

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA OXIDAÇÃO SUPERFICIAL DO COPOLÍMERO
PROPILENO/ETILENO DURANTE O TRATAMENTO CORONA E SUA
INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO DE TERMOSOLDAGEM

Nícolas Cardoso Mazzola

São Carlos
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA OXIDAÇÃO SUPERFICIAL DO COPOLÍMERO
PROPILENO/ETILENO DURANTE O TRATAMENTO CORONA E SUA
INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO DE TERMOSOLDAGEM

Nícolas Cardoso Mazzola

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Junior

São Carlos
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M477eo

Mazzola, Nicolas Cardoso.

Estudo da oxidação superficial do copolímero propileno/etileno durante o tratamento corona e sua influência no comportamento de termosoldagem / Nicolas Cardoso Mazzola. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 111 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Degradação. 3. Polipropileno. 4. Solda e soldagem. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais - Polímeros UFSCar (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Nicolas Cardoso Mazzola
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 23 de junho de 2010.

BANCA EXAMINADORA:



PROF SEBASTIÃO V. CANEVAROLO JR.

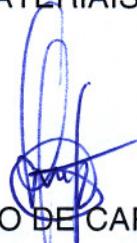
ORIENTADOR

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMa) – UFSCar



PROF. ELIAS HAGE JR.

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMa) – UFSCar



PROF. JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram para esse trabalho ao longo de todo o seu desenvolvimento. Foram contribuições de familiares e amigos vibrando a cada fase superada bem como contribuições efetivas em realizações de ensaios, discussões enriquecedoras e suporte prático para que eu pudesse me dedicar o tempo necessário para esse trabalho. Dentre essas contribuições práticas posso destacar:

- Os líderes do negócio de plásticos da Dow Brasil Carlos Costa, Jorge Gomes e Marcos Franca, que além de contribuírem com discussões e idéias sobre a matéria estudada sempre apoiaram e viabilizaram esse projeto
- O meu orientador Prof. Dr. Sebastião Canevarolo que passo a passo inseriu o método científico na minha maneira de planejar e raciocinar, mostrando a importância dos debates e discussões no planejamento de um trabalho científico
- Dr. Carlos Cáceres que participou ativamente desse trabalho através do desenvolvimento de novos equipamentos e controles para o estudo de tratamento corona e medidas efetivas usando os tratadores
- Prof. Dr. Pedro Nascente do DEMa pelas medidas em XPS e discussões sobre os resultados;
- Os pesquisadores Ge Shouren e Tianzi Huang da Dow EUA que realizaram medidas de AFM e SEC
- Os técnicos de laboratório Verônica Rossi e Gustavo Vacas da Dow Argentina que contribuíram com discussões sobre o método de avaliação de solda e os tipos de falha observados
- Sr. Roberto Argentino da empresa Plastest que gentilmente nos cedeu algumas horas de maquina para que os filmes estudados fossem produzidos.

RESUMO

Diferentes copolímeros propileno-etileno (Ziegler-Natta e Metallocênicos) foram submetidos a descargas do tipo corona e analisados por técnicas espectroscópicas, morfológicas e de fracionamento. Efeitos de diferentes arranjos para o tratamento (tipos de eletrodos e polaridade de tratamento) foram explorados, bem como as relações entre configurações moleculares e os efeitos do tratamento corona. Através de técnicas de FTIR, CRYSTAF, DSC e SEC as diferenças em teor de etileno, encadeamentos de monômeros e fases cristalinas foram quantificados. Medidas de AFM, ângulo de contato, XPS e FTIR-ATR foram usadas para medição da modificação superficial – energia, composição e topografia – causada pelo tratamento corona. Os resultados mostram que a energia superficial dos filmes aumenta com a introdução de grupos polares (hidroxilas, carbonilas e insaturações) formando uma segunda fase que foi identificada por AFM e possui diferente resposta elástica. O comportamento de solda a quente dos copolímeros foi medido através de ensaios de resistência a frio e a quente de solda. Os valores de temperatura de início de solda e os níveis de força obtidos são dependentes do comportamento de fusão dos materiais e de sua distribuição de massas molares. Para os filmes tratados e soldados, a principal mudança observada foi o mecanismo de falha de solda, que passou de coesiva para delaminação. Os valores de força de resistência a frio de solda e a quente diminuíram para os filmes tratados. No caso de força de solda a quente para baixas temperaturas identificou-se um aumento nesses valores, que foi atribuído a interações polares dos componentes superficiais. Finalmente, a técnica de fracionamento por DSC/SSA se mostrou uma ferramenta importante na correlação entre propriedades de solda a quente e comportamentos de fusão de materiais propilênicos. Entalpias de fusão acumuladas apresentaram boa correlação com temperaturas de solda obtidas por ensaios convencionais.

ABSTRACT

Study of surface degradation caused by corona treatment on propylene/ethylene copolymers and its influence on heat sealing behavior.

Different ethylene-propylene copolymers (Ziegler-Natta and Metallocene) were exposed to corona discharge and analyzed by spectroscopic, morphological and fractionation techniques. Effects of different treatment configurations (types of electrodes and polarity of treatment) were explored, as well as the relationships between molecular configurations and corona discharge effects. Using FTIR, CRYSTAF, DSC and SEC techniques, the differences among the samples on ethylene content, stereo-defects and crystalline phases were identified. Measures of AFM, contact angle, XPS and FTIR-ATR were used to analyze the surface modification - energy, composition and topography - caused by the corona treatment. The results show that surface energy levels increase with the introduction of polar groups (hydroxyl, carbonyl and insaturations) forming a second phase with different elastic response during AFM measurement. The heat sealing behavior for the copolymers was measured by testing heat seal and hot tack. These results demonstrated dependence on the melting behavior of materials and molecular weight distribution of each sample. The films after corona treatment were sealed and the main difference observed was a changing on the failure mechanism, going from cohesive to delamination. The heat seal and hot tack maximum resistance dropped for all treated but the hot tack values for low temperatures increased, indicating the existence of polar interactions on the surface. Finally, the technique of fractionation by DSC / SSA demonstrated to be an important tool to correlate heat seal properties and melting behavior of propylene based materials. Cumulated heating enthalpy presented a good fit with values from conventional heat seal tests regarding heat seal initiation temperature.

PUBLICAÇÕES

- MAZZOLA, N.; CACERES, C. A.; FRANÇA, M.; CANEVAROLO, S. V. Surface tension uniformity in polypropylene films during corona discharge. In: 25th Annual Meeting of the POLYMER PROCESSING SOCIETY, 2009.
- MAZZOLA, N.; CACERES, C. A.; FRANÇA, M.; CANEVAROLO, S. V. Superficial degradation of polypropylene copolymer under corona discharge. In: Polymerfest, 2009.
- MAZZOLA, N.; CACERES, C. A.; FRANÇA, M.; CANEVAROLO, S. V. Tensão de Molhamento e Degradação Superficial em Filmes de Polipropileno Sob Descarga Corona. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu, 2009.

SUMÁRIO	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 POLIPROPILENO	2
2.1.1 POLIPROPILENO E COPOLÍMEROS – FUNDAMENTOS	3
2.1.2 COPOLÍMERO ALEATÓRIO PROPILENO – ETILENO PRODUZIDO A PARTIR DE CATALISADORES DE GEOMETRIA RESTRITA	8
2.2. TERMO-DEGRADAÇÃO DE POLIOLEFINAS	15
2.2.1 DEGRADAÇÃO DE POLIPROPILENO	16
2.2.2 DEGRADAÇÃO DE POLIETILENO	20
2.3 INTERAÇÃO EM UMA REGIÃO INTERFACIAL SÓLIDO-LÍQUIDO	20
2.4 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS	24
2.4.1 TRATAMENTO CORONA	25
2.4.1.1 DEFINIÇÃO E FUNDAMENTOS	25
2.4.1.2 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS	25
2.5 FUNDAMENTOS DE TERMOSOLDAGEM DE FILMES POLIOLEFINICOS	33
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
2.6.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS	39
2.6.1.1 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)	39
2.6.1.2 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)	40
2.6.1.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	41
2.6.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	42
2.6.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	42
2.6.2.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	43
2.6.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 MATERIAIS	47
3.1.1 FILMES POLIMÉRICOS	48
3.2 METODOLOGIA	49

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS POLIMÉRICAS	49
3.2.1.1 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)	49
3.2.1.2 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)	50
3.2.1.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	50
3.2.1.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)	51
3.2.2 TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA	52
3.2.2.1 TRATAMENTO CORONA NO MODO ESTÁTICO	52
3.2.2.2 TRATAMENTO CORONA NO MODO DINÂMICO	54
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POLIMÉRICA	55
3.2.3.1 MOLHABILIDADE SUPERFICIAL	55
3.2.3.2 ÂNGULO DE CONTATO	55
3.2.3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	56
3.2.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X	57
3.2.3.5 COMPORTAMENTO DE TERMOSOLDAGEM (HEAT SEAL E HOT TACK)	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS	59
4.1.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	59
4.1.2 ANÁLISE DA CONFIGURAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.	61
4.1.3 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)	64
4.1.4 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)	65
4.2 TRATAMENTO CORONA ESTÁTICO	67
4.2.1 INFLUÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE ELETRODOS NA TENSÃO SUPERFICIAL	68
4.2.2 INFLUÊNCIA DE POLARIDADE NEGATIVA DURANTE TRATAMENTO CORONA	71
4.2.3 INFLUÊNCIA DA POLARIDADE POSITIVA DURANTE TRATAMENTO CORONA	77
4.3 COMPORTAMENTO DE RESISTÊNCIA A FRIO (HEAT SEAL) E A QUENTE (HOT TACK) DE SOLDA	86
4.3.1 CORRELAÇÃO ENTRE COMPORTAMENTO DE FUSÃO E VALORES DE RESISTÊNCIA A FRIO DE SOLDA	96
5 CONCLUSÕES	101
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	103
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
TABELA 2.1 - Comparação de propriedades de PP com diferentes taticidades.	5
TABELA 2.2 - Valores de componentes polares e dispersivas de dois líquidos – Água HPLC e etileno-glicol.	23
TABELA 2.3 - Valores de energia superficial para diferentes polímeros.	23
TABELA 3.1 - Materiais utilizados para a camada externa de filmes poliolefínicos	47
TABELA 4.1 - Características de cada resina: massa específica (ρ), temperatura de fusão (T_f), energia de fusão (ΔH_f) e temperatura de cristalização (T_c).	59
TABELA 4.2 - Relação de absorbâncias em FTIR a 731 cm^{-1} e 809 cm^{-1} referentes a quantidade de etileno presentes nos copolímeros.	62
TABELA 4.3 - Resumo de diferentes encadeamentos e comonômeros encontrados nas amostras através de análise das bandas de absorção de infravermelho via FTIR.	62
TABELA 4.4 - Isotaticidade das amostras medidas pela relação entre as absorções 998 cm^{-1} e 973 cm^{-1} .	64
TABELA 4.5 - Massas molares médias (M_n , M_w e M_z) para as diferentes matérias primas, dados obtidos por SEC – detector triplo (espalhamento de luz, viscosidade e índice de refração).	66
TABELA 4.6 - Condições de operação utilizadas durante o tratamento corona positivo.	69
TABELA 4.7 - Resultados de XPS para filmes tratados a 16 J/cm^2 .	79
TABELA 4.8 - Distribuição de tamanhos e áreas cobertas pela fase superficial formada durante o tratamento corona positivo.	85
TABELA 4.9 - Nível de energia superficial para diferentes intervalos de tempo após o tratamento de filmes com diferentes copolímeros.	87
TABELA 4.10 - Valores de temperatura de início de solda observados para 40% de fusão e para 4 N/25.4mm.	99

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 2.1 - Diferentes aplicações para polipropileno em 2003.	3
FIGURA 2.2 - Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.	4
FIGURA 2.3 - Tipos de régio-defeitos em polipropileno.	5
FIGURA 2.4 - Curvas de calibração da razão entre picos A_{998}/A_{973} de IR (placas com diferentes resfriamentos) em função da isotaticidade medida por NMR (amostras em solução de diclorobenzeno a 140°C).	6
FIGURA 2.5 - Curvas de TREF de PP copolímeros produzidos a partir de diferentes sistemas catalíticos.	9
FIGURA 2.6 - Curvas de DSC de copolímeros propileno-etileno PEP com vários conteúdos de etileno.	10
FIGURA 2.7 - Termogramas de copolímeros produzidos a partir de diferentes sistemas catalíticos (metalocênico, Ziegler-Natta) e conteúdo de etileno.	11
FIGURA 2.8 - Difractogramas de Raio-X WAXS para copolímeros propileno-etileno produzidos a partir de catalisadores CGC com diferentes conteúdos de etileno.	12
FIGURA 2.9 - Diferentes morfologias de copolímeros propileno-etileno, dependentes do conteúdo de etileno.	13
FIGURA 2.10 - Correlação entre comprimento de seqüência isotática com o conteúdo de fase γ de polipropilenos isotáticos.	14
FIGURA 2.11 - Diferentes configurações em copolímeros base propileno e suas respectivas bandas de absorção no espectro do infravermelho.	15
FIGURA 2.12 - Representação esquemática de termo-oxidação em polipropileno partindo-se de ataque ao carbono terciário.	17
FIGURA 2.13 - Representação esquemática de início de oxidação por tratamento superficial do tipo corona.	19
FIGURA 2.14 - Esquemas de reação de ozônio e cadeias carbônicas.	19
FIGURA 2.15 - Diagrama das forças em sistema de uma gota sobre substrato sólido.	21
FIGURA 2.16 - Parâmetros utilizados para cálculo de ângulo de contato θ .	22
FIGURA 2.17 - Representação de geometria ponta-placa de um sistema corona.	25
FIGURA 2.18 - Concentração de oxigênio na superfície como uma função da densidade de energia corona. A curva tipo 1 representa uma unidade de tratamento de laboratório e a curva 2 uma unidade industrial.	27
FIGURA 2.19 - Índice de carbonilas em função do tempo e distâncias entre amostra e eletrodo.	28
FIGURA 2.20 - Espectros de FTIR/ATR de filmes de PP não tratados (a) e envelhecidos (sob condições ambientes) 7 dias(b), 14 dias(c), 30 dias(d), 60 dias(e) e 120 dias(f).	29

FIGURA 2.21 - Teor de oxigênio (a) e de diferentes funcionalidades (b) introduzidas pelo tratamento por descarga corona medidos por XPS.	30
FIGURA 2.22 - Imagens de diferentes superfícies tratadas por descarga corona (a) em ambiente de alta umidade e (b) em baixa umidade.	31
FIGURA 2.23 - Variação do ângulo de contato e da %O da superfície a partir do tempo de exposição ao tratamento (a), potência usada no tratamento (b) e da distância do eletrodo até a superfície (c).	32
FIGURA 2.24 - Processo de solda a quente de poliolefinas.	34
FIGURA 2.25 - Curva típica de força de resistência a frio de solda em função da temperatura.	34
FIGURA 2.26 - Curva típica de força de solda a quente e a influência esquemática da resistência do fundido e difusão molecular.	35
FIGURA 2.27 - Temperatura de início de solda em função da concentração da fração amorfa na temperatura de início de solda, para poliolefinas.	37
FIGURA 2.28 - Gráfico de força de solda em função da temperatura para um LLDPE tratado por descarga corona.	39
FIGURA 3.1 - Esquema da distribuição nominal de espessuras das películas que serão utilizadas nesse estudo – espessura total 40µm.	48
FIGURA 3.2 - Diagrama das seqüências de aquecimento e resfriamento segundo a metodologia DSC/SSA utilizados para o fracionamento das amostras (DSC programado).	51
FIGURA 3.3 - Representação esquemática da estação de tratamento corona estático.	52
FIGURA 3.4 - Estação de tratamento corona comercial para tratamento corona modo dinâmico.	54
FIGURA 3.5 - OCA 150 – Dataphysics e três gotas sobre a superfície polimérica a ser analisada.	56
FIGURA 3.6 - Representação esquemática de um equipamento utilizado para ensaios de “hot-tack” e solda de filme para ensaios de resistência a frio de solda.	58
FIGURA 4.1 - Curvas de DSC durante o aquecimento (a) e resfriamento (b), registrando as faixas de temperaturas de fusão e cristalização para as amostras estudadas.	60
FIGURA 4.2 - Fracionamento utilizando-se CRYSTAF para os diferentes copolímeros estudados. Diferentes comprimentos de seqüências propilênicas são encontradas para cada amostra.	65
FIGURAS 4.3 - Distribuição de massas molares das amostras medidas por cromatografia de exclusão por tamanho – detecção por índice de espalhamento de luz (a), índice de viscosimetria (b) e refração (c).	67
FIGURA 4.4 - Esquemas ilustrativos dos tratadores corona utilizados a) sistema simples ponta/plano b) sistema matricial de 2 x 15 eletrodos.	69
FIGURA 4.5 - Ângulo de contacto ao longo do filme polimérico (5cm de comprimento) utilizando os dois sistemas de tratamento. a) Efeito do sistema simples ponta/plano b) Efeito do sistema matricial de 2 x 15 elétrodos – polaridade positiva.	70

FIGURA 4.6 - Resultados de FTIR-ATR para filmes que possuem copolímeros PEP1 e PEP2 como camadas externas que sofreram tratamento corona negativo.	72
FIGURA 4.7 - Topografia da amostra PEP1 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm ² , 4 J/cm ² , 6 J/cm ² , 8 J/cm ² e 10 J/cm ² .	73
FIGURA 4.8 - Morfologia da superfície medida com contraste de fase para a amostra PEP1 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm ² , 4 J/cm ² , 6 J/cm ² , 8 J/cm ² e 10 J/cm ² .	74
FIGURA 4.9 - Topografia da amostra PEP2 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm ² , 4 J/cm ² , 6 J/cm ² , 8 J/cm ² e 10 J/cm ² .	74
FIGURA 4.10 - Morfologia da superfície medida com contraste de fase para a amostra PEP2 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm ² , 4 J/cm ² , 6 J/cm ² , 8 J/cm ² e 10 J/cm ² .	75
FIGURA 4.11 - Ângulo de Contato para água HPLC para diferentes níveis de tratamento corona negativo – amostra PEP1 e PEP2.	76
FIGURA 4.12 - Componente polar e energia superficial total para amostras PEP1 e PEP2 submetidas a tratamento corona negativo.	76
FIGURA 4.13 - Aumento da concentração de carbonilas, insaturações e hidroxilas geradas durante o tratamento corona positivo, feito em diferentes níveis de energia, medidos por FTIR-ATR para os diferentes materiais desse estudo.	78
FIGURA 4.14 - Quantidade de oxigênio incorporada após tratamento corona positivo para os cinco copolímeros analisados.	80
FIGURA 4.15 - Ângulo de contato para os diferentes copolímeros antes e após tratamento corona positivo com nível de energia de 16J/cm ² .	81
FIGURA 4.16 - Componentes polar e dispersiva da energia superficial de cada amostra analisada para filmes tratados com corona positivo. a) Filmes sem tratamento; b) filmes tratados a 16 J/cm ² .	81
FIGURA 4.17 - Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP1 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm ² (b) – descarga corona positiva.	82
FIGURA 4.18 - Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP2 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm ² (b) – descarga corona positiva.	83
FIGURA 4.19 - Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP3 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm ² (b) – descarga corona positiva.	83
FIGURA 4.20 - Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP4 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm ² (b) – descarga corona positiva.	84
FIGURA 4.21 - Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra TERP sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm ² (b) – descarga corona positiva.	84

FIGURA 4.22 - Curvas resistência a frio de solda de filmes sem tratamento corona. A linha pontilhada mostra o valor referencia de 4 N/25.4mm para a determinação da temperatura de início de solda.	88
FIGURA 4.23 - Resistência a frio de solda para o copolímero PEP1 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	89
FIGURA 4.24 - Resistência a frio de solda para o copolímero PEP2 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	89
FIGURA 4.25 - Resistência a frio de solda para o copolímero PEP3 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	90
FIGURA 4.26 - Resistência a frio de solda para o copolímero PEP4 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	90
FIGURA 4.27 - Resistência a frio de solda para o copolímero TERP em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	91
FIGURA 4.28 – Comparativo de diferentes curvas de resistência a quente da solda para copolímeros sem tratamento corona. A janela de resistência a quente e sua força é diferente para cada copolímero analisado.	92
FIGURA 4.29 - Resistência a quente de solda para o copolímero PEP1 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	94
FIGURA 4.30 - Resistência a quente de solda para o copolímero PEP2 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	94
FIGURA 4.31 – Resistência a quente de solda para o copolímero PEP3 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	95
FIGURA 4.32 - Resistência a quente de solda para o copolímero PEP4 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	95
FIGURA 4.33 - Resistência a quente de solda para o copolímero TERP em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.	96
FIGURA 4.34 - Curvas de fusão dos diferentes copolímeros após terem sido sujeitos a um tratamento térmico cíclico seguindo o método de fracionamento DSC-SSA.	98
FIGURA 4.35 - Curva cumulativa normalizada de entalpia de fusão em função da temperatura para os diferentes copolímeros. A linha pontilhada indica 40% de fusão.	99

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

β : beta

α : alfa

γ : gama

θ : teta

μ : micron

PP: Polipropileno

BOPP: Polipropileno biorientado

hPP: PP homopolímero

iPP: PP isotático

NMR: Ressonância magnética nuclear

IR: Infravermelho

CGC: Catalisador de geometria restringida

PEP: Plastômero propileno-etileno

TERP: terpolímero

TISD: Distribuição de segmentos isotáticos em cunha

TREF: Fracionamento por eluição com aumento da temperatura

Z-N: Ziegler-Natta

mPP: PP produzido a partir de catálise metalocênica

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

WAXS: Difração de raio-X alto ângulo

TGA: Análise termo gravimétrica

ATR: Reflexão total atenuada

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

AFM: Microscopia de força atômica

LMWOM: Materiais de baixa massa molar oxidados

1. INTRODUÇÃO

Polipropilenos são hoje largamente utilizados em embalagens. O uso de filmes plásticos de PP é bastante apreciado devido às suas excelentes propriedades óticas (transparência e brilho), porém esse material apresenta baixa resistência ao manuseio e altas temperaturas de solda durante processo de empacotamento automático. Novos catalisadores e copolimerização com diferentes comonômeros permitiram diminuir a massa específica de filmes de PP, moldando sua resistência mecânica e seu comportamento quando termosoldado.

Como embalagens também geralmente recebem impressões para atrair e se comunicar com os usuários finais dos produtos embalados, é necessário o estudo dos fatores que afetam a impressão de filmes base PP. Poliolefinas apresentam baixos valores de energia superficial devido ao seu caráter apolar, dificultando o espalhamento de tintas, adesivos e vernizes. Essa característica que pode ser revertida com o uso de tratamentos superficiais, principalmente descargas do tipo corona. Dependendo do desenho das embalagens, áreas tratadas por descarga corona podem ocasionalmente ser termosoldadas com outras áreas durante o processo de embalo. Nesse caso é necessário estudar a influência do tratamento corona nas propriedades de termosoldagem de filmes de polipropileno. Modificações superficiais são normalmente difíceis de quantificar e no caso de descargas corona essa dificuldade é somada ao decaimento do efeito do tratamento com o tempo, com isso as análises superficiais devem ser feitas em tempos curtos após o tratamento.

Esse trabalho investiga o comportamento de diferentes copolímeros de propileno quando submetidos ao tratamento corona, analisa as modificações superficiais produzidas e o comportamento de solda a quente de filmes antes e após descarga corona. Poucas referências em literatura são encontradas relacionando-se a caracterização superficial de copolímeros propilênicos expostos a descarga corona e os seus efeitos na termosoldagem de filmes flexíveis, como se procurou descrever nesse trabalho.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados os principais conceitos necessários para o entendimento dos objetivos desse trabalho, bem como as motivações científicas e tecnológicas que serão detalhadas durante o desenvolvimento desse projeto.

2.1 POLIPROPILENO

Desde a sua introdução em 1954, o polipropileno se tornou uma das mais importantes matérias primas termoplásticas da atualidade [1]. Essa poliolefina pode ser transformada em uma ampla variedade de produtos, apresentando uma relação custo/desempenho favorável que vem conquistando um número cada vez maior de aplicações. Na FIGURA 2.1 está mostrada a divisão do consumo mundial de PP em 2003 [2], no qual o uso do polímero para filmes (BOPP e filmes) soma 27% da produção mundial. Nesse contexto, diferentes tipos de polipropilenos são combinados para garantir características desejadas aos filmes. Essa expansão do uso de polipropileno nos últimos anos é principalmente devido ao seu custo competitivo derivado da larga escala de produção e as novas tecnologias de catalisadores/aditivos que permitem a fabricação de polímeros específicos para cada mercado.

O PP homopolímero (hPP) possui algumas características físicas que são desejadas para a maioria das aplicações. No caso de filmes flexíveis a elevada transparência aliada a alta rigidez [2], comparando-se com filmes de polietilenos, por exemplo, é bastante apreciada por usuários finais de embalagens. Por outro lado, esses filmes apresentam baixa resistência à manipulação, o que pode gerar perdas na cadeia produtiva.

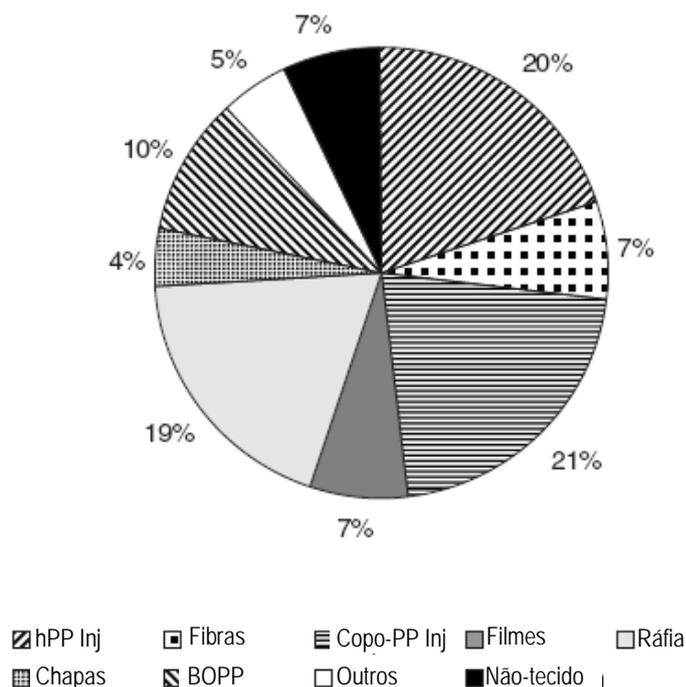


FIGURA 2.1 Diferentes aplicações para polipropileno em 2003 [2].

A partir dessas limitações, diferentes copolímeros de polipropileno foram desenvolvidos visando expandir a utilização dessa resina. Novos processos de produção e diferentes tipos de catalisadores foram criados, além de adituações específicas para cada aplicação de polipropileno.

2.1.1 POLIPROPILENO E COPOLÍMEROS - FUNDAMENTOS

A configuração de cadeias poliméricas diz respeito ao encadeamento de monômeros e posicionamento espacial de grupos laterais em uma cadeia polimérica, enquanto conformação está relacionada à forma que uma cadeia pode apresentar no espaço. Diferentes configurações influenciam a maneira na qual uma molécula se organiza no espaço em uma estrutura sólida e, portanto, as propriedades finais do material.

A distribuição espacial de grupamentos laterais ao longo de uma cadeia define a taticidade do polímero e, por conseguinte a sua configuração. Polímeros atáticos apresentam os grupamentos periféricos (por exemplo, grupos vinílicos) distribuídos aleatoriamente pelas cadeias, enquanto em

sindiotáticos, os grupamentos periféricos se dispõem alternadamente de um lado e do outro da cadeia e em isotáticos apresentam grupamentos periféricos situados em apenas um lado da cadeia polimérica [3].

Essa classificação é particularmente útil no caso de PP, por ser apolar com fracas forças intermoleculares. Neste a configuração é determinante nos tipos de propriedades que o material vai apresentar após polimerização, decorrentes de sua morfologia cristalina. A FIGURA 2.2 apresenta as três diferentes taticidades que um PP pode desenvolver – R é o grupo metila [3].

