

CÁLCULO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE PARA POLIPROPILENO E POLIFLUORETO DE VINILIDENO TRATADOS POR DESCARGA CORONA

V. C. LOUZI¹, J. S. C. CAMPOS¹

¹ Universidade Estadual de Campinas; Faculdade de Engenharia Química; Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos

E-mail para contato: vitorcesarlouzi@hotmail.com; sinezio@feq.unicamp.br

RESUMO – Este trabalho apresenta resultados do valor da energia livre de superfície calculado pelo método da média harmônica, para os polímeros polipropileno (PP) e polifluoreto de vinilideno (PVDF) tratados por descarga corona (geometria fio-plano). As amostras dos polímeros foram submetidas ao tratamento em condições ambientes (23°C e umidade relativa: 44%), aplicando-se uma tensão corona de 35 kV, variando-se os parâmetros tempo de tratamento e a distância inter-eletrodos. Medidas de ângulo de contato (gota séssil) foram feitas utilizando-se água deionizada e dióxido de metano. Os resultados mostram que a energia de superfície antes do tratamento era de 39,8 mN/mm para o PP e 47,8 mN/m para o PVDF e após tratamento, por tempo de 10s e distância fio-plano de 3mm, resultou em 66,5 mN/m para o PP e 73,8 mN/m para o PVDF, evidenciando aumento na energia de superfície de 67% e 54% para o PP e PVDF, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são utilizados em ampla gama de aplicações por apresentarem leveza, durabilidade mecânica, serem de fácil processamento e moldagem, vindo a substituir outros materiais como os metais e as cerâmicas. No entanto, a aplicação da maioria dos polímeros no campo da adesão é limitada devido ao baixo valor de energia de superfície que apresentam (Mazzola *et. al.*, 2010).

Dentre os polímeros existentes, o polifluoreto de vinilideno (PVDF) tem seu uso difundido em aplicações médicas e industriais por apresentar biocompatibilidade, relativa facilidade de manipulação, boa resistência mecânica e propriedades eletroativas. Todavia, a utilização deste polímero torna-se crítica em aplicações nas quais boas propriedades de adesão são requeridas devido a sua alta hidrofobicidade e inércia química contra sua funcionalização (Bayer *et. al.*, 2008).

Poliolefinas, como o polipropileno (PP), são empregadas industrialmente por serem versáteis em suas aplicações, apresentando boa processabilidade, excelente resistência química, alta flexibilidade, baixa densidade e baixo custo, quando comparadas a outros materiais. Porém, apresentam baixa energia de superfície e fraca adesão, sendo necessária a modificação de suas

propriedades de superfície tornando-as adequadas para impressão e adesão (Sena, 2010).

A descarga corona tem sido um método útil na melhoria da propriedade hidrófila de superfícies poliméricas. Além disso, diante de outros métodos químicos e físicos de modificação superficial, esta técnica apresenta vantagens por tratar amostras rapidamente a condições ambientes (Xu, 2003). Durante o tratamento corona, superfícies de poliolefinas sofrem oxidação através da quebra de cadeias e criação de grupos polares na superfície sem alterar suas propriedades de volume. Desta maneira, tem-se como resultado uma superfície mais polar e de caráter hidrofílico (Sellin, 2003).

Partindo-se do propósito em melhorar as propriedades de adesão e de superfície de filmes poliméricos, o objetivo deste trabalho foi analisar os efeitos promovidos pelo tratamento por descarga corona na superfície de filmes de PP e PVDF. Mudanças na molhabilidade destes filmes foram avaliadas em função do tempo de exposição ao tratamento e da distância entre os eletrodos. Os valores de energia livre de superfície das amostras foram calculados através da média harmônica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fenômeno da adesão é conhecido como uma série de interações interatômicas e moleculares decorrentes na interface de duas superfícies (Awaja *et. al.*, 2009). A adesão é dependente, basicamente, de duas propriedades de superfície: molhabilidade e energia livre de superfície, sendo os seus valores muito baixos em se tratando de polímeros (Mazzola *et. al.*, 2010).

2.1 Molhabilidade

A molhabilidade pode ser definida como a capacidade de um determinado líquido em se espalhar por uma superfície sólida. Sua avaliação pode ser realizada através de medidas do ângulo de contato (θ) formado entre o sólido e o líquido envolvidos na adesão. O ângulo de contato, por exemplo, é resultado de um processo de equilíbrio forças entre uma gota sobre uma superfície sólida (Awaja, *et. al.*, 2009).

