ou frequências de ressonância (Anexo III e IV), são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a constituem. [7].

O equipamento de FTIR era da Perkin Elmer, ATR da PIKE (Gladi ATR), possuindo um diamante de cristal onde se coloca os filmes para medição, o diamante era limpo com acetona, o software utilizado foi o Spectrum 10.4.3.339. Para a obtenção dos resultados utilizou-se uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , 8 acumulações. Os gráficos obtidos são de transmitância (%T) / número de onda (cm^{-1}), cujo número de onda é especificado entre $4000-450 \text{ cm}^{-1}$.

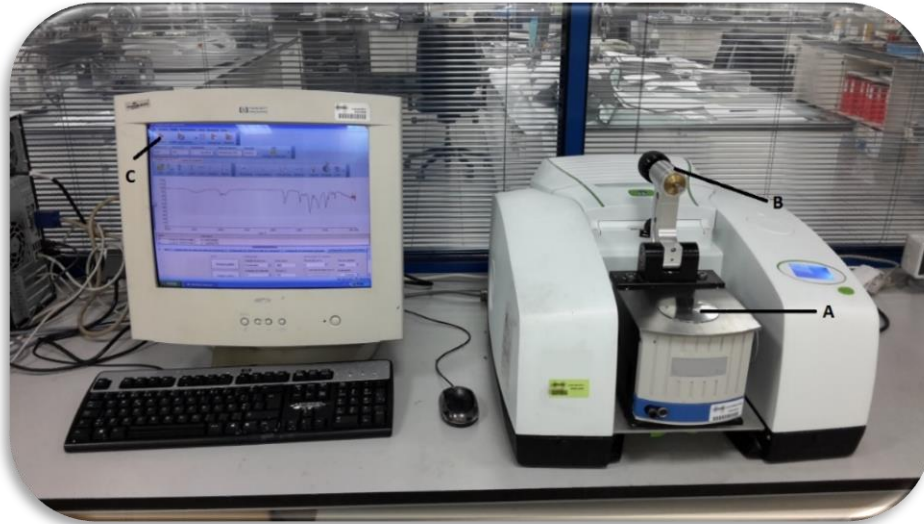


Figura 31- Aparelho de FTIR-ATR

Procedimento:

- I. Coloca-se o filme na base “A” do lado em que se efetuou o tratamento superficial;
- II. O braço de pressão “B” posiciona-se em cima do filme e o puxador a preto, desse braço, gira até se ouvirem 2 cliques;
- III. Por fim escolhe-se a opção varredura “C” e o gráfico correspondente ao filme medido é efetuado.

3.3.3 Processo de lacagem

A lacagem é um processo que se realiza antes dos ensaios de adesão (Cross-cut e Crockmaster). Este método consiste na passagem dos filmes, após tratamentos superficiais, por um aparelho (figura 32) que se destina a aplicar um revestimento, neste caso lacas de poliuretano (composta por um poliuretano de base policarbonato e um reticulante isocianato) à base de solvente, sobre os filmes. As lacas utilizadas são à base de solvente e não aquosas, visto que as à base de solvente possuem melhor molhabilidade no polímero. O fabricante deste aparelho é a Mathis, na lacagem dos filmes utiliza-se um cilindro de lacagem GTXXL.



Figura 32- Máquina de lacagem laboratorial

Após o processo de lacagem dos filmes procede-se à secagem dos mesmos numa Werna da Mathis (figura 33), na qual, as lacas basecoat e intermédia secam durante 15 segundos e a topcoat durante 40 segundos, todas as lacas são secas a uma temperatura de 140°C. Os tempos exercidos na secagem das lacas estão em conformidade com os da produção.



Figura 33- Forno de aquecimento de filmes lacados (Werna)

Na 1ªEtapa só se utiliza uma laca (L7895), já na 2ªEtapa utilizam-se 3 lacas (L7895, L7744, L7747).

3.4 Parte experimental da 1ª Etapa

3.4.1 Materiais

As formulações correspondentes à primeira fase do trabalho possuem 1 kg de material, sendo estas:

- 2XZEE: composta por 97 partes de um POE₁ (copolímero etileno-buteno) e 3 partes de materbatch LDPE;
- 2XZCL: composta por 57 partes de um TPV (EPDM parcialmente reticulado por peróxido e modificado com LDPE E LLDPE), 20 partes de um POE₂ (copolímero etileno-buteno), 20 partes LLDPE e 3 partes de materbatch LDPE;
- 2XZCI: composta por 57 partes de um TPO (PP cristalino (homopolímero) e uma borracha de etileno/propileno), 20 partes de LLDPE, 20 partes de EPDM totalmente reticulada por resinas fenólicas e 3 partes de materbatch LDPE.

A tabela seguinte representa certas propriedades mecânicas, físicas e térmicas, bem como algumas características dos materiais, características essas, das folhas técnicas dos mesmos.

Tabela 1- Propriedades mecânicas, térmicas e algumas características dos materiais utilizados

		Propriedades Físicas		Propriedades Mecânicas		Propriedades Térmicas		Características
		Massa volúmica (g/cm ³)	MFI g/10 min (190°C (a) ou 230°C (b), 2.16 kg)	Módulo tensão - na rotura (MPa)	Módulo flexão - 2% secante (MPa)	Temperatura de fusão (T _f)	Temperatura de transição vítrea (T _g)	
2XZEE	POE ₁	0.891	<0.50 (a)	2.80	43.5	165°C	-52.0°C	Boa flexibilidade, elasticidade e resistência; Baixo brilho.

2XZCL	TPV	0.88	20 (b)	6.5	4.5	—	—	Elevada flexibilidade; excelente resistência a uma ampla gama de temperaturas; Excelente resistência a produtos químicos.
	POE ₂	0.87	<0.50 (a)	2.90	11.5	50.0°C	-52.0°C	Maior peso molecular, maior dureza e maior resistência à fusão.
	LLDPE	0.917	2.3 (a)	6.30	43.0	220-280°C	—	Excelente capacidade de estiramento; Resistência ao impacto; Excelentes propriedades óticas.
2XZCI	TPO	0.88	0.8 (b)	13	330	163°C	50°C	Boa suavidade; Excelente processabilidade; Baixa rigidez e baixa dureza.
	EPDM	0.935	—	1.70	5.10	193-216°C	82°C	Alta resistência à tensão; Baixa densidade; Alta resistência ao calor.

Nota: os POEs utilizados na formulação 2XZEE e na 2XZCL são distintos.

3.4.2 Extrusão

Numa fase inicial do projeto procede-se à extrusão das formulações da empresa, respetivamente a 2XZEE, 2XZCL e a 2XZCI. A mini-extrusora (figura 34) utilizada neste processo, situada na empresa, é de monofuso, o output é de 8kg/h, dimensão da feira de L= 21 cm, sendo o seu fabricante a Periplast.



Figura 34- Mini-extrusora e calandra (A) da empresa

O filme extrudido é colocado na calandra (A), os rolos da calandra fecham e ajudam o filme a deslizar, conformando o filme e arrefecendo-o. O Gap (distância entre os rolos da calandra) utilizado na calandra foi de 0.3 mm.

A tabela seguinte expõe as condições operatórias do processamento dos filmes extrudidos.

Tabela 2- Condições operatórias para o processo de extrusão

Condições operatórias					
Formulações	Temperaturas na extrusora (°C)	Velocidade da calandra (cm/s)	Velocidade rotação do fuso (rpm)	Consumo do motor (W)	Pressão de saída (bar)
2XZCL	$T_1 = 170\text{ °C}$ $T_2 = 180\text{ °C}$	2,5	103	55	[37-45]
2XZCI	$T_3 = 185\text{ °C}$ $T_4 = 190\text{ °C}$	2,3	118	60	[60-65]
2XZEE	$T_5 = 200\text{ °C}$ $T_6 = 200\text{ °C}$	2,3	120	63	[50-60]

Os filmes extrudidos das 3 formulações obtiveram uma espessura de 0.45 mm, sendo as suas medidas, 15 cm à trama e variáveis à teia, uma vez que é a medida referente à direção de extrusão. Deste modo preparou-se amostras com medidas 15/29 cm (L/C) para a realização dos ensaios de caracterização.

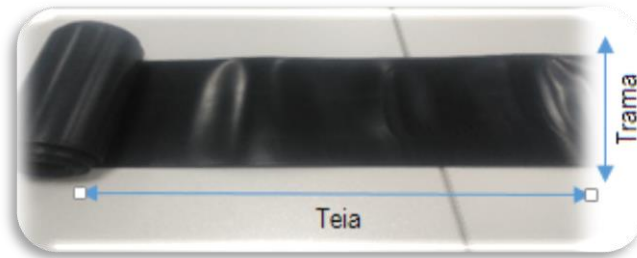


Figura 35- Filme extrudido na mini-extrusora

3.4.3 Tratamento Descarga Corona

Cada filme foi tratado no nível 5 (0,16 KW) e no nível 9 (0,36 KW) de potência do aparelho de descarga corona e em cada nível os filmes tiveram 6 e 12 passagens de descarga corona. Estes critérios de tratamento foram utilizados para se demonstrar as consequências da alteração da potência do tratamento e do número de passagens.

Na tabela 3 é possível observar-se essas condições.

Tabela 3- Tabela correspondente aos ensaios realizados no aparelho de descarga corona

Tratamento de corona			
Formulações	Nível de tratamento	Número de passagens (x)	Abreviação
2XZCL	Posição 5	6 x	2XZCL_5_6x
		12 x	2XZCL_5_12x
	Posição 9	6 x	2XZCL_9_6x
		12 x	2XZCL_9_12x
2XZCI	Posição 5	6 x	2XZCI_5_6x
		12 x	2XZCI_5_12x

	Posição 9	6 x	2XZCI_9_6x
		12 x	2XZCI_9_12x
2XZEE	Posição 5	6 x	2XZEE_5_6x
		12 x	2XZEE_5_12x
	Posição 9	6 x	2XZEE_9_6x
		12 x	2XZEE_9_12x

AS formulações sem tratamento são especificadas como: 2XZCL_ST, 2XZCI_ST e 2XZEE_ST

Nota: Como na produção o tratamento de corona tem uma potência de 2,2 KW, sensivelmente, para aproximar o tratamento de corona exercido manualmente ao da produção é necessário posicionarmos o tratamento no nível 9 (maior nível) e aplicar 6 passagens de descarga corona para se igualar esse valor.

A partir desta aproximação, escolheu-se um nível intermédio de tratamento (nível 5) e aplicou-se também o dobro das passagens (12) para cada polímero.

Importante: O tratamento por descarga corona, tanto na primeira etapa como na segunda, nas amostras respetivas a cada ensaio de caracterização, só é realizado antes de cada ensaio, ou seja, no dia em que se realizou os primeiros ensaios de FTIR e ângulos de contato, efetuou-se antes o tratamento para as amostras correspondentes a cada ensaio, no dia da lacagem o tratamento realizou-se antes desse processo.

3.4.4 FTIR-ATR

A medição no equipamento de FTIR-ATR foi realizada após 0 horas, 24 horas e 5 dias dos primeiros filmes tratados com descarga corona.



Figura 36- Aparelho de FTIR-ATR com filme da mini-extrusora da empresa

3.4.5 Ensaio de adesão (Cross-cut)

Antecedendo o ensaio de adesão é necessário executar o processo de lacagem para atribuir um revestimento aos filmes.

Para se lacarem as amostras tratadas com corona utilizou-se uma espuma de poliuretano juntamente com os filmes (figura 37), pois estes possuíam uma baixa espessura, o que prejudicava a aplicação da laca. Nesta fase só se utilizou uma laca - basecoat L7895 (designação da empresa), com energia superficial de 19 mN/m, sendo esta uma laca de poliuretano (composta por um poliuretano de base policarbonato e um reticulante isocianato).

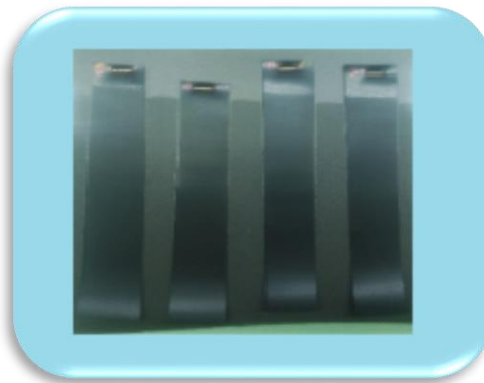


Figura 37- Espuma de poliuretano com filmes lacados

Os ensaios de cross-cut (figura 38) foram realizados 72 horas após a lacagem dos filmes poliméricos pois é o tempo necessário para que haja uma boa reticulação da laca nos filmes. Os mesmos ensaios foram realizados 24h e 5 dias após os primeiros.



Figura 38- Realização do ensaio de cross-cut num filme lacado

Procedimento segundo o método TSH1503G:

- I. Realiza-se 11 cortes verticais e 11 cortes horizontais, sobrepostos, na superfície dos filmes através de uma ferramenta de corte;
- II. Em seguida sobrepõem-se uma fita-cola nesses cortes e pressiona-se de modo que a fita fique bem colada à superfície do filme;
- III. Por último retira-se a fita-cola e visualiza-se se algum resíduo da laca está presente na fita-cola e a quantidade de laca que ficou aderida ao filme.

Através deste procedimento podemos ter informações se existe má ou boa adesão da laca aos filmes.

A utilização de só uma laca nesta fase é consequência do método de ensaio, ou seja, no caso do uso das 3 lacas, se a fita-cola possui-se vestígios de laca poderia ser uma falha adesiva entre as lacas utilizadas e não entre a primeira laca e o filme.

3.5 Parte experimental da 2ªEtapa

3.5.1Materiais

Na segunda etapa do projeto a formulação 2XZEE foi modificada com agentes compatibilizadores, os quais são:

- A: etileno-ácido-acrílico (EAA₁) - Bom filme;
- B: etileno-ácido-acrílico (EAA₂) - Filme rugoso;
- C: etileno-ácido-acrílico (EAA₂) e um elastômero poliolefinico com alta flexibilidade e elasticidade enxertado com anidrido maleico (MAH) – Filme bastante rugoso.

O composto “C” é uma junção de dois agentes compatibilizadores, com finalidade de promover uma maior adesão do polímero, neste caso 2XZEE, através da união das suas propriedades.

As formulações correspondentes à segunda fase do trabalho possuem 6 kg de material, sendo estas:

- 2XZEE: composta por 97 partes de um POE₁ (copolímero etileno-buteno) e 3 partes de materbatch LDPE;
- 2XZEE c/A: composta por 77 partes de um POE₁, 20 partes de “A” e 3 partes de materbatch LDPE;
- 2XZEE c/B: composta por 87 partes de um POE₁, 10 partes de “B” e 3 partes de materbatch LDPE;
- 2XZEE c/C: composta por 77 partes de um POE₁, 10 partes de “B”, 10 partes de um elastômero poliolefinico enxertado com MAH e 3 partes de materbatch LDPE;

A tabela seguinte representa certas propriedades mecânicas, físicas e térmicas, bem como algumas características dos materiais, sendo estes valores retirados das folhas técnicas dos materiais.

Tabela 4- Propriedades mecânicas, físicas e algumas características dos materiais utilizados.

	Propriedades Físicas		Propriedades Mecânicas		Propriedades Térmicas		Características	
	Massa volúmica (g/cm ³)	MFI g/10 min (190°C, 2.16 kg)	Módulo tensão - rotura (MPa)	Módulo flexão - 2% secante (MPa)	Temperatura de fusão (T _f)	Temperatura de transição vítrea (T _g)		
2XZEE	EAA ₁	0.938	1.5	22.5	—	97.8	—	Excelente aderência a quente e selabilidade; Excelente resistência a fissuras; Excelente dureza.
	EAA ₂	0.958	300	9.65	—	77.2	—	Excelente resistência a gordura e óleo; Alto brilho; Excelente clareza.

Elastômero poliolefínico enxertado com MAH	0.875	1.3	8.6	13,8	62.8	-53.9	Alta elasticidade com boa recuperação elástica; Excelente resistência ao impacto
--	-------	-----	-----	------	------	-------	---

Nota: os EAA's utilizados são distintos.

3.5.2 Extrusão

Na segunda fase do projeto procede-se à extrusão da pior formulação da empresa, a 2XZEE. A mini-extrusora (figura 39) utilizada neste processo, situada nas instalações de um fornecedor, é de duplo-fuso, output de 8 kg/h, uma dimensão da feira de L= 30 cm, sendo o seu fabricante a Krauss-Maffei.

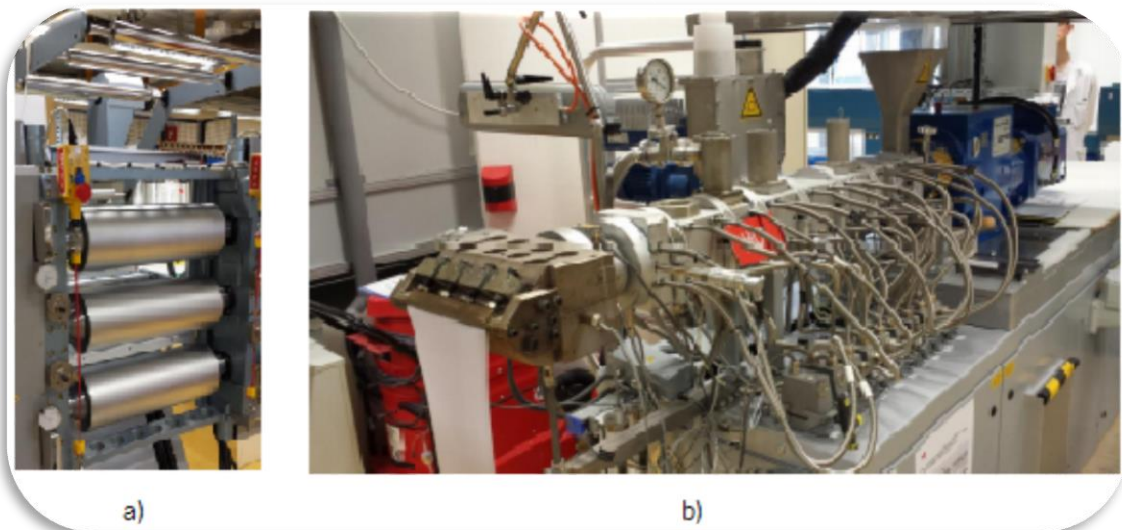


Figura 39- a) calandra; b) mini-extrusora de um fornecedor da empresa

O filme extrudido é colocado na calandra, os rolos da calandra fecham, ajudando o filme a deslizar, deste modo o filme é conformado e arrefecido. O Gap utilizado na calandra foi de 1 mm, deste modo os filmes não foram calandrados, devido a interesses de estudo interno.