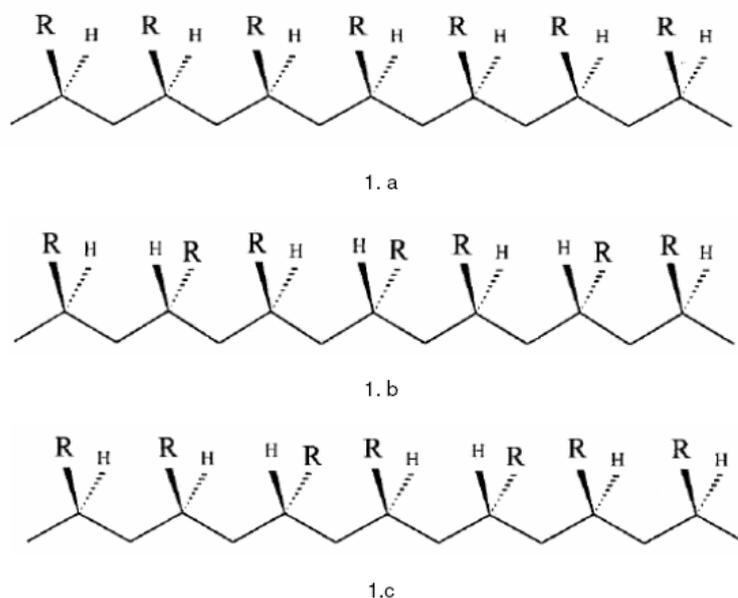


FIGURA 2.2 Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático (adaptado [3]).

O PP isotático, que foi polimerizado pela primeira vez em 1954, por Natta, teve sua aplicação industrial e produção em larga escala apenas em 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta (iPP) [2]. A TABELA 2.1 mostra algumas propriedades que são influenciadas pelas diferentes configurações desse polímero.

TABELA 2.1 Comparação de propriedades de PP com diferentes taticidades.

Propriedades	iPP	sindio-PP	PP-atático
T _m (°C)	165	125	Amorfo
T _g (°C)	10	-5	-20
Solubilidade em hidrocarbonetos a 20°C	Não há	Média	Alta

Polipropilenos homopolímeros isotáticos comerciais apresentam pequena porção de régio-defeitos, que são grupamentos laterais que se alternam ao longo da cadeia polimérica, decorrentes de diferentes encadeamentos de monômeros durante o crescimento da cadeia na polimerização. A quantidade desses defeitos é dependente do sistema catalítico utilizado [4]. Os régio-defeitos atribuídos a catálise de um polipropileno isotático podem ser de três tipos diferentes, conforme representado na FIGURA 2.3. Em configurações isotáticas existem majoritariamente segmentos isotáticos, já em configurações denominadas isotactóides existem segmentos isotáticos ricos em defeitos e finalmente cadeias sindiotactóides possuem segmentos sindiotáticos em sua maior parte[5].

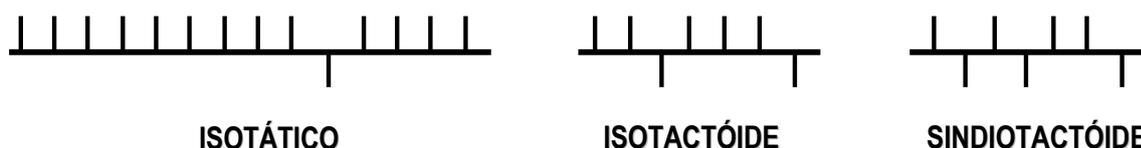


FIGURA 2.3 Tipos de régio-defeitos em polipropileno.

Burfield et al [6] descreveram em seu trabalho técnicas de avaliação da estereoregularidade de polímeros propilênicos utilizando-se análises por espectroscopia de absorção no infravermelho. Embora seja conhecido que análises de ressonância magnética nuclear (NMR) geram dados quantitativos de frações isotáticas, técnicas alternativas como infravermelho (IR) ou extração por solvente são comumente aplicadas devido a sua simplicidade, velocidade e baixo custo de equipamento. Historicamente esses métodos vem sendo utilizados na identificação de correlações entre grau de cristalinidade e

espectros de IR. Nesse estudo, foram feitas avaliações paralelas de dados de IR e NMR a partir de amostras de polipropilenos com diferentes graus de isotaticidade. Foram utilizadas bandas a 998 cm^{-1} e 841 cm^{-1} como índices de isotaticidade e bandas a 1167 cm^{-1} e 973 cm^{-1} como referências internas do material. A relação entre picos foi comparada com dados de NMR mostrando que relações A_{998}/A_{973} e A_{841}/A_{973} são as mais úteis e demonstram correlação linear com isotaticidade medida por NMR. A banda de referencia conforme demonstrado na FIGURA 2.4.

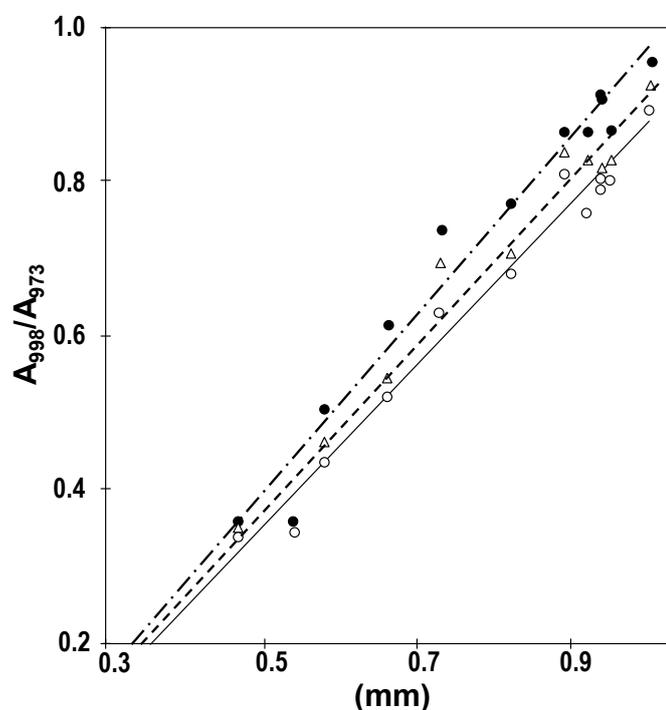


FIGURA 2.4 Curvas de calibração da razão entre picos A_{998}/A_{973} de IR (placas com diferentes resfriamentos) em função da isotaticidade medida por NMR (amostras em solução de diclorobenzeno a 140°C) [6].

O comprimento das seqüências isotáticas em PP homopolímeros está diretamente relacionado com a cristalinidade obtida no polímero e define a espessura das lamelas após cristalização. Valores de módulo de elasticidade extremamente altos somente podem ser conseguidos a partir de longas seqüências isotáticas de PP [4].

Uma outra classe de PP isotático (iPP) comercial é a dos copolímeros de propileno com α -olefinas, que é dividida em copolímeros em bloco e aleatório (estatístico).

Os copolímeros aleatórios propileno-etileno com pequenas quantidades de etileno – geralmente 7% ou menos – são bastante usados em diferentes indústrias, a fim de incrementar a resistência mecânica de produtos à base polipropileno. A incorporação aleatória de comonômeros de etileno em cadeias propilênicas dificulta seu empacotamento cristalino, diminui a espessura das lamelas cristalinas formadas e aumenta quantitativamente a fase amorfa. Essa mudança na configuração espacial das cadeias faz com a temperatura de fusão do copolímero diminua bem como sua cristalinidade e módulo de elasticidade. No caso de embalagens flexíveis, filmes fabricados com esse tipo de material apresentam maior tenacidade e menor temperatura de início de solda a quente. Uma outra família de copolímeros aleatórios são os terpolímeros, que são geralmente copolímeros de etileno-propileno-buteno e apresentam boa flexibilidade e baixa temperatura de fusão, com grande potencial para aplicação em filmes multicamada de polipropileno. Como exemplo dessa família tem-se o BASELL ADSYL™ 5C30F (copolímero com 3,2% de etileno, 6% buteno e o restante de propileno [7]).

Já os copolímeros em bloco são geralmente produzidos utilizando-se mais de um estágio. Um PP homopolímero é produzido em uma primeira etapa e em seguida é copolimerizado com eteno, sendo que o produto final apresenta seqüências etilênicas e propilênicas juntamente com fases de transição de propileno-etileno (sistemas multifásicos). A proporção de etileno é bem mais elevada que em copolímeros aleatórios, o que melhora a resistência a impacto desses materiais, comprometendo, porém, a transparência final do material.

Durante a década de 1990, uma nova geração de catalisadores foi desenvolvida a fim de se obter um maior controle na polimerização e incorporação de comonômeros. Essa nova família é denominada catalisador de geometria restringida (constrained geometry catalyst – CGC) ou “catalisador metalocênico” no jargão da indústria. Através desses catalisadores consegue-se um melhor controle na distribuição de massas molares, no grau de

taticidade e incorporação de comonômeros. Esses materiais, quando comparados a PP convencionais, apresentam melhores propriedades organolépticas, resistência ao impacto e propriedades óticas – transparência e brilho [8].

Esse tipo de sistema catalítico também é utilizado na produção de uma família de poliolefinas produzida pela “The Dow Chemical Company” denominada Versify™ plastômeros de propileno – etileno (PEP), que fará parte desse trabalho. Esses copolímeros são geralmente denominados plastômeros pela indústria devido a sua massa específica intermediária entre um elastômero e um plástico poliolefínico comum.

2.1.2 COPOLÍMERO ALEATÓRIO PROPILENO – ETILENO PRODUZIDO A PARTIR DE CATALISADORES DE GEOMETRIA RESTRITA

Chum et al [9] descrevem a tecnologia de catalisador CGC utilizado pela Dow Chemical na produção de copolímeros de etileno e α -olefinas. Esse tipo de catalisador permite a incorporação controlada de comonômeros na cadeia polimérica e uma distribuição de massa molar estreita em polietilenos lineares com alta eficiência de catalisador. Uma outra vantagem atribuída a esse tipo de catálise é a inserção de um baixo nível de ramificações longas, o que aumenta o comportamento pseudoplástico do material e melhora sua processabilidade.

Os copolímeros propileno-etileno fabricados pela “The Dow Chemical Company” também são produzidos a partir de catalisadores do tipo CGC e processo de polimerização em solução, porém não foram encontradas referências na literatura que evidenciem a presença de ramificações longas como no caso dos copolímeros base etileno.

Copolímeros PEP possuem uma distribuição de massa molar estreita e uma larga distribuição de tamanhos de cristais [10]. A microestrutura diferenciada desses PEP é derivada do conceito de distribuição de segmentos isotáticos em cunha (Tapered Isotactic Segment Distribution – TISD), motivada por defeitos estéreo regulares e a incorporação de comonômeros, que segundo

o fabricante [10] distingue esses materiais de copolímeros de polipropilenos Zigler-Natta (Z-N) e metalocênicos (mPP).

Observando-se curvas de fracionamento por TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) apresentadas na FIGURA 2.5 [11], pode-se notar as diferenças na distribuição de incorporação de defeitos. Os copolímeros PEP possuem distribuição de comonômeros mais próxima a mPP, porém mais ampla, contribuindo para a larga faixa de temperaturas de fusão dessa resina.

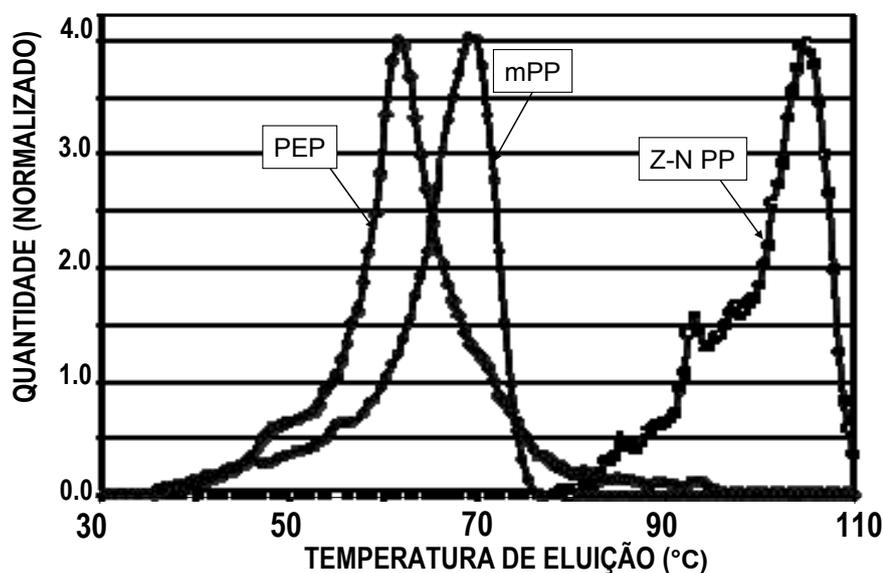


FIGURA 2.5 Curvas de TREF de PP copolímeros produzidos a partir de diferentes sistemas catalíticos [11].

Essa distribuição diferenciada de comonômeros e também de região de defeitos pode ser analisada a partir de resultados de DSC para PEP com diferentes conteúdos de comonômeros, como mostrado na FIGURA 2.6 [12]. Nessas curvas é fácil identificar a forte influência do conteúdo de comonômeros na temperatura de fusão de diferentes PEP. É interessante notar que mesmo sem adição de etileno ao polímero (P/E 0%), como descrito na FIGURA 2.6, o pico de fusão é de 150°C, enquanto que um PP isotático homopolímero Z-N apresenta uma temperatura de fusão da ordem de 165°C [10]. Esse fato pode ser atribuído a região de defeitos, próprios da catálise utilizada, que provocam descontinuidades na cadeia polimérica introduzindo imperfeições na

conformação de cristalização helicoidal do polipropileno isotático, diminuindo a energia de fusão desses cristais [13].

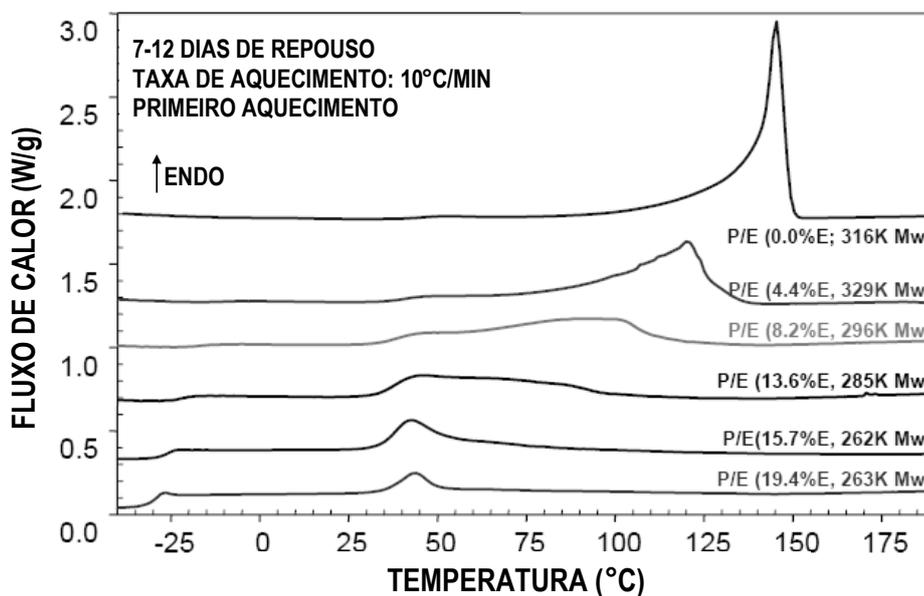


FIGURA 2.6 Curvas de DSC de copolímeros propileno-etileno PEP com vários conteúdos de etileno [12].

O mecanismo de alargamento do pico de fusão dos copolímeros PEP pode ser analisado somando-se a contribuição da incorporação de comonômeros de etileno com a presença de régio-defeitos distribuídos ao longo da molécula. A distribuição de etileno é aleatória e provoca uma redução na cristalinidade do polímero e da espessura da lamela [14], alargando o pico de fusão. A FIGURA 2.7 demonstra as diferenças existentes entre termogramas de copolímeros propileno-etileno produzidos a partir de diferentes sistemas catalíticos e processos de polimerização [12].

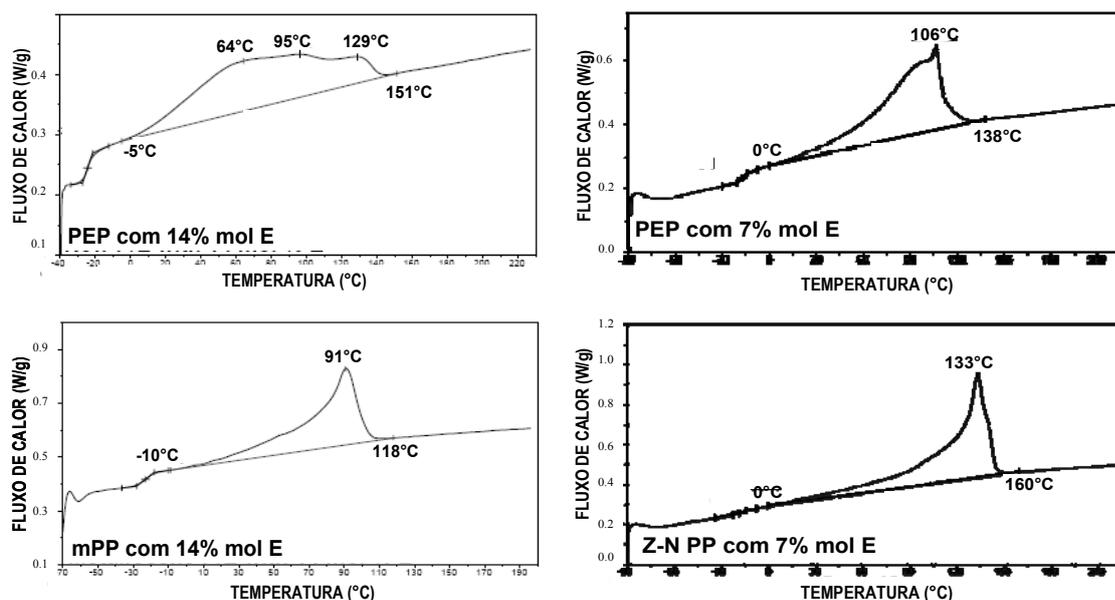


FIGURA 2.7 Termogramas de copolímeros produzidos a partir de diferentes sistemas catalíticos (metallocênico, Ziegler-Natta) e conteúdo de etileno [12].

A existência de região-defeitos juntamente com a incorporação de comonômeros em PEP contribui para a formação de diferentes tipos de células cristalinas no processo de cristalização, conforme mostra a difração de raio – X alto ângulo (WAXS) na FIGURA 2.8 [12]. Polipropilenos isotáticos (iPP) exibem basicamente três diferentes polimorfismos cristalinos [15], sendo que a diferença entre eles é a maneira em que cadeias são empacotadas na célula unitária. Em condições de resfriamento rápido a partir do fundido, iPP desenvolve forma monoclinica ou fase- α , que geralmente apresenta formação de estruturas esferulíticas [15].

O polimorfo denominado fase- β ou hexagonal é normalmente obtida a partir do uso de agentes nucleantes específicos. O empacotamento de cadeias em uma célula unitária do tipo γ é do tipo ortorrômbico e a organização de cadeias durante a cristalização leva a formação de uma estrutura lamelar [15,16]. Na FIGURA 2.8, nos copolímeros PEP, que utilizam catalisadores do tipo CGC como já mencionado, somente foi identificada a presença das fases α e γ [11].

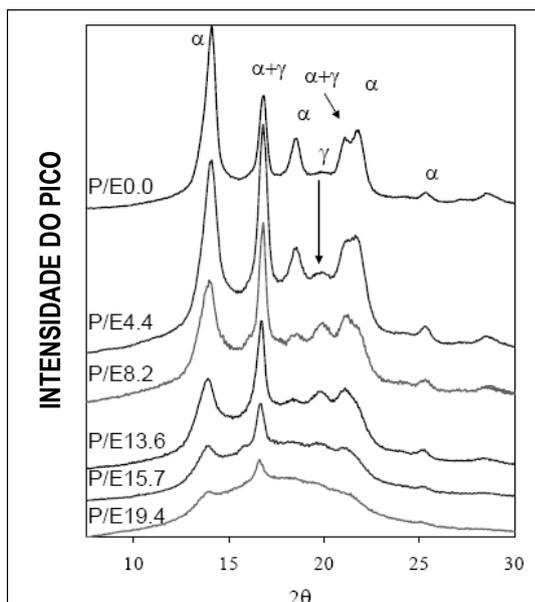


FIGURA 2.8 Difractogramas de Raio-X WAXS para copolímeros propileno-etileno produzidos a partir de catalisadores CGC com diferentes conteúdos de etileno [11].

A fase- γ geralmente co-cristaliza juntamente com a fase- α sob condições especiais, como por exemplo: cadeias de baixa massa molar, cristalização sob alta pressão ou incorporação de alto percentual de comonômeros e/ou região-defeitos [16,17], como é o caso do copolímero PEP usado neste trabalho. Esse polimorfismo passa a ter interesse prático ao afetar propriedades importantes do ponto de vista tecnológico dos polímeros. Do controle na formação de fase- γ em iPP depende a cristalinidade total do material, o seu ponto de amolecimento – ou soldabilidade a quente no caso de filmes – bem como propriedades mecânicas.

O efeito de incorporação de comonômero em PEP pode ser verificado em diferentes escalas como mostrado na FIGURA 2.9 [14]. Com a adição de etileno durante a polimerização, as formações esferulíticas passam a dar lugar a estruturas axiais e lamelares, aumentando a quantidade de polimorfos.

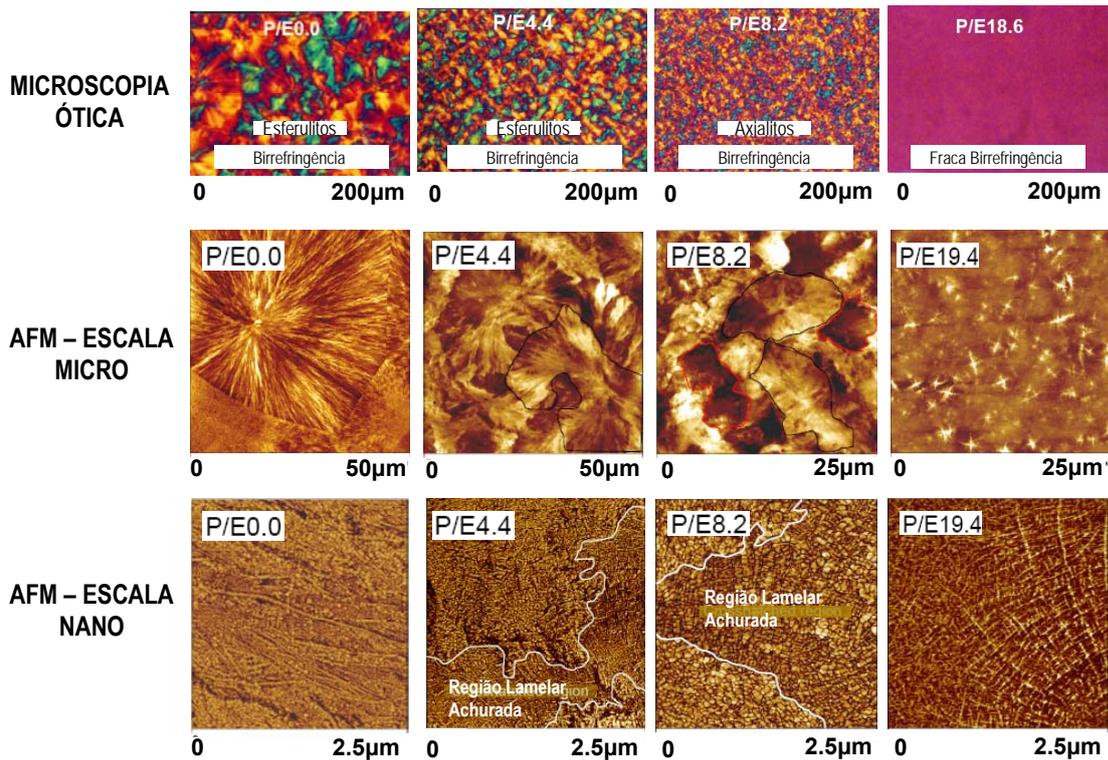


FIGURA 2.9 Diferentes morfologias de copolímeros propileno-etileno, dependentes do conteúdo de etileno [14].

Fischer et al [17] descreveram a influência de região-defeitos na formação de fases cristalinas em polipropilenos isotáticos. De acordo com os resultados a formação de fase- γ pode ser linearmente relacionada com o comprimento de segmentos isotáticos (n_{iso}). Seqüências isotáticas longas, excedendo graus de polimerização de 100 geraram exclusivamente cristais do tipo α . A FIGURA 2.10 mostra a diminuição da quantidade de fase γ com o aumento do comprimento de seqüências propilênicas isotáticas (n_{iso}).

Resumidamente, a fração de fase- γ pode ser aumentada utilizando-se dois métodos: reduzindo o grau de polimerização até a formação de oligômeros base propileno ou interrompendo de maneira efetiva seqüências isotáticas de alta massa molar pela incorporação aleatória de região-defeitos na cadeia propilênica. A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos estereoespecíficos convencionais reduz significativamente a possibilidade de formação de fase cristalina do tipo γ , devido à baixa concentração de defeitos presentes nas cadeias. Com o advento de catalisadores de geometria restrita,

dependendo de sua estrutura e de condições de processo de polimerização pode-se controlar a incorporação de defeitos e comonômeros, limitando o comprimento de seqüências propilênicas e favorecendo a formação de fase- γ .

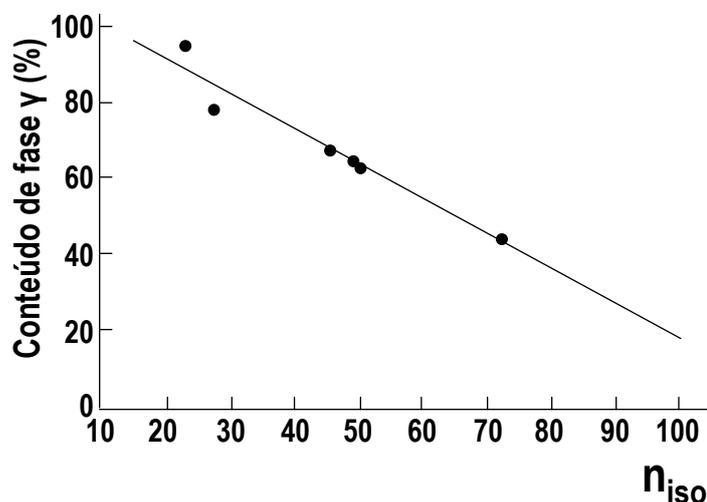


FIGURA 2.10 Correlação entre comprimento de seqüência isotática com o conteúdo de fase γ de polipropilenos isotáticos [17].

Informações sobre os tipos de ligações presentes em copolímeros de propileno-etileno podem ser conseguidas analisando-se as bandas de absorção no infravermelho na região entre 720cm^{-1} e 815cm^{-1} . A FIGURA 2.11 mostra os tipos de encadeamentos e suas respectivas bandas de absorção de infravermelho [18]. Seqüências isotáticas propilênicas podem ser identificadas através de suas bandas de absorção em $810/815\text{ cm}^{-1}$, ramificações geradas pela incorporação de buteno como comonômeros são identificadas por bandas em $770/766\text{ cm}^{-1}$, incorporação de defeitos régios são identificadas por absorção em 751 cm^{-1} , a incorporação de comonômero etilênico é identificada pela absorção em 731 cm^{-1} e seqüências de mais de um comonômero de etileno são identificadas por bandas em 726cm^{-1} e 722 cm^{-1} .

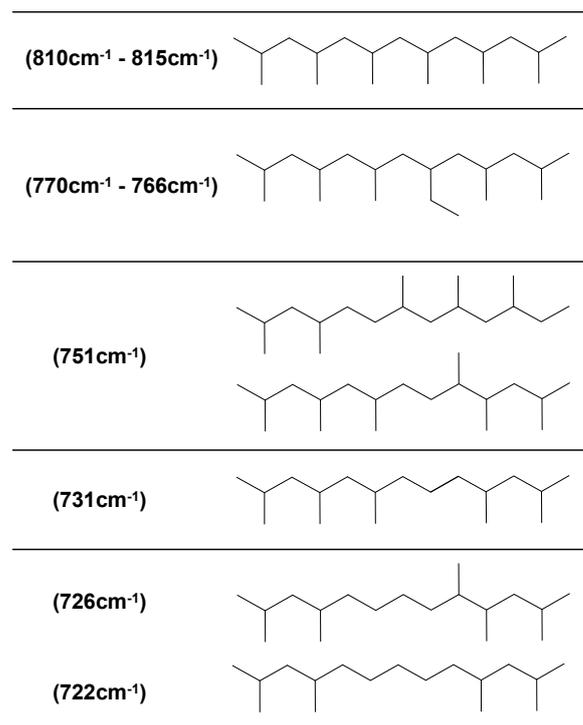


FIGURA 2.11 Diferentes configurações em copolímeros base propileno e suas respectivas bandas de absorção no espectro do infravermelho.