Young estabeleceu uma relação qualitativa entre as tensões em equilíbrio denominada Equação de Young (Awaja *et. al.*, 2009), como apresentando na Equação 1.

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

2.2 Energia livre de superfície.

Muitas teorias foram introduzidas com o intuito de descrever e estimar a energia livre de superfície de materiais com aplicações a sistemas poliméricos. Fowkes dividiu a energia livre de

superfície em: uma componente dispersiva consistindo em forças de London como dispersão, orientação e indução; e uma componente polar consistindo em componentes de ligação de hidrogênio (Awaja *et.al.*, 2009), como mostra a Equação 2.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (2)$$

A Equação de Fowkes (Equação 3) considera apenas forças de dispersão atuando na interface sólido-líquido, assim o cálculo para energia livre de superfície fornece aproximações para sistemas simples (Awaja *et. al.*, 2009).

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (3)$$

A média harmônica, de acordo Wu (1971) fornece resultados mais plausíveis para interações entre sistemas de baixa energia como, por exemplo, líquidos e polímeros. Wu aproximou a Equação de Fowkes ao utilizar o método da média harmônica para cálculo da energia de superfície, introduzindo na Equação 3 a componente polar, obtendo a Equação 4.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \right] \quad (4)$$

Substituindo a Equação 1 na Equação 4, obtém-se a Equação 5 que permite calcular a energia de superfície de materiais sólidos através da média harmônica. Para isso é necessário conhecer os valores de ângulo de contato e dois líquidos sendo um polar e outro apolar (Wu, 1971).

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \right] \quad (5)$$

3. ARRANJO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO

3.1 Materiais

Utilizaram-se filmes de polipropileno (PP) (isotático tubular, obtidos por extrusão, espessura média de 28µm) produzidos pela Policast e os filmes de polifluoreto de vinilideno (PVDF) (fase β,

espessura média de 25 μm) cedidos pelo Prof. Sinézio. Recortaram-se amostras com dimensões 20 x 40 mm. As amostras foram previamente limpas utilizando-se água e sabão neutro e imersas em etanol comercial (98%, Ecibra), sendo posteriormente secas a condições ambientes. Para medidas de valores de ângulo de contato foram utilizados água deionizada e dióxido de metano (99%, Sigma-Aldrich).

3.2 Tratamento corona

Amostras foram tratadas aplicando-se descarga corona com tensão fixa de 35 kV, utilizando-se um equipamento com geometria fio-plano, a condições ambientes (23°C e umidade relativa: 44%). Avaliou-se os efeitos do tratamento corona em função do tempo de tratamento (10s a 120s) e da distância entre os eletrodos (3mm a 10mm). Amostras higienizadas e sem tratamento serviram como padrão de controle na verificação de alterações observadas após o tratamento.

3.3 Medidas de ângulo de contato

Mudanças na molhabilidade das amostras foram analisadas através de medidas de ângulo de contato (método da gota sésil), a condições ambientes. Utilizou-se um goniômetro tipo Tantei, modelo CAM-MICRO. No procedimento, uma gota d'água deionizada era depositada na superfície da amostra. As medidas do ângulo formado eram feitas 30s após deposição da gota a fim de estabelecimento do equilíbrio de forças envolvidas. As medidas foram realizadas em triplicata. Cada valor do ângulo de contato equivale a média de três medidas.

3.3 Estimativas da energia livre de superfície

Valores da energia de superfície das amostras de filmes de PP e PVDF foram estimados através de valores de ângulo de contato utilizando-se água deionizada e dióxido de metano como líquidos de medida. De acordo Chibowski (2009), os valores de energia livre de superfície e suas componentes polar e dispersiva são para água ($\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mN/m}$; $\gamma_{LV}^p = 51,0 \text{ mN/m}$; $\gamma_{LV}^d = 21,8 \text{ mN/m}$) e dióxido de metano ($\gamma_{LV} = 50,8 \text{ mN/m}$; $\gamma_{LV}^p = 50,8 \text{ mN/m}$; $\gamma_{LV}^d = 0,0 \text{ mN/m}$). Os valores das componentes polar e dispersiva e energia de superfície total dos filmes de PP e PVDF foram estimados através da média harmônica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Influência do tempo de tratamento e distância entre os eletrodos no tratamento corona

A Tabela 1 fornece medidas do ângulo de contato das amostras de filmes de PP e PVDF sem tratamento corona. O valor médio do ângulo de contato de filmes de PVDF é menor que o de filmes

de PP. Nota-se que filmes de PVDF sem tratamento apresentam maior hidrofilidade, neste caso.