A tabela seguinte expõe as condições operatórias do processamento dos filmes extrudidos

Tabela 5- Condições operatórias para o processo de extrusão

Condições operatórias							
Formulações	Temperaturas na extrusora (°C)	Velocidade da calandra (cm/s)			Velocidade rotação do fuso (rpm)	Consumo do motor (W)	Pressão de saída (bar)
		Rolo 1	Rolo 2	Rolo 3			
2XZEE	$T_1 = 40\text{ °C}$ $T_2 = 170\text{ °C}$ $T_3 = 180\text{ °C}$	Aberto	60 cm/s	20 cm/s	250	60	100
2XZEE c/A	$T_4 = 180\text{ °C}$ $T_5 = 180\text{ °C}$ $T_6 = 180\text{ °C}$				250	58	[84-98]
2XZEE c/B	$T_7 = 190\text{ °C}$ $T_8 = 190\text{ °C}$ $T_9 = 190\text{ °C}$				200	66	[74-84]
2XZEE c/C	$T_{10} = 200\text{ °C}$ $T_{11} = 200\text{ °C}$ $T_{12} = 200\text{ °C}$ $T_{13} = 200\text{ °C}$				200	64	80

Os filmes extrudidos das 4 formulações obtiveram uma espessura de 0.8 mm, sendo as suas medidas, 21 cm à trama e varáveis à teia, uma vez que é a medida referente à direção de extrusão. Deste modo preparou-se amostras com medidas 21/29 cm (L/C) para a realização dos ensaios de caracterização.



Figura 40- Filme extrudido na mini-extrusora do fornecedor

3.5.3 Tratamento radiação ultravioleta

Após a extrusão dos filmes, eles passam por um tratamento superficial de radiação ultravioleta, cujo fabricante do equipamento é o próprio fornecedor da empresa, esse equipamento contém uma lâmpada embutida em vácuo, essas lâmpadas emitem uma radiação com um comprimento de onda de 172nm. Os filmes foram tratados a 50 mJ/cm^2 .



Figura 41- Aparelho de tratamento or radiação ultravioleta

A tabela seguinte representa a designação do tratamento para cada formulação.

Tabela 6- Abreviações para o tratamento UV

Tratamento de radiação ultravioleta	
Formulações	Abreviação
2XZEE	2XZEE_UV
2XZEE c/A	2XZEE c/A_UV
2XZEE c/B	2XZEE c/B_UV
2XZEE c/C	2XZEE c/C_UV

3.5.4 Tratamento por descarga corona

Os filmes extrudidos são tratados superficialmente por descarga corona, no nível 9 (0,36 KW) de potência do equipamento, tendo sido efetuadas 20 passagens de tratamento.

A tabela seguinte representa a designação do tratamento para cada formulação.

Tabela 7- Abreviações para o tratamento de descarga corona

Tratamento de corona	
Formulações	Abreviação
2XZEE	2XZEE_corona
2XZEE c/A	2XZEE c/A_corona
2XZEE c/B	2XZEE c/B_corona
2XZEE c/C	2XZEE c/C_corona

Importante: O tratamento por descarga corona, tanto na primeira etapa como na segunda, nas amostras respetivas a cada ensaio de caracterização, só é realizado antes de cada ensaio, ou seja, no dia em que se realizou os primeiros ensaios de FTIR e ângulos de contato, efetuou-se antes o tratamento para as amostras correspondentes a cada ensaio, no dia da lacagem o tratamento realizou-se antes desse processo.

3.5.5 FTIR-ATR

A medição no equipamento de FTIR-ATR foi realizada após 0 horas, 24 horas e 5 dias dos primeiros filmes tratados com descarga corona.

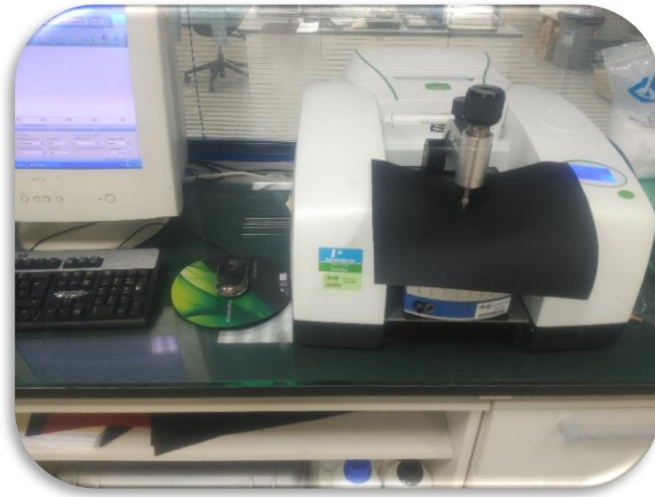


Figura 42- Aparelho FTIR-ATR com filme da mini-extrusora do fornecedor da empresa

3.5.6 Ângulos de contato

Este ensaio é realizado para se medir a energia superficial das formulações em debate, através da interpolação dos ângulos de contato (figura 43) obtidos de 3 solventes utilizados, sendo a água destilada, etilenoglicol (99,75%) e diiodometano (99%). O aparelho para medição dos ângulos de contato é da dataphysics (CA System OCA), utilizou-se o método de Laplace-Young para a medição dos ângulos dos 3 solventes e o método OWRK para se obter a energia de superfície de cada polímero.

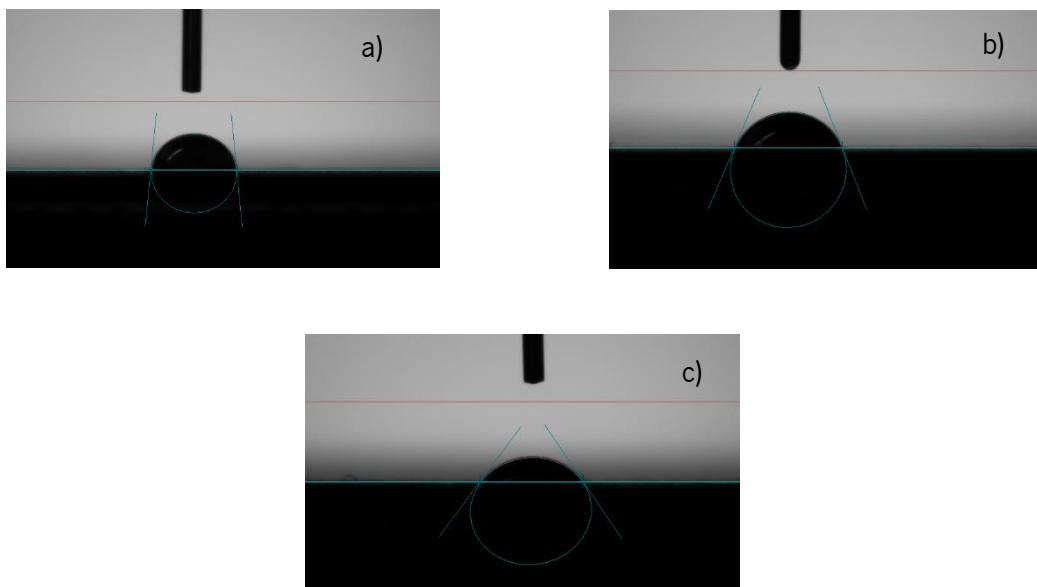


Figura 43- a) água; b) etilenoglicol; c) diiodometano

A tabela seguinte contém as especificidades de deposição das gotas para os 3 solventes.

Tabela 8- Características de deposição das gotas dos 3 solventes

Caraterísticas de deposição das gotas		
Solventes	Velocidade de deposição das gotas ($\mu\text{l/s}$)	Volume das gotas (μl)
Água destilada	2	3
Etilenoglicol	0,5	
Diiodometano	0,1	

3.5.7 Ensaio de adesão (Crockmaster)

Este ensaio de adesão, corresponde a um processo de fricção segundo a norma EN 20 105-A03, no qual um tecido de algodão 5/5 cm (L/C) é friccionado através do polímero por diversos ciclos, com o objetivo de remover o revestimento e com isto determinar o número de ciclos necessários para que isso se suceda. O equipamento utilizado para este ensaio é o Crockmaster (figura 44) da James H.Heal, o qual possui a capacidade de realizar 60 ciclos/minuto. Utilizou-se um peso de 19N para se efetuar o processo, onde se realizaram fricções de 500 em 500 ciclos.

Acima de 1000 ciclos a adesão é eficiente.



Figura 44- Aparelho de adesão (Crockmaster)

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Resultados da 1ª Etapa

4.1.1 Ensaio de FTIR-ATR

Em seguida estão representados dois gráficos, um correspondente às 3 formulações extrudidas sem tratamento de descarga corona e o outro com tratamento em diferentes níveis (5 e 9) e diferentes números de passagens do tratamento corona (6 e 12).

Estes gráficos foram medidos logo após do tratamento corona, ou seja 0 horas.

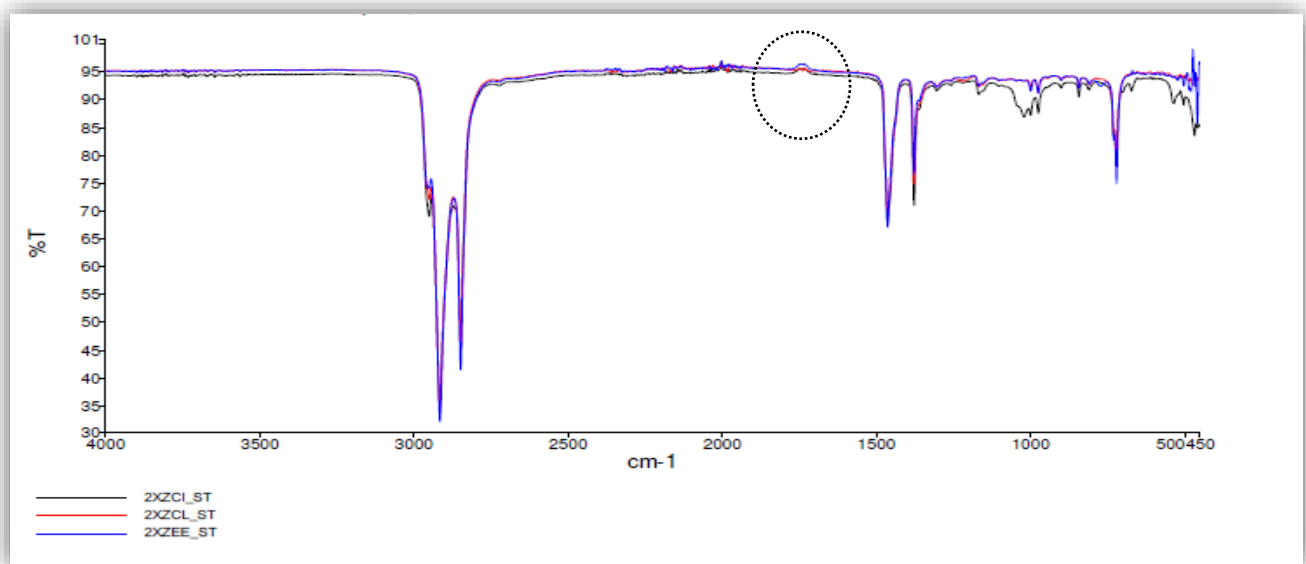


Figura 45- Gráfico correspondente aos filmes sem tratamento

Como podemos verificar no gráfico, não existe o aparecimento do grupo carbonilo, pois estes filmes não foram submetidos ao tratamento de descarga corona.

Na figura seguinte, são apresentados os gráficos dos filmes com tratamento corona.

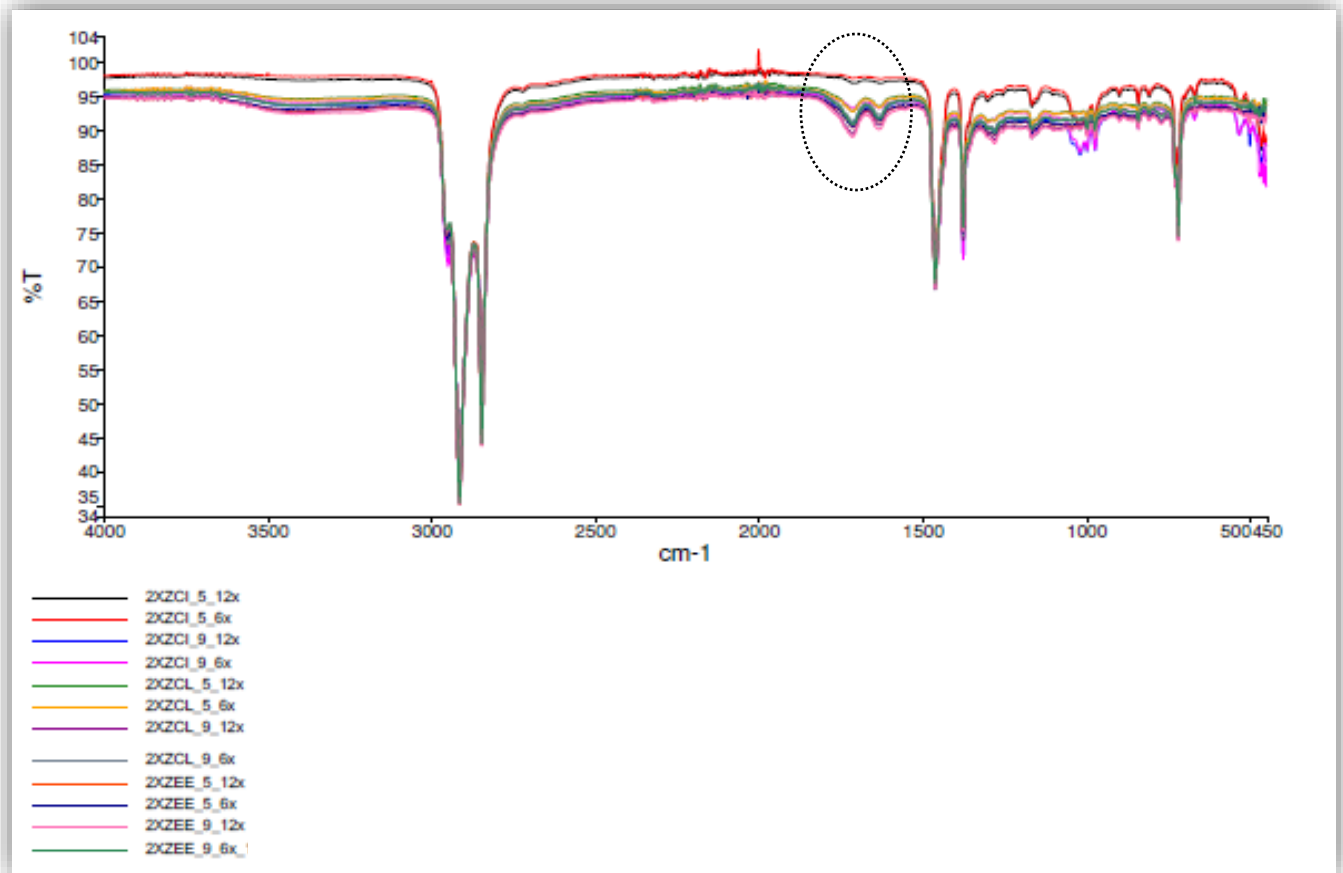


Figura 46- Filmes submetidos ao tratamento corona

Quando os filmes são tratados superficialmente, neste caso com descarga corona, visualizamos que nas suas superfícies formam-se novas ligações químicas, ligações correspondentes ao grupo carbonilo (C=O), o seu pico é aproximadamente 1720 cm^{-1} .

Dá-se o aparecimento dessas ligações porque, como já referido, com o tratamento corona as superfícies dos polímeros oxidam pela introdução de átomos de oxigénio.

Símbologia:

- ✓ 1°- Corresponde à medição no FTIR após 0 horas do tratamento corona;
- ✓ 2°- Corresponde à medição no FTIR após 24 horas do tratamento corona;
- ✓ 3°- Corresponde à medição no FTIR após 5 dias do tratamento corona;

Os gráficos seguintes representam o decaimento ao longo do tempo (0h, 24h, 5 dias) do tratamento corona para os níveis 5 e 9 da formulação 2XZCI.