2.2. TERMO-DEGRADAÇÃO DE POLIOLEFINAS

Poliiolefinas são passíveis de sofrer degradação térmica e oxidativa, levando a uma alteração em suas propriedades originais. Esse é um assunto largamente debatido [19] e bastante complexo, uma vez que se desenrola através de diferentes mecanismos que dependem da composição química, estrutura molecular e morfologia presentes, além de fatores externos como impurezas, aditivos, oxigênio, luz, temperatura e umidade [20].

Nesta seção serão discutidos fundamentos a respeito do processo de termo-degradação e oxidação para polipropilenos e polietilenos que podem ser iniciados com tratamentos superficiais. No caso de copolímeros de propileno-etileno a degradação termo-oxidativa pode ocorrer tanto em seqüências propilênicos e etilênicos, mas com preferência para a rota de degradação de meros de propileno, pois a abstração do hidrogênio em carbono terciário é facilitada [3].

2.2.1 DEGRADAÇÃO DE POLIPROPILENO

Polipropilenos podem sofrer degradação oxidativa durante a extrusão ou através do uso de agentes oxidantes. No caso de degradação termomecânica, um esquema de degradação pode ser descrito como na FIGURA 2.12. O polipropileno sob elevada temperatura e com certo tempo de exposição começa a se degradar a partir de impurezas radicais presentes no polímero fundido [3]. Durante essa Etapa I, radicais atacam a cadeia de polipropileno abstraindo um hidrogênio de um carbono secundário ou terciário, sendo que a abstração no carbono terciário hidrogênio do polipropileno isotático é preferencial [20,21] e portanto mais freqüente. Com a retirada o radical se estabiliza – menor nível de energia – porém deixa um carbono radical na cadeia polimérica que sofrerá ataque do oxigênio presente no meio polimérico formando um radical peróxido (Etapa II). O radical peróxido formado se decompõe abstraindo um hidrogênio do carbono terciário mais próximo formando um radical ativado OH^* (Etapa III).

Desta reação vários produtos e eventos derivam:

- i) o radical ativado OH^* reagirá abstraindo outro hidrogênio, realimentando o ciclo da reação de degradação;
- ii) a cadeia sofre cisão, com a conseqüente redução de massa molar;
- iii) tem-se a formação de uma ponta de cadeia do tipo cetona e outra do tipo vinil.

O ataque do radical ativado R^* também pode ocorrer no carbono secundário, o que seguirá as mesmas reações acima produzindo praticamente os mesmos efeitos, apenas mudando a extremidade de cadeia com grupamento cetona para uma com grupamento aldeído.

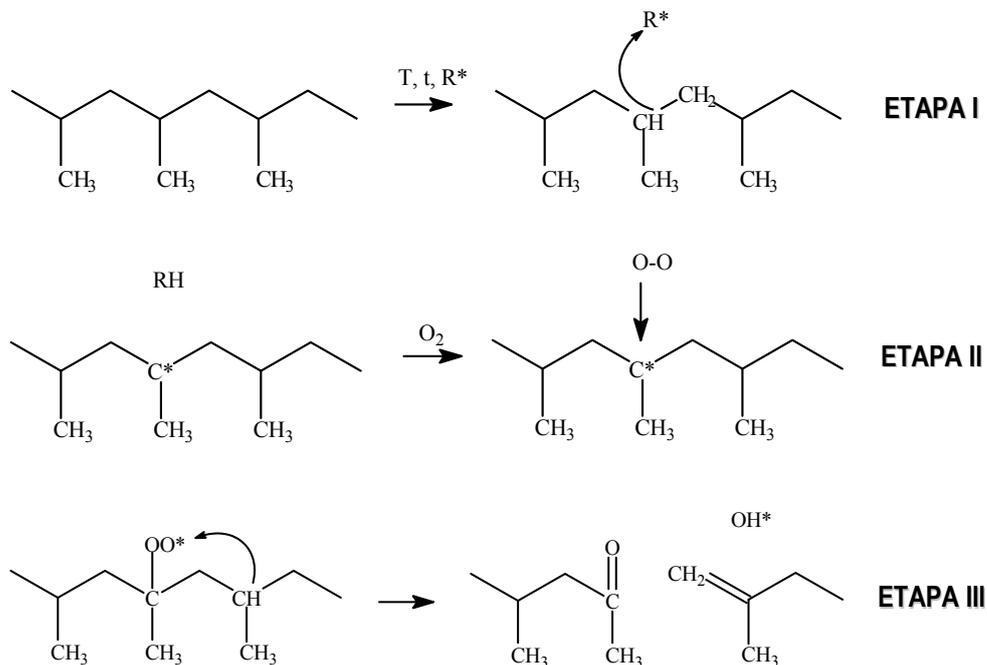


FIGURA 2.12 Representação esquemática de termo-oxidação em polipropileno partindo-se de ataque ao carbono terciário (adaptado de Canevarolo [3]).

Terano et al [22, 23] publicaram em 2005 dois artigos descrevendo a influência do grau de taticidade no processo degradativo de polipropilenos. Os resultados indicaram que a taxa de degradação depende sistematicamente da taticidade de cada fração polimérica. Através da análise de polipropilenos com diferentes índices de taticidade, verificou-se um comportamento bastante diferente para cada amostra durante a degradação medida por TGA em contato com ar atmosférico. Os resultados sugeriram que o avanço do processo degradativo é mais lento quando a taticidade se torna menor.

Analisando-se o processo de degradação por formação de radicais livres, a dissociação da ligação C-H no carbono terciário é o que inicia o processo, seguindo-se por uma incorporação de oxigênio com a formação de um radical peróxido. A reação se propaga através de novas abstrações intramoleculares de átomos de hidrogênio de carbonos terciários, formando-se hidroperóxidos que são responsáveis pela natureza autocatalítica da oxidação. No caso de seqüências isotáticas, o radical peróxido e o hidrogênio terciário se localizam espacialmente no mesmo lado das cadeias propilênicas, resultando

em uma fácil abstração para formação de hidroperóxidos. No caso da existência de defeitos régios, a abstração do hidrogênio terciário dificilmente ocorre devido ao impedimento estérico gerado pelo grupo metila, já que o grupo peróxido e o hidrogênio terciário estão localizados em lados opostos. A reação de abstração do hidrogênio terciário é a etapa determinante na reação de degradação do PP. Simultaneamente, pôde-se inferir que estruturas de conformação helicoidal próprias da cristalização de cadeias de polipropileno isotáticas também contribuem para a taxa de degradação de polipropilenos [23], devido não somente a configuração isotática, mas também pela reduzida distância entre radicais peróxido e hidrogênio terciários nessa estrutura compacta. Em altas temperaturas (130°C), o oxigênio pôde difundir suficientemente nas porções cristalinas do polímero possibilitando que a degradação ocorra na conformação helicoidal.

Terano et al [24] em um trabalho recente investigou a influência de insaturações em grupos terminais de cadeias poliméricas. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a presença de extremidades insaturadas atua como um catalisador na degradação de polipropilenos. A justificativa apontada é a baixa energia de ativação para decomposição desse tipo de ligação, o que iniciaria o mecanismo de oxidação de cadeias propilênicas.

Gómez-Elvira et al [25], por sua vez, descreveram em um trabalho alguns desdobramentos sobre mecanismos de degradação de polipropileno. Os resultados descritos mostram que o comprimento de seqüências isotáticas é um fator determinante na taxa de degradação de polímeros propilênicos, ou seja, inserções de defeitos – régio ou comonômeros – aumentam a estabilidade da cadeia polimérica. Nesse estudo, porém, foi encontrado um efeito de desestabilização para polipropilenos no estado sólido a temperaturas entre 90 e 120°C, em cadeias com seqüências isotáticas abaixo de 30 unidades propilênicas que possuem defeitos, diminuindo a energia de ativação de reação e a estabilidade da poliolefina. Esse efeito é explicado pela alta concentração de defeitos em regiões de interfase que possuem localmente maiores volumes livres, os quais permitem uma maior permeação de oxigênio a temperaturas na qual sua acessibilidade é restrita.

No caso de tratamento superficial através de descarga corona, como proposto no presente trabalho, a superfície polimérica fica exposta a altos níveis de energia e a espécies oxidantes como o ozônio que possuem valores de energia entre 10-20 eV, suficientemente altas para romper ligações C-C e C-H (2.54 e 3.79 eV, respectivamente) e gerar radicais livres. Nesse caso a reação se inicia como descrita na FIGURA 2.13 e continua a rota tradicional de realimentação.

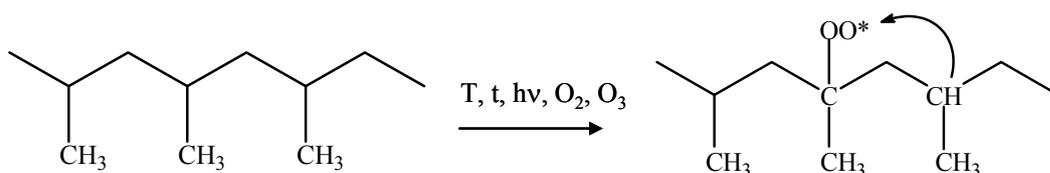
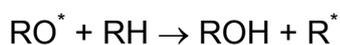
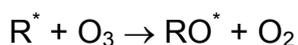
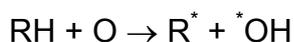
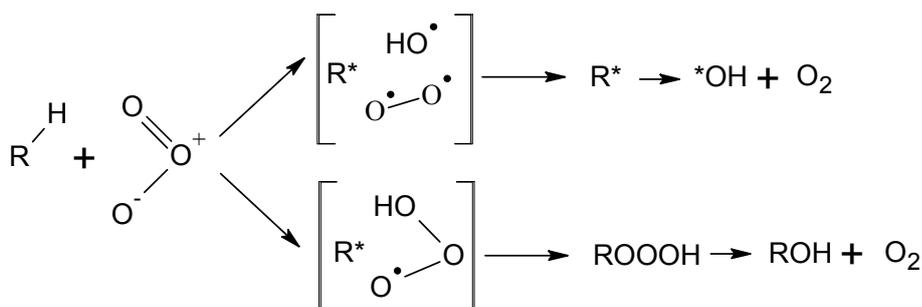


FIGURA 2.13 Representação esquemática de início de oxidação por tratamento superficial do tipo corona [3].

O ozônio tem um papel importante na degradação e oxidação de polímeros e pode ser descrita através do Esquema 1 – FIGURA 2.14 [26]. Rabek [26] sugere que o mecanismo de reação entre uma cadeia alifática e ozônio permitem um estado de transição que pode levar a formação de duas diferentes reações via radical (Esquema 2) na qual observamos que a formação de hidroxilas pode ser favorecida. Os dois esquemas estão mostrados na FIGURA 2.14.



Esquema 1



Esquema 2

FIGURA 2.14 Esquemas de reação de ozônio e cadeias carbônicas.

Além de produzir espécies oxidadas que aumentam a tensão superficial do material, a degradação oxidativa de polipropileno também reduz a massa molar média do polímero [20,21,27,28].

2.2.2 DEGRADAÇÃO DE POLIETILENO

No caso de polietilenos, a degradação oxidativa segue um mecanismo muito próximo ao detalhado na Seção 2.2.1, porém existem apenas carbonos secundários que participarão desse processo. No caso de cadeias com ramificações curtas ou longas existe também a presença de carbonos terciários, porém em menor quantidade que cadeias propilênicas.

A primeira etapa do processo é a formação de um radical peróxido que sofre cisão e gera um aldeído e um grupo terminal vinil [3]. Novamente a oxidação do polímero gera redução da massa molar média do polímero [29,30].

Na ausência de oxigênio, durante extrusão por exemplo, o cisalhamento gerado no polímero pode causar o rompimento de cadeias, principalmente das de maior massa molar que possuem menor mobilidade e estão sujeitas a um maior número de enrosocos [29,30]. Esse rompimento pode ser seguido por uma recombinação da cadeia rompida ou por uma reação com um grupamento vinílicos presente na massa fundida, produzindo uma ramificação [3].

2.3 INTERAÇÃO EM UMA REGIÃO INTERFACIAL SÓLIDO-LÍQUIDO

A definição de energia superficial advém do valor tensão por unidade de comprimento criado por forças coesivas das moléculas superficiais de um material e é dada em unidades de mN / m ou dina / cm . As moléculas superficiais sofrem uma coesão mais forte com aquelas imediatamente associadas com elas abaixo da superfície, pelo fato de não estarem cercadas por todos os lados por outras moléculas [31].

O valor de energia superficial é determinado a partir da análise de uma região interfacial com o ambiente. Nessa região, basicamente dois fatores

estão presentes: o grau de contato (molhabilidade) entre dois materiais e as forças coesivas (adesividade) entre os materiais.

O líquido contribui para a boa dispersão superficial. Quanto menor a tensão superficial de um líquido, melhor será sua capacidade de molhar uma superfície. Já a energia superficial do sólido depende do tipo de espécies moleculares existentes, no caso de cadeias poliméricas esse valor é dependente de ligações intramoleculares e interações intermoleculares na superfície. O líquido vai se espalhar sobre a superfície sólida até que um balanço de forças seja atingido, como mostrado na FIGURA 2.15. Ou seja, até que [32,33]:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

sendo θ o ângulo de contato, que a gota do líquido faz com a superfície sólida; γ_{LV} é a energia superficial da interface vapor – líquido; γ_{SV} é a energia superficial da interface vapor – sólido; γ_{SL} é a energia superficial da interface líquido – sólido. O lado direito da equação 2.1 – diferença entre a energia superficial das interfaces gás / sólido e sólido / líquido – é definido como a tensão de molhamento de uma superfície sólida [33]. Esse valor não é uma propriedade intrínseca de uma superfície e sim depende da interação entre sólido e um ambiente particular.

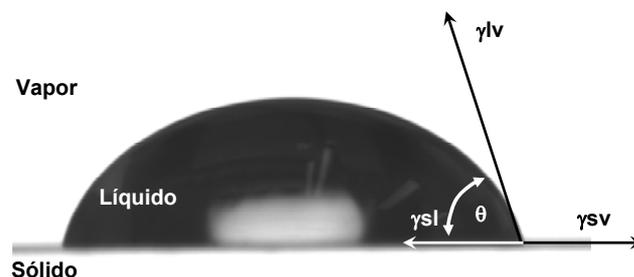


FIGURA 2.15 Diagrama das forças em sistema de uma gota sobre substrato sólido [32,34].

A técnica de observação do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície é utilizada para medir, com maior precisão, a tensão de molhamento

de uma superfície polimérica. O formato da gota define essa molhabilidade. Se o ângulo de contato θ é 180° , a gota assume uma forma esférica e não existe molhamento. Se for 0° , o molhamento é perfeito. Se está entre 0 e 90° , tem-se molhamento parcial. A equação 2.1 considera que as superfícies são completamente lisas, desprezando-se os efeitos de rugosidade superficial.

A norma ASTM D 5946-01 [33] define um método para determinação da tensão superficial usando o ângulo de contato de água HPLC. A partir da forma geométrica da gota e utilizando-se a equação descrita em 2.2, na qual H é a altura e R é a metade da largura da gota, determina-se o valor do ângulo de contato θ - FIGURA 2.16.

$$\theta = \arctan\left(\frac{H}{R}\right) \quad (2.2)$$

Esse método não pode ser aplicado para ângulos de contato superiores a 90° . Nesse caso se faz necessário a análise da imagem da gota sobre a superfície.

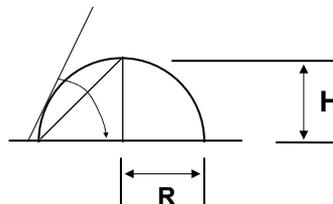


FIGURA 2.16 Parâmetros utilizados para cálculo de ângulo de contato θ .

A partir dos valores de ângulo de contato utilizando-se diferentes líquidos pode-se calcular a energia superficial de um sólido (γ_s), formada pela soma das suas componentes polares (γ_s^p) e dispersivas (γ_s^d), como descrito na equação 2.3 [35]:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (mN / m) \quad (2.3)$$

Essas componentes podem ser calculadas utilizando-se dados de componentes polares e dispersivas de dois líquidos diferentes e conhecidos

(líquidos 1 e 2). A partir das equações descritas em 2.4 e 2.5 [35] pode-se utilizar valores medidos de ângulos de contato para se obter os valores de energia superficial de um dado sólido. Novamente considera-se superfícies lisas, sem efeitos de rugosidade.

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 2 \left[(\gamma_1^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_1^p \gamma_s^p)^{1/2} \right] \quad (2.4)$$

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 2 \left[(\gamma_2^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_2^p \gamma_s^p)^{1/2} \right] \quad (2.5)$$

Os valores de componentes polares e dispersivas estão descritos na TABELA 2.2.

TABELA 2.2 Valores de componentes polares e dispersivas de dois líquidos – Água HPLC e etileno-glicol [35,36].

	Componente Dispersivo (mN/m)	Componente Polar (mN/m)	Energia livre de superfície (mN/m)
Água HPLC	21	51	72
Etileno-Glicol	29	19	48

Na TABELA 2.3 são mostradas energias superficiais de diferentes materiais poliméricos. O polietileno, por exemplo, apresenta uma energia superficial de 31 mN/m, enquanto o PET apresenta valores de 43 mN/m.

TABELA 2.3 Valores de energia superficial para diferentes polímeros [31].

Polímero	Energia superficial (mN/m) a 20°C
Polietileno (PE)	31
Polipropileno (PP)	32
Poliestireno (PS)	33
Poli(álcool de vinila) (PVOH)	37
Poli(cloreto de vinilideno) (PVDC)	40
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	40
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	43

A tensão superficial satisfatória varia em função da exigência de adesividade requeridas para cada aplicação. No caso de filmes poliolefinicos que são impressos utilizando-se tintas polares, um nível mínimo de 37 mN/m é requerido. Já no caso de adesivações com outros substratos plásticos a partir de adesivos poliuretânicos, a tensão superficial deve ultrapassar os 42 mN/m.

2.4 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Conforme já destacado nesse texto, filmes poliolefinicos são normalmente modificados utilizando-se tratamentos superficiais a fim de melhorar a molhabilidade e adesividade a níveis requeridos para processos de impressões, recobrimentos por extrusão, metalizações, adesões a diferentes substratos, entre outros. Várias tecnologias de tratamentos superficiais estão disponíveis, porém a mais utilizada em indústrias convertedoras é sem dúvida a descarga corona. Dentre os diferentes métodos de tratamentos superficiais disponíveis, além da descarga corona, pode-se destacar [32]:

- i) Tratamentos Mecânicos: consiste na modificação de superfícies através de abrasão e desgastes superficiais, gerando uma melhoria no ancoramento mecânico que a superfície pode promover;
- ii) Tratamentos Químicos: consiste na utilização de vernizes ou reagentes químicos / solventes para alterar a composição química das superfícies;
- iii) Tratamento por Chama: nesse processo o polímero é exposto à chama de um queimador que utiliza mistura ar/gás. Em contato com a chama, são gerados grupamentos contendo oxigênio na superfície que aumentam a contribuição polar da energia superficial;
- iv) Tratamento por irradiação de fótons ou ultravioleta: o uso de fótons com baixo comprimento de onda ou radiação ultravioleta tem se mostrado eficiente na formação de espécies oxidadas a partir de reações de foto-oxidação;
- v) Tratamento por plasma: a modificação de superfícies poliméricas expostas ao plasma ocorre através do impacto de espécies fortemente reativas do plasma com a superfície do polímero, ocasionando a sua funcionalização química.

2.4.1 TRATAMENTO CORONA

Como já discutido, o tratamento superficial do tipo corona é bastante utilizado para diferentes tipos de indústria, sendo particularmente importante no caso de produção de filmes plásticos para embalagens flexíveis. Nessa seção serão descritos as principais variáveis que afetam a descarga corona e também diferentes tipos de modificações superficiais descritas em literatura decorrentes do uso desse tratamento.

2.4.1.1 DEFINIÇÃO E FUNDAMENTOS

Corona é uma descarga elétrica contínua e sustentável que ocorre quando uma diferença de potencial suficientemente alta é aplicada entre eletrodos assimétricos, um altamente curvo como um fio fino ou uma ponta metálica e um constituído por uma superfície plana, como uma placa ou cilindro. Por causa do alto campo elétrico próximo ao eletrodo de emissão (fio ou ponta) o ar se torna ionizado e os íons resultantes são levados ao eletrodo de menor potencial [37,38]. Na FIGURA 2.17 está descrita uma geometria ponta – plano de uma descarga corona, sendo que a ionização é limitada à região próxima a ponta.

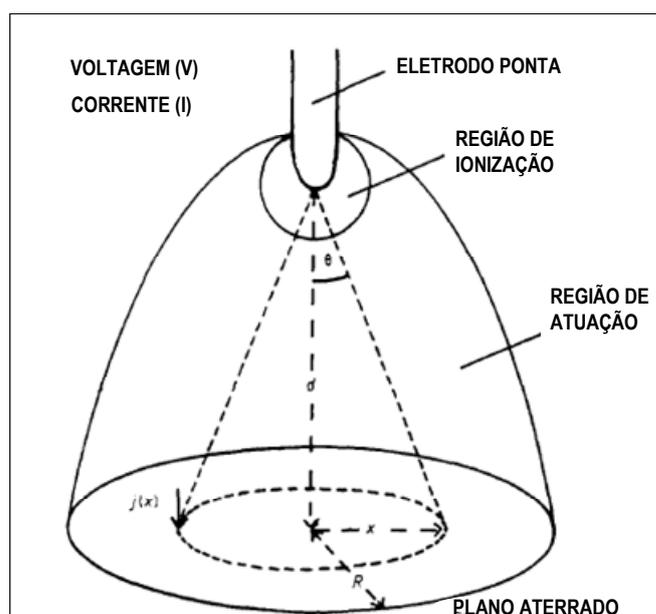


FIGURA 2.17 Representação de geometria ponta-placa corona [37].

Uma maneira de se quantificar a densidade de corrente em um sistema corona ponta-placa é através da lei de Warburg descoberta empiricamente em 1899. Essa equação é originariamente usada para se descrever a distribuição de densidade de corrente em uma configuração ponta-plano de descarga corona. O círculo de corrente descrito na FIGURA 2.17 é também um indicativo da área da placa que será submetida à descarga. Pode-se descrever a densidade de corrente como [39]:

$$J = J_0 \cos^5 \theta \quad (2.6)$$

na qual θ é o ângulo entre uma linha perpendicular a placa e uma linha desde a ponta a qualquer ponto na superfície da placa e J_0 é a máxima densidade de corrente [39,40].

Henson [39] em 1981 realizou a derivação da equação de Warburg, conseguindo uma expressão de densidade de corrente em função das variáveis de tratamento corona controláveis experimentalmente obtendo:

$$J(R) = 3.I.(2.\pi.d^2)^{-1} \cos^5 \theta \quad (2.7)$$

na qual: J é a densidade de corrente (A/m^2), I é a corrente corona (A), d é a distância entre a ponta e a placa, θ é o ângulo de descarga.

2.4.1.2 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS

Diferentes teorias são propostas para explicar o aumento de adesão de soluções polares em superfícies tratadas por descargas corona. O carregamento eletrostático, a eliminação de camadas superficiais, o aumento da rugosidade superficial e introdução de grupos polares devido à oxidação são teorias que foram estudadas.

O conceito de formação de grupamentos polares superficiais é o mais amplamente aceito [32, 37, 38, 41]. A incorporação de oxigênio pode ser detectada utilizando-se diferentes métodos analíticos e está intimamente

relacionada com o nível de energia encontrado na superfície polimérica, conforme descrito na FIGURA 2.18 [37] – densidade de energia corona como uma função da concentração de oxigênio medido por NMR.

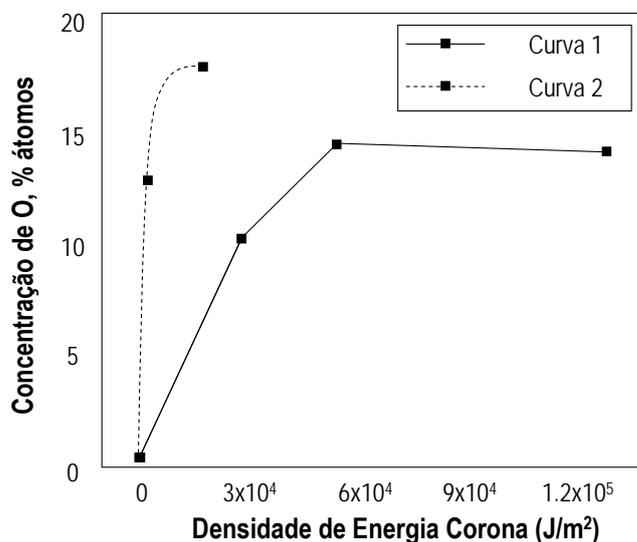


FIGURA 2.18 Concentração de oxigênio na superfície como uma função da densidade de energia corona. A curva tipo 1 representa uma unidade de tratamento de laboratório e a curva 2 uma unidade industrial [37].

A introdução de grupamentos polares na camada superficial acaba elevando o nível energético dessa parte do material comparando-se com sua vizinhança, porém esse efeito de tratamento tende a diminuir com o tempo [37-41].

Como resultado do aumento de polaridade superficial, os aditivos polares presentes no filme migram em direção às superfícies, reduzindo assim a sua energia. Estudos anteriores [37,42] demonstram que aditivos que são comercialmente acrescentados à matérias primas plásticas possuem efeitos diferentes após tratamento corona. Antioxidantes não alteram a adesão de tintas sobre superfícies tratadas, porém agentes deslizantes como a erucamida afetam o tratamento superficial, diminuindo a molhabilidade com o tempo após tratamento.

Outros três fatores também são atribuídos à diminuição da energia superficial com o tempo [37]: reação entre os grupos químicos superficiais na superfície tratada; oxidação, volatilização ou degradação de compostos superficiais quando em contato com o ar; migração de moléculas de baixa massa molar para dentro do filme ou recobrimento de pontos reativos por exudação de aditivos e cadeias de baixa massa molar para a superfície.

Na tese de doutorado defendida por Sellin [32] em 2002, superfícies de polipropileno isotático foram tratadas através de descargas corona e analisadas a partir de técnicas de FTIR/ATR, microscopia de força atômica AFM e ângulo de contato. Nessa tese, o autor explora a técnica de FTIR/ATR para análise e quantificação de carbonilas na superfície polimérica. O gráfico descrito na FIGURA 2.19 mostra os índices de carbonila calculados a partir de análises de FTIR-ATR para filmes tratados em diferentes distancias e diferentes tempos de maneira estática.

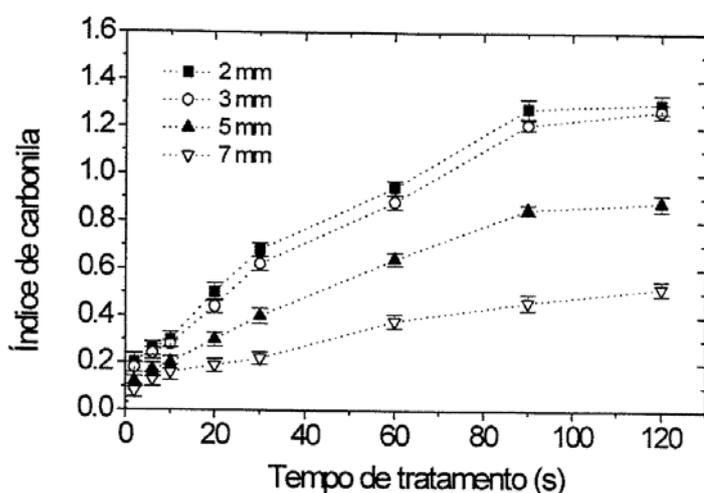


FIGURA 2.19 Índice de carbonilas em função do tempo e distâncias entre amostra e eletrodo [32].

Medições de decaimento do nível de carbonilas com o tempo também foram feitas nesse trabalho. A FIGURA 2.20 mostra espectros de FTIR/ATR de amostras tratadas sob condições ambiente ($T=20^{\circ}\text{C}$ e $\text{RH}=45\%$) e analisadas após diferentes tempos. Notou-se uma diminuição gradual na intensidade dos

picos de -OH , -C=O e C-O , sendo que após 120 dias (espectro f), o espectro de FTIR/ATR assemelha-se ao do filme não tratado (espectro a).