Tabela1 – Valores de ângulo de contato para amostras de PP e PVDF limpas e sem tratamento corona

Polímero	Polipropileno	Polifluoreto de vinilideno
Ângulo de contato (°)	$91^\circ \pm 1^\circ$	$70 \pm 2^\circ$

A partir das Figuras 1(a) e 1(b), observa-se o comportamento dos valores de θ em função do tempo de tratamento, a diferentes distâncias inter-eletrodos. Nota-se que o ângulo de contato entre as amostras e gota d'água diminui com o tempo de exposição. Esses valores tendem a diminuir com menores distâncias entre os eletrodos. Valores de θ para as amostras de PP e PVDF não sofreram variações bruscas após 10s de tratamento corona. A diminuição nos valores de ângulo de contato indica aumento da molhabilidade das amostras. Dessa forma, curtos intervalos de tempo de tratamento são suficientes para aumento da molhabilidade das amostras dos filmes.

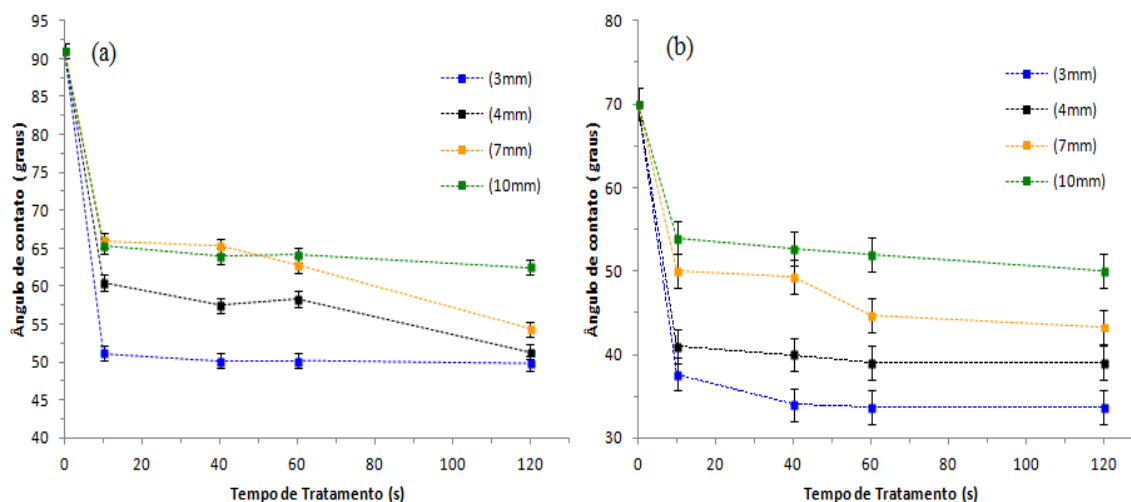


Figura 1 – Valores de ângulo de contato para filmes de PP (a) e PVDF (b) em função do tempo.

O aumento da distância entre os eletrodos durante o tratamento não influenciou de maneira significativa na diminuição dos valores de θ , observando-se que o melhores níveis de molhabilidade foram obtidos diminuindo-se a distância a 3 mm.

Assim, durante o tratamento corona o aumento do tempo de tratamento (curtos intervalos) e a diminuição da distância inter-eletrodos favoreceram a diminuição valores de ângulo de contato das amostras de PP e PVDF, aumentando a propriedade hidrófila destes materiais.

4.2. Energia livre de superfície

Levando-se em conta os resultados obtidos, os filmes de PP e PVDF foram tratados por

descarga corona, mantendo-se a menor distância fixa entre os eletrodos (3mm), a condições ambientes, aplicando-se uma tensão de 35 kV.

As Figuras 2(a) e 2(b) mostram variações no ângulo de contato determinado com água e dióxido de metano como líquidos de medida, para as amostras tratadas de PP e PVDF. Os valores de θ demonstraram comportamento similar em função do tempo para os ambos os líquidos. A energia livre de superfície total dos filmes foi determinada pelo método da média harmônica.