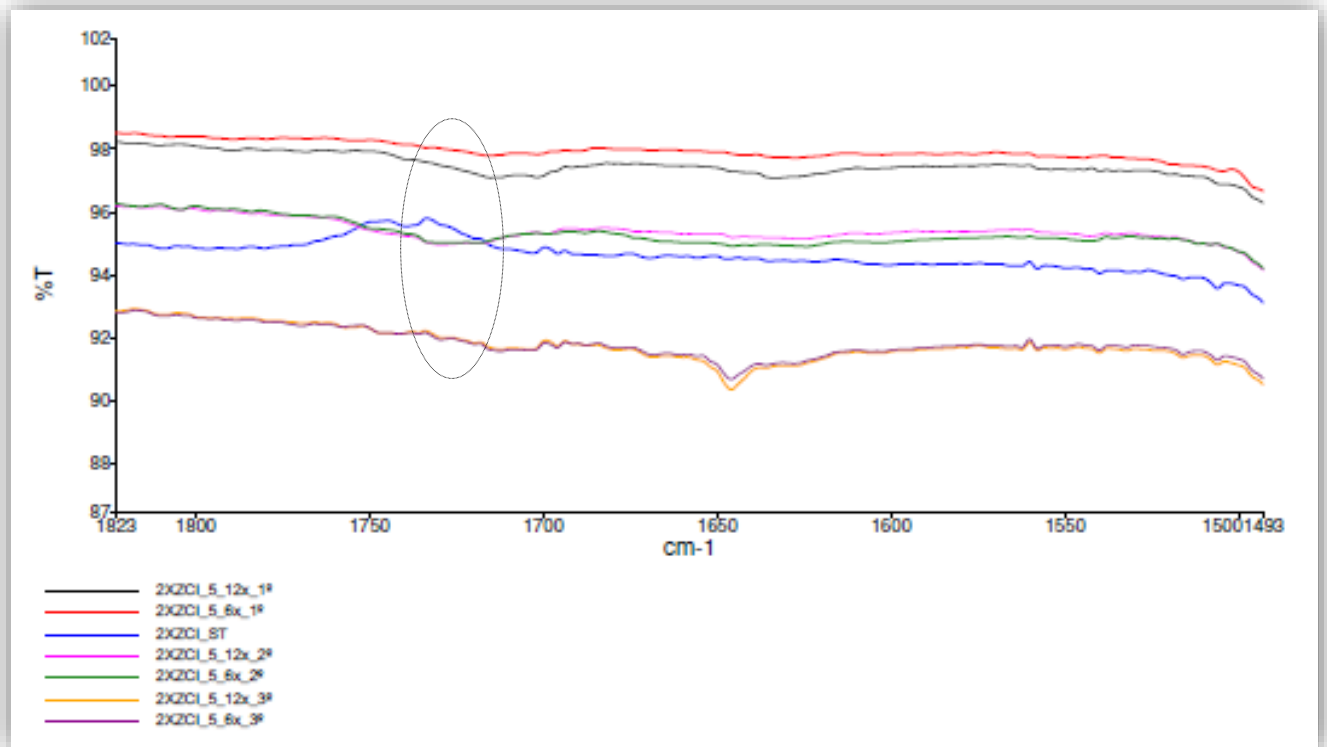


Figura 47- Decaimento do tratamento corona no nível 5 para a formulação 2XZCI

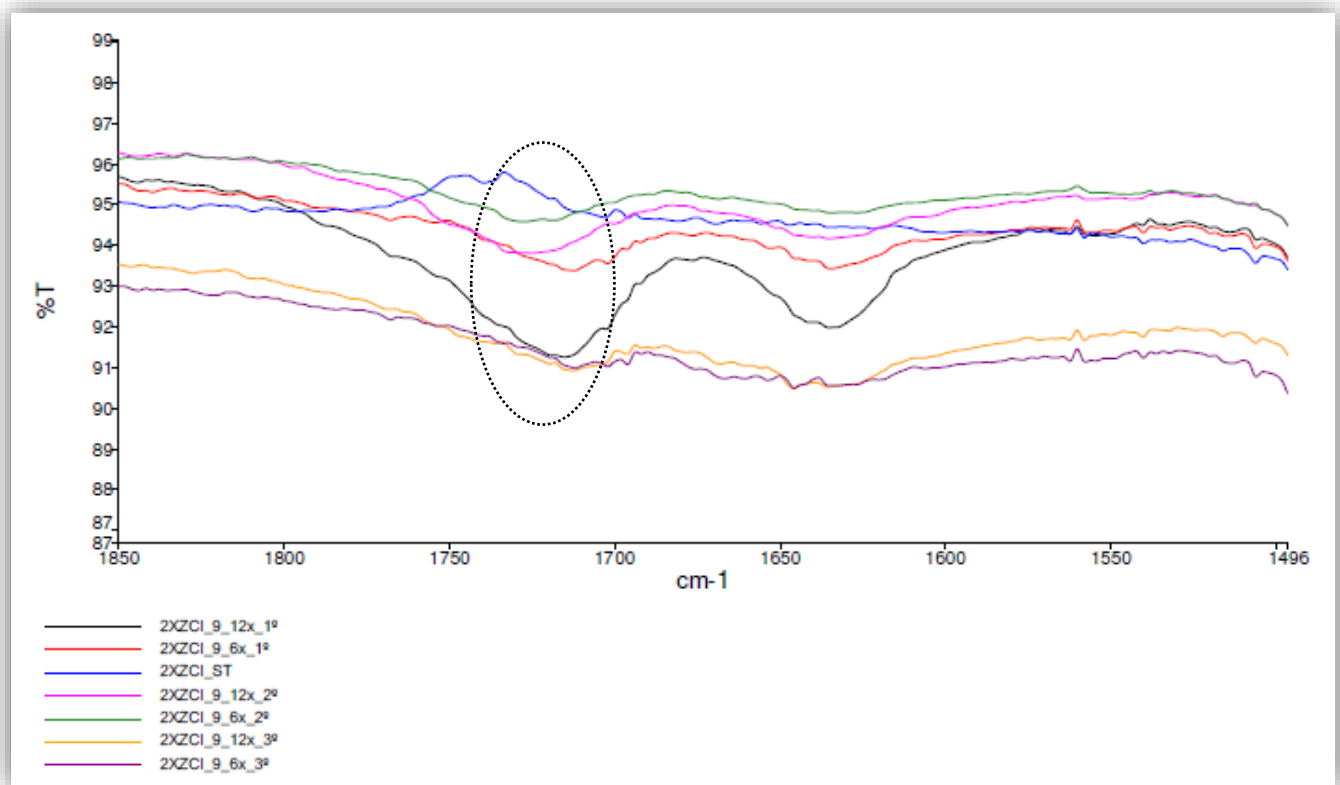


Figura 48- Decaimento do tratamento corona no nível 9 para a formulação 2XZCI

No gráfico da figura 47 podemos verificar que o tratamento no nível 5 não é eficaz, pois não é possível verificarmos o aparecimento dos grupos carbonilos (C=O).

Respetivamente ao gráfico da figura 48 verifica-se que o tratamento no nível 9 é eficiente e que ao longo do tempo esse tratamento sofre um processo de degradação.

Os gráficos seguintes representam o decaimento ao longo do tempo (0h, 24h, 5 dias) do tratamento corona para os níveis 5 e 9 da formulação 2XZCL.

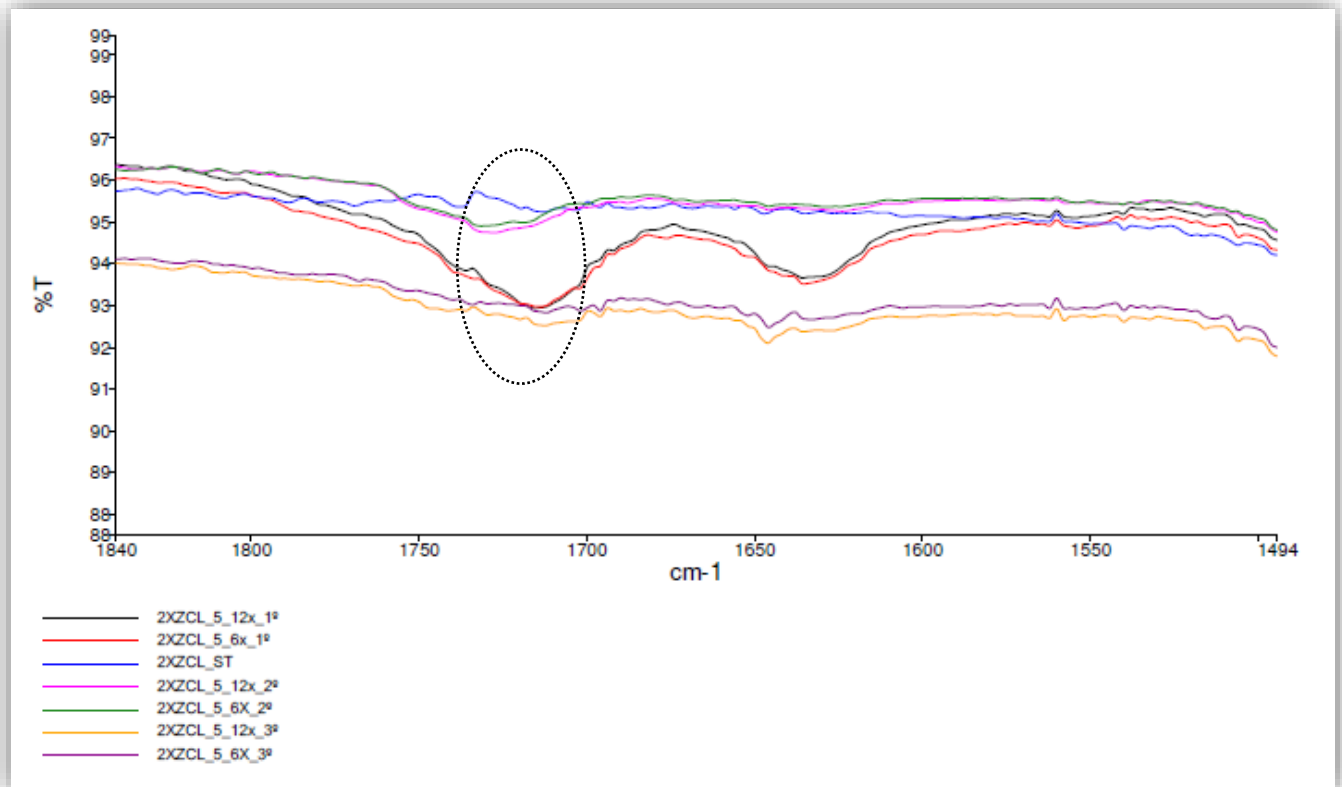


Figura 49- Decaimento do tratamento corona no nível 5 para a formulação 2XZCL

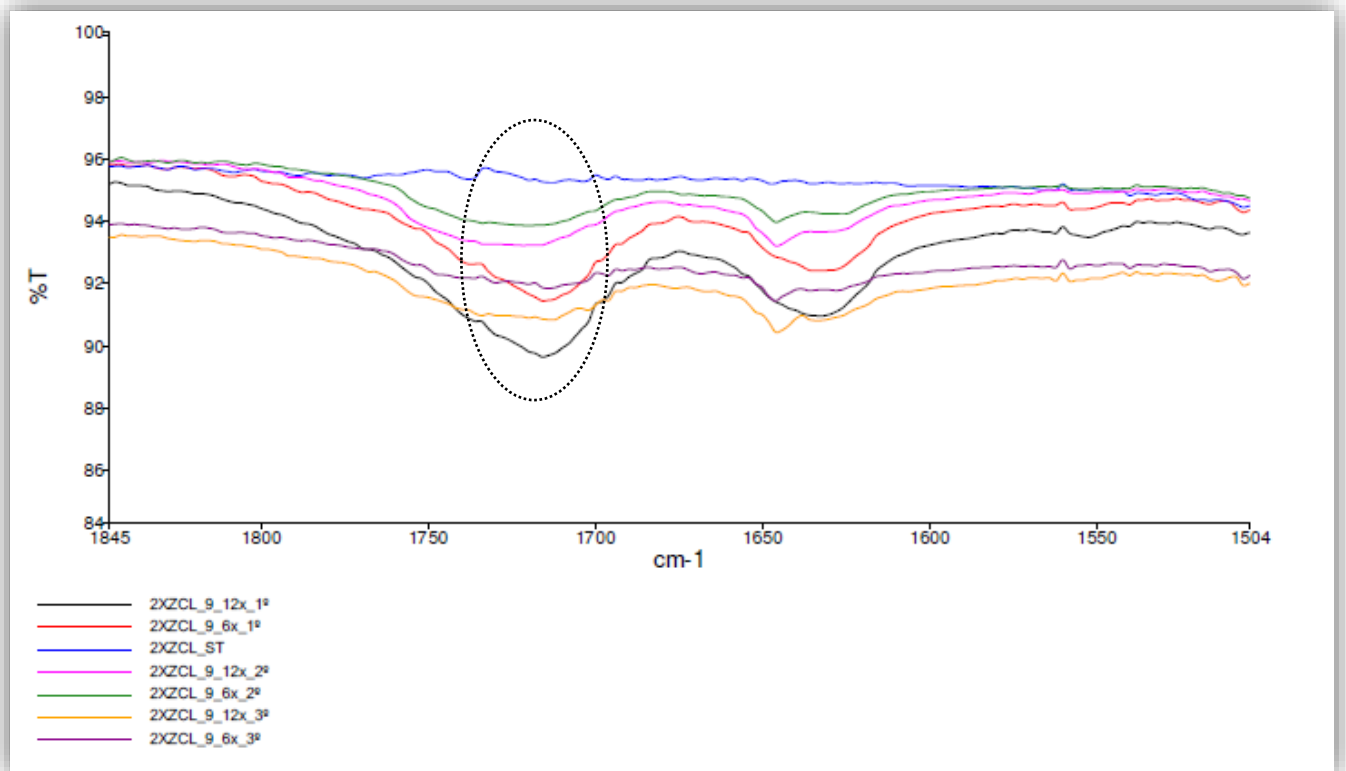


Figura 50- Decaimento do tratamento corona no nível 9 para a formulação 2XZCL

Com o gráfico da figura 49, verifica-se que o tratamento no nível 5 é insuficiente, pois apesar de na primeira medição os grupos carbonílicos estarem presentes, esses mesmos grupos desaparecem ao longo do tempo, o que indica um mau tratamento superficial.

A figura 50 demonstra um tratamento superficial eficaz para o nível 9, mas com o decorrer do tempo ocorre um decaimento nesse tratamento.

Os gráficos seguintes representam o decaimento ao longo do tempo (0h, 24h, 5 dias) do tratamento corona para os níveis 5 e 9 da formulação 2XZEE.

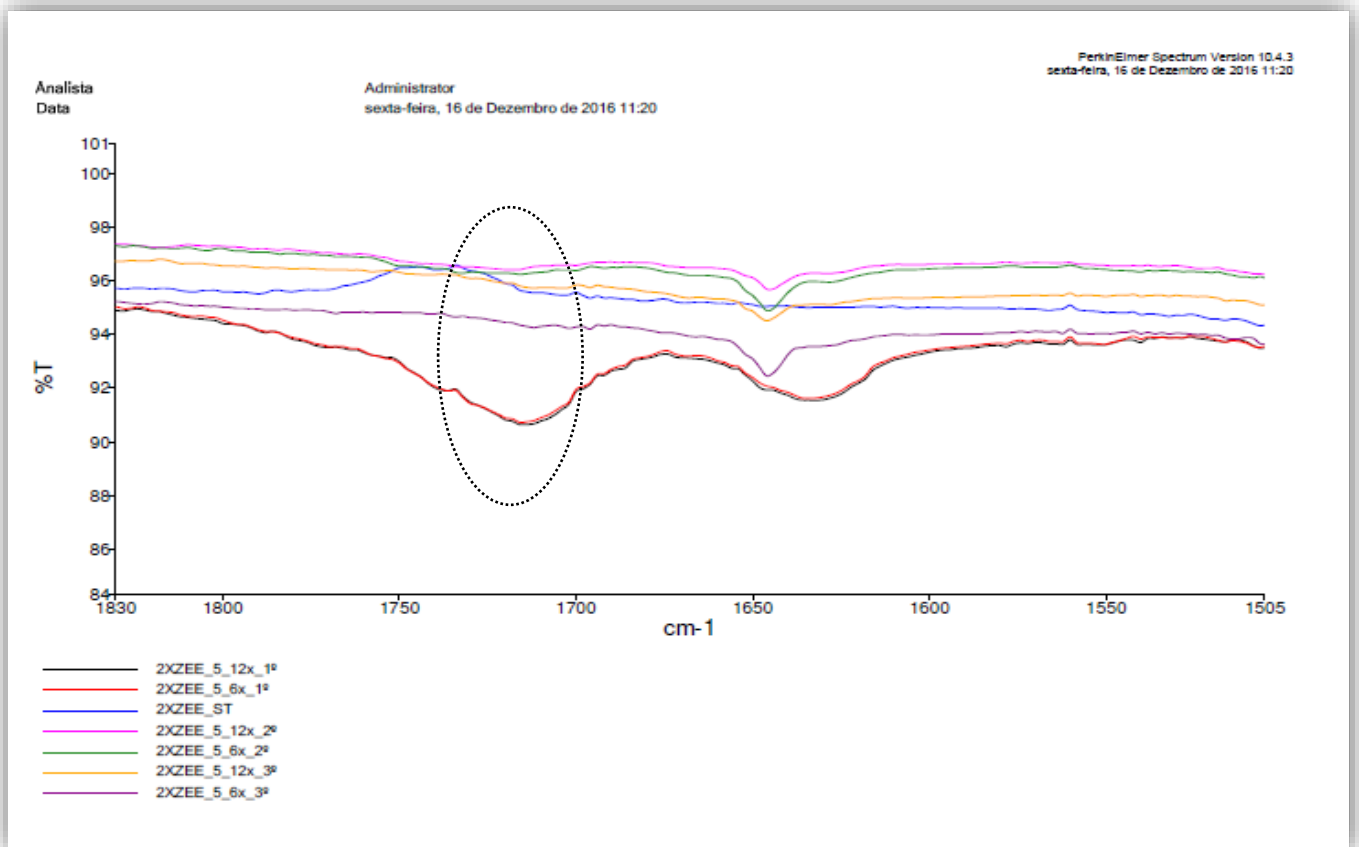


Figura 51- Decaimento do tratamento corona no nível 5 para a formulação 2XZEE

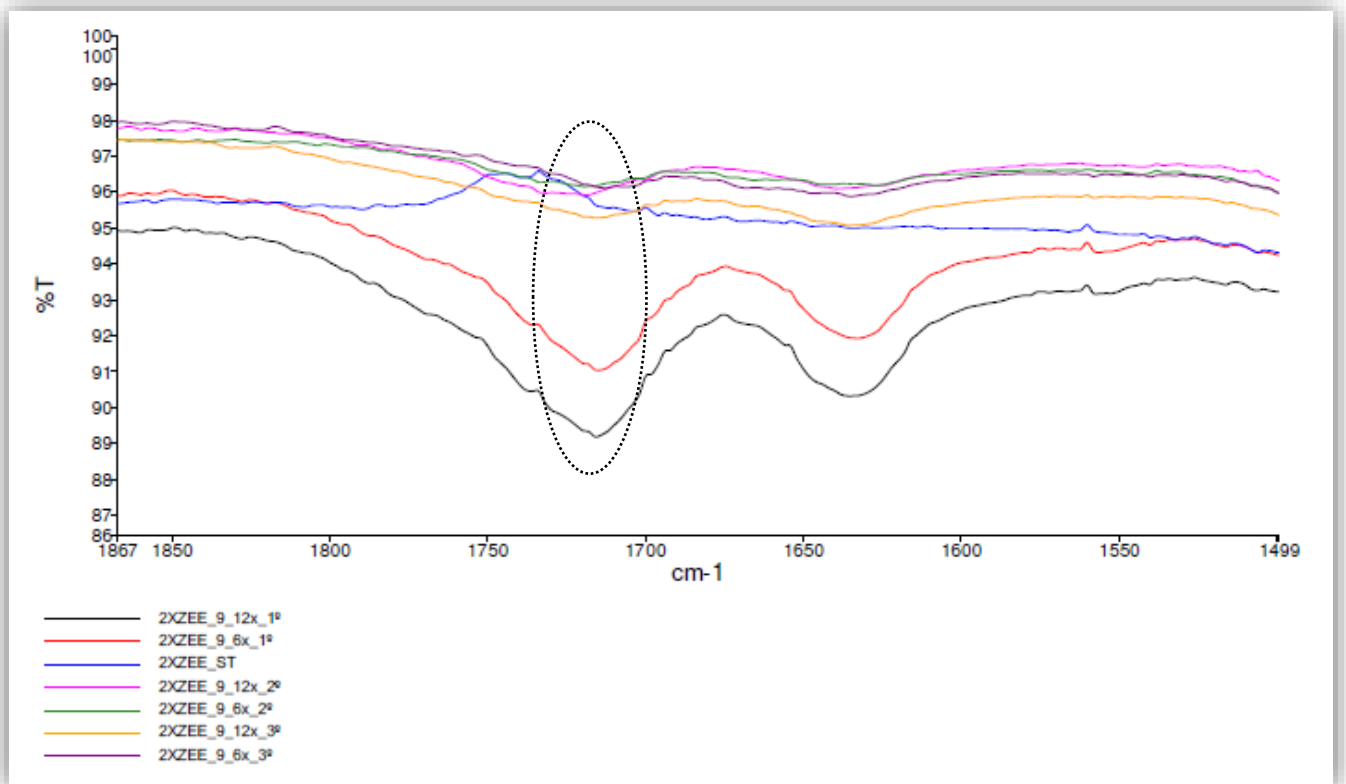


Figura 52- Decaimento do tratamento corona no nível 9 para a formulação 2XZEE

Em relação à formulação 2XZEE verificamos que o tratamento no nível 5 (figura 51) também não é eficaz, este tratamento sofre uma grande degradação ao longo do tempo.