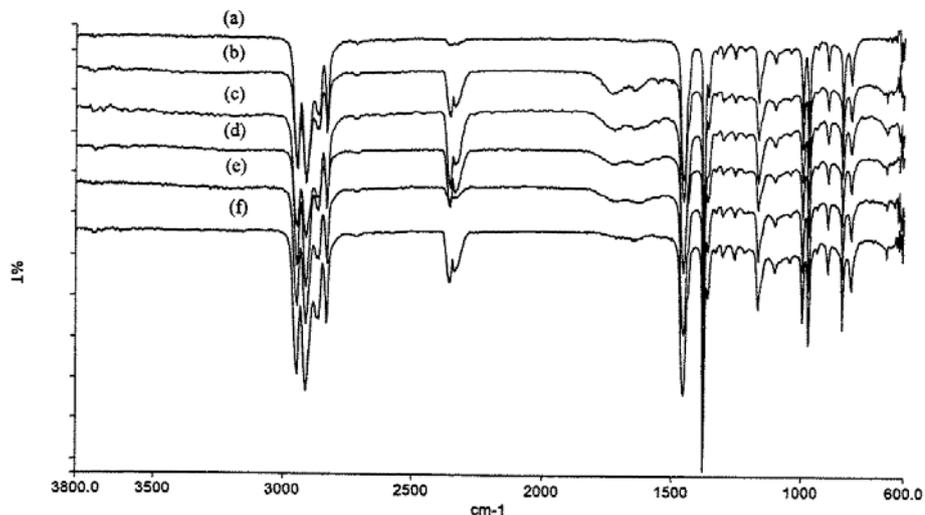


FIGURA 2.20 Espectros de FTIR/ATR de filmes de PP não tratados (a) e envelhecidos (sob condições ambientes) 7 dias(b), 14 dias(c), 30 dias(d), 60 dias(e) e 120 dias(f) [32].

Em um trabalho de Andoni et al [43] a técnica de avaliação superficial ATR-FTIR foi utilizada para verificação da taticidade de cadeias de polipropileno que foram polimerizadas in-situ sob leitura do sinal de IR. Bandas de absorção em 997 cm^{-1} e 974 cm^{-1} foram utilizadas como índices de isotaticidades do polímero. Diferentes catalisadores foram analisados e índices de isotaticidade via ATR-FTIR calculados para resultados comparativos.

O'Hare et al. [44] avaliaram filmes de polipropileno bi-orientado (BOPP) expostos à descarga corona e avaliados por diferentes técnicas de análise superficial – ângulo de contato, XPS e AFM. Os grupos funcionais que foram incorporados na superfície foram identificados como hidroxilas $[\text{C-OH}]$, peróxido $[\text{C-O-O}]$, carbonilas $[\text{C=O}]$, ester $[\text{C-O-C=O}]$, ácidos carboxílicos $[\text{HOC=O}]$ e carbonatos $[\text{OC(O)O}]$. A concentração desses grupos varia de acordo com a energia corona utilizada. O cálculo da energia empregada por um tratador corona dinâmico durante operação foi dado pela equação 2.8:

$$\text{Energia Corona} = \frac{\text{Potencia}}{\text{Velocidade Linear} * \text{Largura Eletrodo}} \quad (2.8)$$

na qual a energia corona (kJ/m^2) é calculada a partir da potencia (KJ/s) empregada por um eletrodo de largura dada (m) e uma velocidade linear (m/s) que o filme plástico passa sob o tratador corona.

As análises de XPS demonstraram uma relação entre o aumento da energia corona empregada durante o tratamento e a concentração de oxigênio identificado na superfície do filme. A FIGURA 2.21 mostra o resultado encontrado pelos autores.

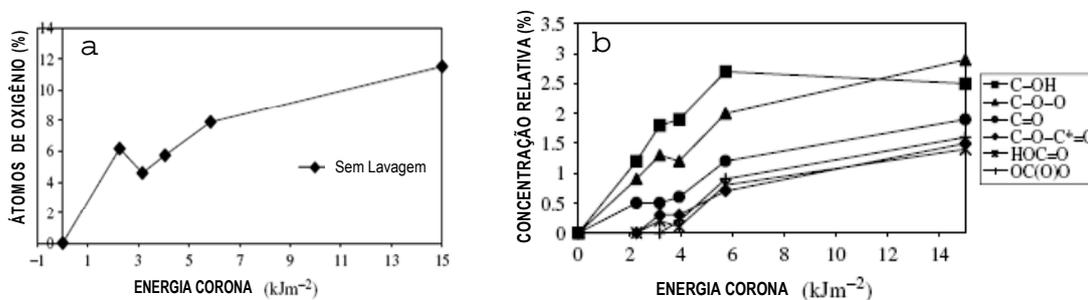


FIGURA 2.21 Teor de oxigênio (a) e de diferentes funcionalidades (b) introduzidas pelo tratamento por descarga corona medidos por XPS [44].

Grupamentos polares como hidroxilas, carbonilas e peróxidos são encontrados em todos os níveis de energia corona. A partir de níveis energéticos mais elevados (acima de 4 KJ/m^2), grupamentos como ésteres, ácidos carboxílicos e carbonatos são encontrados. Para as análises de AFM foi utilizada uma ponta de silicone após calibração da força usada na medição. A definição de imagem foi um problema enfrentado pelos autores do artigo. Mesmo para baixas forças de medição, o formato da ponta utilizada se alterava, muito provavelmente pela adesão de frações poliméricas de baixa massa molar formadas durante o tratamento corona [44].

Guimond et al. [45] estudaram alterações superficiais e também o comportamento de superfícies tratadas com o tempo através de medição de ângulo de contato usando-se quatro líquidos diferentes – água, diiodometano,

etano-1,2-diol e formamida; XPS e AFM. Também foram realizadas lavagens superficiais utilizando-se água. Foi verificado que espécies oxidadas de baixa massa molar (“low molecular weight oxidized materials” LMWOM) podem ser removidos a partir de lavagens superficiais com água, diminuindo a tensão superficial do filme polimérico. Algumas causas do decaimento do valor de tensão superficial ao longo do tempo são apontadas, entre elas estão a volatilização de LMWOM, difusão de aditivos para a superfície, difusão de LMWOM para o interior do filme, contaminação por espécies presentes na atmosfera e reorientação dos grupos polares em direção à superfície.

No trabalho apresentado por Strobel et al. [46] são mostrados resultados comparativos de filmes de polipropileno bi-orientado tratados superficialmente por descarga corona. Os filmes foram analisados através de medição de ângulo de contato, XPS e AFM e os tratamentos foram feitos utilizando-se diferentes níveis de umidade relativa 2-5% ou 95-100% e utilizando-se energia corona na faixa de 1 a 7 KJ/m². As imagens de AFM mostram que o BOPP tratado em níveis de umidade baixo apresenta nódulos menores na superfície que filmes tratados em exposição a altos níveis de umidade, conforme mostrado na FIGURA 2.22. Esse fato é explicado pelo seguinte argumento: a água ajuda na formação de elementos topográficos maiores, uma vez que há mais água adsorvida na superfície que, juntamente aos LMWOM, se aglutinam em nódulos maiores.

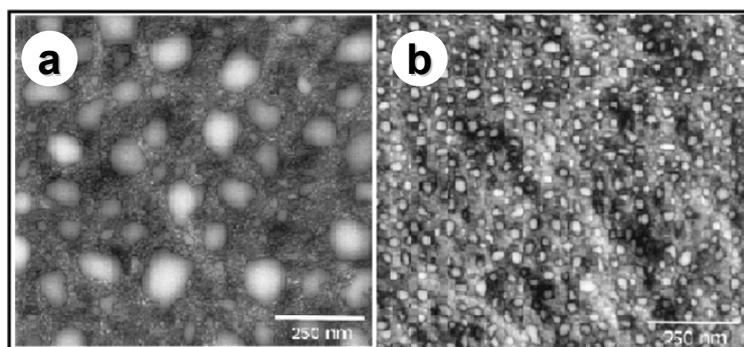


FIGURA 2.22 Imagens de diferentes superfícies tratadas por descarga corona (a) em ambiente de alta umidade e (b) em baixa umidade [46].

Wang e He [47] estudaram as modificações na superfície de placas de polipropileno tratadas por descarga corona em pressão atmosférica, utilizando medidas de ângulos de contato com água HPLC. Os parâmetros estudados foram: potência de tratamento (W), tempo de exposição (s) e distância do eletrodo até o filme (mm). Os gráficos descritos na FIGURA 2.23 mostram a variação do ângulo de contato e da %O da superfície a partir do tempo de exposição ao tratamento (a), potência usada no tratamento (b) e da distância do eletrodo até a superfície (c). Para o tempo de tratamento e voltagem, o valor de ângulo de contato decai enquanto a quantidade de oxigênio aumenta. Já para a distância entre eletrodo e superfície polimérica, parece haver um ponto máximo no qual o tratamento é mais eficiente.

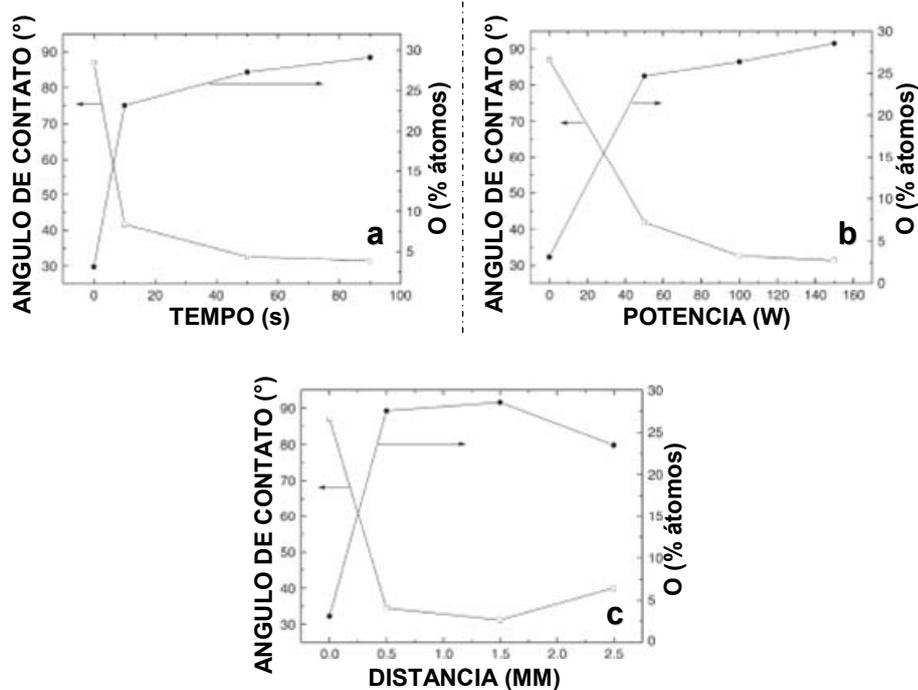


FIGURA 2.23 Variação do ângulo de contato e da %O da superfície a partir do tempo de exposição ao tratamento (a), potência usada no tratamento (b) e da distância do eletrodo até a superfície (c) [47].

2.5 FUNDAMENTOS DE TERMOSOLDAGEM DE FILMES POLIOLEFINICOS

O processo de termosoldagem em filmes poliméricos, principalmente poliolefinicos, é bastante comum em diversas indústrias, como alimentos e produtos químicos. Para isso são usadas diferentes técnicas, incluindo mordentes do tipo barra e serrilhados, soldadoras rotativas, seladoras por pulso, facas ou fios quentes, entre outras. Nessas técnicas, dois filmes são pressionados entre duas superfícies quentes a fim de gerar fusão na interface, unindo as superfícies poliméricas. Em equipamentos comerciais o tempo de contato entre as superfícies é bastante curto, na ordem de um segundo ou menos. Esse processo deve fundamentalmente garantir a hermeticidade da embalagem, isolando seu conteúdo.

Diferentes tipos de poliolefinas apresentam comportamentos diferenciados quando expostas aos processos de solda a quente. Isso se deve principalmente a configuração molecular e conformação espacial das cadeias poliméricas. A concentração da fase amorfa bem como a massa molar são parâmetros essenciais para se determinar o comportamento de uma resina durante soldagem.

Os parâmetros envolvidos em um processo de selagem são basicamente [48]: a temperatura da interface a ser soldada, a temperatura de fusão do polímero, a taxa de difusão de cadeias (função da massa molar e grau de ramificações longas), resistência do fundido e velocidade de cristalização. A FIGURA 2.24 mostra uma representação esquemática de duas superfícies em um processo de solda a quente. Quando fundidas e sob pressão as duas superfícies ficam em contato em uma grande área e em frações de segundos ocorre a difusão de cadeias entre os dois lados criando-se “enrosocos moleculares” – a difusão de cadeias é devida principalmente a movimentos brownianos das moléculas e reptação de cadeias [48-50]. Com o resfriamento existe a recristalização de segmentos e a interação entre as superfícies.

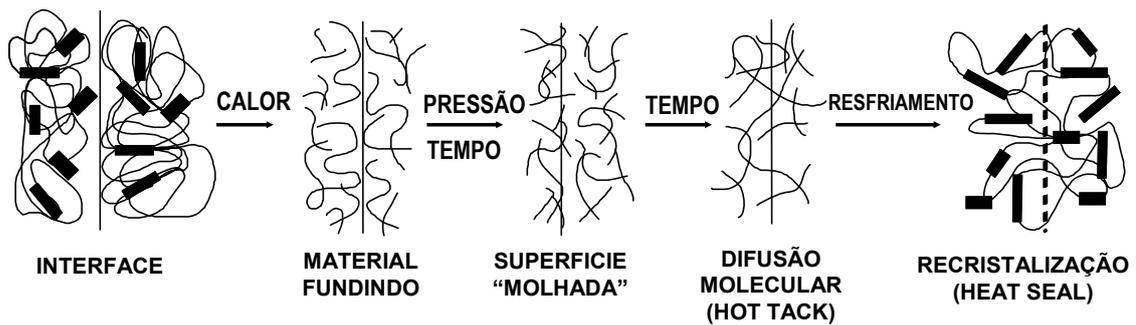


FIGURA 2.24 Processo de solda a quente de poliolefinas [48].

Caso a solitação mecânica para separação das duas superfícies aconteça enquanto os materiais ainda estão fundidos, os “enrosocos” gerados pela difusão de cadeias geram uma força denominada “hot tack strength” ou “força de selagem a quente” no jargão da indústria. Caso exista um tempo mínimo de resfriamento e recristalização, denominamos essa força de “heat seal strength” ou força de soldagem a frio – podendo ser medida após um determinado tempo em uma máquina universal de ensaios.

A FIGURA 2.25 representa uma curva típica de resistência de solda a frio como uma função da temperatura de solda. Um parâmetro bastante importante é a temperatura de início de solda, que é a temperatura mínima de solda na qual após resfriamento exibe uma resistência pré-definida mensurável em um ensaio de tração [49,50].

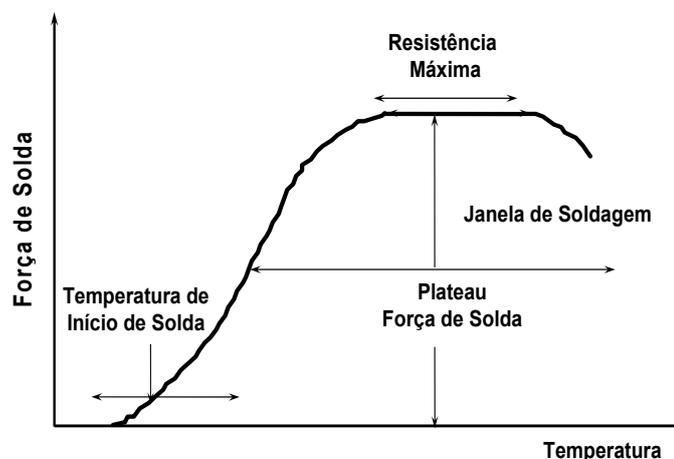


FIGURA 2.25 Curva típica de força de resistência a frio de solda em função da temperatura [49,50].

No caso de “hot tack strength” duas variáveis influenciam o comportamento dos materiais: resistência do fundido e taxas de difusão molecular no fundido [49-53]. Para se conseguir altos valores de resistência a quente deve-se obter altas taxas de difusão molecular entre as paredes fundidas e também apresentar boa resistência de fundido. Altos valores de resistência de fundido, porém, dificultam a difusão molecular e prejudicam os valores de resistência a quente. A FIGURA 2.26 mostra uma representação desses fatores em uma curva típica de resistência a quente.

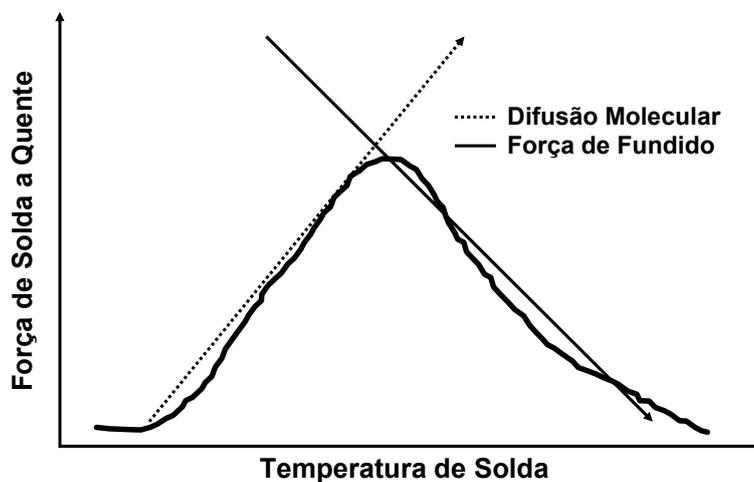


FIGURA 2.26 Curva típica de força de solda a quente e a influência esquemática da resistência do fundido e difusão molecular[50].

Hassan et al [54] avaliaram a influência de diferentes parâmetros de soldagem a quente para filmes base polietileno. Os efeitos de tempo de solda, temperatura e pressão foram avaliados. Temperaturas de solda apropriadas podem gerar tempos de solda entre 0,3-0,5 segundos, que são usuais em um processo comercial de empacotamento. A força de solda demonstrou que é pouco afetada pela pressão de solda, no intervalo de 0,1 a 0,3 N/mm². Outra influência importante no valor de força de solda é o tipo de falha, sendo que os modos de falha do tipo “peeling” ou delaminação apresentam menores níveis de força.

Meka et al [49-51] produziram uma série de três artigos que abordam as principais variáveis que afetam o comportamento de termosoldagem em filmes

poliolefinicos, incluindo também filmes que foram submetidos a tratamentos por descarga corona.

No primeiro artigo da série [49] foram feitas medições da temperatura superficial durante o ensaio de termosoldagem através de um termopar instalado na superfície de solda. Essas medidas demonstraram que a temperatura superficial atingida pelo filme poliolefinicos durante a solda é determinante no valor de força de solda no plateau, quanto maior a temperatura de interface maior a força atingida no ensaio de tração. Analisando-se o tempo e a pressão empregados no ensaio de solda verificou-se que tempos de solda que geram temperaturas superficiais muito acima da temperatura de fusão do polímero ou altas pressões de solda que causam distorções na solda acarretam em falhas por rompimento nos pontos de fragilização. Os valores de pressão devem ser suficientes para que as superfícies estejam em contato íntimo permitindo a difusão molecular. Os valores sugeridos estão no intervalo de 5 a 15 N/cm². Em máquinas comerciais de empacotamento as velocidades são geralmente altas e as temperaturas das barras aquecidas devem ser suficientemente altas para que as superfícies atinjam valores próximos à temperatura de plateau de solda, em tempos entre 0,3 a 0,5 segundos.

Em um segundo artigo [50], foi discutida a influência de características do polímero como fração amorfa, índice de fluidez e tensão de escoamento nos valores de temperatura de início de solda e força no plateau. Foram medidas as frações cristalinas de cada polímero, a tensão de escoamento de cada filme polimérico produzido e as curvas de força de solda como uma função da temperatura para todas as amostras. Concluiu-se que a força de solda é bastante influenciada pelo comportamento de cada polímero durante a fusão e pela tensão de escoamento de cada filme. A temperatura de início de solda foi descrita como a temperatura superficial na qual a quantidade de material amorfo atinge o valor de 77% para polietilenos, no caso de homopolímeros de PP esse valor está ao redor de 60%, conforme descrito na FIGURA 2.27.

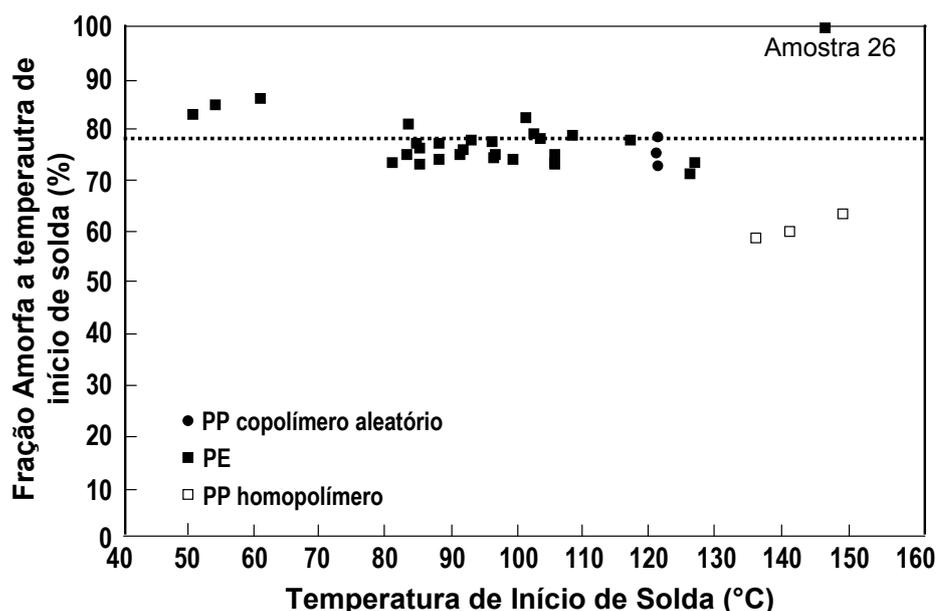


FIGURA 2.27 Temperatura de início de solda em função da concentração da fração amorfa na temperatura de início de solda, para poliolefinas [50].

Foi identificado também que copolímeros apresentam uma força de solda menor no plateau que homopolímeros, determinada pela menor tensão de escoamento, porém uma temperatura de início de solda mais baixa, determinada pela maior fração amorfa. Em resumo, através da comparação do comportamento de fusão de diferentes polímeros pode-se comparar qualitativamente os comportamentos de solda de diferentes materiais. Uma interessante constatação foi que para uma amostra com alta massa molar produzida através de processo de alta pressão – moléculas altamente ramificadas – apresentou um comportamento distinto na relação entre temperatura de início de solda e fração amorfa (denominada amostra 26 pelo autor como mostrado na FIGURA 2.27). Tal fato é explicado através da dificuldade de mobilidade moléculas grandes e altamente ramificadas.

Para finalizar a série de estudos referentes às variáveis de que afetam a termosoldagem de materiais, foram incluídos diferentes filmes produzidos a partir de polietilenos lineares de baixa densidade submetidos a tratamento por descarga corona [51]. A principal constatação desse estudo é que até mesmo baixos níveis de descarga corona mudavam o mecanismo de falha da solda,

passando de falha no filme para descolamento na região de solda, esse efeito é atribuído a formação de moléculas reticuladas na superfície do filme, dificulta a difusão entre as superfícies poliméricas. Porém essa reticulação é difícil de ser quantificada. Métodos de solubilização para identificação de frações-géis foram realizados, porém mesmo com tempos maiores de exposição ao corona não se conseguiu quantificar a fração reticulada. Filmes base PP também foram analisados, porém os dados não são explicitados, somente existe o comentário que não se observou diferenças em filme base PP tratados por corona devido ao mecanismo de degradação próprio desses materiais baseado em cisão de cadeias e não em reticulação.

Filmes com e sem aditivo deslizando migratório (erucamida) foram tratados e posteriormente as concentrações de oxigênio superficiais e resistência de solda foram medidas. O comportamento de solda foi diferente em filmes com e sem a presença de aditivos no que se refere à temperatura de início de solda (TIS). Filmes produzidos sem aditivos deslizantes migratórios apresentaram uma diminuição na TIS devido a fortes interações de grupos polares do tipo pontes de hidrogênio formados a partir do efeito de descarga corona. Já em filmes que possuem aditivo deslizando, a interação entre grupos polares é alterada pela presença de moléculas de erucamida na superfície do polímero. Nesse caso, a TIS é aumentada de 5 a 17 °C, dependendo do tipo de material analisado e possivelmente do grau de reticulação superficial de cada material [51].

A FIGURA 2.28 demonstra esse comportamento em temperaturas de início de solda para filmes tratados com e sem a presença de aditivos deslizantes.

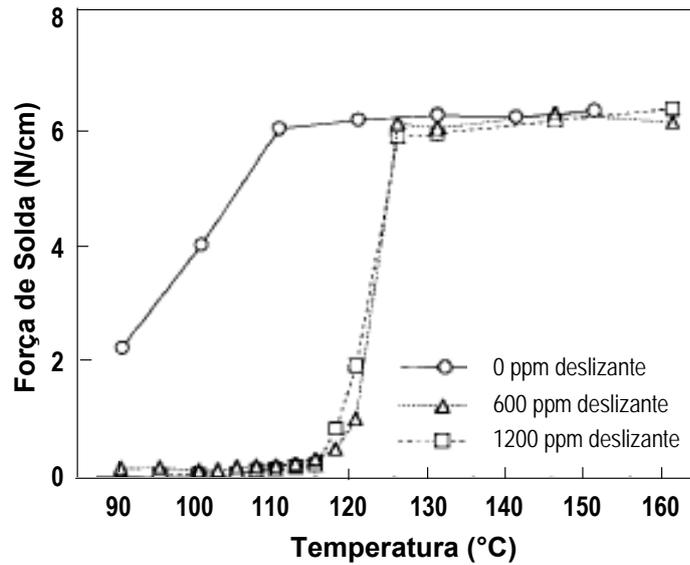


FIGURA 2.28 Gráfico de força de solda em função da temperatura para um LLDPE tratado por descarga corona [51].

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta secção são apresentados os fundamentos de diferentes técnicas analíticas utilizadas nesse trabalho. Através de técnicas espectroscópicas, topográficas e de fracionamento as diferentes matérias primas poliméricas e superfícies dos filmes foram analisadas.

2.6.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS

Diferentes técnicas foram empregadas para se determinar as diferenças entre cada matéria prima. Foram feitas análises de massas molares, fracionamento por cristalização e comportamento térmico.

2.6.1.1 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

A técnica de cromatografia de exclusão por tamanho promove a separação de moléculas baseando-se no seu volume hidrodinâmico (raio de giração). A separação é feita utilizando-se uma coluna porosa que promove

diferentes tempos de retenção dependendo-se do volume hidrodinâmico de cada molécula [55,56].

Moléculas menores podem penetrar nos poros presentes nas colunas de separação mais facilmente que moléculas que possuem volumes hidrodinâmicos maiores. Portanto, moléculas menores perdem maiores tempos nos poros das colunas de separação, aumentando o tempo de retenção. Por sua vez, moléculas maiores passam mais rapidamente através de colunas de separação do cromatógrafo.

A partir desse princípio, pode-se separar moléculas através de seu volume de retenção, estabelecendo-se a distribuição de massas molares de um polímero. No caso do equipamento utilizado nesse trabalho, na saída da coluna de separação existem três tipos de detectores juntos: espalhamento de luz, viscosímetro e índice de refração. Os dados gerados por esses três detectores geram dados de massas molares absolutos, viscosidades intrínsecas e ramificações, sendo o método mais freqüentemente utilizados para caracterização de polímeros [56,57].

O detector de espalhamento de luz gera uma medida direta da massa molar absoluta. O viscosímetro mede a viscosidade intrínseca molecular e permite a determinação do tamanho molecular, configuração e estrutura. A concentração de cada espécie é medida com um detector de índice de refração, gerando dados da concentração de cada conjunto de moléculas que deixam a coluna de separação em determinado tempo de eleição [57].

2.6.1.2 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

A técnica de CRYSTAF é usada na medição da distribuição de ramificações e da composição química das cadeias poliméricas. As medidas são feitas a partir do princípio de que cadeias com diferentes configurações poliméricas precipitam e cristalizam a diferentes temperaturas quando em solução [3].

O fracionamento ocorre na cristalização. A solução é resfriada e cristaliza em etapas, devido principalmente aos diferentes comportamentos que

frações poliméricas apresentam variando-se o grau de cadeias laterais e quantidade de comonômeros presentes. A análise é realizada através do acompanhamento da concentração da solução de polímero durante a cristalização por redução da temperatura.