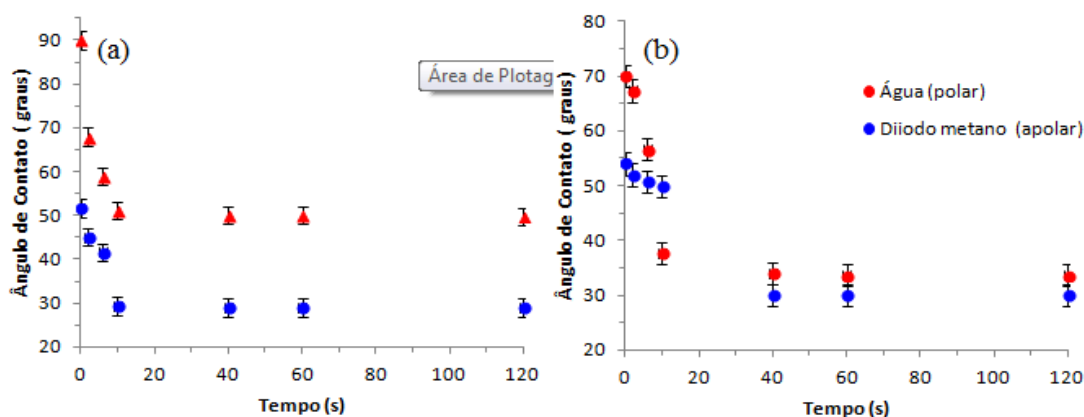


Figura 2 – Ângulo de contato para amostras de PP (a) e PVDF (b) em função do tempo de tratamento para distância inter-eletrodos de 3mm.

O comportamento de θ frente ao tratamento proposto concorda com os resultados de Sellin, 2003. Redução nos valores de θ e melhoria nas propriedades de superfície de filmes de polipropileno após tratamento corona são possivelmente, devido a presença de grupos funcionais provenientes de oxidação da superfície polimérica (Sellin, 2003; Xu, 2003).

As Figuras 3(a) e 3(b) mostram a energia livre de superfície (γ_{SV}) dos filmes de PP e PVDF, bem como suas componentes polar (γ_{SV}^p) e dispersiva (γ_{SV}^d), em função do tempo de tratamento.

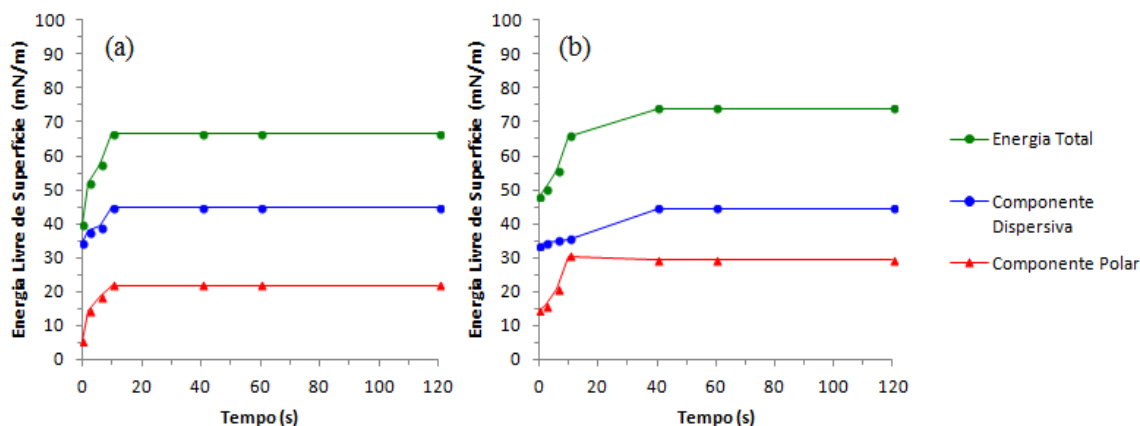


Figura 43– Energia livre de superfície total, polar e dispersiva para amostras de PP (a) e PVDF (b) em função do tempo

A partir cálculo da energia livre de superfície das amostras pela média harmônica, nota-se que a variação da energia livre de superfície e das suas componentes polar e dispersiva em função do tempo é coerente com o observado para os valores de ângulo de contato entre amostras e líquidos. Observa-se que a energia livre de superfície total aumenta rapidamente com o tempo de tratamento, atingindo um nível de saturação após 10s. Nota-se também que amostras de filmes de PVDF possuíam maior energia livre de superfície que as de PP.