Em respeito ao tratamento no nível 9 (figura 52) para esta formulação, podemos afirmar que também não se pode considerar um tratamento eficaz, pois visualiza-se uma elevada degradação com o decorrer do tempo.

Visto que o tratamento no nível 5 não é eficaz em todos os casos estudados, os gráficos seguintes são respetivos à comparação do tratamento no nível 9, ao longo do tempo, para as 3 formulações.

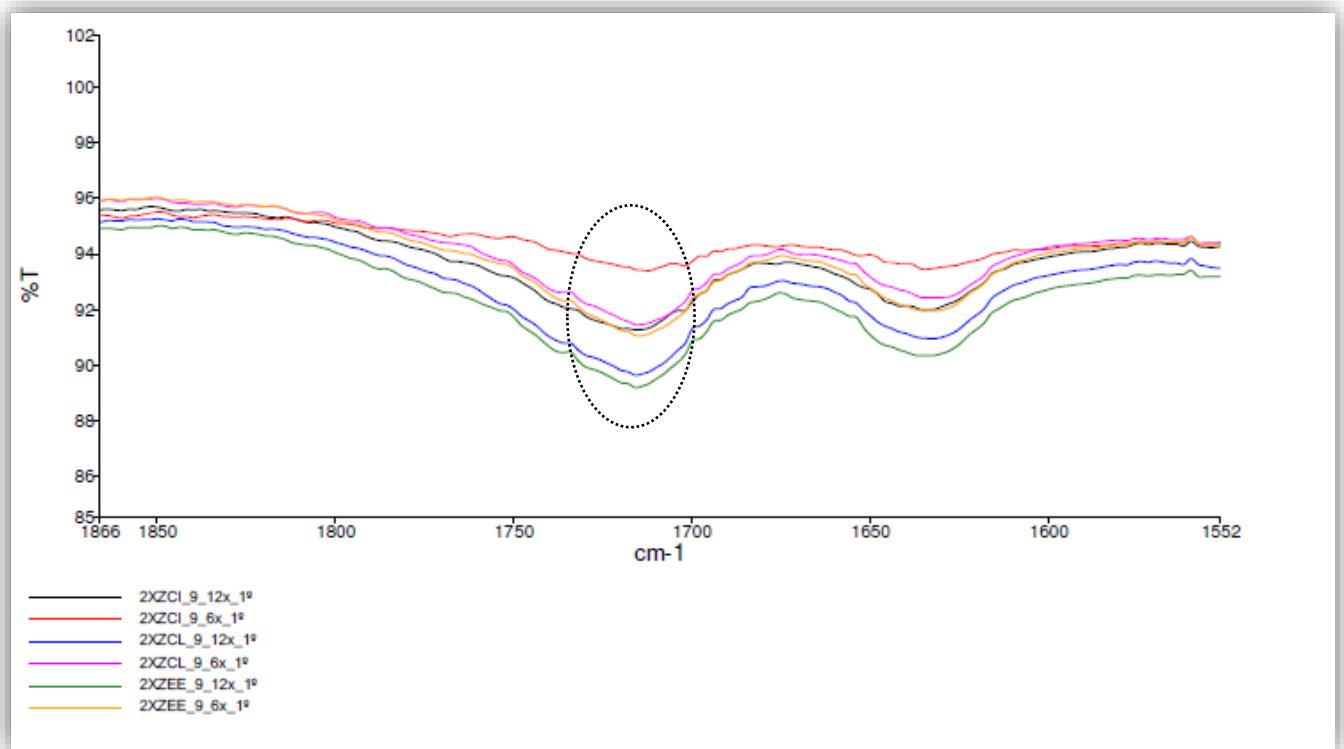


Figura 53- Comparação do tratamento no nível 9 para as 3 formulações (0 horas)

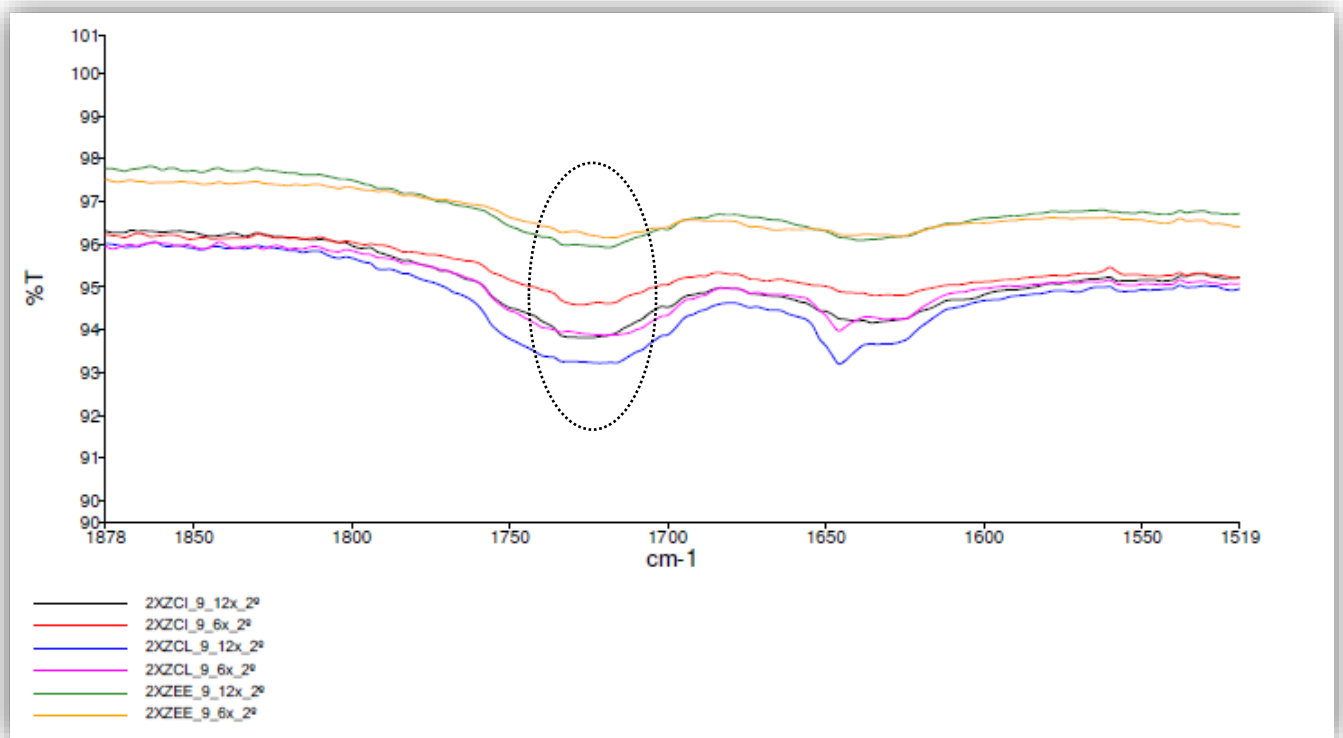


Figura 54- Comparação do tratamento no nível 9 para as 3 formulações (24 horas)

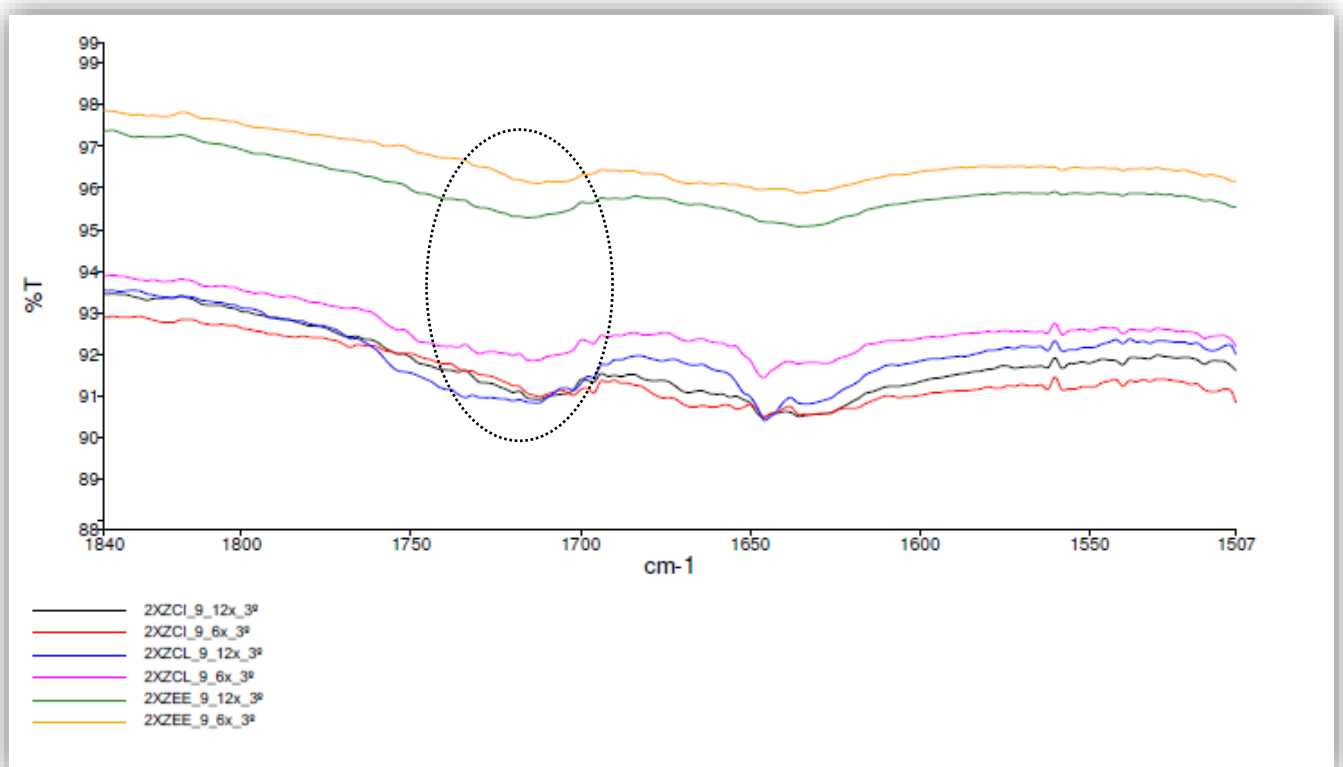


Figura 55- Comparação do tratamento no nível 9 para as 3 formulações (5 dias)

Em suma verificamos, na figura 52, que na medição efetuada logo após o tratamento de descarga corona no nível 9 a formulação 2XZEE correspondente a 12 passagens apresenta um quantidade mais elevada dos grupos carbonilo, mas com o decorrer do tempo a sua degradação é mais acentuada.

Por outro lado o tratamento de descarga corona tem níveis inferiores de degradação para a formulação 2XZCL.

Com um aumento do número de passagens é possível verificar-se uma maior presença dos grupos carbonilos presentes nos polímeros.

No Anexo V encontram-se os gráficos respetivos à comparação do tratamento no nível 5, ao longo do tempo, para as 3 formulações.




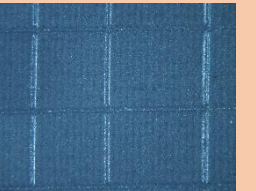

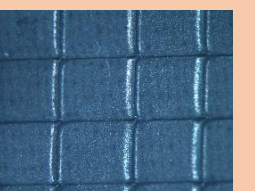




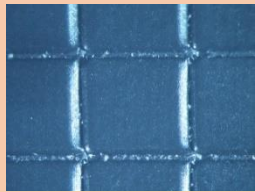
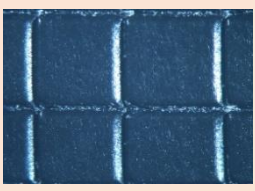
4.1.2 Ensaio de Cross-cut

Como se verifica que o tratamento de descarga corona no nível 5 não é eficaz, os ensaios de cross-cut só foram realizados para filmes com tratamento no nível 9 e com 6 passagens.

Poder-se-ia ter realizado os ensaios também para 12 passagens no nível 9 de tratamento, mas o essencial é verificar se existe bom ou mau tratamento nos polímeros tratados com uma potência de tratamento igual à existente na produção, como verificado anteriormente, essa potência corresponde ao nível 9 de tratamento com 6 passagens.

Na tabela seguinte são demonstradas imagens do microscópio correspondentes á adesão da laca em filmes tratados com descarga corona no nível 9 com 6 passagens e sem tratamento ao longo do tempo (0 horas, 24 horas e 5 dias).

Tabela 9- - Imagens microscópicas do ensaio de cross-cut

Imagens do cross-cut			
Formulações	1ºLacagem	2ºLacagem	3ºLacagem
2XZCL_9_6x			
2XZCI_9_6x			
2XZEE_9_6x			
	Única lacagem		
2XZCL_ST			
2XZCI_ST			
2XZEE_ST			

A partir das imagens presentes na tabela 9 podemos verificar que a adesão da laca aos filmes mantêm-se ao longo do tempo, isto deve-se ao bom tratamento superficial a que os filmes são sujeitos.

Para a formulação 2XZCL na 2ª Lacagem é possível verificar-se uma má adesão da laca, isto pode ser explicado através de impurezas presentes no filme no processo de lacagem.

Para as formulações sem tratamento é possível verificar-se que na formulação 2XZCL estão presentes restos de laca, porém nas outras duas formulações a laca foi completamente removida.

4.2 Resultados da 2ª Etapa

4.2.1 Ensaio de FTIR-ATR

Nesta etapa os ensaios são mais aprofundados pois é a etapa mais importante do projeto.

O gráfico seguinte é relativo à formulação 2XZEE, bem como a mesma formulação modificada com o componente “A”, “B” e “C”, sem nenhum tratamento superficial.

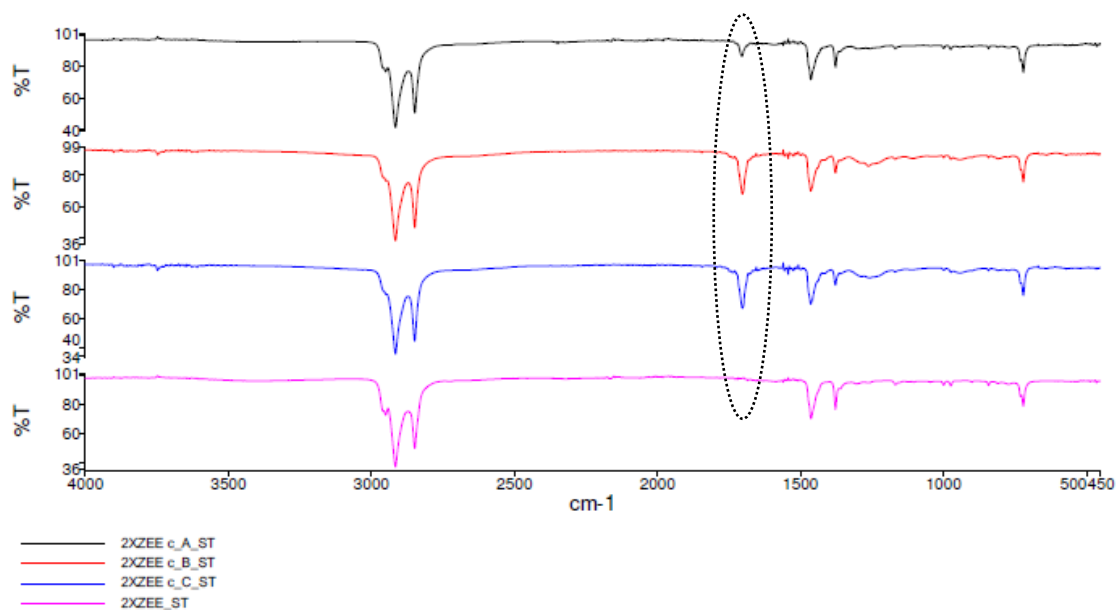


Figura 56- Formulações sem tratamento superficial

Uma vez que o grupo funcional carbonilo (C=O) é o de maior realce na oxidação da superfície, tendo em vista uma melhoria na adesão dos filmes, grupo esse que se encontra por volta de 1720 cm^{-1} , em seguida estão apresentadas as áreas dos picos desse grupo funcional para cada formulação.