Os primeiros dados são extraídos a temperaturas acima da temperatura de cristalização da amostra. Com a redução da temperatura, frações com maior tendência a cristalização compostas por zero ou poucas ramificações / defeitos irão precipitar primeiro, resultando em uma diminuição acentuada na concentração da solução. Com uma completa redução da temperatura, ocorrerá a precipitação da fração com menor cristalinidade, ou seja, que possui maior número de ramificações / defeitos. O último ponto coletado corresponde ao material que tem a menor cristalinidade e que, portanto, ainda é solúvel. A detecção é feita por um espectrofotômetro de absorção de infra-vermelho fixado na banda de absorção de ligações C-H [3].

2.6.1.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), pode-se medir valores de energia térmica consumidos e liberados por diferentes materiais quando comparados a uma referência. Através da técnica de DSC pode-se determinar o calor específico, temperatura de fusão e cristalização, tipos de transformações de fase, entalpias de transições térmicas, grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea, efeitos de decomposição, avaliação de reticulação, entre outras [58-60].

Uma expansão da técnica de DSC é o uso de diferentes temperaturas de recozimento para obtenção de um fracionamento através da cristalização por DSC, técnica comumente denominada de SSA (successive self-nucleation and annealing) [61-64]. Através desse método se estimula a cristalização de diferentes frações do polímero para cada temperatura de recozimento, estimulando que cada fração de polímero cristalize de acordo com suas características configuracionais. Esse procedimento permite que materiais fundidos e sólidos sejam segregados durante os ciclos térmicos, promovendo

nucleação a diferentes temperaturas e o crescimento de cristais durante o recozimento.

O fracionamento no polímero fundido é uma técnica que pode dar informações importantes sobre distribuição de comonômeros e espessura de lamelas para diferentes poliolefinas [61] utilizando-se o DSC, equipamento bastante difundido em laboratórios de caracterização de polímeros. Durante a fusão do polímero depois de fracionado pode-se identificar cada banda correspondente as temperaturas de recozimento utilizadas. Análises comparativas entre diferentes polímeros podem ser feitas através dos valores cumulativos em função da temperatura de fusão do material.

2.6.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Técnicas espectroscópicas e uma técnica de medição topográfica foram utilizadas a fim de se determinar as diferenças entre as amostras quando submetidas a tratamento corona.

2.6.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho se baseia nas frequências de vibração específicas de diferentes ligações químicas. Através da análise de absorção de ondas do espectro de infravermelho é possível inferir quais ligações estão presentes em determinada amostra, identificando-se o tipo de composto [56].

A reflexão total atenuada (ATR) é um tipo de espectroscopia de reflexão interna, na qual uma amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão interna, composto por um cristal com alto índice de refração [65,66]. Basicamente, nessa técnica, o feixe incide na superfície do cristal e sofre múltiplas reflexões no interior da interface cristal/amostra. O feixe emergente é então captado pelo receptor de um equipamento de infravermelho. O uso de ATR é baseado no fato de que embora a reflexão interna ocorra na interface

crystal / amostra, a radiação penetra uma curta distância dentro da amostra e registra seu espectro [65]. A intensidade das bandas de ATR é função da concentração de espécies presentes, e pode ser calculada. Neste estudo essa técnica permite identificar grupamentos químicos que estão na superfície de filmes poliméricos, comparando-se composições antes e após o tratamento corona.

2.6.2.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica de microscopia de força atômica gera imagens através da medição das forças de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta ou agulha bem fina que percorre a superfície da amostra [67]. Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de Angstrons (Å).

Um sistema acoplado à ponta corrige sua posição, de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem. Dependendo-se da força aplicada [44,67] durante a varredura da amostra e do tipo de interação amostra / ponta (capilaridade, atração / repulsão ou afinidade química) pode-se ter diferentes modos de operação [32,67]:

- i) Modo contato: No modo contato, a haste sobre a qual está presa a ponta, varre nas direções planas x e y, e a altura z, armazenando os valores de z na memória, para cada xy, formando uma imagem completa da topografia da superfície.
- ii) Modo contato intermitente: Neste modo, a haste oscila próximo a sua frequência de ressonância, o sinal obtido dos foto-detectores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. Neste caso, a ponta toca suavemente a superfície da amostra, e elimina a força de atrito presente no modo contato.
- iii) Modo não-contato: Quando a ponteira se aproxima da amostra, é atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta até que,

quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, passa a existir uma força de repulsão eletrostática. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms. A partir desse movimento defini-se a imagem superficial.

iv) Modo contraste de fase: Uma poderosa extensão da técnica de microscopia de força atômica é a possibilidade de se gerar imagens a partir de fases superficiais existentes na amostra. Esse método possibilita a obtenção de informações em escala nano da superfície que não são tão facilmente reveladas em análises de superfície. Regiões com diferentes graus de amortecimento vão gerar respostas elásticas diferentes no “cantilever”, levando a formação de imagens das fases presentes na superfície da amostra.

2.6.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

Essa técnica é bastante versátil na caracterização analítica de superfícies, fornecendo informações sobre concentrações de diferentes espécies químicas. O princípio do XPS é bastante simples: raios X com energia determinada incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, que depende da energia de ligação do elétron emitido, conforme relação de Einstein [68]:

$$E_c = h \cdot \nu - E_L, \quad (2.9)$$

sendo E_c a energia cinética de elétrons excitados; $h\nu$ energia de incidência de raios X; E_L energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. A partir de certa energia, os elétrons bombardeados se desprendem do átomo e escapam pela superfície da amostra. Como o valor de energia do raio-X incidente é conhecido e a energia dos elétrons emitidos pela amostra é medida durante a análise, pode-se determinar o tipo de átomo presente na superfície, já que cada elemento possui um nível energético determinado nas camadas eletrônicas próximas ao núcleo atômico [68, 69]. Os caminhos livres médios

destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas de 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

Diferenças entre ligações químicas presentes em cada elemento também podem ser identificadas a partir da técnica de XPS, através da análise direta das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Podem ser detectados todos os elementos, exceto hélio e hidrogênio. A intensidade das bandas de absorção fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. Esses dois fatores também motivaram a designação ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) para a técnica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são apresentados os materiais que foram selecionados para esse estudo e também as técnicas que serão usadas, definindo o tipo de cada equipamento e o local nos quais os ensaios foram analisados.

3.1 MATERIAIS

Para realização dos tratamentos por descarga corona e ensaios de solda a quente foram utilizados 4 diferentes graus comerciais de copolímeros propileno-etileno (PEP) fabricados pela The Dow Chemical Company e um de terpolímero etileno-propileno-buteno (TERP) fabricado pela LyondellBasell. Estes estão descritos na TABELA 3.1, com seus respectivos índices de fluidez e massas específicas nominais como informados pelos fabricantes, não havendo informações sobre os intervalos de especificação de produção desses produtos.

Esses materiais foram utilizados na composição das camadas externas de filmes com três camadas. Na camada central foi escolhida uma resina de polipropileno homopolímero com alto módulo de elasticidade, a fim de se minimizar efeitos de alongação dos filmes durante ensaios de tração para medidas de resistência de solda. Para esta camada interna foi selecionado o PH 0950 (MFR 8 – 2,16kg, 230 °C; massa específica de 0,905g/cm³ módulo flexão secante 1% - 1,5 GPa) fabricado pela petroquímica Braskem.

TABELA 3.1 Materiais utilizados para a camada externa de filmes poliolefinicos

Material	MFR (g/10min)*	Massa Específica (g/cm ³)
PEP 1	8	0,888
PEP 2	8	0,876
PEP 3	5	0,882
PEP 4	8	0,888
TERP	5,5	0,902

* Condições : 2,16kg, 230 °C ASTM D 1238

Todas as matérias primas selecionadas não possuem aditivos deslizantes, antibloqueio ou antiestáticos que poderiam migrar para a superfície e interferir nos resultados de caracterizações superficiais. Os polímeros podem conter aditivos antioxidantes comerciais, porém esses aditivos não foram analisados.

3.1.1 FILMES POLIMÉRICOS

Os filmes foram produzidos utilizando-se uma coextrusora plana produzida pela ACMACK CIOLA linha Horizon com três camadas ABC e três extrusoras ABC (diâmetros de rosca de 60 mm / 90 mm / 60 mm, respectivamente para cada extrusora). Os filmes foram produzidos com espessura total de 40 microns e uma distribuição de camadas nominal de 15%/70%/15% respectivamente para as camadas A/B/C, resultando em espessuras de 6/28/6 microns para cada uma das camadas, conforme descrito na FIGURA 3.1.



FIGURA 3.1 Esquema da distribuição nominal de espessuras das películas que serão utilizadas nesse estudo – espessura total 40µm.

Durante a extrusão, a temperatura do rolo de resfriamento (diâmetro de aprox. 1m) foi diminuída para o mínimo possível atingindo 12 °C, com isso o tempo de cristalização do filme foi diminuído a fim de minimizar os efeitos de bloqueio durante embobinamento. A tensão aplicada durante o embobinamento também foi reduzida a um mínimo para a formação de uma bobina sem rugas e defeitos superficiais. Utilizando-se desses artifícios pode-se extrair uma bobina de filme sem defeitos e sem apresentar forte tendência de bloqueio entre os filmes, mesmo utilizando-se materiais bastante flexíveis e sem aditivos nas camadas externas.

3.2 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentadas as técnicas que foram usadas nesse trabalho, divididas em caracterização das matérias primas poliméricas, equipamentos para tratamento superficial e técnicas de medição de modificações superficiais.

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS POLIMÉRICAS

Serão discutidas em detalhes as técnicas de cromatografia, espectroscopia, fracionamento e análise térmica.

3.2.1.1 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

As análises de cromatografia de exclusão por tamanho foram realizadas utilizando-se um equipamento Waters operando a 140°C, equipado com um detector Precision de espalhamento de luz, modelo 2040 – o ângulo de 15° foi usado para os cálculos – e um viscosímetro modelo 150R da marca Viscotek. A concentração foi medida utilizando-se um detector de infravermelho (IR4) fabricado por PolymerChar. Utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e uma coluna fabricada pela Polymer Laboratories de 30 cm / 20 microns. A coleta de dados foi feita utilizando-se software próprio do equipamento PolymerChar. Foram analisados os 5 copolímeros em grãos que posteriormente foram utilizados na produção dos filmes coextrudados.

As amostras foram preparadas utilizando-se uma concentração de 0,1 g de polímero em 50 mL de solvente. Ao solvente utilizado foram adicionados 250 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) para prevenir degradação de solvente e amostra polimérica e a curva padrão é feita em poliestireno (PS) no intervalo de 580 a 8400000 daltons. O volume de injeção utilizado foi de 200µL e a vazão utilizada foi de 1.0 mL/min. Os ensaios de SEC foram feitos no equipamento disponível na Dow Chemical, em Freeport, nos EUA.

3.2.1.2 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

Os ensaios de CRYSTAF foram realizados utilizando-se um equipamento fabricado por PolymerChar modelo 200. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a 160°C (aprox 1 mg/mL) por uma hora e estabilizada a 120°C por 45 minutos. A solução foi então resfriada a uma taxa de 0,2°C/min continuamente até atingir temperatura ambiente. Frações do polímero cristalizam durante o processo de resfriamento e a concentração de polímero em solução é medida a partir de um detector de infravermelho de acordo com a queda de temperatura. Os resultados podem ser expressos em termos de concentração em função da temperatura. As medições de CRYSTAF foram feitas em um equipamento disponível no laboratório da Dow Chemical, em Freeport, nos EUA.

Foram analisados os 5 copolímeros em grãos que posteriormente foram utilizados na produção dos filmes coextrudados.

3.2.1.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A preparação das amostras foi dada primeiramente através da prensagem a 175 °C de cerca de 2 g de grãos de cada material a fim de se produzir um filme espesso (aprox. 500 µm). Corpos-de-prova com cerca de 5 a 10mg são cortados e transferidos para uma panela padrão de alumínio. As amostras foram continuamente purgadas com 50 mL/min de N₂.

As análises de DSC foram realizadas no calorímetro DSC Q-1000 (TA Instruments) por fluxo de calor. O equipamento está localizado na Dow Brasil, em São Paulo. As curvas foram construídas seguindo-se as seguintes etapas de aquecimento e resfriamento:

- i) Rampa de aquecimento a 10 °C min⁻¹ da Tamb até 180 °C
- ii) Isoterma de estabilização térmica por 3 minutos a 180 °C
- iii) Rampa de resfriamento a 10 °C min⁻¹ até -30 °C
- iv) Isotérmica de estabilização térmica por 3 min a -30 °C

v) Rampa de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

O ensaio de fracionamento via DSC/SSA foram feitos segundo as recomendações descritas por Muller [61-63], utilizando-se 5 minutos para temperatura de recozimento e 3 minutos a 0°C . As taxas de aquecimento e resfriamento foram de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. As diferentes etapas de recozimento foram escolhidas de acordo com os comportamentos de DSC de cada matéria prima. Como no caso do terpolímero analisado o material possui altas temperaturas de fusão, esse material foi fracionado a temperaturas mais altas que os materiais PEP. A FIGURA 3.2 ilustra graficamente as etapas de aquecimento e resfriamento usadas nos ensaios de DSC-SSA para os copolímeros PEP e TERP.

Foram analisados os 5 copolímeros em grãos que posteriormente foram utilizados na produção dos filmes coextrudados.

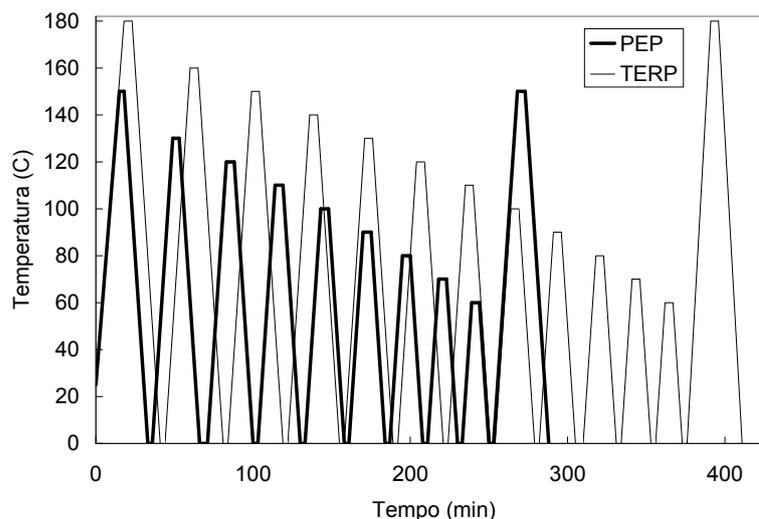


FIGURA 3.2 Diagrama das seqüências de aquecimento e resfriamento segundo a metodologia DSC/SSA [61-63] utilizados para o fracionamento das amostras (DSC programado).

3.2.1.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

O equipamento que foi utilizado para quantificação dos efeitos induzidos por tratamento corona é da marca Perkim Elmer modelo 1000 com acessório ATR com cristal de ZnSe, ângulo de incidência de 45° , entre 4000 a 620cm^{-1} e

resolução de 4 cm^{-1} . Foram usadas amostras de grãos prensados em forma de filmes espessos para análises de transmitância e os filmes produzidos em extrusão plana foram usados para medidas de FTIR-ATR. As medições de absorbância em FTIR foram feitas no DEMa/UFSCar.

3.2.2 TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA

Nesse estudo foram utilizados dois tipos de estações para tratamento corona: um estático e outro dinâmico. O tratador estático foi construído no próprio DEMa a fim de se conseguir um controle preciso de variáveis como corrente, voltagem e distancia além de medir a quantidade de energia usada durante o tempo de tratamento.

O tratador dinâmico possui escala comercial e foi adquirido no mercado brasileiro para tratamento de áreas maiores de filmes que foram utilizadas para ensaios de comportamento de solda a quente.

3.2.2.1 TRATAMENTO CORONA NO MODO ESTÁTICO

O tratamento estático foi realizado a partir de uma fonte de alta voltagem e um sistema de pontas combinadas com uma placa metálica. A FIGURA 3.3 mostra a configuração que foi utilizada para o tratamento corona dos filmes.

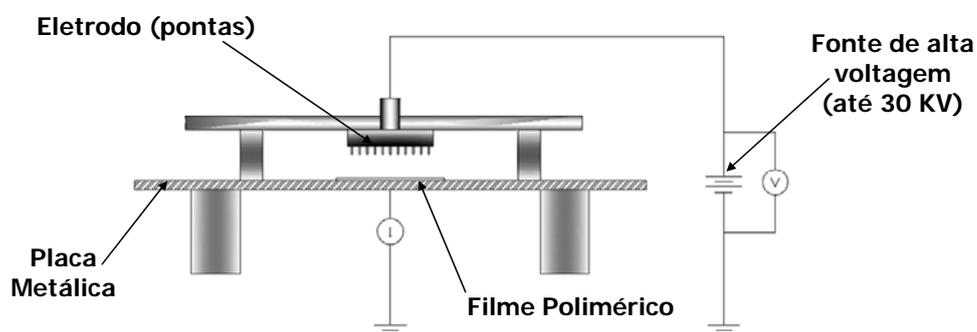


FIGURA 3.3 Representação esquemática da estação de tratamento corona estático.

Essa estação de tratamento estático pôde realizar tratamentos positivos ou negativos, dependendo-se da configuração da fonte de alta voltagem. A fonte de alta voltagem utilizada neste trabalho foi uma fonte DC da marca BERTRAN modelo 30B, a qual permite o fornecimento de altas voltagens de até 30kV e corrente de até 5mA.

O filme foi cortado para se obter várias amostras com dimensões de 1 x 5 cm² e logo após todas as amostras foram lavadas com acetona durante 2 mim para retirar contaminações e compostos oxidados solúveis da superfície polimérica. As pontas (eletrodos ativos) foram posicionadas e centralizadas a fim de tratar de forma uniforme a superfície polimérica que está sobre uma placa metálica de 10 x 20 cm² (eletrodo passivo). A energia de tratamento corona (E), expressa em J/cm², foi calculada em função da potencia, área do eletrodo passivo e tempo de tratamento (Equação 3.1). Este valor foi utilizado como parâmetro de controle do tratamento ao invés do tempo de tratamento.

$$E = \frac{V \cdot A \cdot t}{S} \quad (3.1)$$

sendo V a voltagem expressa em volts, A a corrente expressa em Amperes, t o tempo expresso em segundos e S área expressa em cm².

A energia de tratamento corona calculada em tempo real foi utilizada como parâmetro de controle durante o tratamento corona de filmes poliméricos. Os dados de corrente e voltagem corona foram coletados da fonte de alta tensão. O sistema de coleta de dados é constituído por uma placa de aquisição de dados que permite converter os sinais analógicos em digitais e seguidamente transferidos a um computador para sua visualização e armazenagem de dados em tempo real. O programa para o acompanhamento da Energia de Descarga Corona foi desenvolvido por meio da programação gráfica do software LabView 8.6 da National Instruments.

3.2.2.2 TRATAMENTO CORONA NO MODO DINÂMICO

Os filmes também foram expostos a descargas coronas mais intensas a partir de uma estação de tratamento dinâmico comercial, fabricada pela empresa GAMBI modelo FB 1000 com potência de 1 KVA e frequência de trabalho 20 a 30 KHz. A FIGURA 3.4 mostra o equipamento e no detalhe a geometria dos eletrodos utilizados para tratamento.

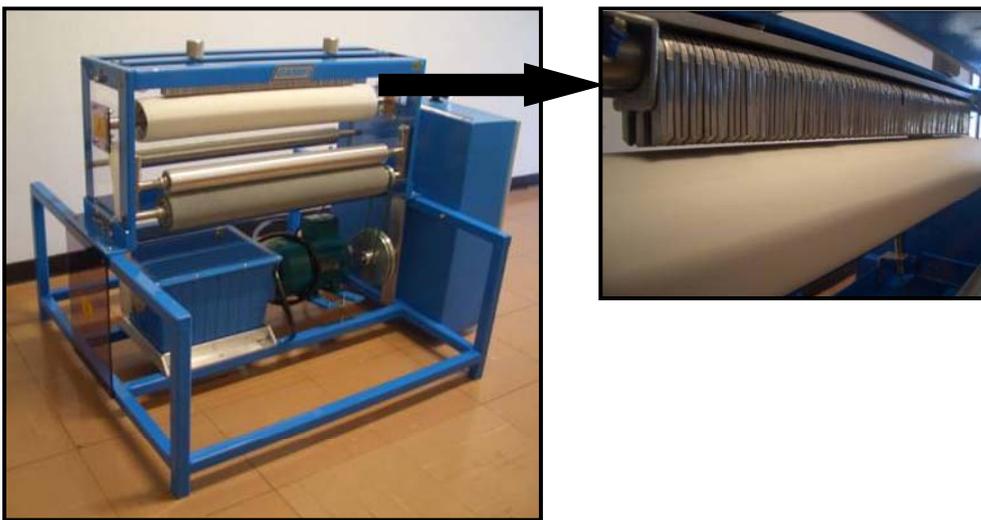


FIGURA 3.4 Estação de tratamento corona comercial para tratamento corona modo dinâmico.

O equipamento gera alta energia de tratamento corona através da voltagem e frequência utilizada. Isso reduz o tempo necessário para atingir altos níveis de tensão superficial em filmes poliolefinicos. O sistema de embobinamento acoplado ao tratador corona permite velocidades de até 50 m/min. O tratador dinâmico foi instalado e operado no DEMa/UFSCar.

Os filmes utilizados nos ensaios de termosoldagem foram tratados utilizando-se o tratador dinâmico. Após o tratamento as amostras foram cuidadosamente embaladas a fim de serem ensaiadas utilizando-se equipamento de termosoldagem instalado em Bahia Blanca, Argentina.

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POLIMÉRICA

Nessa seção serão detalhadas as técnicas que foram utilizadas para medições qualitativas e quantitativas de modificações superficiais geradas pelo tratamento corona.

3.2.3.1 MOLHABILIDADE SUPERFICIAL

A norma ASTM D2578 [34] define o método para medição da molhabilidade de filmes de polipropileno e polietileno. Nessa norma são definidas quantidades padrões de formamida (HCONH_2) e etileno glicol monoetil éter etil Cellosolve ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) que normalmente são utilizadas em canetas com pontas de algodão. A técnica de medição de tensão de molhamento a partir dessas canetas consiste em verificar o espalhamento da solução sobre a superfície polimérica. Caso ocorra bom espalhamento, significa que a superfície possui energia superficial maior ou igual ao líquido. Caso o líquido não se espalhe uniformemente, com a formação de glóbulos após a aplicação, isso significa que a superfície possui menor energia que o líquido empregado. O uso de canetas é bastante rápido e prático para avaliar o nível de tratamento quando diferentes variáveis são usadas. Nesse trabalho foram utilizadas canetas fabricadas pela Accu Dyne Test com graduações de 34, 36, 38, 40, 42, 44 dinas/cm (ou mN/m).

3.2.3.2 ÂNGULO DE CONTATO

Nesse trabalho foi utilizado um medidor de ângulo de contato Dataphysics OCAH 150 mostrado na FIGURA 3.5. Esse equipamento possui uma câmera de alta velocidade, capturando 360 imagens por segundo. A temperatura da sala de testes é controlada a 20°C , sem controle de umidade.

Água HPLC e etileno glicol foram utilizados para medição de ângulos de contato. O formato da gota é obtido automaticamente pelo software a partir de diferenças de contraste entre a gota e o seu entorno. Os valores de ângulo de contato foram coletados aproximadamente 5 segundos após a deposição da

gota sobre a superfície para que houvesse boa acomodação do líquido. O equipamento utilizado foi o presente nos laboratórios da Dow Brasil em São Paulo.

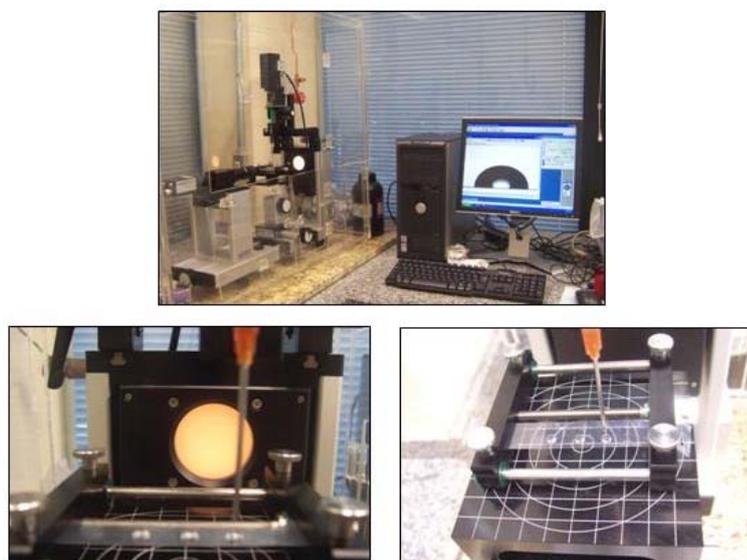


FIGURA 3.5 OCA 150 – Dataphysics e três gotas sobre a superfície polimérica a ser analisada.

3.2.3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Os cinco diferentes filmes analisados nesse estudo foram tratados por descarga corona (amostras de $1 \times 5 \text{ cm}^2$) e então enviadas para análises de superfície via AFM. Os filmes são então cortados em tiras com $20 \times 20 \text{ mm}$ e fixadas na base de detecção usando uma fita dupla face. Os filmes são então soprados para retirar algum acúmulo de resíduos que possa ter se acumulado sobre a amostra. Filmes tratados e sem tratamento foram analisados comparativamente.

Imagens topográficas e de contraste de fase foram capturadas utilizando-se um equipamento Digital Instruments Multi-Mode AFM equipado a um NanoScope IV controller. O sensor nano possui um coeficiente de 55 N/m e frequência de ressonância na vizinhança de 167 kHz para formação da imagem de contraste de fase. As amostras foram analisadas com frequências entre $0.5\text{-}2 \text{ Hz}$. O equipamento de AFM utilizado está nos laboratórios da Dow Chemical em Freeport nos EUA.

3.2.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

As análises de XPS foram realizadas empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), do DEMa . Os ensaios foram realizados em ambiente de ultra-vácuo (pressão na faixa de 10^{-8} Torr), empregando-se a radiação do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV e potência de 50W, dada pela voltagem de 10 kV e emissão de 5 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste de bandas foi feito utilizando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas, subtração de background pelo método Shirley e a rota dos mínimos quadrados [69].

3.2.3.5 COMPORTAMENTO DE TERMOSOLDAGEM (HEAT SEAL E HOT TACK)

Para realização de medidas de força de selagem é necessário um equipamento específico que consiste em duas barras aquecidas, com controle de temperatura, que exercem uma pressão de 40 psi ($0,275\text{N/mm}^2$) durante um tempo de 0,5 s em filmes com 25,4 mm de largura, seguindo a norma ASTM F 1921 [70].

No caso de ensaios de resistência a frio de solda (heat seal), os corpos-de-prova são soldados e acondicionados por 24 horas para serem tracionados em uma máquina de ensaios universal, usando-se uma velocidade de 200 mm/s. O resultado para cada temperatura advém da média de 5 corpos de prova e é fornecido em N/25.4mm.

Para ensaios de resistência a quente de solda (hot-tack), os corpos-de-prova são soldados e após 0,1 s o material é tracionado a 200 mm/s, registrando-se a força necessária para separação das duas superfícies. O

resultado para cada temperatura advém da média de 5 corpos de prova e é fornecido em N/25.4mm.

A FIGURA 3.6 mostra uma representação esquemática de um equipamento utilizado para ensaios de “hot-tack” e solda de filme para ensaios de resistência a frio de solda, na qual pode-se identificar as barras quentes, a maneira de fixação do corpo-de-prova e a célula de carga acoplada ao equipamento.

A dinâmica utilizada para determinação do plateau de solda é definida pelo operador na avaliação do mecanismo de solda. Para uma determinada temperatura de solda, os corpos de prova são tracionados em máquina de ensaio universal e os valores de força registrados. A partir de uma temperatura na qual a solda não delamine e a falha do corpo de prova é devido a qualquer outro fator (rasgo, perfuração, deformação) que não a delaminação da região soldada, encerra-se o ensaio e está definida a temperatura de plateau. Esse método é um padrão utilizado para indústrias de embalagens e em ensaios de filmes poliolefinicos. Os ensaios foram realizados em equipamento disponível nos laboratórios da Dow em Bahia Blanca, Argentina.