As variações de energia livre de superfície total, dispersiva e polar foram: 26,7mN/m; 10,4mN/m e 16,3 mN/m para o PP, enquanto que para o PVDF foram de 26,0mN/m; 11,0mN/m e 15,0 mN/m. Amostras de filmes de PP e PVDF sem tratamento apresentam γ_{SV} igual a 39,8 mN/m e 47,8 mN/m, enquanto que as superfícies tratadas, após 10s de tratamento, adquiriram valores constantes próximo a 66,5 mN/m e 73,8 mN/m. Dessa forma, houve aumento na energia de superfície de 67% e 54% para o PP e PVDF, respectivamente. O tratamento corona, nestas condições, foi efetivo, pois aumentou a energia de superfície dos materiais em curtos intervalos de tempo, melhorando a molhabilidade e hidrofiliidade dos filmes.

5.CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, valores de ângulo de contato e energia livre de superfície de amostras de PP e PVDF foram alterados por descarga corona. Observou-se que os valores de ângulo de contato das amostras diminuíam em função do aumento do tempo de tratamento de 91° a 50° para o PP e de 70° a 34° para o PVDF. Após 10s de tratamento os valores de θ apresentavam-se praticamente constantes. Melhores níveis de molhabilidade da superfície das amostras foram obtidos diminuindo-se a distância inter-eletrodos para 3mm. De acordo com o modelo da Média Harmônica, o tratamento corona aumenta a energia livre de superfície tanto do PP quanto do PVDF de acordo com as medidas de ângulo de contato, ou seja, de 39,8mN/m a 66,5mN/m para PP e 47,8mN/m a 73,8mN/m para o PVDF, bem como de suas componentes (polar e de dispersão). Houve, portanto aumento na energia de superfície de 67% para o PP e 54% para o PVDF. Verificou-se através do cálculo da energia livre de superfície pela Média Harmônica que o tratamento corona aumenta a molhabilidade e hidrofiliidade dos filmes utilizados, ampliando as aplicações destes materiais no campo de adesão.

6.LISTA DE SÍMBOLOS

θ : Ângulo de contato em graus (°);

γ_{LV}^d : Componente dispersiva da energia de superfície do líquido em miliNewtons por metro (mN/m);

γ_{SV}^d : Componente dispersiva da energia de superfície do sólido em miliNewtons por metro (mN/m);

γ_{LV}^p : Componente polar da energia de superfície do líquido em miliNewtons por metro (mN/m);

γ_{SV}^p : Componente polar da energia de superfície do sólido em miliNewtons por metro (mN/m);

γ_{LV} : Energia livre de superfície na interface líquido-gás em miliNewtons por metro (mN/m);

γ_{SL} : Energia livre de superfície na interface sólido-gás em miliNewtons por metro (mN/m);

γ_{SV} : Energia livre de superfície na interface sólido-líquido em miliNewtons por metro (mN/m);

7. REFERÊNCIAS

AWAJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX, B.; PIGRAM, P. Adhesion of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v. 34, p. 948-968, 2009.

BAYER, I.; TIWARI, M.; MEGARIDIS, C. Biocompatible poly(vinilidene fluoride/cyanoacrylate composite coatings with tunable hydrophobicity and bonding strength. *Appl. Phys. Lett.*, v. 93, p. 1739021-1739023, 2008.

CHIBOWSKI, E., TERPILOWSKI, K.. Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, v. 256, p. 1573-1581, 2009.

MAZZOLA, L.; BEMPORAD, E.; CARASSITI, F. Flame treatment on plastic: a new surface free energy statistical prediction model and characterization of treated surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, v. 257, p. 2148-2158, 2011.

SELLIN, N., CAMPOS, J. Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. *Mat. Res.*, v. 6, p. 163-166, 2003.

SENA, H., CAMPOS, J. Análises em superfície de polipropileno tratado por descarga corona em temperatura acima da ambiente. *XIX Cong. Bras. Eng. Cienc. Mat.(Anais)*, v. 1, p. 8294-8301, 2010.

WU, S. Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems. *Journ. Polym. Sci.*, v. 34, p. 19-30, 1971.

XU, W., LIU, X. Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation. *Eur. Polym. Journ.*, v. 39, p. 199-202, 2003.