As áreas nos gráficos de FTIR-ATR só se efetuam quando os gráficos são de absorvância e não de transmitância como é o caso, porém, para uma melhor compreensão do nível de enxerto do grupo funcional nas superfícies poliméricas efetuou-se a área de cada pico.

Tabela 10- Áreas dos picos pertencentes ao grupo C=O

Enxerto C=O	
Formulação	Área
2XZEE_ST	0
2XZEE c/A_ST	107,86
2XZEE c/B_ST	469,71
2XZEE c/C_ST	514,40

Pode-se observar que a formulação 2XZEE sem adição não possui nenhum grupo funcional, já a formulação 2XZEE modificada com o componente “C” é que possui maior quantidade dos grupos funcionais carbonilo, uma vez que o componente “C” na sua constituição já os possui, tanto como o componente “A” e “B” mas em menor quantidade.

Símbologia:

- ✓ 1º- Corresponde à medição no FTIR após 0 horas do tratamento de radiação ultravioleta;
- ✓ 2º- Corresponde à medição no FTIR após 24 horas do tratamento de radiação ultravioleta;
- ✓ 3º- Corresponde à medição no FTIR após 5 dias do tratamento de radiação ultravioleta;

Tratamento por radiação ultravioleta

Os 5 gráficos seguintes são respetivos ao decaimento do tratamento ultravioleta para as 4 formulações ao longo do tempo.

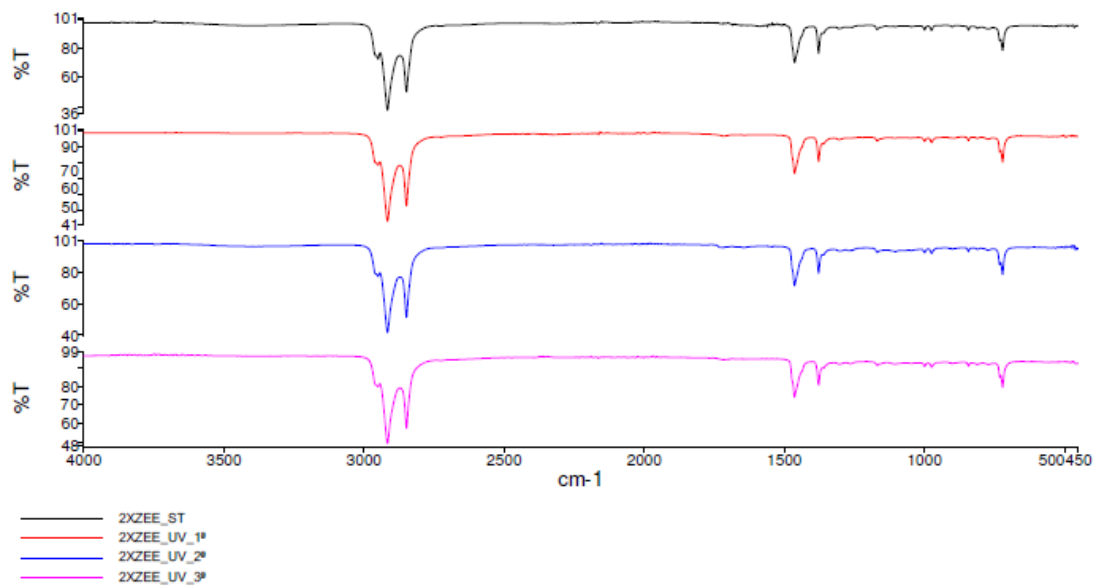


Figura 57- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE

Visto que para a formulação 2XZEE não se consegue visualizar um aparecimento do pico após tratamento ultravioleta, procede-se a uma ampliação na zona do aparecimento do grupo carbonilo.

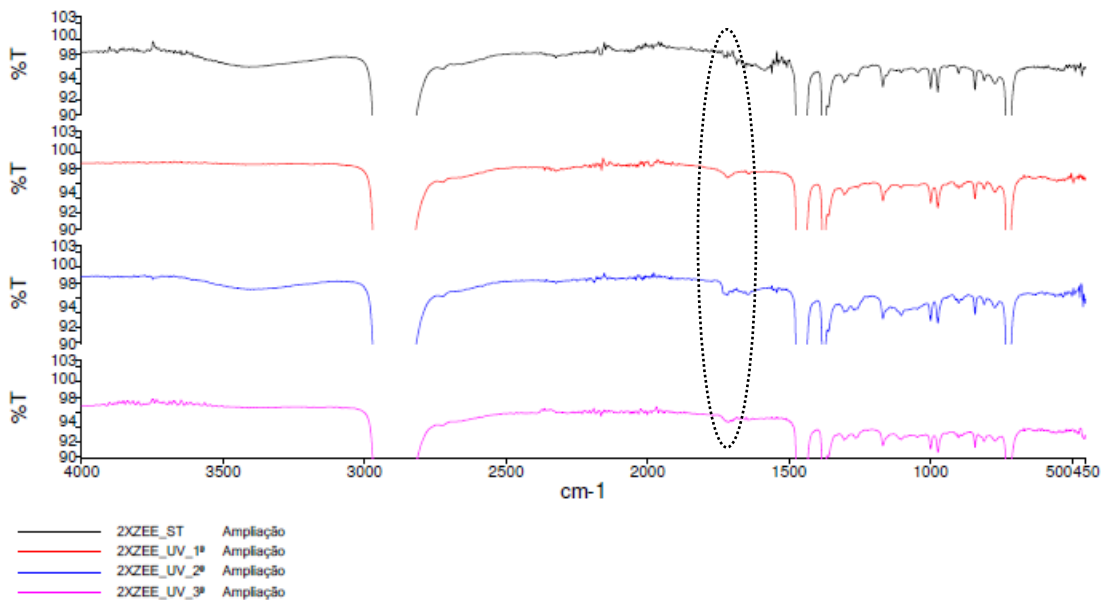


Figura 58- Ampliação dos gráficos do decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE

Como já verificado a formulação 2XZEE sem tratamento não possui nenhum grupo funcional carbonilo, a ampliação pode induzir em erro parecendo um pico, mas não o é, o que se verifica nessa linha de base é o ruído do aparelho de medição de FTIR-ATR.

Em seguida apresenta-se os gráficos para as outras 3 formulações ao longo do tempo.

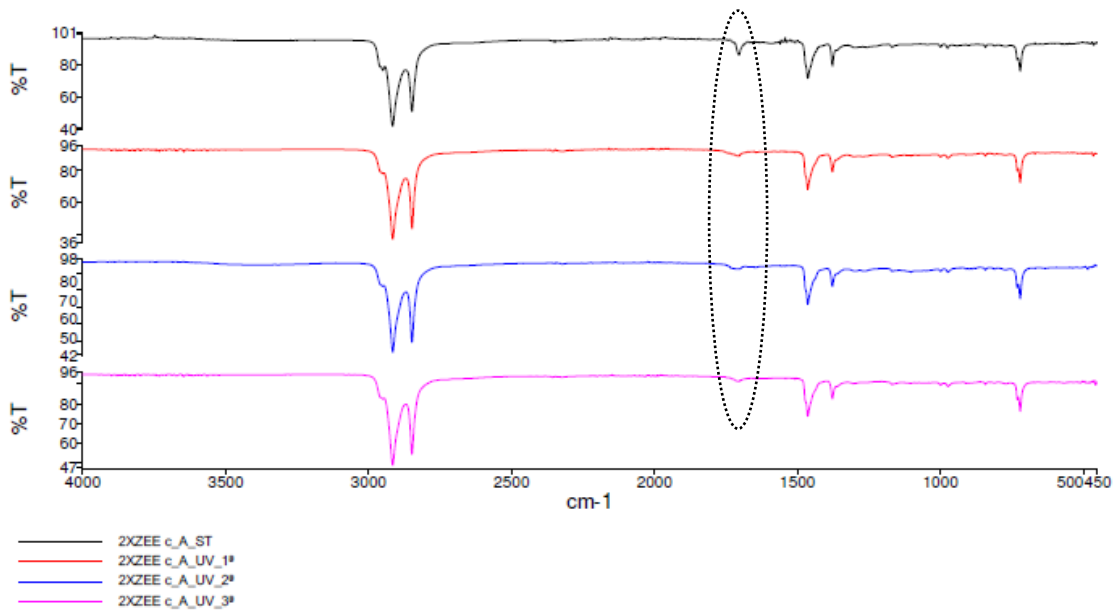


Figura 59- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE c_A

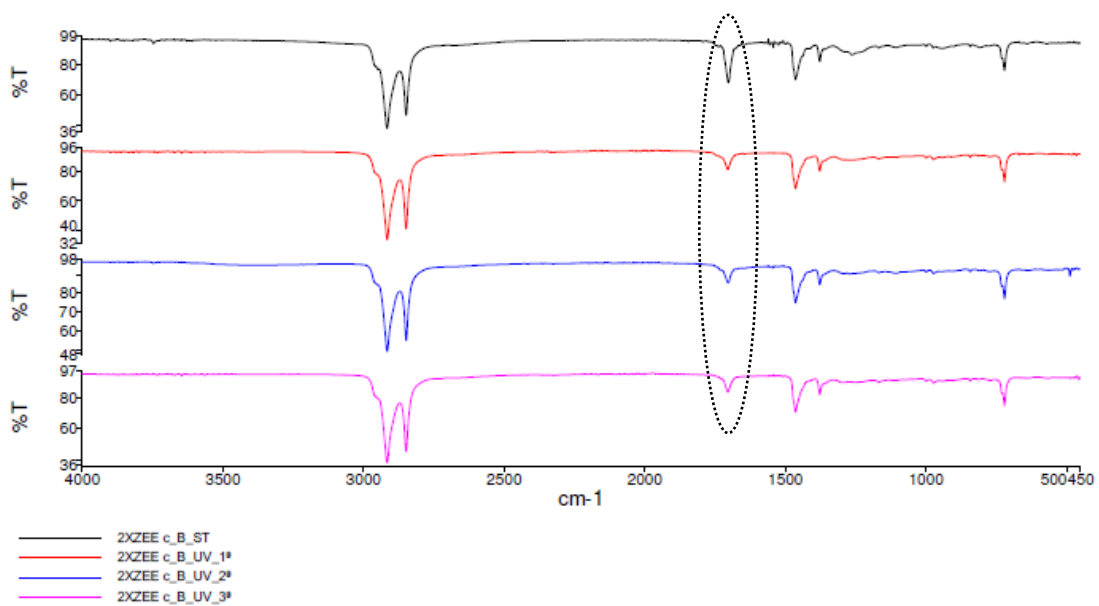


Figura 60- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE c_B

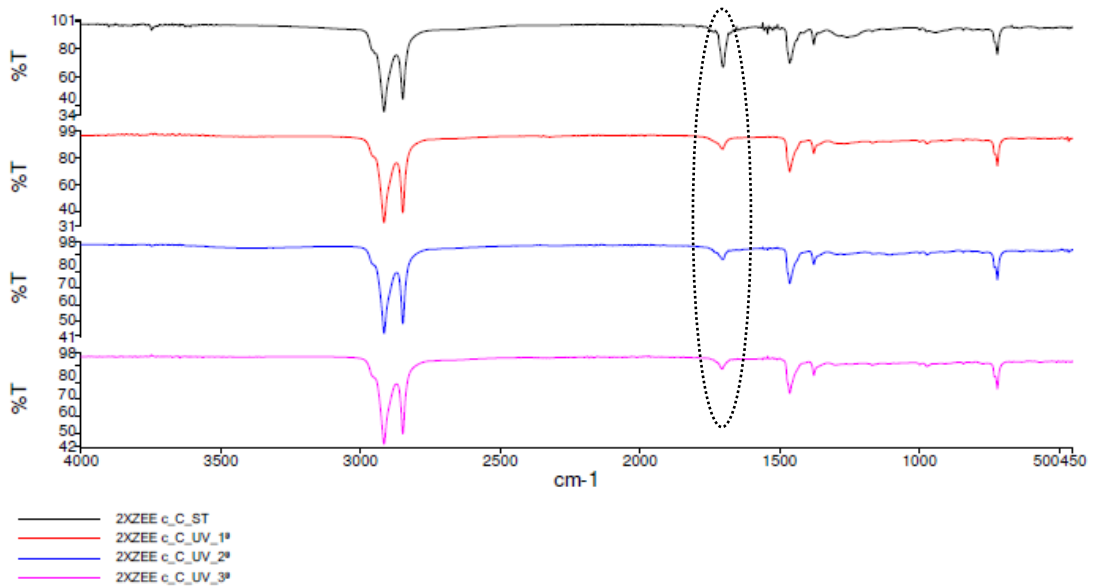


Figura 61- Decaimento após radiação ultravioleta para a formulação 2XZEE c_C

A tabela seguinte demonstra o decaimento do tratamento por radiação ultravioleta para as 4 formulações, uma situação que se verifica para todas elas, através da comparação das áreas dos picos correspondentes ao grupo carbonilo.

Tabela 11- Áreas dos picos C=O ao longo do tempo

Decaimento do tratamento por radiação ultravioleta				
Formulações	Áreas			
	Sem tratamento (ST)	1ª Medição	2ª Medição	3ª Medição
2XZEE	0	29,94	20,7	9,27
2XZEE c/A	107,86	72,79	41,54	34,55
2XZEE c/B	469,71	348,57	247,03	243,87
2XZEE c/C	514,40	305,35	209,80	184,54

Através deste tratamento verifica-se que para a formulação 2XZEE existe incorporação do grupo carbonilo, já para as outras 3 formulações, com a utilização do tratamento superficial o grupo funcional diminui respectivamente às amostras sem tratamento, onde na formulação 2XZEE c/C existe um maior decréscimo.

Para todas as formulações existe um decaimento do tratamento por radiação ultravioleta, sendo que o maior envelhecimento é respectivo à formulação 2XZEE c/C, onde o menor decaimento refere-se à 2XZEE.

Tratamento por Descarga Corona

Os 5 seguintes gráficos correspondem ao decaimento do tratamento descarga corona ao longo do tempo para as 4 formulações.

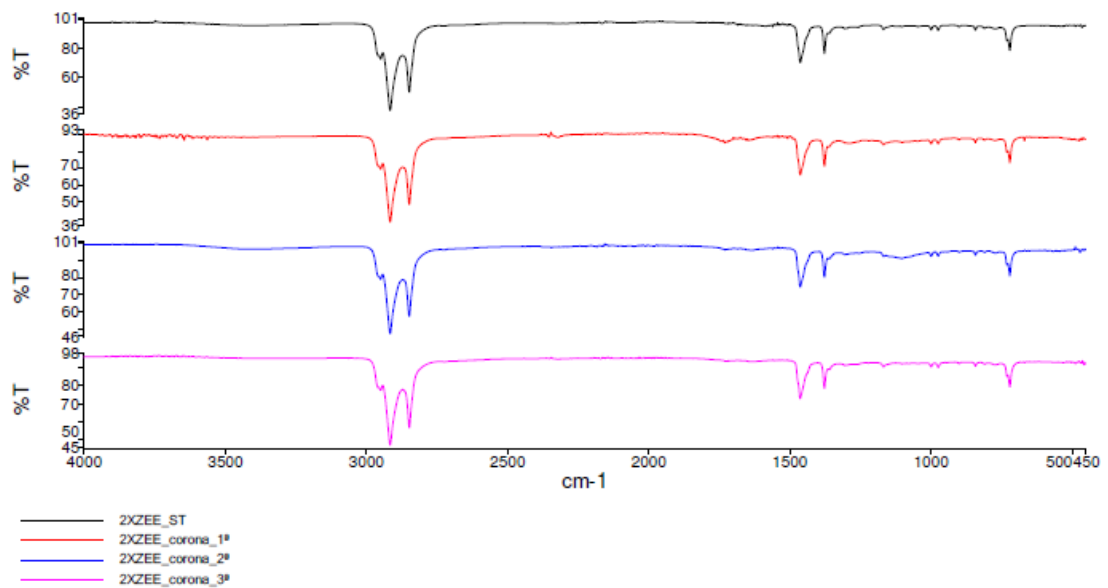


Figura 62- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE

Da mesma maneira que na radiação ultravioleta, o aparecimento do grupo funcional não é visível, no tratamento por descarga corona isso também acontece, deste modo é necessário uma aproximação do gráfico ao local onde o grupo funcional se encontra, para uma melhor visualização

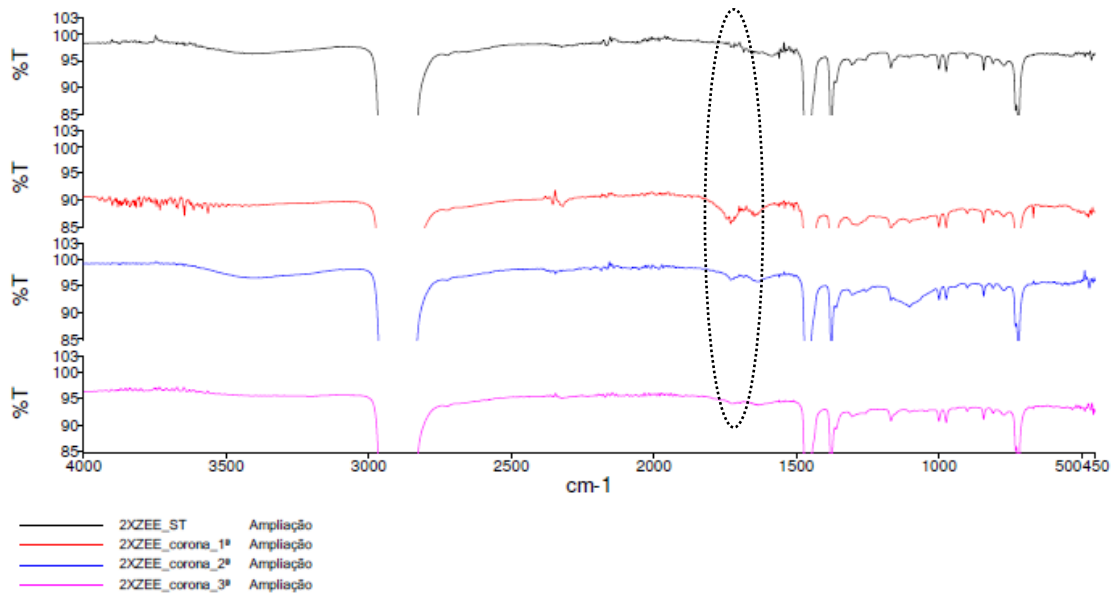


Figura 63- Ampliação dos gráficos do decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE

Como já referenciado a formulação 2XZEE sem tratamento não possui nenhum grupo funcional carbonilo, a sua linha de base obtém este aspeto devido ao ruído da máquina.