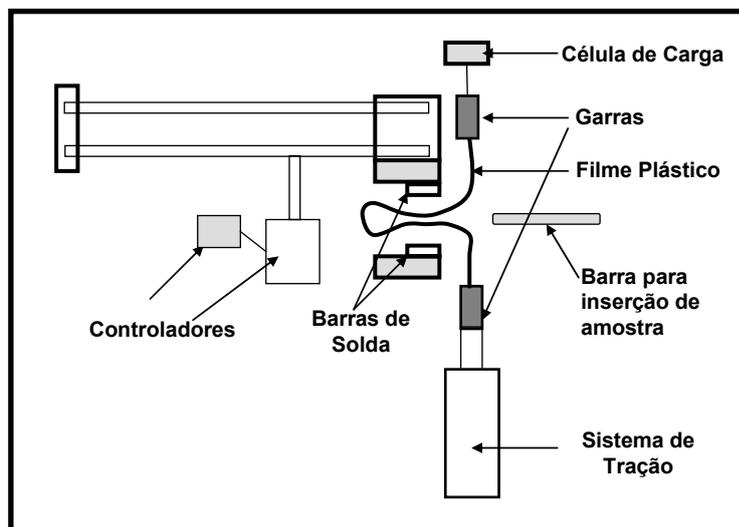


FIGURA 3.6 Representação esquemática de um equipamento utilizado para ensaios de “hot-tack” e solda de filme para ensaios de resistência a frio de solda.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento desse trabalho foram organizados a fim interpretar os dados de caracterização superficial e de termosoldagem baseando-se nos dados obtidos na caracterização dos polímeros usados. Os resultados das modificações superficiais resultantes do tratamento corona estático – diferentes números de pontas, voltagem negativa e positiva – e medições do comportamento de solda filmes tratados pelo processo dinâmico são mostrados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas utilizadas nesse trabalho foram caracterizadas a fim de evidenciar as principais diferenças em massas molares, cristalinidade e distribuição de comonômeros / taticidades.

4.1.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os materiais estão descritos na TABELA 4.1, com suas respectivas temperaturas e energias de fusão. O valor de massa específica é o fornecido pelo fabricante.

TABELA 4.1 Características de cada resina: massa específica (ρ), temperatura de fusão (T_f), energia de fusão (ΔH_f) e temperatura de cristalização (T_c).

Material	ρ (g/cm ³)	T_f (°C)	ΔH_f (J)	T_c (°C)
PEP 1	0,888	115	67	72
PEP 2	0,876	101	43	58
PEP 3	0,882	93	53	55
PEP 4	0,888	106	63	68
TERP	0,902	100 / 131 / 143	75	90

Observando-se as curvas descritas na FIGURA 4.1, pode-se notar que existem alguns materiais que apresentam bandas de fusão, um comportamento que pode ser atribuído a somatória de incorporação de diferentes comonômeros e região-defeitos. Os valores de energia de fusão estão coerentes com a massa específica de cada copolímero e, por conseguinte com o grau de cristalinidade. As amostras PEP1 e PEP4 apresentam mesma massa específica, porém energias de fusão e temperaturas de cristalização diferenciadas.

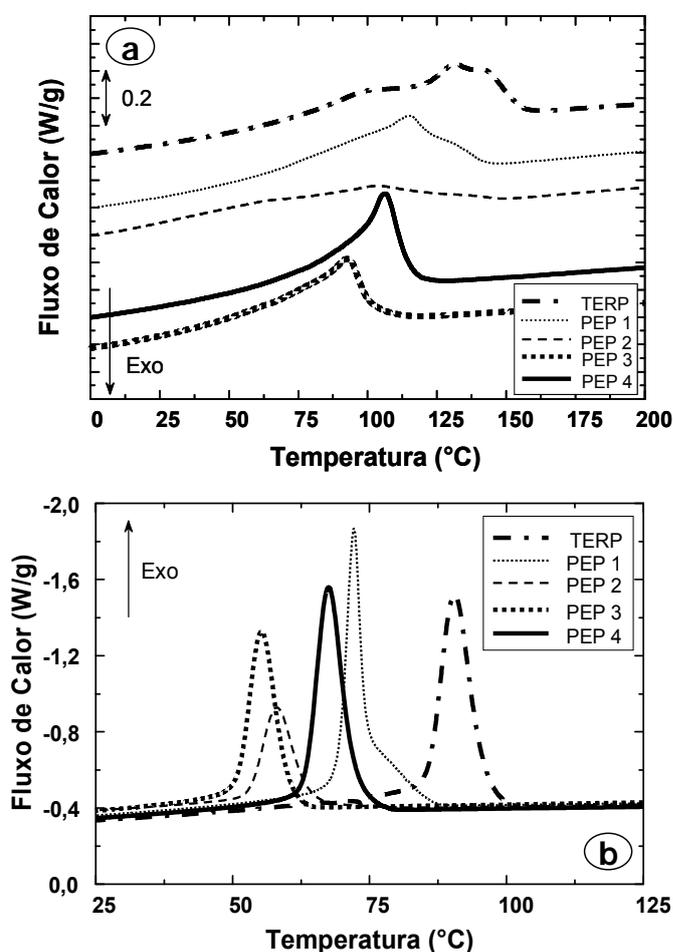


FIGURA 4.1 Curvas de DSC durante o aquecimento (a) e resfriamento (b), registrando as faixas de temperaturas de fusão e cristalização para as amostras estudadas.

Os materiais possuem diferentes comportamentos de fusão, evidenciados principalmente pelas formas das suas curvas. O material TERP é o que apresenta uma maior região de fusão a altas temperaturas. Os

copolímeros PEP3 e PEP4 apresentam picos definidos, sendo que o material PEP4 apresenta maior temperatura de pico de fusão, o que é coerente com sua maior massa específica. Já os materiais PEP1 e PEP2 não possuem pico de fusão definido e sim uma larga faixa de temperatura de fusão, sendo difícil de determinar os valores que foram descritos na TABELA 4.1. Através da comparação dos materiais PEP1 e PEP4 é possível observar um comportamento de fusão bastante diferente, lembrando que esses possuem mesma massa específica e índice de fluidez. Tal comportamento provavelmente está relacionado a diferentes distribuições de seqüências isotáticas para os dois materiais, o que é próprio para esse tipo de catalise/processo como descrito anteriormente [12].

Os dados de cristalização são diferentes para cada polímero e também está relacionado com sua massa específica. O copolímero TERP apresenta a maior temperatura de cristalização de todas as amostras.

4.1.2 ANÁLISE DA CONFIGURAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.

A fim de se identificar tipos de encadeamentos, graus de isotaticidade e confirmar os teores de etileno de cada amostra, análises de absorção de infravermelho em placas termo prensadas foram realizadas. Filmes com espessura de 160, 240 e 320 μm foram prensados e primeiramente, investigou-se a proporção de etileno através da relação entre as absorções a 731 cm^{-1} e a referencia a 809 cm^{-1} . A TABELA 4.2 mostra esta relação medida por FTIR.

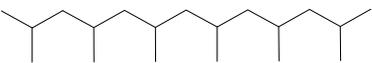
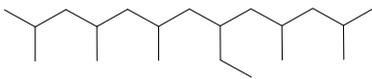
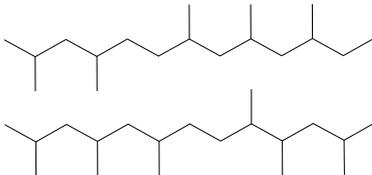
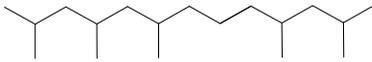
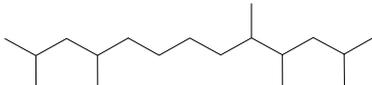
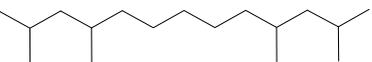
Os resultados demonstram que as amostras podem ser organizadas em ordem crescente de conteúdo de etileno, sendo TERP<PEP4<PEP1<PEP3<PEP2. Os valores de erro foram obtidos através das médias de 3 espessuras. Vale ressaltar que a amostra TERP possui também buteno como comonômero.

TABELA 4.2 Relação de absorbâncias em FTIR a 731 cm^{-1} e 809 cm^{-1} referentes a quantidade de etileno presentes nos copolímeros.

Amostra	$A_{731 \text{ cm}^{-1}} / A_{809 \text{ cm}^{-1}}$
PEP 1	$0,470 \pm 0,029$
PEP 2	$0,745 \pm 0,0075$
PEP 3	$0,555 \pm 0,014$
PEP 4	$0,401 \pm 0,027$
TERP	$0,362 \pm 0,028$

Analisando-se as curvas de absorção de IR das cinco amostras, pode-se dividi-las em 2 grupos: PEP e TERP, conforme descritos na TABELA 4.3 pelas configurações identificadas por FTIR.

TABELA 4.3 Resumo de diferentes encadeamentos e comonômeros encontrados nas amostras através de análise das bandas de absorção de infravermelho via FTIR.

	PEP1	PEP2	PEP3	PEP4	TERP
(810 cm^{-1} - 815 cm^{-1}) 	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
(770 cm^{-1} - 766 cm^{-1}) 	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM
(751 cm^{-1}) 	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO
(731 cm^{-1}) 	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
(726 cm^{-1}) 	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
(722 cm^{-1}) 	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO

Para os copolímeros PEP foi identificada a presença de régio-defeitos por encadeamentos cabeça-cabeça ou incorporação de etileno seguida por

defeito régio. Isto muito provavelmente se dá devido a presença de régio-defeitos produzidos pelo catalisador utilizado nessa família PEP [12]. Nos terpolímeros TERP foram identificadas bandas de absorção referentes a inserção de buteno como comonômero, porém não há presença de régio-defeitos. Nas cinco amostras foram encontrados os picos referentes à incorporação de etileno como comonômero e os resultados indicam que não há seqüências de meros de etileno em nenhum dos copolímeros estudados.

Utilizando-se o trabalho de Burfield [6] foi possível relacionar valores de absorvância via FTIR em 998cm^{-1} e 973cm^{-1} comparadas com a concentração de isotaticidade medida por NMR. A equação utilizada foi:

$$A_{998} / A_{973} = 1.08 \cdot (mm) - 0.15 \quad (4.1)$$

na qual mm representa a concentração porcentual de encadeamentos cabeça-cauda medida por NMR. Esses valores estão apresentados na TABELA 4.4 para as diferentes amostras de filmes prensados com $240\ \mu\text{m}$.

O terpolímero TERP apresentou o maior grau de isotaticidade apesar da incorporação de etileno e buteno [7]. Já nos materiais PEP, os valores de isotaticidade são menores, o que reforça a evidência de régio-defeitos verificada pelos picos em $751\ \text{cm}^{-1}$.

Entre as amostras de PEP, os valores de isotaticidade estão em linha com os níveis de etileno incorporados mostrados na TABELA 4.2, com exceção para as amostras PEP1 e PEP4. Os níveis de etileno apresentaram ordem crescente para as amostras PEP4, PEP1, PEP3, PEP2, já o resultado de conteúdo de seqüências isotáticas possui ordem decrescente em PEP1, PEP4, PEP3, PEP2, apontando que mesmo com maior conteúdo de etileno, o copolímero PEP1 possui uma quantidade de seqüências isotáticas levemente superior que o PEP4, de mesma massa específica.

TABELA 4.4 Isotaticidade das amostras medidas pela relação entre as absorções 998cm^{-1} e 973cm^{-1} .

Amostra	$A_{998\text{cm}^{-1}} / A_{973\text{cm}^{-1}}$	% seqüências isotáticas no
---------	---	----------------------------

		copolímero (Eq. 4.1)
PEP 1	0,71	80
PEP 2	0,62	71
PEP 3	0,65	74
PEP 4	0,69	78
TERP	0,76	84

Os resultados apontam que as baixas concentrações de segmentos isotáticos para o copolímero PEP são primeiramente derivadas da catálise usada e as diferenças encontradas entre as matérias primas são devido às quantidades de etileno incorporadas.

4.1.3 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

A técnica de fracionamento de polímeros CRYSTAF é bastante utilizada para verificar a distribuição de composição de cadeias poliméricas – comonômeros e régio-defeitos. A FIGURA 4.2 apresenta as curvas obtidas por essa técnica para os 5 copolímeros que são objetos desse estudo – os dados estão expressos em variação de massa por temperatura.

Pode-se notar que as amostras TERP, PEP1 e PEP2 apresentam picos a temperaturas acima da temperatura ambiente, enquanto as amostras PEP3 e PEP4 possuem picos somente a temperatura ambiente. Isso indica que TERP, PEP1 e PEP2 possuem seqüências isotáticas suficientemente longas que podem cristalizar a partir de uma solução a temperaturas acima da ambiente. Os picos a temperatura ambiente mostram a fração de cada polímero que ainda está solúvel nessa temperatura, medidas com equipamentos de fracionamento que operam a temperaturas abaixo da ambiente.

Esses dados de CRYSTAF corroboram com os valores de isotaticidade medidos por IR, que mostravam que a amostra PEP1 possui maior grau de isotaticidade que a amostra PEP4, mesmo com um conteúdo de etileno incorporado maior.

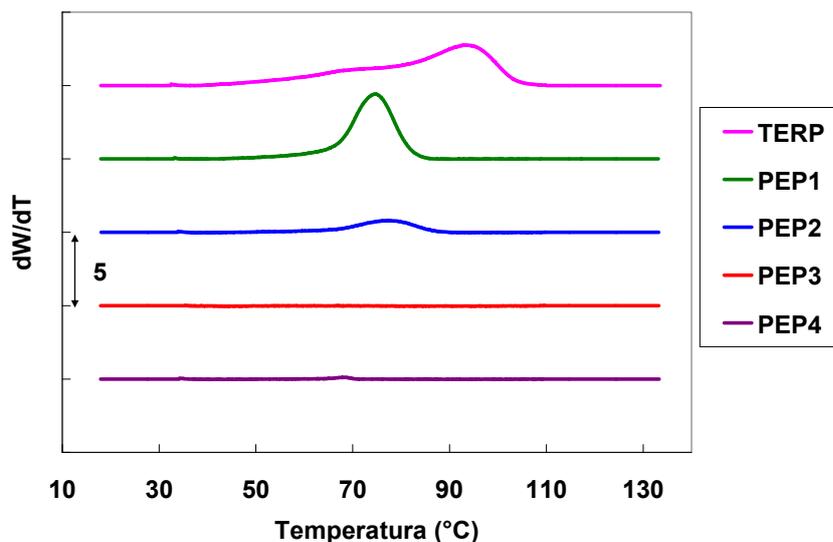


FIGURA 4.2 Fracionamento utilizando-se CRYSTAF para os diferentes copolímeros estudados. Diferentes comprimentos de seqüências propilênicas são encontrados para cada amostra.

Correlacionando os dados de CRYSTAF com as curvas de cristalização obtidas pelo DSC (FIGURA 4.1), é possível verificar as diferenças dos comportamentos de cristalização em solução e no estado sólido. Em solução, existe menor influência entre moléculas que estão presentes e a queda de temperatura necessária para cristalização é maior do que a cristalização no estado sólido. Outras moléculas, resíduos de catalisadores ou antioxidantes, podem no polímero fundido atuar como nucleantes e reduzir a energia necessária para crescimento de cristais.

4.1.4 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

As matérias primas foram analisadas utilizando-se de um SEC com triplo detector – massa, viscosidade e espalhamento de luz – os resultados de massas molares e sua distribuição estão descritos na TABELA 4.5.

Os dados de massas molares das matérias primas PEP, que possuem distribuição de tamanho de cadeias bastante similar, estão de acordo com os dados de índice de fluidez informados pelo fabricante. Entre os copolímeros

PEP, a amostra PEP3, que segundo o fabricante apresenta MFR=5 g/10min, possui mais alta massa molar média (M_n , M_w e M_z) que as outras matérias primas que possuem MFR=8 g/10min.

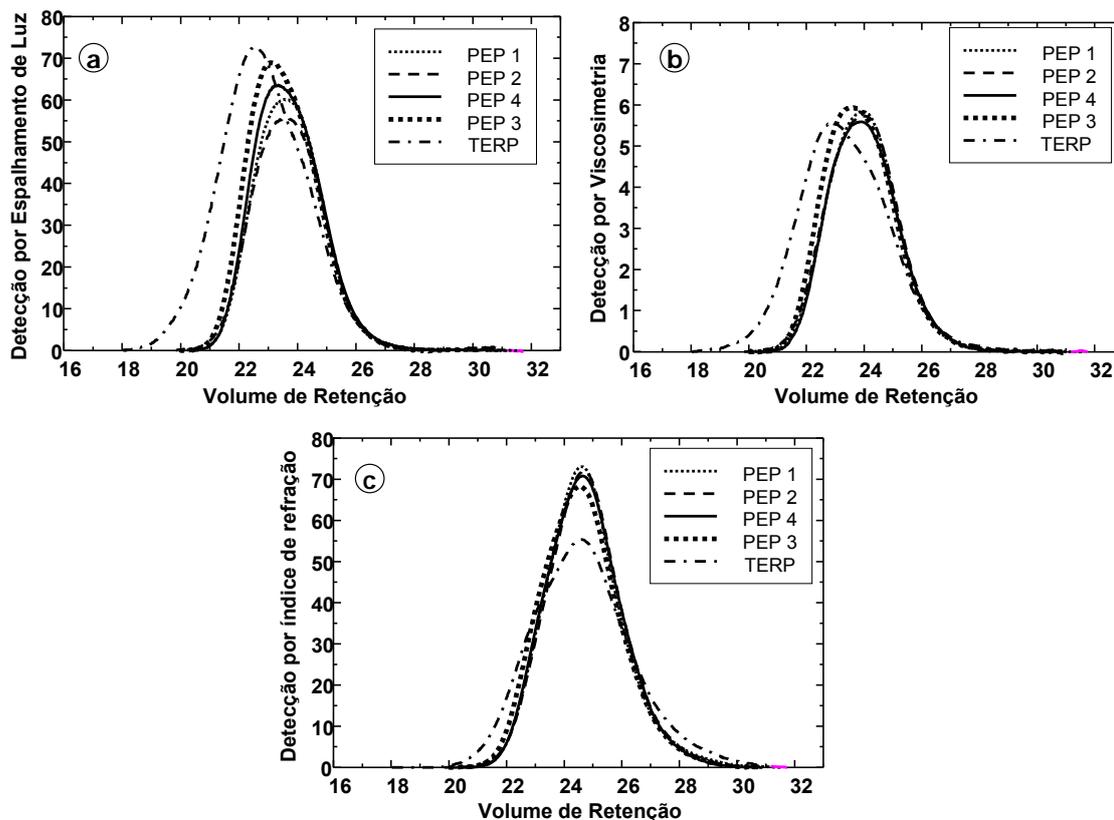
TABELA 4.5 Massas molares médias (M_n , M_w e M_z) para as diferentes matérias primas, dados obtidos por SEC – detector triplo (espalhamento de luz, viscosidade e índice de refração).

Amostra	SEC – Detector Triplo			
	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
PEP1	74×10^3	200×10^3	367×10^3	1,8
PEP2	71×10^3	193×10^3	380×10^3	2,0
PEP3	89×10^3	231×10^3	449×10^3	2,0
PEP4	86×10^3	213×10^3	405×10^3	1,9
TERP	51×10^3	299×10^3	1011×10^3	3,4

Já a resina TERP apresenta distribuição de massas molares mais ampla que matérias primas da família PEP. É bastante provável que o terpolímero utilize catalisadores do tipo Z-N, enquanto as matérias primas PEP usam catalisadores metalocênicos. As curvas obtidas por cada detector são mostrados na FIGURA 4.3.

Analisando-se os diferentes resultados dos detectores utilizados, pode-se verificar, a partir da curva de espalhamento de luz, que existe uma concentração maior de espécies de alta massa molar – baixo volume de retenção para a amostra TERP. Comparando-se as amostras da família PEP, a amostra PEP3, que possui índice de fluidez menor que as outras amostras, apresenta maior concentração de espécies com baixo volume de retenção.

Através do detector de índice de refração também é possível inferir que a amostra TERP possui maiores frações de alto volume de retenção – baixa massa molar – que corroboram com os valores obtidos para distribuição de massa molar através da relação M_w/M_n .



FIGURAS 4.3 Distribuição de massas molares das amostras medidas por cromatografia de exclusão por tamanho – detecção por índice de espalhamento de luz(a), índice de viscosimetria(b) e refração(c).

4.2 TRATAMENTO CORONA ESTÁTICO

Filmes constituídos por estruturas de três camadas, os quais possuem diferentes copolímeros como camadas externas, foram submetidos a descarga corona usando o tratamento estático.

Com a descarga corona, as cadeias poliméricas superficiais reagem com espécies oxidantes produzindo hidroxilas e compostos carbonílicos. Os principais compostos carbonílicos formados durante a degradação do polipropileno foram analisados via FTIR – 1745 cm^{-1} (ésteres), 1725 cm^{-1} (aldeídos), 1715 cm^{-1} (cetonas) e 1710 cm^{-1} (ácidos carboxílicos) [71]. Os compostos carbonílicos apresentam diferentes polaridades devidos às forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio inerentes a eles. Durante o processo

de degradação oxidativa do polipropileno, os aldeídos podem reagir com hidroperóxidos primários produzindo ácidos carboxílicos [72].

Diferentes configurações de tratamento corona estático foram exploradas. Polaridades positivas e negativas foram utilizadas, bem como diferentes configurações de eletrodos (pontas).

4.2.1 INFLUÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE ELETRODOS NA TENSÃO SUPERFICIAL

A distribuição de densidade de corrente gerada por vários eletrodos arranjados de forma matricial pode ser simulada se assumimos como válida a função somatória de várias equações de Warburg [39]. Nesta primeira avaliação estudou-se primeiramente o aumento da tensão de molhamento, expresso através de ângulo de contato, utilizando duas configurações de eletrodos. No primeiro caso, utilizamos um sistema simples ponta/plano e no segundo caso um sistema formado por um conjunto de eletrodos arranjados de forma matricial (2 x 15). Para essa avaliação foi escolhida a amostra PEP 1 como camada externa do filme a ser tratado.

Dois sistemas foram utilizados para avaliação da influência da geometria do tratador na modificação de tensão superficial no filme polimérico. O primeiro sistema (FIGURA 4.4 a) é formado por um (1) eletrodo e uma placa metálica com dimensões de 10 x 20 cm e o segundo sistema (FIGURA 4.4 b) por um conjunto de eletrodos posicionados de forma matricial (2 x 15). Em ambos os sistemas, os eletrodos foram posicionados a uma distância de 15mm da placa metálica e centralizados dentro da área do filme polimérico de 1 x 5 cm².

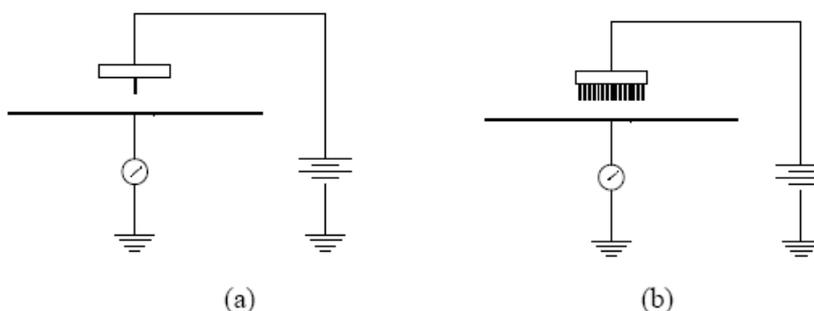


FIGURA 4.4 Esquemas ilustrativos dos tratadores corona utilizados a) sistema simples ponta/plano b) sistema matricial de 2 x 15 eletrodos.

A descarga corona, com polaridade positiva, foi gerada através de uma diferença de potencial de $\cong 15 \text{ kV}$ (positiva) e uma corrente corona de $\cong 800 \mu\text{A}$. Os tempos de tratamento corona utilizados foram fixados em 180 e 300 seg. e medidas de energia de tratamento corona calculadas através da EQUAÇÃO 3.1. A TABELA 4.6 mostra as condições de tratamento para os dois tempos utilizados.

TABELA 4.6 Condições de operação utilizadas durante o tratamento corona positivo.

Tempo de tratamento (s)	Voltagem (kV)	Corrente (μA)	Energia de tratamento corona (J/cm^2)
0	-	-	-
180	15,0	~ 800	$\sim 10,8$
300	15,0	~ 800	$\sim 18,0$

A FIGURA 4.5 mostra o incremento da tensão superficial, expressa através da diminuição do ângulo de contato, de uma superfície polimérica de $1 \times 5 \text{ cm}^2$, após tratamento corona por 300 s.

O uso de um sistema simples ponta/plano permite realizar um tratamento mais eficiente na parte central, próximo ao eletrodo, sendo que nas extremidades esse efeito decresce conforme previsto pela equação de Warburg, ou seja, esta configuração não permite realizar um tratamento uniforme ao longo do filme polimérico.

A configuração matricial de 2 x 15 eletrodos produz resultados mais uniforme, corroborando o cálculo teórico da função somatória de várias equações de Warburg. Este segundo sistema permitiu realizar um tratamento corona de forma uniforme nos filmes poliméricos de 1 x 5 cm².

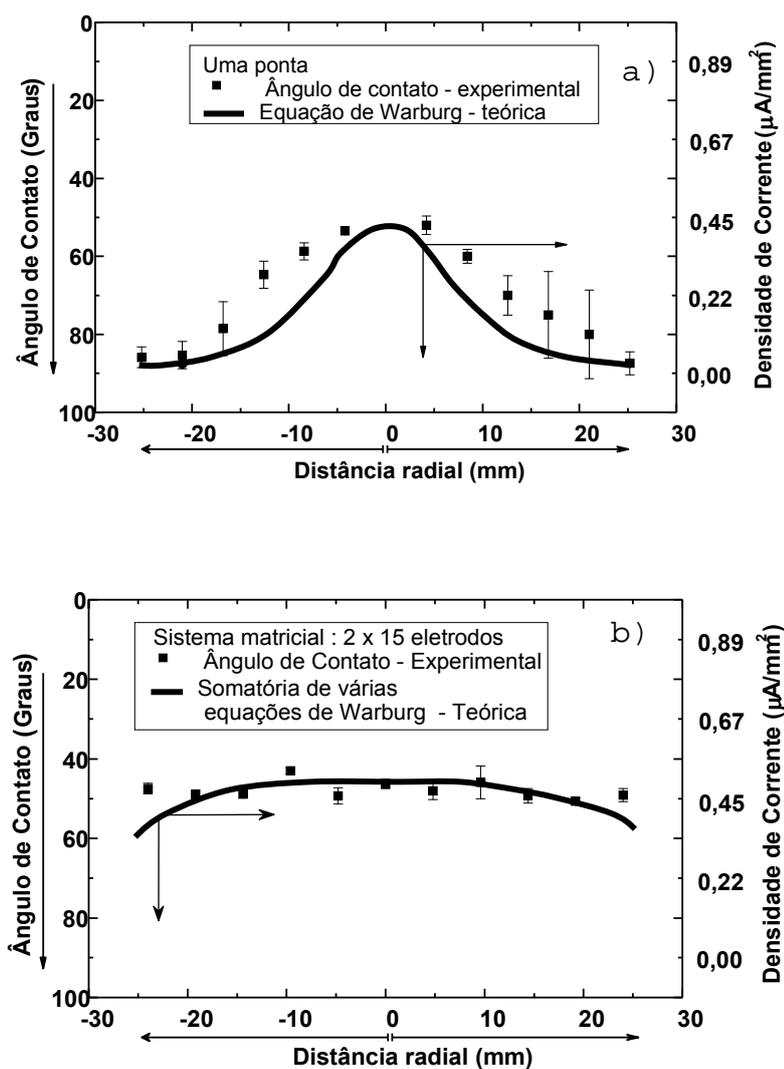


FIGURA 4.5 Ângulo de contacto ao longo do filme polimérico (5cm de comprimento) utilizando os dois sistemas de tratamento. a) Efeito do sistema simples ponta/plano b) Efeito do sistema matricial de 2 x 15 elétrodos – polaridade positiva.

4.2.2 INFLUÊNCIA DE POLARIDADE NEGATIVA DURANTE TRATAMENTO CORONA

Utilizando-se a estação de tratamento estático e um conjunto de 10 pontas, foi estudada a influência de polaridade de tratamento na formação de compostos superficiais durante o tratamento. O eletrodo de 10 pontas foi eleito a fim de produzir um aumento da tensão superficial uniforme ao longo do comprimento do filme polimérico. Foram usados dois copolímeros, PEP 1 e PEP 2, como camada externa (de solda) dos filmes coextrudados.

Cortaram-se amostras com dimensões de $5 \times 1 \text{ cm}^2$, lavou-se com acetona durante 2 minutos com ultra-som. A seguir, esses filmes foram submetidos ao tratamento corona com níveis de energia de 2, 4, 6, 8 e 10 J/cm^2 (controlados através de software acoplado a estação de tratamento), com polaridade negativa (voltagem 15kV, corrente $\sim 700 \mu\text{A}$, umidade 60%, temperatura 25°C , distância entre pontas e plano: 15mm). Após o tratamento os filmes foram analisados via FTIR-ATR.

O tratamento corona negativo gerou um aumento na concentração de hidroxilas e insaturações vinílicas C=C observado pelo aumento da absorção das bandas em $3208 - 3214 \text{ cm}^{-1}$, $3408 - 3429 \text{ cm}^{-1}$ e $1624 - 1627 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Não foi detectado aumento da concentração de compostos carbonílicos na região de 1715 cm^{-1} .

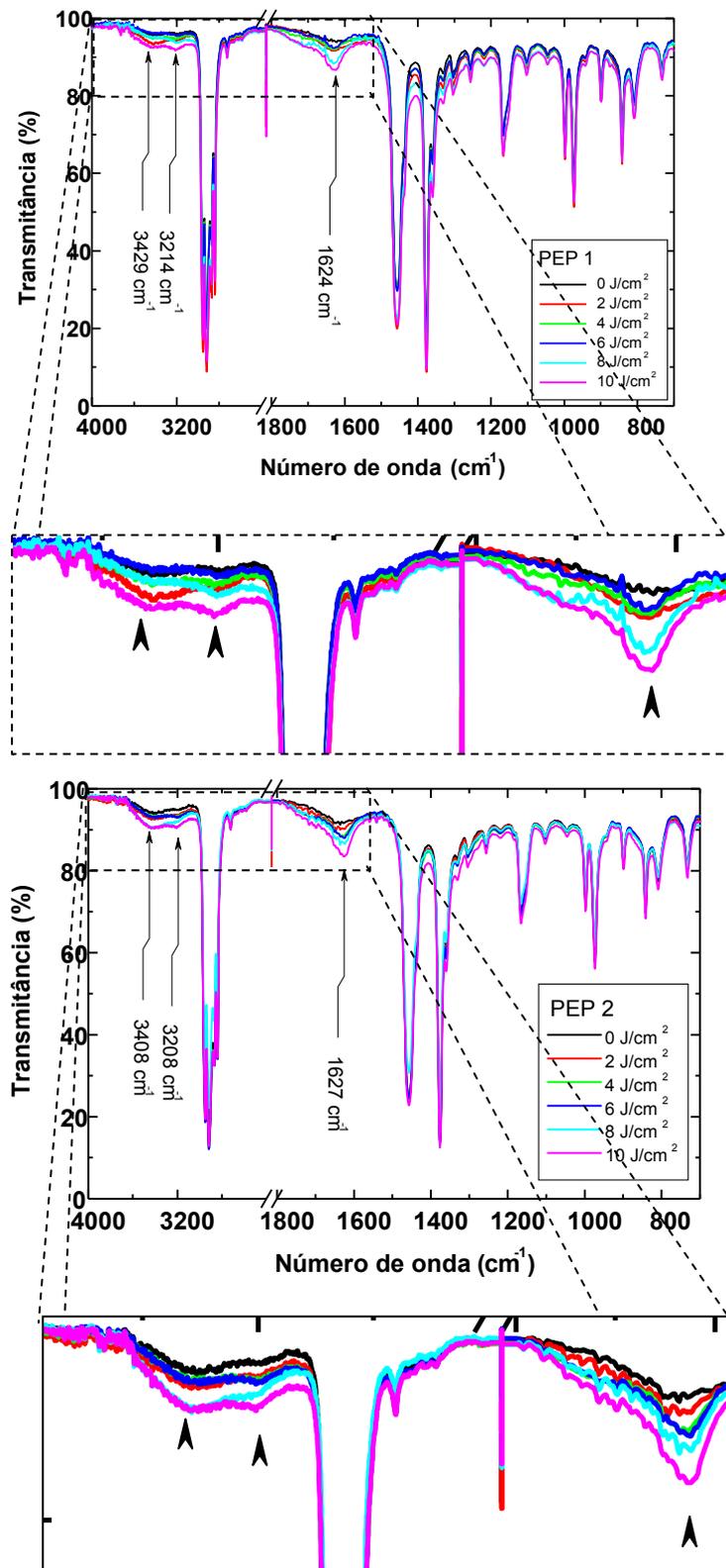


FIGURA 4.6 Resultados de FTIR-ATR para filmes que possuem copolímeros PEP1 e PEP2 como camadas externas que sofreram tratamento corona negativo.

A fim de verificar as modificações superficiais ocorridas para os dois filmes, submeteu-se as amostras com diferentes níveis de tratamento a análises de AFM. Os resultados estão apresentados nas FIGURAS de 4.7 a 4.10, sendo que os níveis de tratamento estão entre 0 J/cm^2 (sem tratamento) e 10 J/cm^2 – sempre variando de 2 em 2 J/cm^2 , utilizando-se modo não-contato e imagens de contraste de fase.

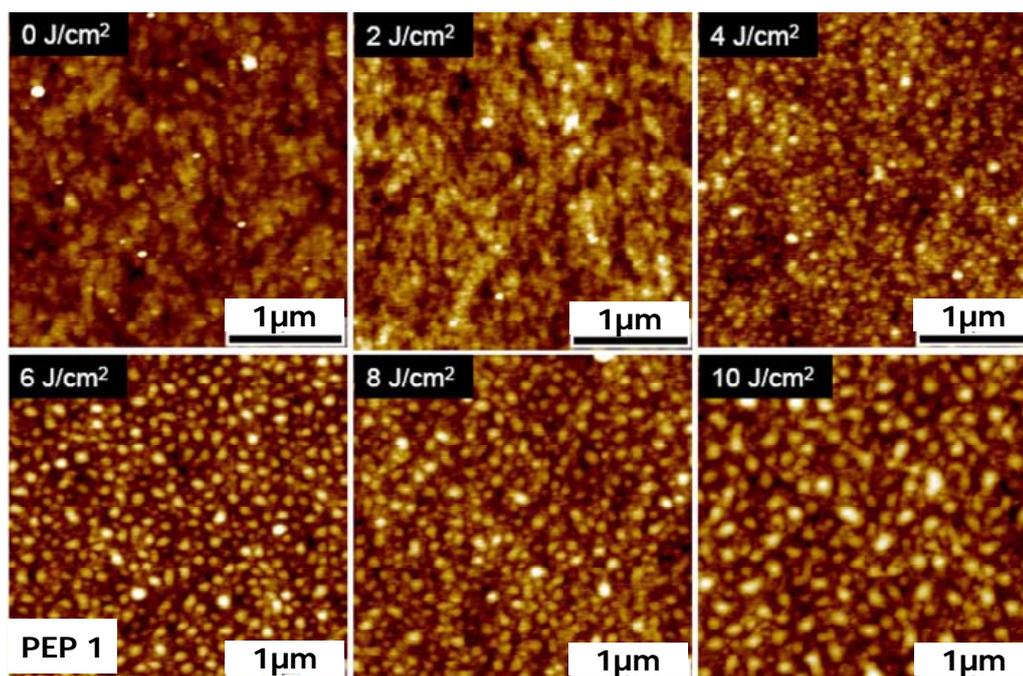


FIGURA 4.7 Topografia da amostra PEP1 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm^2 , 4 J/cm^2 , 6 J/cm^2 , 8 J/cm^2 e 10 J/cm^2 .

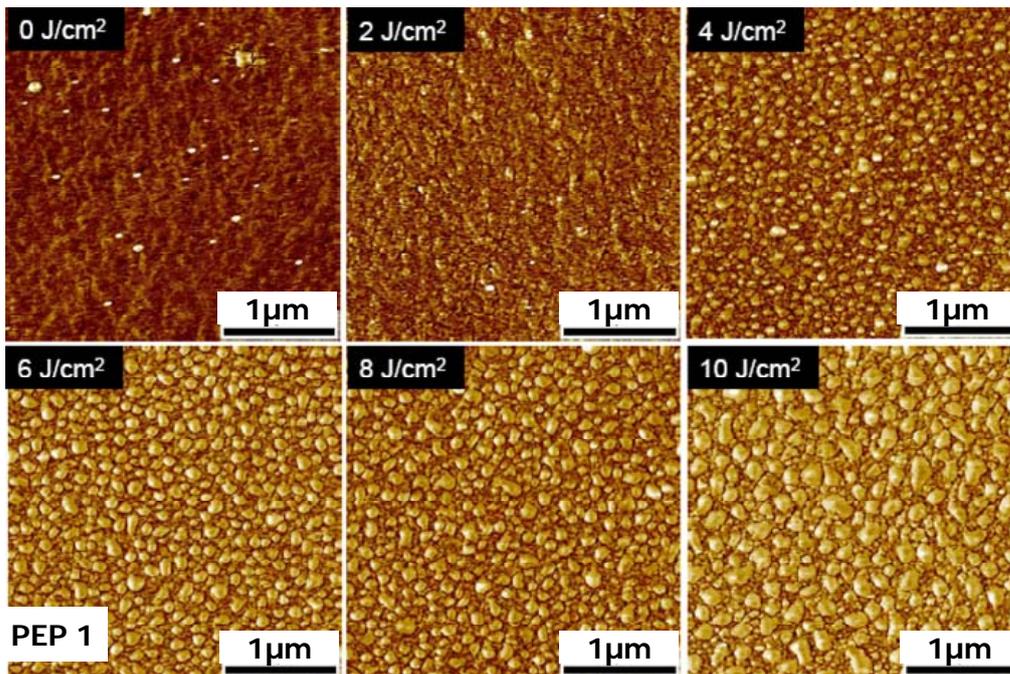


FIGURA 4.8 Morfologia da superfície medida com contraste de fase para a amostra PEP1 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm², 4 J/cm², 6 J/cm², 8 J/cm² e 10 J/cm².

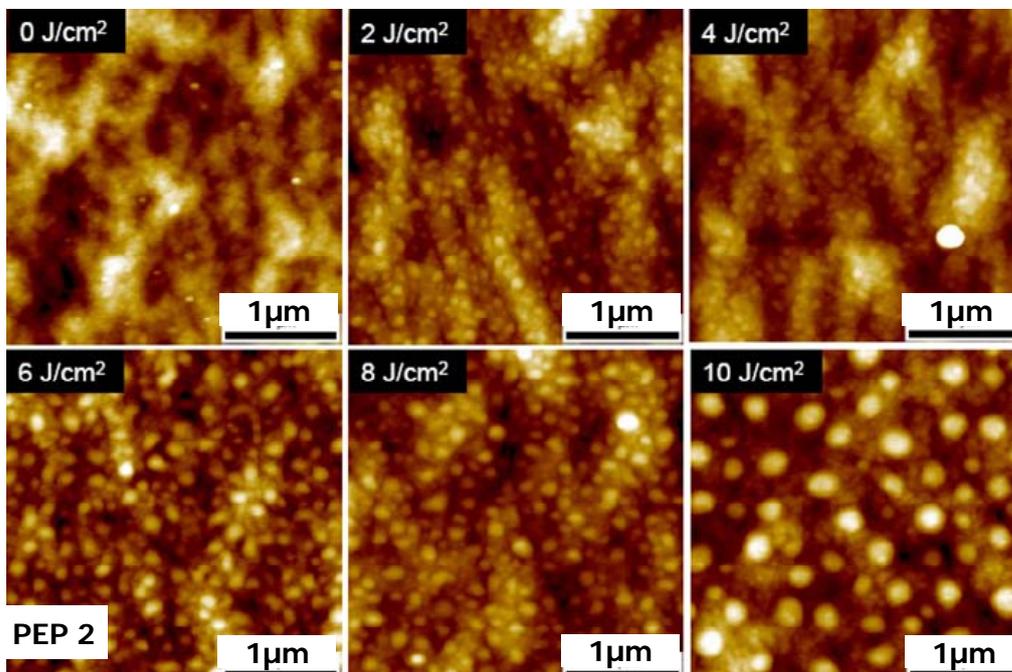


FIGURA 4.9 Topografia da amostra PEP2 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm², 4 J/cm², 6 J/cm², 8 J/cm² e 10 J/cm².

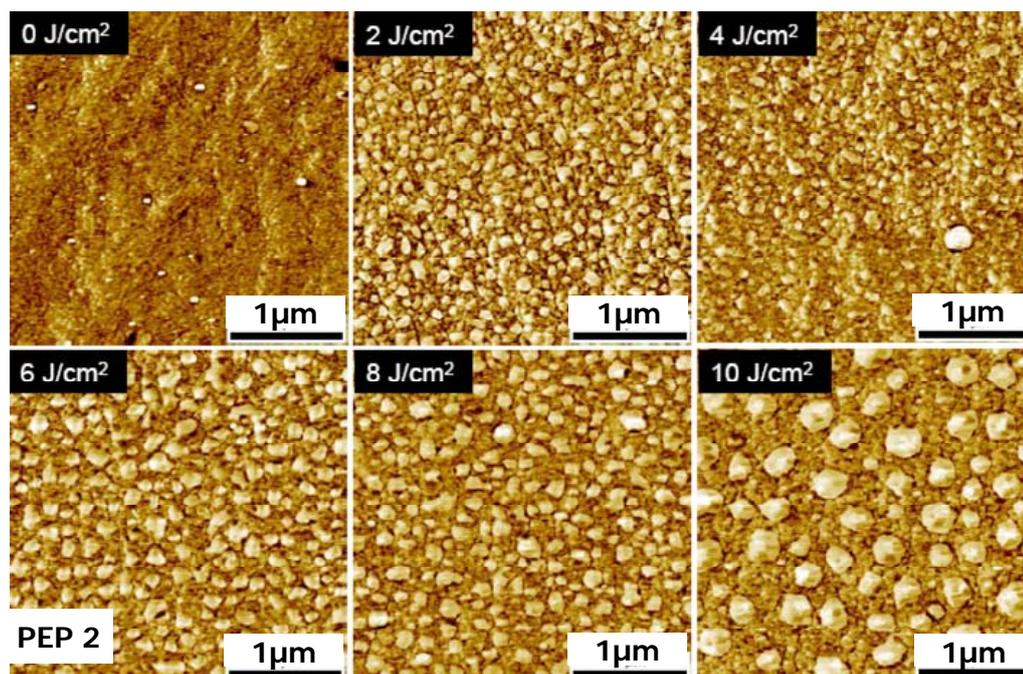


FIGURA 4.10 Morfologia da superfície medida com contraste de fase para a amostra PEP2 tratada a diferentes níveis de energia de tratamento corona negativo – sem tratamento, 2 J/cm², 4 J/cm², 6 J/cm², 8 J/cm² e 10 J/cm².

Os resultados de filmes sem tratamento e filmes após tratamento demonstram que houve formação de uma segunda fase com o tratamento corona, provavelmente composta por frações oxigenadas de baixa massa molar, com o tratamento corona para as duas amostras. A amostra PEP2, de menor massa específica, por sua vez, mostrou a formação de células maiores na topografia do filme que a PEP1, provavelmente pela menor massa específica da amostra PEP2 que permite uma maior permeabilidade de espécies oxigenadas que geram oxidação.

A fim de medir as mudanças na tensão superficial, diferentes medidas de ângulo de contato utilizando-se água e etileno-glicol foram realizadas. As tensões polares e dispersivas foram calculadas para as diferentes amostras acompanhando os crescentes níveis de tratamento [35]. Os resultados de ângulo de contato, componente polar e dispersiva da tensão superficial de cada filme estão mostrados nas FIGURAS 4.11 e 4.12.

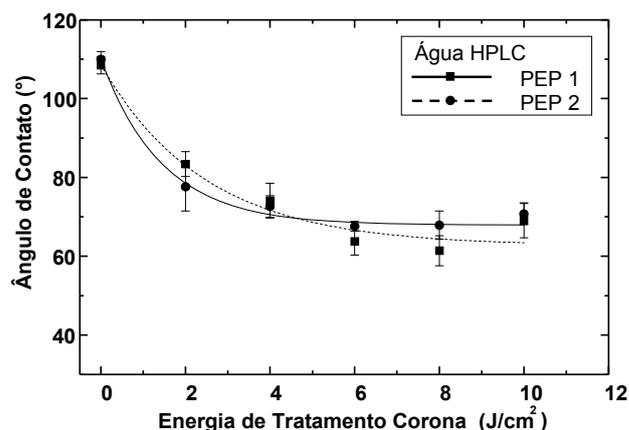


FIGURA 4.11 Ângulo de Contato para água HPLC para diferentes níveis de tratamento corona negativo – amostra PEP1 e PEP2.

Observando-se os valores de ângulo de contato, pode-se verificar que a amostra que possui menor massa específica – PEP2 – possui um acréscimo na componente polar com menores energias corona, porém para níveis mais altos, a amostra PEP1 apresenta um crescimento maior atingindo níveis de tensão similares a amostra PEP2. Essa diferença pode ser atribuída a contribuição da permeabilidade gerada pela menor massa específica da amostra PEP2 para valores baixos de energia de descarga corona. Para níveis maiores de tratamento, o maior grau de isotaticidade da amostra PEP1 passa a desempenhar um papel importante na degradação de cadeias propilênicas e formação de compostos oxigenados de baixa massa molar, contribuindo para o aumento da tensão superficial do filme polimérico.

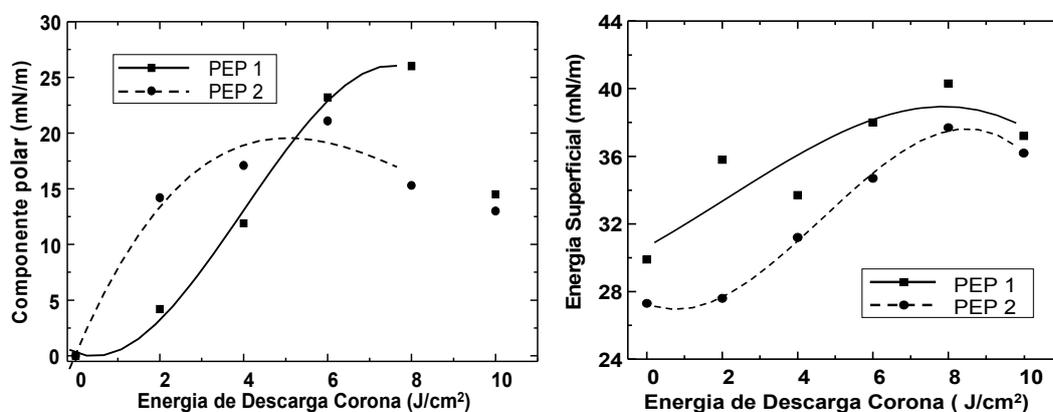


FIGURA 4.12 Componente polar e energia superficial total para amostras PEP1 e PEP2 submetidas a tratamento corona negativo.

Durante o tratamento corona utilizando-se voltagem negativa, verificou-se a formação de rachaduras nas bordas dos filmes a serem tratados, chegando até a fraturar o filme. Devido a essa dificuldade técnica de manipulação da amostra durante tratamento, esse modo foi descartado, sendo considerado sem fins práticos de aplicação na indústria.

4.2.3 INFLUÊNCIA DA POLARIDADE POSITIVA DURANTE TRATAMENTO CORONA

As cinco amostras foram tratadas em dois diferentes níveis através do sistema de tratamento estático. Novamente escolheu-se o sistema de eletrodos com 10 pontas a fim de garantir um tratamento homogêneo ao longo do comprimento do filme. Cortaram-se amostras com dimensões de $5 \times 1 \text{ cm}^2$, lavou-se em banho de acetona durante 2 minutos dentro de um ultra-som. A seguir, esses filmes foram submetidos ao tratamento corona até atingirem níveis de energia de 16 e 32 J/cm^2 , medidos através da captura de dados de corrente e voltagem. Utilizou-se voltagem positiva (voltagem 25kV, corrente $\sim 700 \mu\text{m}$, umidade 60%, temperatura 25°C , distância entre pontas e plano 30mm). Análises de FTIR-ATR, XPS, medição de ângulo de contato e AFM foram realizadas para as amostras, sendo que para análises de XPS, ângulo de contato e AFM, foi utilizada somente a amostra tratada a 16 J/cm^2 .

Durante o tratamento, mesmo para altos níveis de energia como 32 J/cm^2 não foi observado os mesmos danos na amostra conforme encontrado no modo negativo de tratamento corona. Após o tratamento, as amostras foram primeiramente analisadas através de FTIR-ATR, comparando-se a formação de compostos oxigenados superficiais para os diferentes copolímeros. Os gráficos da FIGURA 4.13 mostram os valores comparativos para cada amostra.

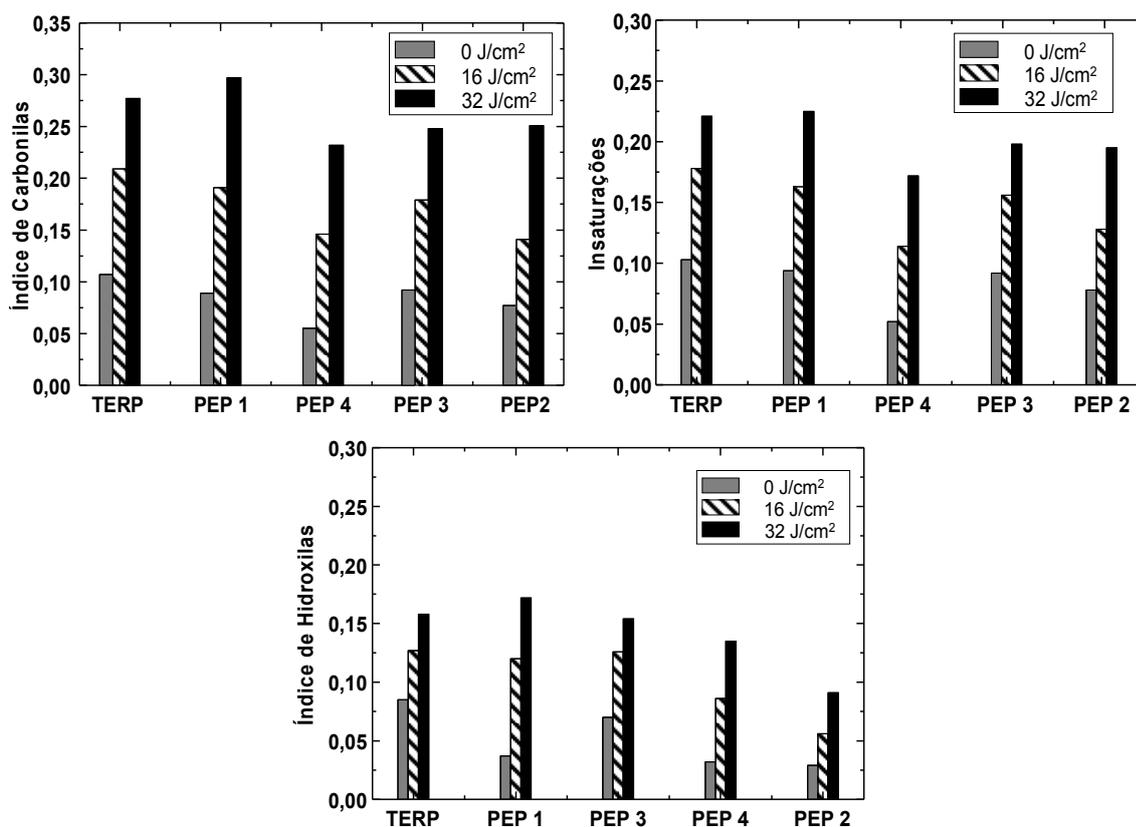


FIGURA 4.13 Aumento da concentração de carbonilas, insaturações e hidroxilas geradas durante o tratamento corona positivo, feito em diferentes níveis de energia, medidos por FTIR-ATR para os diferentes materiais desse estudo.

Os dados mostram que houve formação de carbonilas, hidroxilas e insaturações com diferentes concentrações dependendo do tipo de amostra analisada. As amostras estão em ordem decrescente da esquerda para a direita para o grau de isotaticidade e os índices foram calculados normalizando-os com a banda de referência a 2838 cm^{-1} . O índice de carbonilas foi calculado através da relação $1715/2838\text{ cm}^{-1}$, o índice de insaturações formadas, medidos a partir da relação entre bandas $1633-1636/2838\text{ cm}^{-1}$ e o índice de hidroxilas é obtido a partir da relação entre bandas $3408/2838\text{ cm}^{-1}$.

O copolímero TERP apresenta a maior concentração desses compostos antes do tratamento, o que pode ser relacionado com uma maior oxidação durante a extrusão, fato que corrobora com os experimentos de Terano [20-23] que verificou maior degradação de polipropileno isotático fundido.

Analisando-se o índice de hidroxilas para os copolímeros PEP, existe uma indicação de maior nível de formação de hidroxilas com o aumento de isotaticidade da cadeia polimérica. Já para os outros compostos analisados não existe uma relação direta entre as características medidas e o tratamento, ou seja, a formação de compostos oxigenados e instaurações é determinada pelo tratamento corona.

Os filmes tratados a 16 J/cm^2 foram submetidos a análises de XPS para identificação e quantificação de compostos oxigenados superficiais. As espécies analisadas foram:

- 284,8 eV correspondente à ligação C-C
- 286,0 –286,5 eV correspondente à ligação -OH
- 287,4 –287,9 eV correspondente à ligação -C=O
- 289,2 –289,9 eV correspondente à ligação -COOH

Os resultados mostram que o principal contribuinte para o aumento da tensão superficial são as hidroxilas, seguindo-se pelas carbonilas e posteriormente por ácidos carboxílicos. Os valores mostrados na TABELA 4.7 apresentam um erro médio de 15% próprio do método de análise que envolve a quantificação via estimativa por deconvolução de picos.

TABELA 4.7 Resultados de XPS para filmes tratados a 16 J/cm^2 .

	PEP1	PEP2	PEP3	PEP4	TERP
C-C (%)	79	80	81	82	85
OH (%)	13	12	11	11	10
C=O (%)	5	5	5	5	3
COOH (%)	3	3	3	2	2

Comparativamente, existem poucas diferenças nas concentrações dos diferentes compostos presentes nas superfícies das amostras quando se leva em consideração o erro de 15% atribuído ao método usado.

As mudanças na concentração de oxigênio com o tratamento corona estão descritas na FIGURA 4.14. Os dados indicam que os aumentos na concentração de oxigênio para os materiais PEP são maiores que o valor

verificado para o terpolímero TERP. Não há, porém, uma referência clara entre a concentração de oxigênio incorporada e as outras características configuracionais medidas para todas as matérias primas.

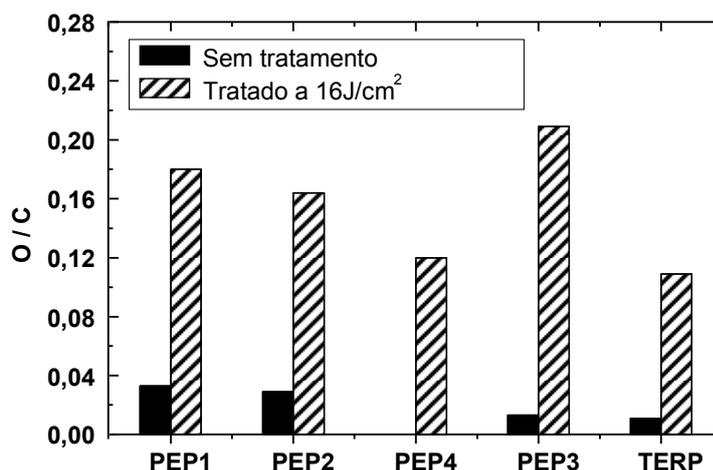


FIGURA 4.14 Quantidade de oxigênio incorporada após tratamento corona positivo para os cinco copolímeros analisados.

As alterações de tensão superficial foram calculadas através de medições de ângulo de contato. Os valores de ângulo de contato, como esperado, diminuem após o tratamento corona. Existe uma leve diferença quando comparamos as amostras PEP2 e TERP com as demais, porém quando avaliamos o erro experimental derivado da média de 10 medições, os valores não podem ser considerados estatisticamente diferentes. A FIGURA 4.15 mostra os valores de ângulo de contato medidos com água e etileno-glicol nos filmes sem tratamento e com tratamento corona com energia de 16J/cm².

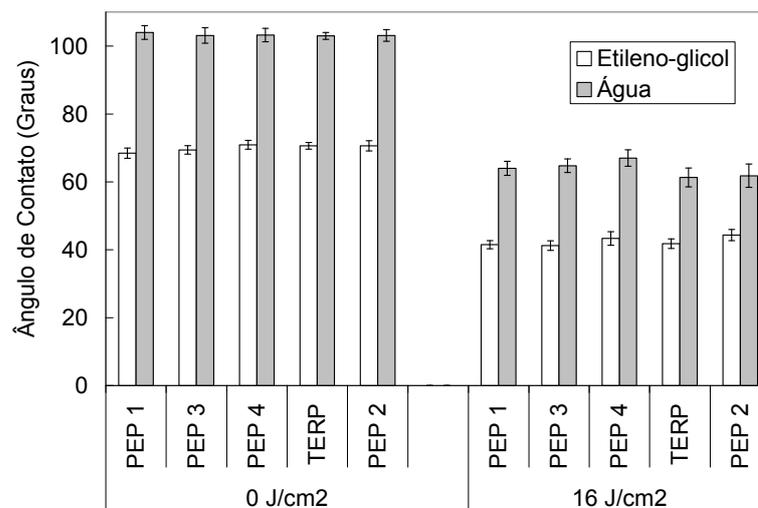


FIGURA 4.15 Ângulo de contato para os diferentes copolímeros antes e após tratamento corona positivo com nível de energia de $16\text{J}/\text{cm}^2$.