Em seguida apresenta-se os gráficos para as outras 3 formulações ao longo do tempo.

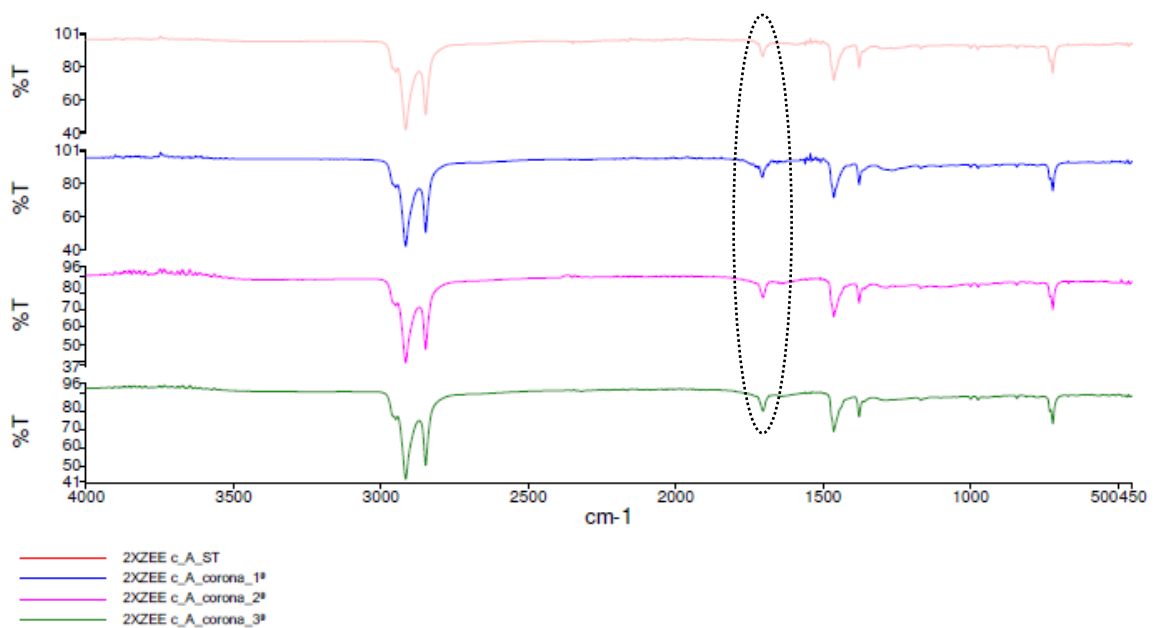


Figura 64- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE c_A

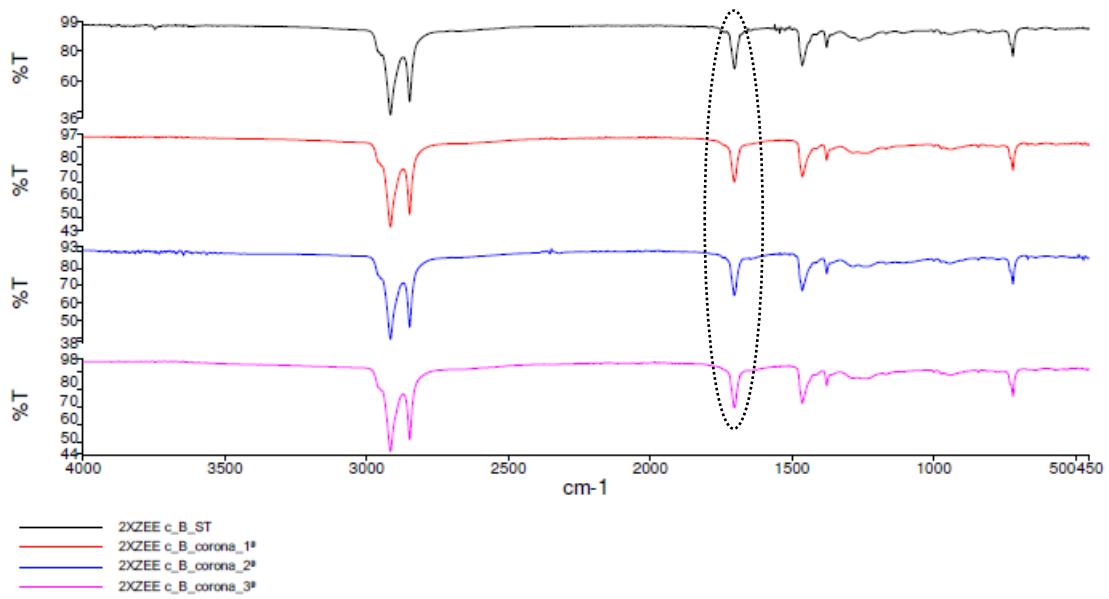


Figura 65- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE c_B

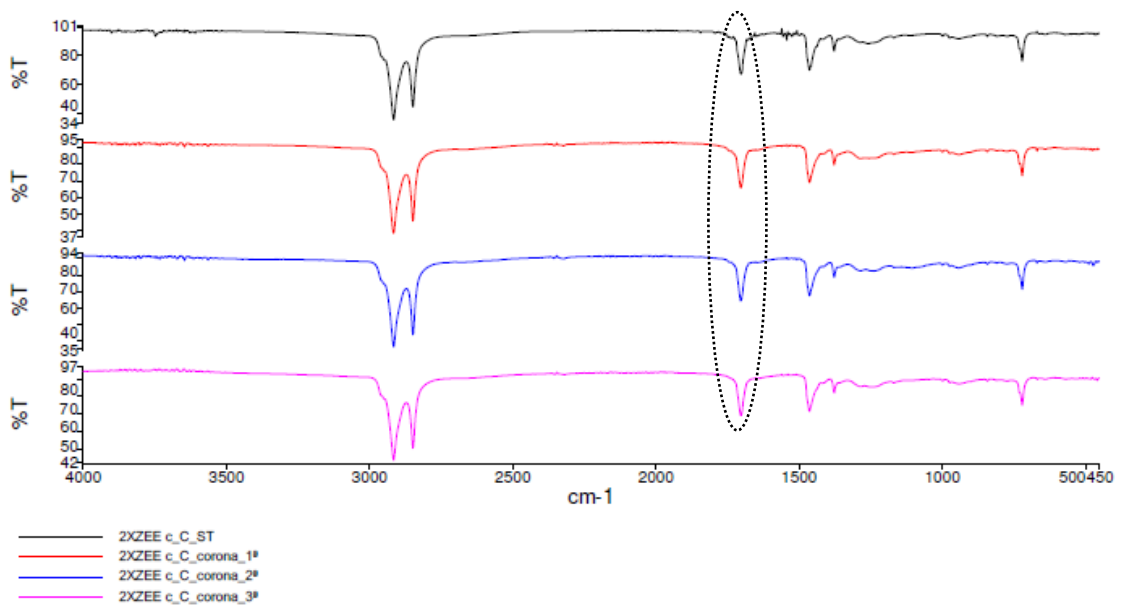


Figura 66- Decaimento após descarga corona para a formulação 2XZEE c_C

A tabela seguinte demonstra o decaimento do tratamento por descarga corona para as 4 formulações, uma situação que se verifica para todas elas, através da comparação das áreas dos picos correspondentes ao grupo carbonilo.

Tabela 12- Áreas dos picos C=O ao longo do tempo

Decaimento do tratamento por descarga corona				
Formulações	Áreas			
	Sem tratamento (ST)	1ª Medição	2ª Medição	3ª Medição
2XZEE	0	141,15	29,02	8,54
2XZEE c/A	107,86	161,28	135,4	119,54
2XZEE c/B	469,71	572,58	505,85	452,65
2XZEE c/C	514,40	596,76	550,36	500,08

Através desta tabela verifica-se que existe um aumento do grupo carbonilo para todas as formulações, na qual a 2XZEE obteve um maior acréscimo do grupo funcional.

Para todas as formulações existe um decaimento do tratamento por descarga corona, sendo que o maior envelhecimento é respetivo à formulação 2XZEE, onde o menor decaimento refere-se à 2XZEE c/A.

Comparação dos FTIR's dos dois tratamentos

Tabela 13- Comparação das áreas dos picos C=O para os dois tratamentos

Decaimentos dos tratamentos superficiais				
Formulações	Áreas			
	Sem tratamento (ST)	1ª Medição	2ª Medição	3ª Medição
	Radiação Ultravioleta			
2XZEE	0	29,94	20,7	9,27
2XZEE c/A	107,86	72,79	41,54	34,55
2XZEE c/B	469,71	348,57	247,03	243,87
2XZEE c/C	514,40	305,35	209,80	184,54
	Descarga Corona			
2XZEE	0	141,15	29,02	8,54

2XZEE c/A	107,86	161,28	135,4	119,54
2XZEE c/B	469,71	572,58	505,85	452,65
2XZEE c/C	514,40	596,76	550,36	500,08

Através da tabela observa-se que no tratamento por radiação ultravioleta os grupos funcionais decrescem e no de descarga corona esses grupos funcionais aumentam, à exceção da formulação 2XZEE que aumenta nos dois casos.

Para a formulação 2XZEE sem ser modificada, nota-se que o tratamento de descarga corona tem maior impacto inicialmente na introdução do grupo carbonilo, mas o seu decaimento é muito superior ao do tratamento UV.

Para as formulações 2XZEE modificadas com outros componentes, verifica-se que existe um maior envelhecimento para a descarga corona nas formulações com os componentes “A” e “B”, já a com o componente “C” possui maior decaimento no tratamento UV.

4.2.2 Ensaio de ângulos de contato

Neste ensaio recolheram-se 4 gotas de cada solvente utilizado (água destilada, etilenoglicol e diiodometano) nas amostras das 4 formulações utilizadas sem tratamento, com radiação ultravioleta e descarga corona.

A tabela seguinte é respetiva á media dos ângulos de contato das 4 gotas de cada solvente com a respetiva superfície de cada formulação.

Tabela 14- Ângulos de contato de cada solvente com as respetivas formulações

Ângulos de contato			
Formulações	Ângulos		
	Água destilada	Etilinoglicol	Diiodometano
	Sem tratamento		
2XZEE	105	89	57
2XZEE c/A	106	87	59
2XZEE c/B	105	84	58
2XZEE c/C	102	84	56

Radiação Ultravioleta			
2XZEE	103	79	57
2XZEE c/A	101	86	60
2XZEE c/B	98	80	47
2XZEE c/C	98	79	53
Descarga Corona			
2XZEE	83	66	57
2XZEE c/A	84	68	59
2XZEE c/B	79	65	48
2XZEE c/C	77	64	50

A partir destas médias de ângulos de contato dos diferentes solventes, através do aparelho de medição dos ângulos é possível identificar-se a energia superficial de cada amostra.

A tabela seguinte demonstra as energias superficiais para cada amostra das 4 formulações, sem tratamento, com tratamento radiação ultravioleta e descarga corona.

Tabela 15- Energias superficiais para cada formulação

Energias superficiais	
Formulações	Energias (mN/m)
Sem tratamento	
2XZEE	22,63
2XZEE c/A	24,35
2XZEE c/B	25,87
2XZEE c/C	24,10
Radiação Ultravioleta	
2XZEE	26,79
2XZEE c/A	21,37
2XZEE c/B	26,11
2XZEE c/C	26,43
Descarga Corona	
2XZEE	29,95
2XZEE c/A	28,76
2XZEE c/B	33,14
2XZEE c/C	32,74

Podemos verificar que para todas as formulações o tratamento de descarga corona oferece uma maior energia superficial, por outro lado, em geral as amostras não sendo tratadas possuem menor energia na sua superfície.

4.2.3 Ensaio de adesão (Crockmaster)

Com este ensaio podemos verificar os ciclos que passam até as lacas saírem totalmente da superfície dos poliméricos. Pelas instruções do aparelho acima de 1000 ciclos, existe uma boa adesão.

As imagens de cada amostra do número de ciclos para cada formulação ao longo do tempo encontram-se no Anexo VI.

A tabela seguinte representa o número de ciclos para cada formulação sem tratamento ao longo do tempo.

Tabela 16- Número de ciclos antes do rompimento das lacas para cada formulação

Ensaio de adesão		
Formulações	Número de ciclos	
	1ª Medição	2ª Medição
	Sem tratamento	
2XZEE	135	130
2XZEE c/A	175	165
2XZEE c/B	1160	1130
2XZEE c/C	1050	1040
	Radiação Ultravioleta	
2XZEE	2030	2100
2XZEE c/A	2680	2900
2XZEE c/B	1280	1285
2XZEE c/C	1200	1400
	Descarga Corona	
2XZEE	2700	3600
2XZEE c/A	2400	3625
2XZEE c/B	1450	1570
2XZEE c/C	1600	1620

Verifica-se que a formulação 2XZEE c/B é a que obtém melhor adesão quando não é sujeita a nenhum tratamento superficial.

Para os filmes que foram tratados com radiação ultravioleta, o que apresentou melhores resultados foi o 2XZEE c/A, por sua vez no tratamento de descarga corona a formulação 2XZEE apresentou melhores resultados de adesão.

É possível observar-se que após 5 dias da primeira medição, as formulações tratadas com radiação ultravioleta e descarga corona aumentam os seus ciclos de adesão, devido à excelente reticulação das lacas nos filmes o que lhes confere maior adesão.

As formulações 2XZEE e 2XZEE c/A são as que possuem pior número de ciclos quando não são sujeitas a nenhum tipo de tratamento e por sua vez são as melhores formulações, quando seus filmes são tratados por descarga corona, respetivamente, e radiação ultravioleta.

5. CONCLUSÕES

Através deste projeto é possível verificar-se a importância dos tratamentos superficiais, neste caso o tratamento de descarga corona e o tratamento por radiação ultravioleta, para os polímeros. Se os polímeros não forem submetidos a tratamentos deste género, as suas capacidades de molhabilidade/adesão são débeis.

Na 1ª Etapa do projeto, através de ensaios de FTIR e de cross-cut, estes antecedentes do processo de lacagem, foi possível caracterizar as diferentes condições de tratamento corona a que os filmes foram submetidos bem como visualizar o decaimento do tratamento com o passar do tempo.

Com base nos ensaios de FTIR realizados verifica-se que o tratamento de descarga corona para o nível 5 não é eficaz para as 3 formulações escolhidas, visto que ao longo do tempo sucedesse um desaparecimento total dos grupos carbonilos.

Por sua vez o tratamento de descarga corona no nível 9 é eficaz, tanto para 6 ou 12 passagens, uma vez que ao longo do tempo os grupos carbonilos mantêm-se, porém existe um decaimento.

Quando o número de passagens é superior, ou seja 12 passagens, verifica-se um aumento na presença dos grupos carbonilos na superfície dos filmes poliméricos.

Os ensaios de cross-cut demonstram que, a um nível 9 de tratamento corona com 6 passagens, existe uma boa adesão da laca aos polímeros.

Em suma é possível visualizar-se no ensaio de FTIR que a formulação em que o tratamento corona possuiu um maior decaimento é a 2XZEE, uma vez que os seus grupos carbonilos sofrem uma maior redução. Por outro lado a formulação 2XZCL é a que obtêm mais grupos carbonilos e o seu decaimento é inferior comparado com as outras duas formulações, por estes motivos comprovamos que o tratamento de corona é mais eficaz na formulação 2XZCL e menos na 2XZEE.

A respeito dos ensaios de cross-cut verifica-se que os polímeros necessitam de um tratamento superficial para obterem boas capacidades de adesão, neste caso à laca, uma vez que é possível visualizar-se, que os filmes com tratamento possuem boa capacidade de adesão e os filmes não tratados não são capazes de se aderirem à laca.

Finalizada a 1ª Etapa a formulação escolhida para continuar o processo de estudo foi a 2XZEE. Nesta segunda fase, esta formulação foi ainda modificada com os componentes “A”, “B” e “C”. Amostras das formulações foram tratadas com descarga corona e outras amostras com radiação ultravioleta com lâmpadas VUV excimer.

Para os resultados de FTIR-ATR verifica-se que o tratamento de descarga corona como é mais potente, consegue penetrar mais grupos oxidados na superfície do polímero, o qual proporciona um aumento no pico de C=O, contudo o decaimento desses mesmo grupos é superior, comparado com as formulações que foram tratadas com radiação ultravioleta. Esse decaimento superior na descarga corona, pode estar relacionado com o nível de potência exercida, ou seja, na primeira medição visualiza-se um aumento circunstancial da área do pico do grupo C=O, mas com o tempo o decaimento é elevado pois as superfícies são mais oxidadas e há uma maior rearranjo da cadeia polimérica.

Para a radiação ultravioleta existe um decaimento inferior ao do tratamento por descarga corona, isso pode ter a ver com o tempo de caracterização das amostras, como essas amostras foram tratadas fora da empresa, elas vieram armazenadas em azoto e só passado algum tempo é que se caracterizaram em FTIR-ATR.

No geral neste ensaio a melhor formulação estudada foi a 2XZEE c/C e o tratamento mais eficaz, mesmo com um maior decaimento, é o tratamento de descarga corona.

O decaimento desses grupos funcionais pode estar relacionado com a migração das espécies da superfície para o interior (bulk), rearranjo do polímero modificado e reação com a atmosfera de espécies ativas aprisionadas que foram introduzidas na superfície durante os tratamentos e as suas cadeias nas camadas mais externas, da superfície, acomodam-se por efeitos termodinâmicos, os seus grupos funcionais são ocultados, a quantidade de tais grupos na superfície tende a diminuir.

Relativamente ao ensaio de ângulos de contato, as amostras com tratamento de descarga corona são as que possuem ângulos de contato inferiores, a as suas energias superficiais são as mais elevadas, situação que se reflete no ensaio de adesão, Crockmaster, onde as amostras com tratamento de descarga corona possuem melhor adesão, possuem maior número de ciclos, uma vez que a sua energia superficial é mais elevada do que nas amostras com tratamento de radiação ultravioleta.

Por sua vez verifica-se que amostras com maior energia superficial, tanto no tratamento de descarga corona como no de radiação de ultravioleta, obtêm menor adesão, uma consequência que

inverte a teoria, a qual refere que maior energia superficial maior será a adesão, este acontecimento poderá ocorrer devido à rugosidade dos filmes poliméricos, quanto mais rugosos, menor número de ciclos possuirá, ou seja, menor adesão para esses filmes.

De uma certa forma se aumentássemos a concentração dos componentes introduzidos, era espectável que os resultados fossem cada vez melhores com a sua introdução.

Podemos concluir, que na resolução deste projeto, através de todas as condicionantes inerentes, o tratamento de descarga corona é o mais eficaz e a introdução de componentes específicos é favorecedora para se criarem melhores filmes poliméricos.

Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento

6. DIFICULDADES E TRABALHOS FUTUROS

Dificuldades

Na realização deste projeto dificuldades inerentes foram surgindo, o que complicou o desenvolvimento do mesmo e o que de certa forma poderá dificultar a compreensão do projeto, sendo as quais:

- Devido a termos de confidencialidade, não foi possível explicar de uma forma detalhada quais os materiais utilizados, bem como as suas folhas de dados;
- Os filmes na primeira etapa serem extrudidos na mini-extrusora da empresa e os da segunda etapa na mini-extrusora de um fornecedor;
- Os tratamentos superficiais serem realizados em locais distintos, o que influencia os resultados do trabalho;
- A potência dos tratamentos não serem exatamente iguais;
- Os ensaios de caracterização não puderam ser todos realizados ao longo do tempo, ou por indisponibilidade de equipamento ou por questões de tempo;
- Pouca informação, que comprove os resultados experimentais obtidos.

Trabalhos futuros

Numa fase futura era importante realizarem-se várias propostas relacionadas com este projeto, para uma melhor compreensão do tema em questão e para melhor a eficácia do mesmo.

Para isso era importante:

- Comparar os tratamentos superficiais com outras técnicas de tratamento, como, plasma, tratamento químico, tratamento à chama e fluoração de superfície;
- Estudar os tratamentos superficiais quando condições de temperatura ambiente e humidade são alteradas;
- Realizarem-se técnicas de análise como XPS (espectroscopia fotoelétrica de raio X), para se perceber as espécies químicas que se geram na superfície, e análise AFM (microscopia de força atômica) para se analisar as alterações morfológicas da superfície;
- Confirmar o porquê dos tratamentos de superfície possuem um decaimento ao longo do tempo.

Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fornecido em (29/11/2016):
https://www.google.pt/search?q=tmg+automotive&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi5mojivZDWAhXQSxoKHWfODacQ_AUICigB&biw=1366&bih=638#imgrc=OnH-ABJED7zYiM;
- [2] Michael Friedman and Gerard Walsh, 2002. High performance films: Review of new materials and trends. *Polymer Engineering & Science*, 42 (8): p.1756-1788;
- [3] Bhowmik, S., et al., 2004. Surface modification of PP under different electrodes of DC glow discharge and its physicochemical characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 185 (1): p. 81-91;
- [4] Dogué, I.L.J., et al., 1995. Improvement of polypropylene film adhesion in multilayers by various chemical surface modifications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 15(4): p. 205-210;
- [5] F. D. Egitto and L. J. Matienzo, 1994. *IBMJ*, " Res. Develop", 38, (4), 423;
- [6] Chan, C.M., Ko, T.M., and Hiraoka, H., 1996. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports.*, 24 (1-2);
- [7] Philippa Alice Hayes, Signe Vahur, Ivo Leito, 6 May 2014. "ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials";
- [8] Challa G., 1993. "Polymer Chemistry – An Introduction", Ellis Horwood, London;
- [9] Blackadder D.A., 1975. "Some Aspects of Basic Polymer Science", The Chemical Society, London;
- [10] Kresge.E., 1991. "Rubber Chemistry and Technology", vol. 64, p. 469-480;
- [11] Butler, Thomas I. (Eds.), 2005. *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties*. 2. (Ed). Atlanta: Tappi Press, 616p;
- [12] John Scheirs and Walter Kaminsky, John Wiley & Sons, Ltd., 1999. "Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties, and Technology", volume 2, published ISBN 0-471-98086-2.
- [13] Chiang, W.Y.& Yang, W.D. Polypropylene Composites. I. Studies of the Effects of Grafting of Acrylic Acid and Silane Coupling Agent on the Performance of Polypropylene Mica Composites;
- [14] Rabello, M.S., 2000. Aditivacão de Polímeros-Cargas-Artliber Editora Ltda;

- [15] Markgraf, D.A., 1986. "Corona Treatment: An Overview", Coextrusion Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 85;
- [16] Collins, W.M., 1983. "Classical Review of Corona Treatment", Coextrusion Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 47;
- [17] Markgraf, D.A., 1985. "Ozone Decomposition in Corona Treatment", Polymers, Laminations and Coatings Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 227;
- [18] D. M. Brewis and D. Briggs, 1981. *Polymer*, 22, (1), 7;
- [19] A. G. K. Kruse, A. Baalman. and O. D. Hennemann. J., 1995. "AdhesionScienceandTechnology", 8 (12), 161;
- [20] E. M. Liston, L. Martinu. and M. R. Wertheimer. J., 1993. "Adhes. Sci T e c h L", 7, 1091;
- [21] R. M. Podhajny, 1987. *J.Plastic Film & Sheeting*. 4 (7);
- [22] A. G. K. Kruse, A. Baalman. and O. D. Hennemann. J., 1995. *AdhesionScienceandTechnology*. 8(12), 1611;
- [23] Guillet J., 1987. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge Press;
- [24] AA. Garamoon, F.F. Elakshar, A.M. Nossair, E.F. Kotp, 2002. "Experimental study of ozone synthesis", *Plasma Sources Sci.Technol.*, 11-254;
- [25] Kavc, T., et al., 2000. Surface Modification of Polyethylene by Photochemical Introduction of Sulfonic Acid Groups. *Chemsity of Materials*, 12 (4): p. 1053-1059;
- [26] Daniloska, V., et al., 2010. UV light induced surfasse modification of HDPE films with bioactive compounds. *Pplied Surface Science*, 256 (7): p. 2276-2283;
- [27] Wang, H. and J.Han, 2009. AFM study of the morphologic change of HDPE surfasse photografted with glycidyl methacrylate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (1): p. 171-179;
- [28] Wardle, B., 2009. *Principles and Applications of Photochemistry*, Manchester: Wiley.250;
- [29] Weibel, D.E., 2011. *Polymer Assisted Surface Modification by Photons.*, New York: New Science Publishers, INC. 119;
- [30] Voronin, S. A.; Alexander, M.R; Bradley, J.W., 2006. *Surface and Coatings Technology*, 201, 768;
- [31] Fourche, G, 1995. "Polymer Engineering and Science", v. 35, p. 968-974;
- [32] Mangipudi. V, Tirrel, M. *Langmuir*, 1995. v. 11, p. 19-23;
- [33] Chan, C. M., 1994. *Polymer surfasse modification and characterization*. Hansen, New York;

- [34] Kurek M, Debeaufort F., 2015. Surface modification of packaging films by coatings with bioactive compounds and biopolymers. In: Kontominas M, editor. Bioactive packaging of foods: quality and safety issues Destech Publications; p. 119-88;
- [35] Ozdemir M, Yurteri CU, Sadikoglu H., 1999. Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. Crit Rev Food Sci Nutr.39:457-77;
- [36] Markgraf, D.A, 1984. "Practical Aspects of Determining Level of Corona Treatment", Polymers, Lamination and Coatings Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta;
- [37] *Informações básicas sobre Tratamento Corona*. BRASKEM, Boletim Técnico n° 16 Revisão ;
- [38] Liston, E. M., Martinu. L., Wertheimer, M. R. J, 1993. "Adhes Sci Technol", 7, 1091;
- [39] Stradal. M., Goring, D. A. I, 1975. "Can J Chem Eng", 53, 427;
- [40] Pascual, M., et al., 2008. Study of the aging processo f corona discharge plasma effects o low density polyethylene film surfasse. Journal of Materials Science,. 43 (14): p.4901-4909;
- [41] H.L., et al., 1978. "Surface Analysis of Corona Treated PE...", Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta;
- [42] Yovcheva, T.A., et al., 2007. Corona-charged polypropylene electrets analyzed by XPS. Journal of Electrostatics, 65 (10-11): p.667-671;
- [43] *Pinto, G.V.V.V., et al., 1999. Caracterização físico-química da superfície de filmes de oli(tereftalato de etileno). Polímeros, 9: p. 184-188;*
- [44] Galembeck, F., 1991 Nov/Dez. Superfícies de Polietilenos, Suas Características e Sua Adesão. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 34-38;
- [45] Beholz, L.G., C.L.Aronson, and A.Zand, 2005. Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media. Polymer, 46 (13): p.4604-4613;
- [46] Sellin, N., 2002. Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona – Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. P. 124;
- [47] Beholz, L.G., C.L. Aronson, and A. Zand, 2005. Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media. Polymer, 46 (13): p.4604-4613;
- [48] Deshmukh, R. and N. Bhat, 2003. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. Materials Research Innovations, 7 (5): p. 283-290-290;
- [49] P.j. Burnett, D.S. Rickerby, 1988 February. Thin Solid Films, volume 157, issue 2, 29, p: 233-254;

- [50] Vallée. T., Correia, J.R, and Keller, T., 2006. Probabilistic strength prediction for double lap joints composed of pultruded GFRP profiles – Part II: Strength prediction. *Composites Science and Technology*, 66: p.1915-1930;
- [51] Gonçalves, J.P.M., de Moura, M.F.S.F., and de castro, P.M.S.T., 2002. A three-dimensional finite elemento model for stress analysis of adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22 (5): p. 357-365;
- [52] Gonçalves, J.P.M., 2000. *Contribuição para a análise Numérica e Experimental do Comportamento de Juntas de Sobreposição Simples.*, Porto: DEMEGI – FEUP;
- [53] Zisman W, A., 1964. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, in *Contact Angle, Wettability and Adhesion.*, American Chemical Society. P.1-51;
- [54] Yan, Y.Y., Gao, N., and Barthlott, W., 2011. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: Review on recente progresso in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science.*, 169 (2),80;
- [55] Li, X.-M., Reinhoudt, D., and Crego-Calama, M., 2007. What do we need for a superhydrophobic surfasse? Review on the recente rogress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews.*, 36 (8), 1350;
- [56] Bellanger, H., et al., 2014. Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories. *Chemical Reviews.*, 114 (5), 2694;
- [57] Cassie, A.B.D.a.S.B., 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society.*, 40 (0), 546;
- [58] Costa, A.C., 1982. Modificação de superfície de polietileno de alta e de baixa densidade – Dissertação de mestrado., Universidade Estadual de Campinas: Campinas. P. 99;
- [59] Brandrup, J., E.H. Immergut, and E.A. Grulke, eds. 1998. *Polymer Handbook*. 4th ed.,: New York: Wiley – Interscience. 2317;
- [60] Fowkes, F.M., 1964. Dispersion Force Contributions to Surface na Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion.*, American Chemical Society. P. 99-111;
- [61] Wu, S., 1969. Calculation of Interfacial tension in polymer systems, *Journal of Polymer Science of Applied Polymer Science*, 13 (8): p. 1741-1747;

ANEXO I – ENERGIAS DE LIGAÇÃO

Binding	Mean Binding energy [eV]	Binding	Mean Binding energy [eV]
C—C	3,61	O—O	1,51
C=C	6,36	O=O	5,16
C—F	5,07	H—O	4,80
C—H	4,28	H—F	5,88
C—Cl	3,51	H—Cl	4,47
C—N	3,16	H—N	4,05
C—O	3,71	Si—O	6,49
→ C=O	7,72		

ANEXO II – EXPERIÊNCIA DEMONSTRATIVA DOS EFEITOS DO TRATAMENTO CORONA E DO SEU DECAIMENTO AO LONGO DO TEMPO

2. Experimental

2.1 Surface Treatment

Isotatic PP films (28 μm of thickness, blow extrusion - Policast) were previously washed with acetone (99.8%, Merck) and dried to eliminate surface contaminants. After cleaning, the samples were treated by corona discharge in air (point-to-plate system), with applied voltage ~ 5000 V, distance between electrodes of 3 mm, in different times and controlled environment condition (temperature ~ 20 °C and relative humidity $\sim 55\%$).

2.2 Surface Characterization

- To analyze the changes of chemical structure induced by corona treatment, FTIR analysis was carried out in a Perkin Elmer SPECTRUM-2000 spectrometer, in the attenuated total reflectance (ATR) mode, equipped with a ZnSe crystal prism (incidence angle of 45°). All analyses were performed with a resolution of 4 cm^{-1} and 10 scans for samples. The carbonyl index was determined by the ratio between the maximum absorbance bands at 1720 cm^{-1} (assigned to C=O) and at 1170 cm^{-1} , taken as a reference.
- The wettability of the PP films was determined by the detection of the contact angle formed at the interface of water drop and the PP film surface using a goniometer (Tantey, CAM-MICRO). The deionized-distilled water was put on the surface in the shape of a sessile drop using a clean syringe and was allowed to equilibrate for about 30 s. Then, by a monitor magnified on the interface of film surface and the water drop, the final contact angle was taken from the average value of continuous measurement of ten times.
- PP surface morphology was investigated using an atomic force microscope (Thermo Microscope autoprobe CP). The samples were scanned with a standard silicon nitride cantilever supplied by the microscope manufacturer and all atomic force microscopy (AFM) measurements were performed in ambient atmosphere and contact mode. The applied force was always minimized, not to deform the samples.

3. Results and Discussion

3.1 Chemical Composition (FTIR/ATR)

FTIR/ATR spectra of the untreated and corona treated PP films are shown in Fig. 1. The comparison between these spectra reveals the generation of new polar groups in the films due to corona treatment in air. The appearance of an absorption band in the $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ regions is assigned to hydrogen bond of alcohol (-OH); the peak at 1720 cm^{-1} confirm the presence of carbonyl (C=O) of the -COOH

group, and at 1645 cm^{-1} corresponds to a C=O group adjacent to an olefinic double bond or enolic C=O group present in the treated PP film. The assigned carbonyl absorption peak intensities increase with the treatment time, as showed by the carbonyl index in the Fig. 2. An absorption band at $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ is observed and corresponds to ester group (C-O)¹⁰. Oxidized nitrogen groups are not detected in all of cases.

3.2 Morphology (AFM)

The surface modification as well as the changes in morphology were measured by AFM analysis. The Fig. 3 shows the AFM topographic images for (a) untreated, (b) 2 s and (c) 30 s corona treated PP films. The untreated film surface

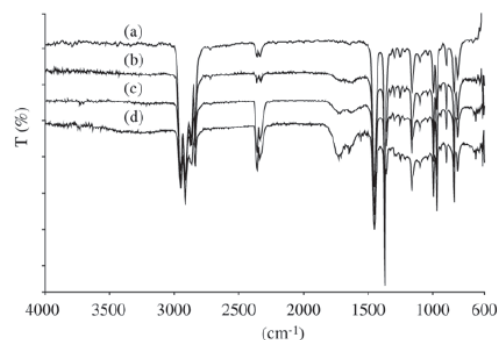


Figure 1. FTIR/ATR spectra for (a) untreated; (b) 2 s; (c) 10 s; (d) 30 s corona treated PP films.

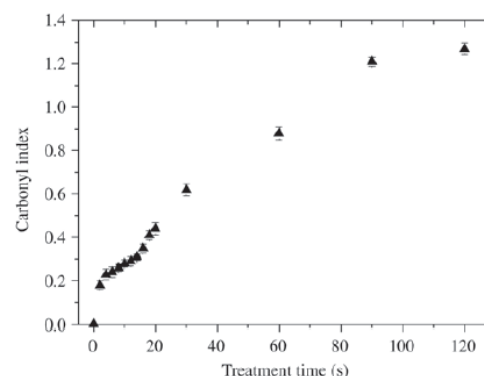
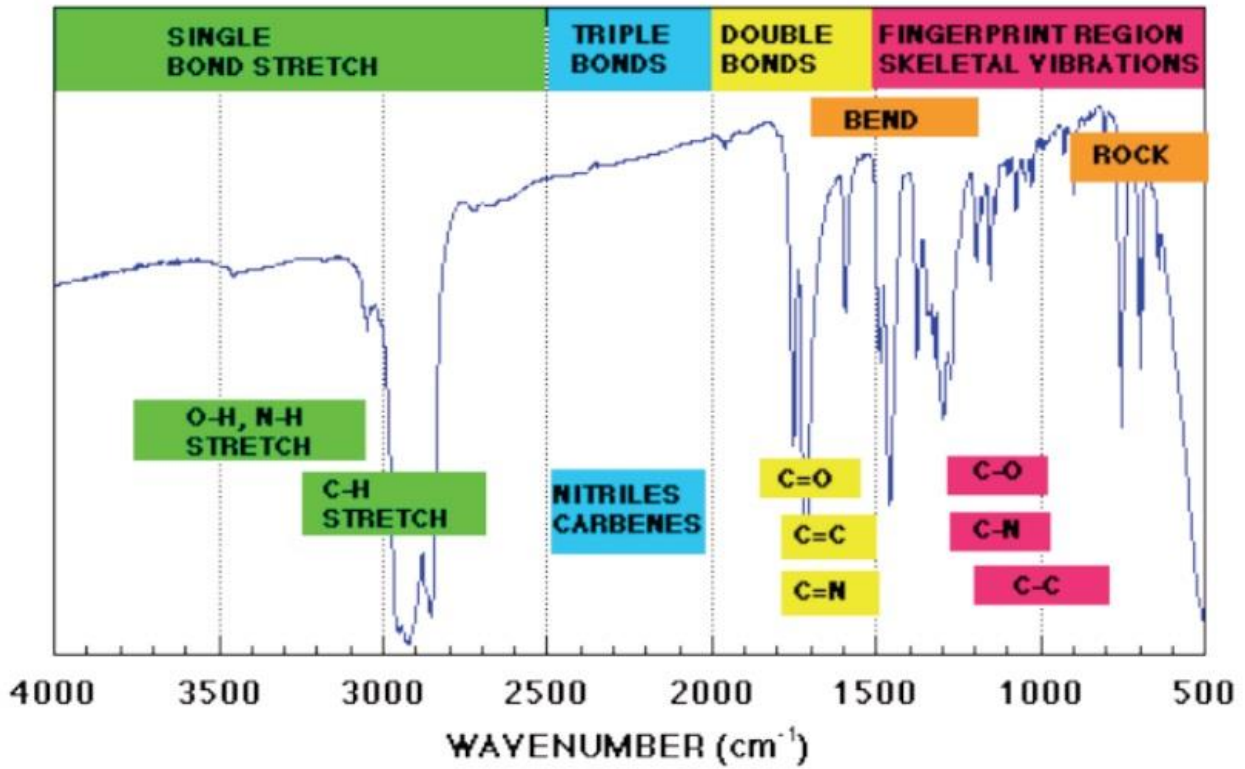


Figure 2. Carbonyl index as a function of corona treatment time of PP film.

ANEXO III – PRINCIPAIS “BANDAS” DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHOS

Espectroscopia de Infravermelhos

Bandas principais no espectro de infravermelho:



ANEXO IV – FREQUÊNCIAS CORRESPONDENTES ÀS LIGAÇÕES QUÍMICAS EXISTENTES NUMA ANÁLISE DE FTIR-ATR

Table 1: Principal IR Absorptions for Certain Functional Groups


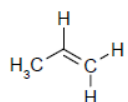
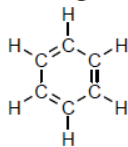
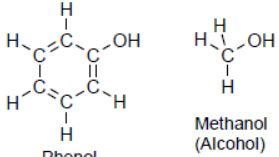

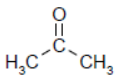
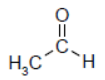
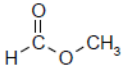
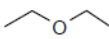
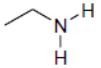
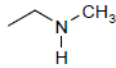
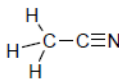

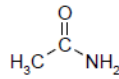
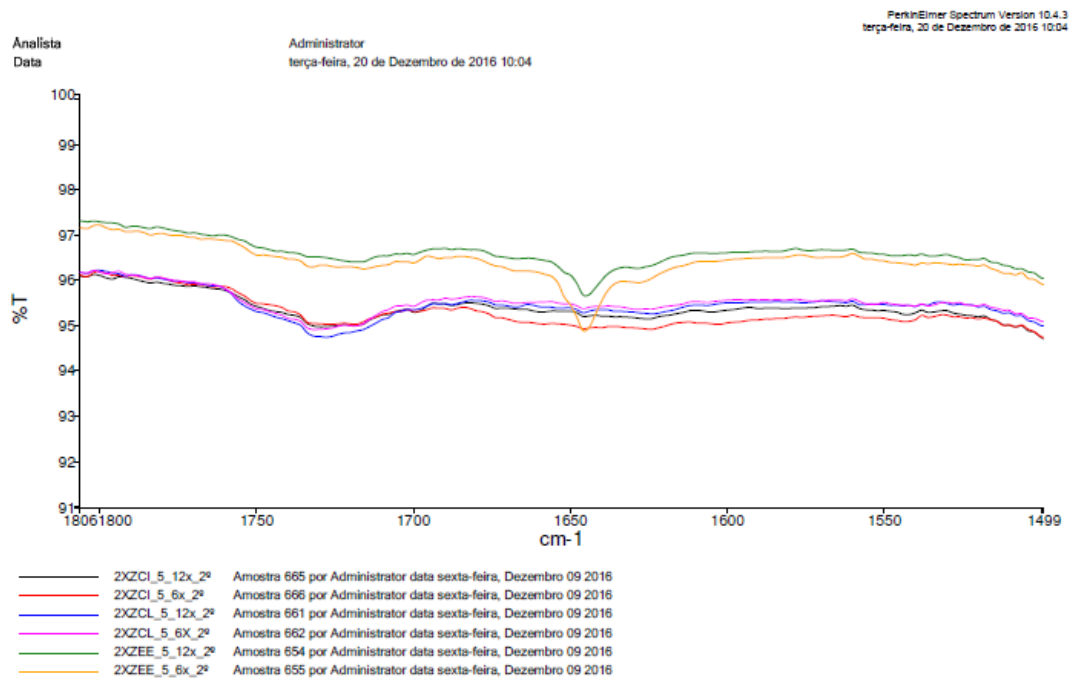
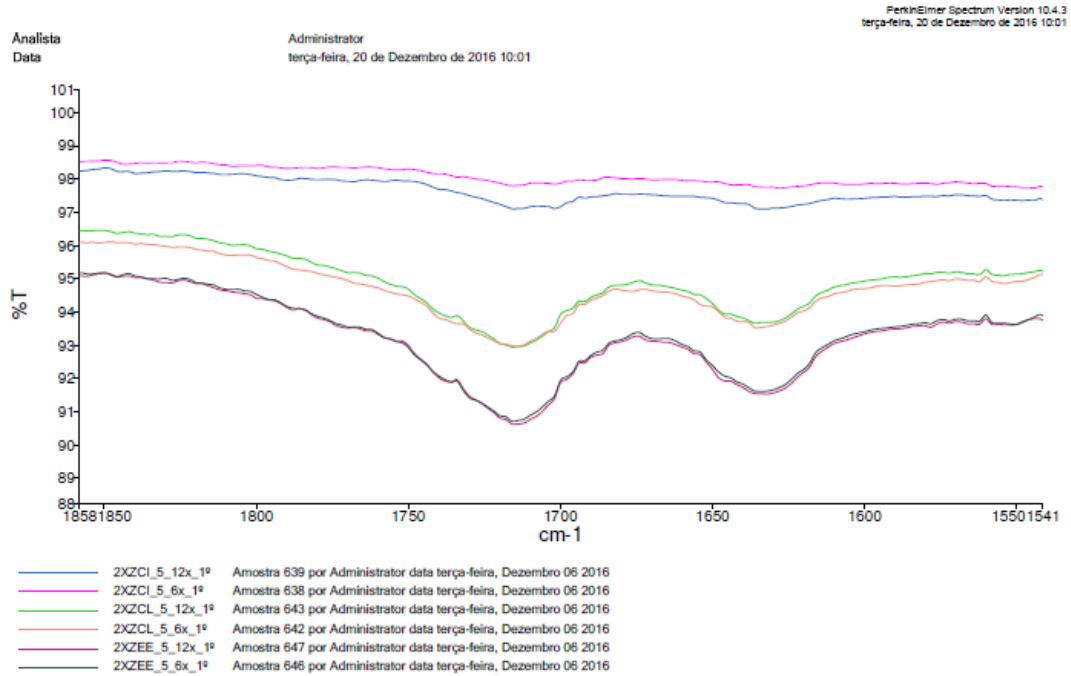
Functional Group Names & Example compounds	Absorption Ranges(cm^{-1}) [Look for a single absorption in these regions, unless stated otherwise.]	Type of Vibration causing IR absorption
Alkanes:  Methane	3000-2800 (Note: The absorptions can be seen as several distinct peaks in this region.)	H-C-H Asymmetric & Symmetric Stretch
	1500-1440	H-C-H Bend
Alkenes:  1-Propene	3100-3000	C=C-H Asymmetric Stretch
	1675-1600	C-C=C Symmetric Stretch
Alkynes: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ Propyne	3300-3200	$\equiv\text{C}-\text{H}$ Stretch
	2200-2100	$\text{C}\equiv\text{C}$ Stretch
Aromatic Rings:  Benzene	3100-3000	C=C-H Asymmetric Stretch
	1600-1580	C-C=C Symmetric Stretch
	1500-1450	C-C=C Asymmetric Stretch
Phenols & Alcohols:  Phenol Methanol (Alcohol)	3600-3100 (Note: Phenols <u>MUST</u> have Aromatic Ring Absorptions too.)	Hydrogen-bonded O-H Stretch (This peak usually appears much broader than the other IR absorptions.)
Carboxylic Acids:  Formic Acid	3400-2400 (This peak always covers the entire region with a VERY BROAD peak.)	Hydrogen-bonded O-H Stretch [Note: This peak can obscure other peaks in this region.]
	1730-1650	C=O Stretch
Ketones:  Acetone	1750-1625	C=O Stretch
Aldehydes:  Ethanal	1750-1625	C=O Stretch
	2850-2800	C-H Stretch off C=O
	2750-2700	C-H Stretch off C=O

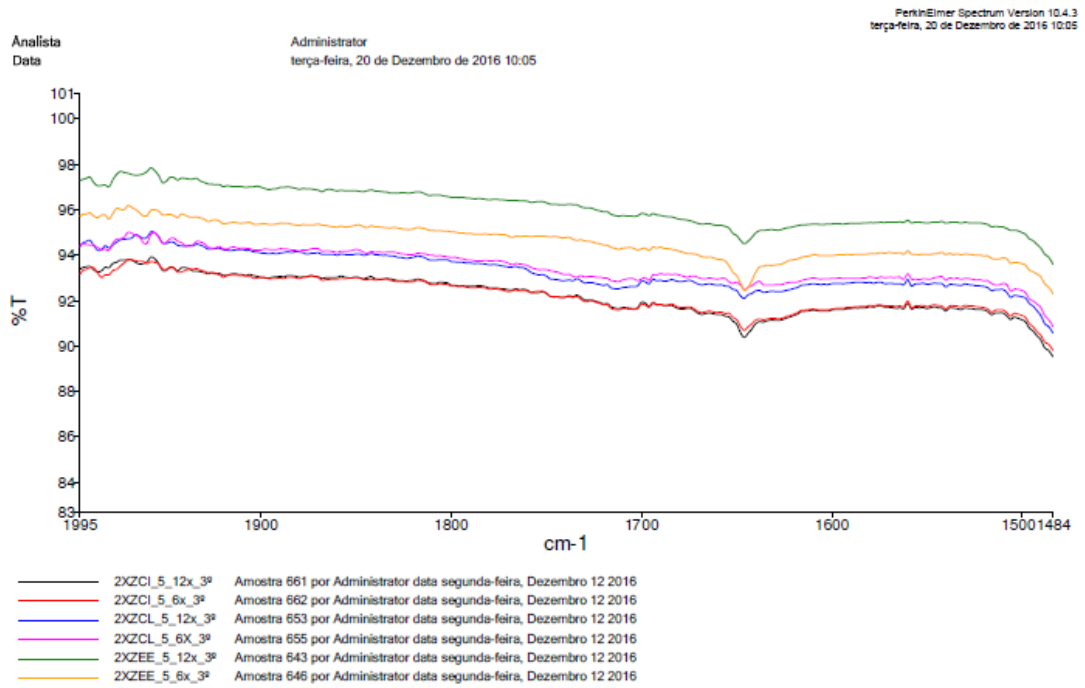
Table 1: Principal IR Absorptions for Certain Functional Groups

Functional Group Names & Example compounds	Absorption Ranges(cm^{-1}) [Look for a single absorption in these regions, unless stated otherwise.]	Type of Vibration causing IR absorption
Esters:  Methyl Formate	1755-1650	C=O Stretch
	(1300-1000)	(C-O Stretch)
Ethers:  Diethyl Ether (aka-Ethyl Ether)	(1300-1000)	(C-O Stretch)
Amines—Primary:  Ethylamine	3500-3100 (TWO PEAKS!)	N-H Stretch
	1640-1560	N-H Bend
Amines—Secondary:  N-Methylethylamine	3500-3100 (ONE PEAK!)	N-H Stretch
	1550-1450	N-H Bend
Nitriles:  Methanenitrile	2300-2200	$\text{C}\equiv\text{N}$ Stretch
Nitro Groups:  Nitromethane (Note: Both peaks are <200 cm^{-1} apart.)	1600-1500	N=O Stretch
	1400-1300	N=O Bend
Amides:  Methanamide	3500-3100	N-H Stretch (similar to amines)
	1670-1600	C=O Stretch
	1640-1550	N-H Bend

ANEXO V – GRÁFICOS RESPECTIVOS À COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO NO NÍVEL 5, AO LONGO DO TEMPO, PARA AS 3 FORMULAÇÕES



Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adeseção de acabamento



ANEXO VI – IMAGENS RELATIVAS AO ENSAIO DE ADESÃO (CROCKMASTER)

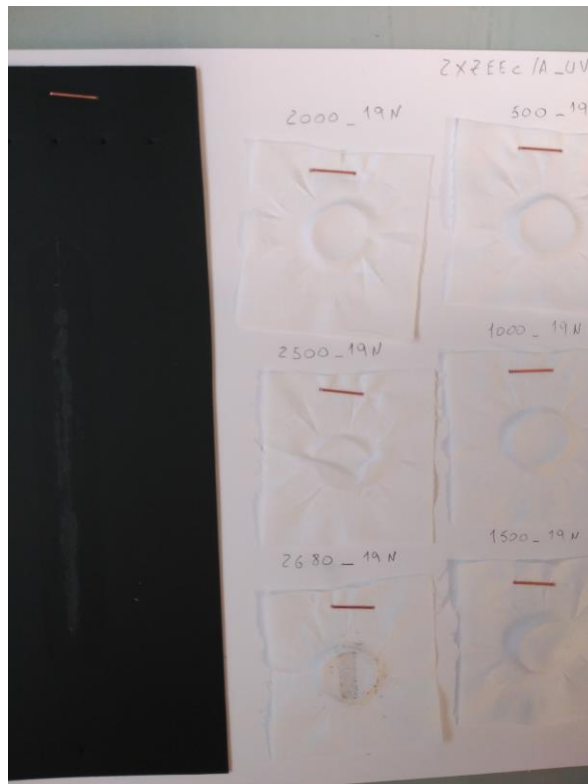
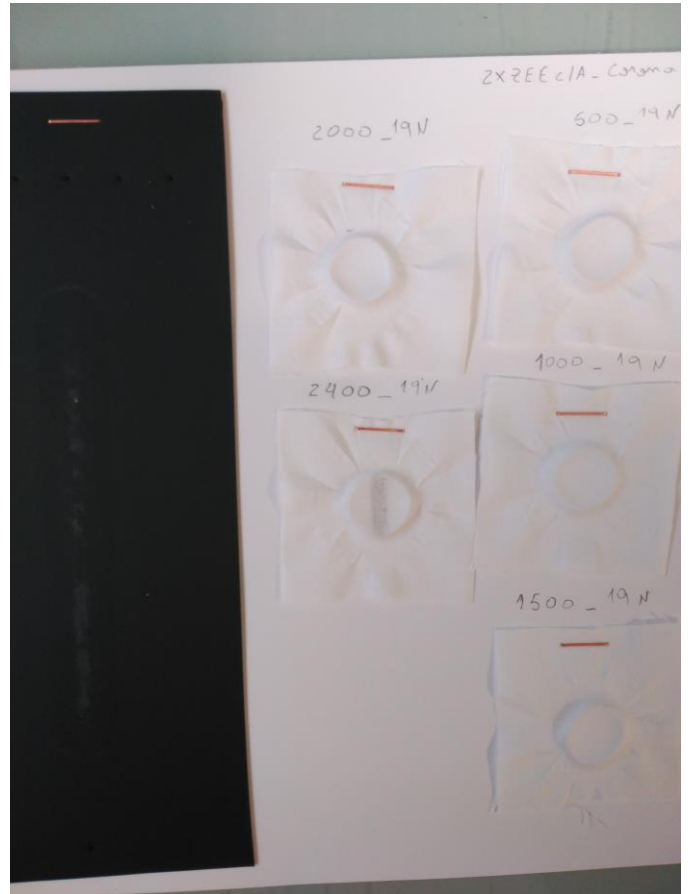
1ª Medição



Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento



Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento

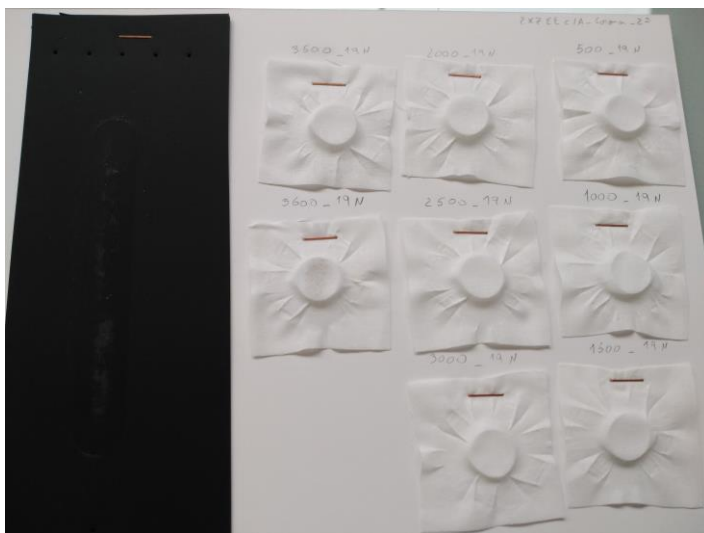




2ª Medição



Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adesão de acabamento



Análise superficial de filmes de Elastômeros Termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade/adeseão de acabamento