Utilizando-se o método descrito nesse texto (equações 2.4 e 2.5) e dois líquidos diferentes (água e etileno-glicol) foi possível calcular as contribuições polares e dispersivas para cada filme tratado a $16\text{J}/\text{cm}^2$, como apresentados nos gráficos da FIGURA 4.16. Os efeitos de rugosidade superficial foram desprezados.

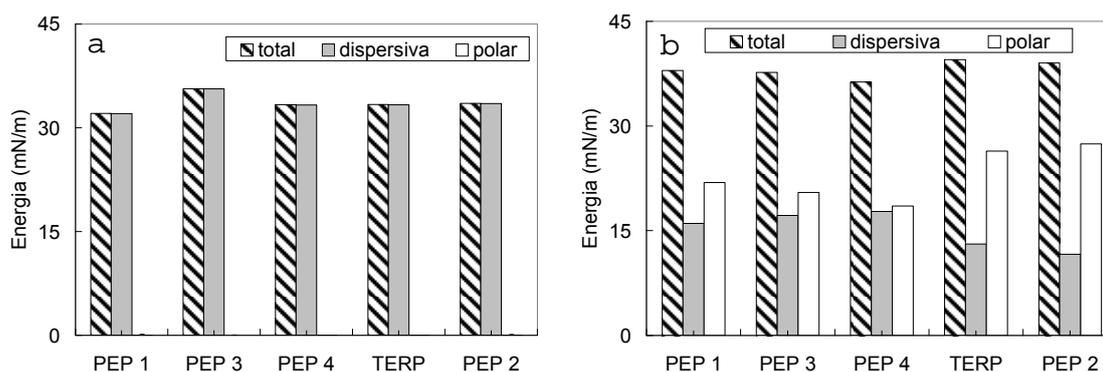


FIGURA 4.16 Componentes polar e dispersiva da energia superficial de cada amostra analisada para filmes tratados com corona positivo. a) Filmes sem tratamento; b) filmes tratados a $16\text{J}/\text{cm}^2$.

Os valores obtidos para os filmes antes do tratamento corona não possuem contribuições polares para os valores de energia superficial. Os

resultados obtidos para os filmes tratados indicam pouca variabilidade entre as amostras PEP1, PEP3, PEP4 e valores mais altos de componentes polares para os materiais PEP2 e TERP. As diferenças podem ser atribuídas às pequenas diferenças nos valores de ângulo ao redor de 2 a 3°, ou seja, considerando-se o desvio padrão os valores de energia superficial não são estatisticamente diferentes.

As amostras de filmes tratados até atingirem 16 J/cm² foram então submetidas a análises topográficas e de contraste de fase através de AFM. As imagens obtidas estão apresentadas nas FIGURAS de 4.17 a 4.21.

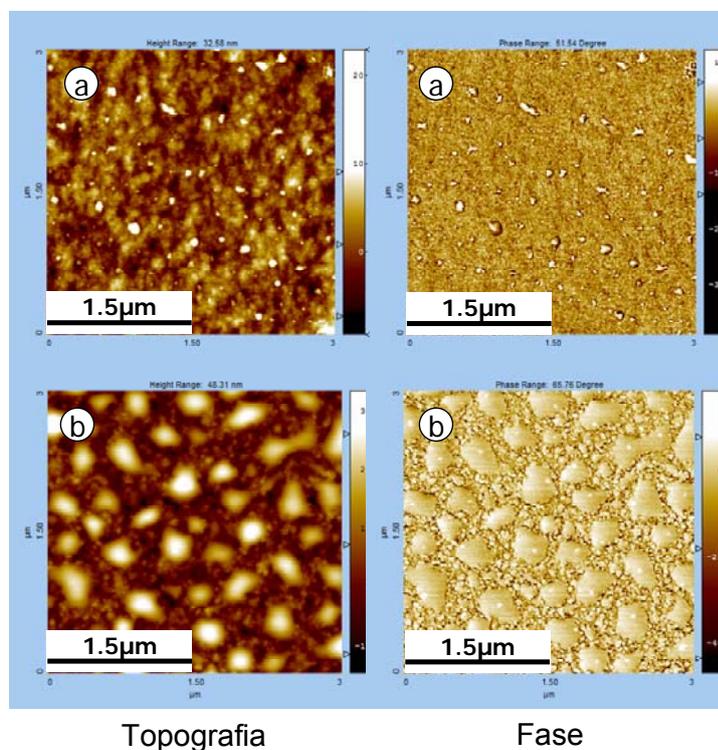


FIGURA 4.17 Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP1 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm² (b) – descarga corona positiva.

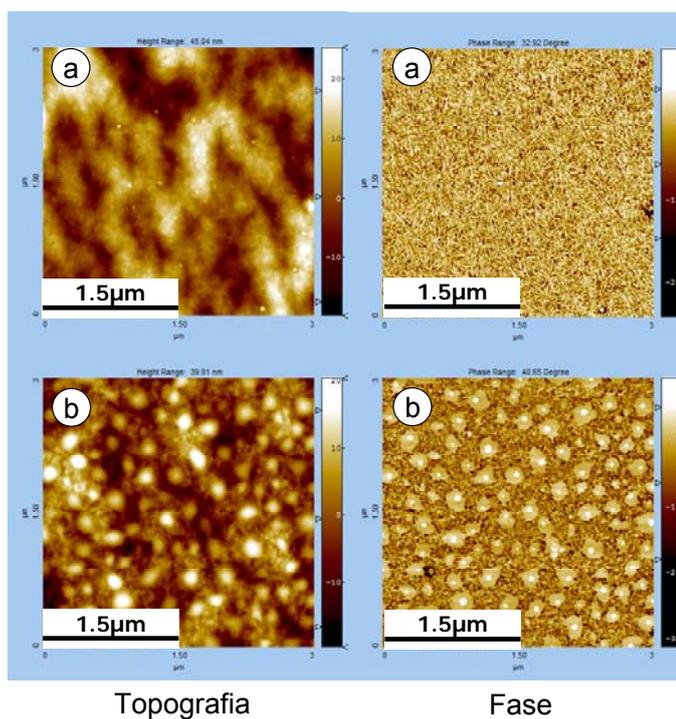


FIGURA 4.18 Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP2 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm^2 (b) – descarga corona positiva.

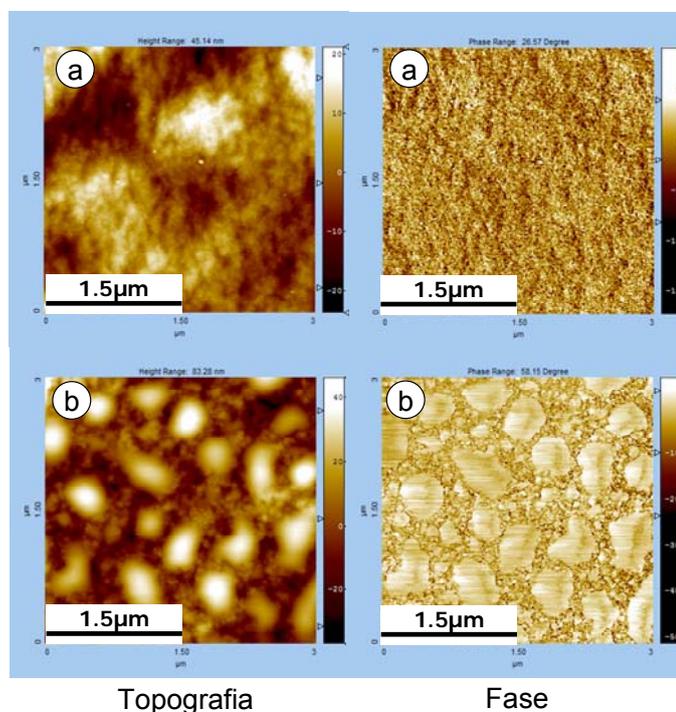


FIGURA 4.19 Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP3 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm^2 (b) – descarga corona positiva.

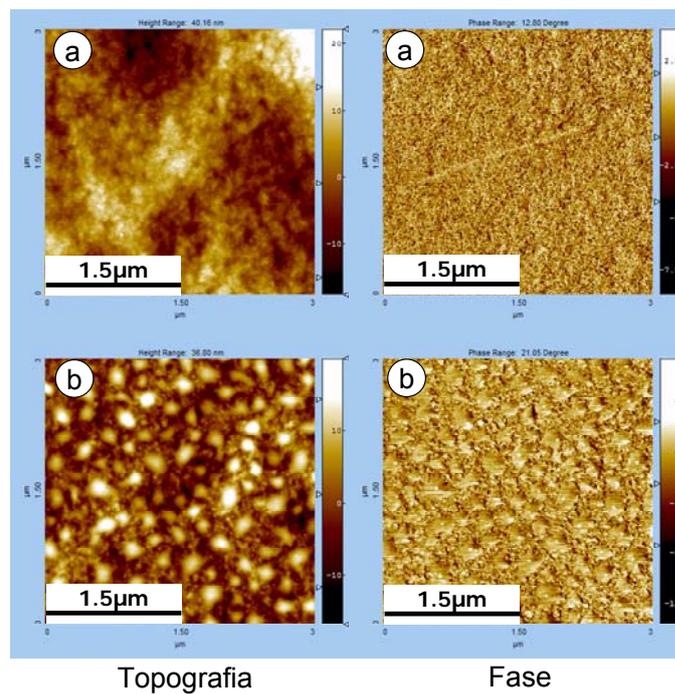


FIGURA 4.20 Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra PEP4 sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm^2 (b) – descarga corona positiva.

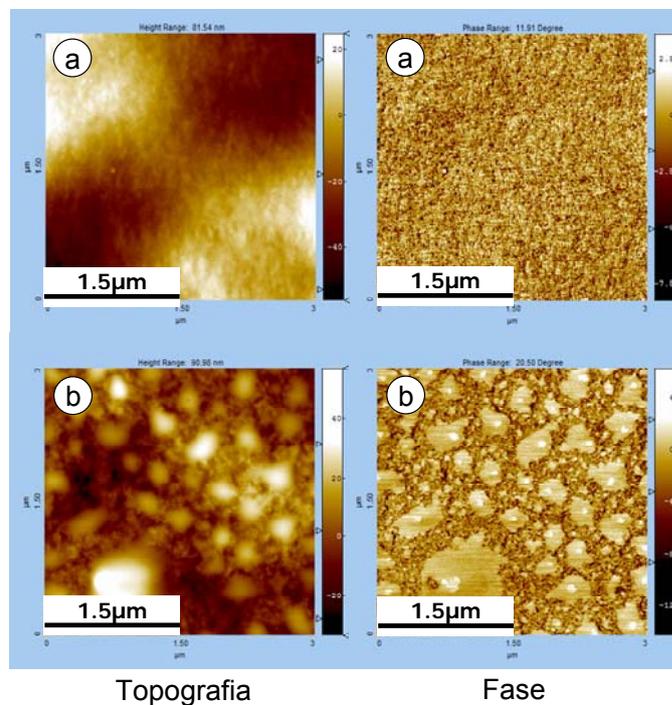


FIGURA 4.21 Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas da superfície da amostra TERP sem tratamento (a) e tratada a 16 J/cm^2 (b) – descarga corona positiva.

Os resultados indicam que existe a formação de uma segunda fase superficial para todas as cinco amostras analisadas e que essa fase superficial apresenta reposta viscoelástica diferente da matriz polimérica, sendo essa última mais elástica. Esses resultados encontram fundamentação na teoria conhecida de geração de compostos de baixa massa molar em superfícies de polipropileno tratadas por descarga corona [45-47].

Através das diferenças de contraste das imagens foi possível calcular a distribuição de tamanhos da fase formada pelo tratamento corona positivo e a cobertura de área que essa fase gerou, além dos dados de rugosidade superficial. Os resultados estão resumidos na TABELA 4.8. Os dados de diferença de rugosidade superficial antes e após tratamento são no máximo de 40nm.

TABELA 4.8 Distribuição de tamanhos e áreas cobertas pela fase superficial formada durante o tratamento corona positivo.

Amostra	Diâmetro Médio (nm)	Cobertura de área (%)
PEP1	283±80	25
PEP2	141±34	14
PEP3	326±104	26
PEP4	132±31	19
TERP	228±56	17

As regiões analisadas apresentaram diferentes coberturas e diâmetros médios de partícula sem relações claras entre propriedades dos copolímeros, níveis de tratamento e os efeitos topográficos medidos por AFM. Esses valores diferentes podem também estar relacionados com a umidade ambiente nos diferentes dias de tratamento das 5 amostras, como já verificado por Strobel [46].

Através das técnicas empregadas neste trabalho (FTIR-ATR, XPS, AFM, medidas de ângulo de contato) pôde-se quantificar os efeitos do uso de descargas do tipo corona, porém é difícil destacar a influência de cada variável configuracional das cadeias poliméricas nas modificações superficiais geradas

pelo tratamento corona, também devido as similaridades entre os copolímeros usados. Ao longo da apresentação deste trabalho foram identificadas algumas correlações entre os resultados obtidos e a quantidade de fase amorfa / isotaticidade das amostras. Isso aponta que existe influência do tipo do polímero na resposta ao tratamento corona. A somatória de técnicas, porém, reforça que o tratamento é o fator mais importante de modificação superficial.

4.3 COMPORTAMENTO DE RESISTÊNCIA A FRIO (HEAT SEAL) E A QUENTE (HOT TACK) DE SOLDA

Os filmes produzidos por coextrusão plana foram submetidos ao tratamento corona modo dinâmico com corrente alternada e alta frequência a fim de gerar tratamentos em grandes áreas necessários para ensaios de solda. Os cinco diferentes filmes foram tratados a uma velocidade de 5 m/min e potência suficiente para que ao deixarem o tratador apresentassem 44 mN/m de energia superficial, medidos pelas canetas Accu Dyne Test. Os filmes foram então submetidos a ensaios de resistência de solda a frio (heat seal) e a quente (hot tack). Vale ressaltar que a estrutura dos filmes coextrudados foi desenhada utilizando-se um PP homopolímero de alta rigidez para diminuir os efeitos de alongação dos filmes durante a tração no ensaio de medição de força de solda. Com isso privilegiou-se os efeitos superficiais de termosoldagem dos copolímeros usados nas camadas externas.

A resistência a frio de solda é avaliada medindo-se sua resistência mecânica na temperatura ambiente, solda esta que foi feita a diferentes temperaturas. O valor da resistência de solda aumenta com o aumento da temperatura em que ela foi produzida até atingir um plateau. Este define o valor da resistência a frio de solda, que é dependente do tipo de falha de solda que ocorre. Nesse ensaio são cortados diferentes corpos-de-prova que são soldados em conjuntos de 5 unidades a uma determinada temperatura. Os filmes são então armazenados em atmosfera controlada (25°C e umidade relativa de 50%) e após 24 horas são tracionados usando-se uma máquina universal de ensaios. Os valores de força são então registrados e o ensaio é

encerrado a partir de uma determinada temperatura de solda na qual o rompimento após tração não ocorra na solda, mas em qualquer outro ponto do corpo de prova, ou seja, a solda não delamina e as duas superfícies permanecem unidas, total ou parcialmente, após a tração.

O ensaio de resistência a quente da solda foi também realizado em corpos-de-prova tratados e consiste em 5 medidas para cada temperatura, porém o teste de tração é feito 0,1s após a solda, ou seja o material está ainda parcialmente fundido e a resistência medida é gerada pela força de fundido entres as diferentes paredes do filme. O ensaio é interrompido a partir de temperaturas em que o material queima, gerando um tipo de solda não uniforme e que se deforma no estiramento – definida pelo operador.

Os filmes foram também avaliados em diferentes intervalos de tempo após o tratamento, verificando-se assim se há mudança no comportamento de solda com o decaimento do comportamento. Os resultados de decaimento para diferentes intervalos de tempo após o tratamento estão descritos na TABELA 4.9. Os valores são iguais para todos os cinco filmes analisados, ou seja, os filmes continuam com altos níveis de energia superficial após 15 dias do tratamento corona. Deve-se considerar porém que as canetas utilizadas possuem intervalos de 2 mN/m e dentro desse intervalo é que os valores são iguais.

TABELA 4.9 Nível de energia superficial para diferentes intervalos de tempo após o tratamento de filmes com diferentes copolímeros.

Amostra	Após 1 dia (mN/m)	Após 5 dias (mN/m)	Após 10 dias (mN/m)	Após 15 dias (Mn/m)
PEP1	>42	40	38	38
PEP2	>42	40	38	38
PEP3	>42	40	38	38
PEP4	>42	40	38	38
TERP	>42	40	38	38

Os valores de resistência a frio e a quente de solda foram sempre correlacionados com os dados de caracterização das materiais primas já que a termosoldagem é um fenômeno superficial e as camadas externas dos filmes são constituídas por somente um copolímero.

Na FIGURA 4.22 estão os resultados de curvas de resistência a frio de solda para as diferentes amostras antes do tratamento corona. A partir dos dados pode-se notar a influência da massa específica do copolímero na temperatura de início de solda, sendo que materiais com pontos de fusão mais baixos apresentam temperaturas de início de solda mais baixas que materiais com maiores pontos de fusão – conforme dados de caracterização de materiais primas descritos na seção 4.1.

No caso de materiais que possuem bandas de fusão com largo intervalo de temperatura, como o PEP2, as curvas de solda apresentam um crescimento mais suave, que materiais que possuem picos mais bem definidos em suas curvas de fusão – conforme resultados de DSC já descritos na FIGURA 4.1.

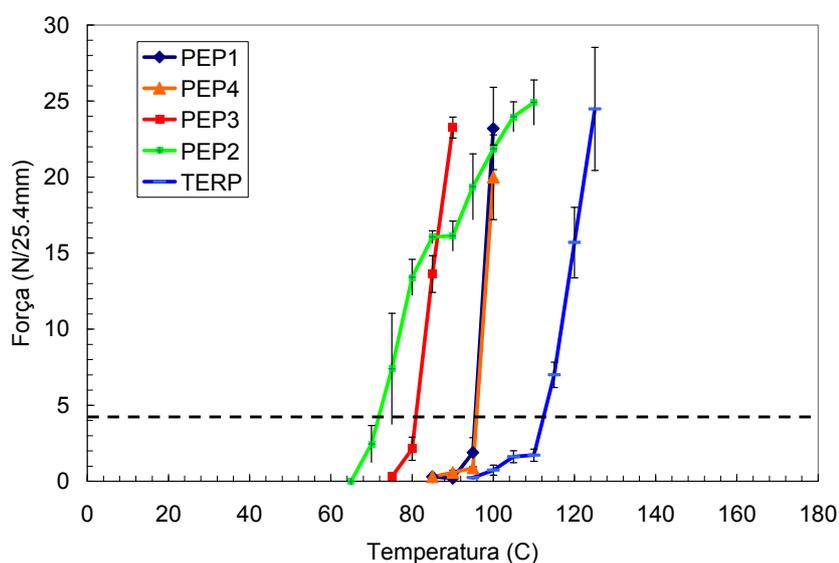


FIGURA 4.22 Curvas resistência a frio de solda de filmes sem tratamento corona. A linha pontilhada mostra o valor referencia de 4 N/25.4mm para a determinação da temperatura de início de solda (TIS).

Nas FIGURAS de 4.23 a 4.27 são mostrados os resultados de resistência a frio de solda das cinco amostras com diferentes intervalos de tempo, entre o tratamento e a soldagem a quente. Todos os corpos-de-prova foram soldados e deixados em repouso por 24 horas antes do ensaio de tração.

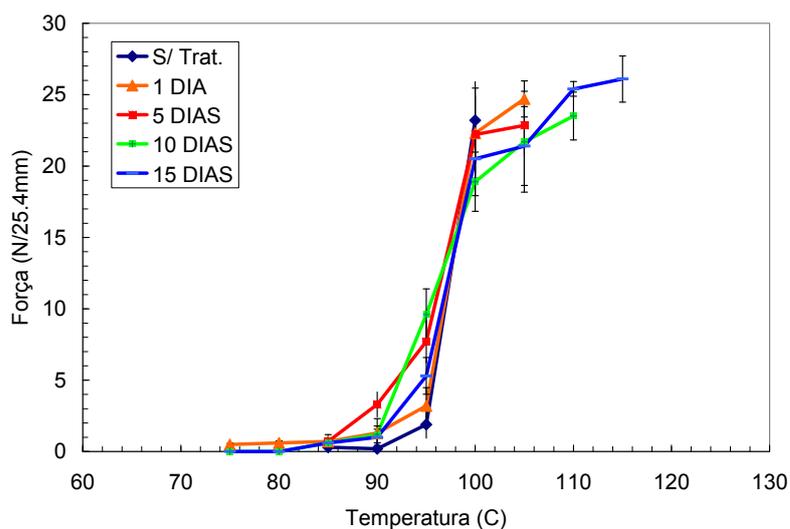


FIGURA 4.23 Resistência a frio de solda para o copolímero PEP1 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

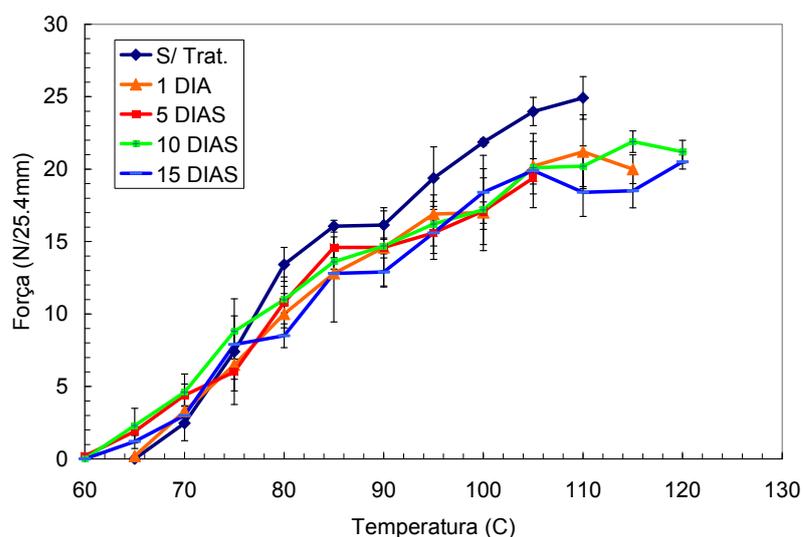


FIGURA 4.24 Resistência a frio de solda para o copolímero PEP2 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

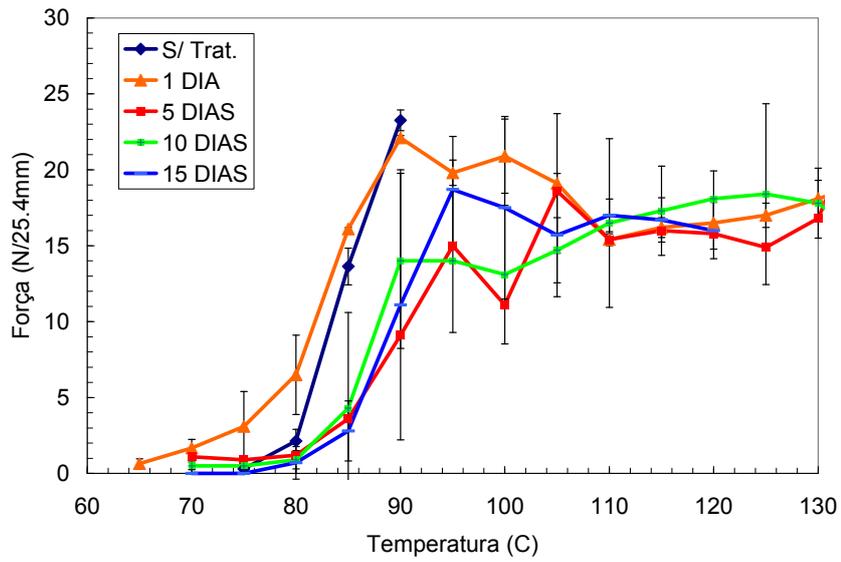


FIGURA 4.25 Resistência a frio de solda para o copolímero PEP3 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

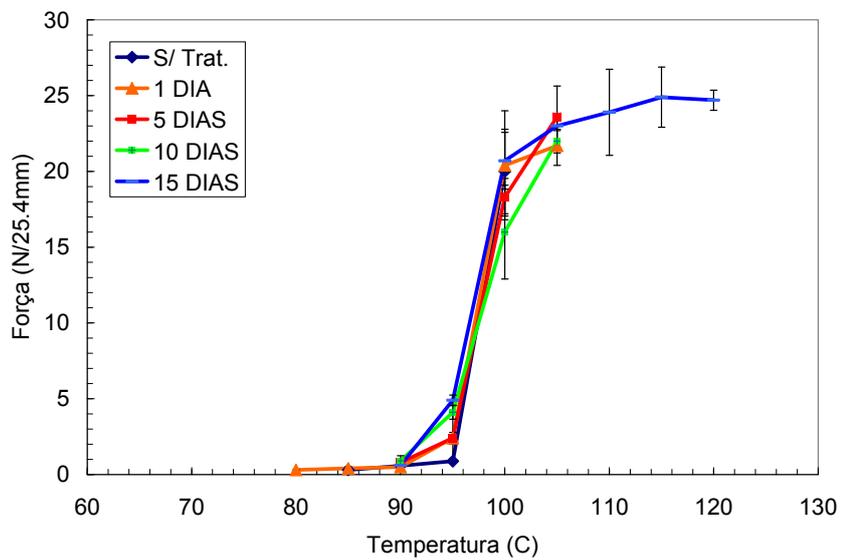


FIGURA 4.26 Resistência a frio de solda para o copolímero PEP4 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

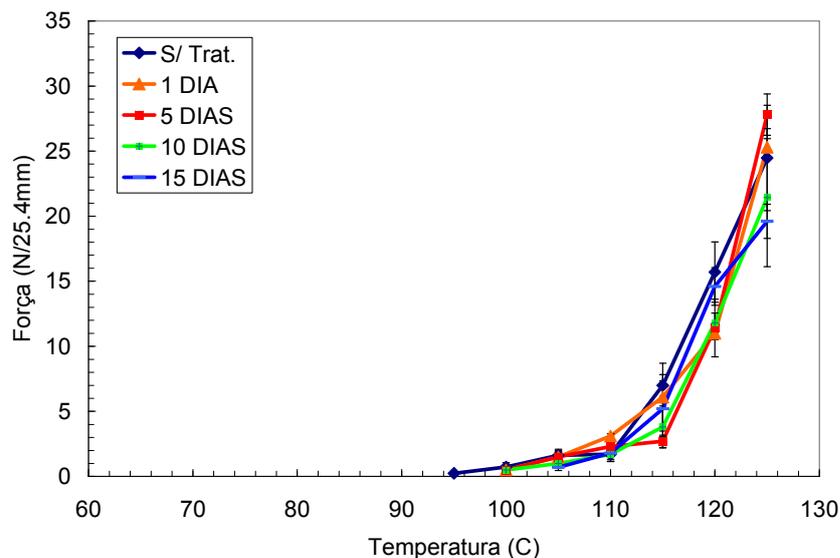


FIGURA 4.27 Resistência a frio de solda para o copolímero TERP em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

A partir das curvas de resistência a frio de solda pôde-se verificar que para algumas amostras a força média de solda a baixas temperaturas aumenta, o que pode ser relacionado com interações polares superficiais entre as camadas tratadas, conforme já verificado por Meka [49-51]. Com o tempo de decaimento, algumas amostras apresentaram uma mudança nos valores de força média de solda, porém quando leva-se em conta os erros estatísticos, essas diferenças são minimizadas e não se consegue definir uma tendência clara para as amostras.

No caso dos valores de força de solda no plateau, o que se identificou foi que a falha do teste passou a ser por delaminação na solda em temperaturas nas quais para o filme sem tratamento a solda não apresentou falha. Pode-se afirmar, portanto que o mecanismo de falha dos filmes termosoldados se altera quando estes sofrem tratamento corona, ou seja, o mecanismo de falha de solda passa a ser por descolamento de superfícies soldadas, mesmo utilizando altas temperaturas de solda.

No caso dos ensaios de resistência a quente, os valores de força e a amplitude da janela de cada material são diferentes – FIGURA 4.28. Materiais

com maior conteúdo de fase amorfa, como o PEP2 e PEP3, apresentam valores maiores de força de resistência a quente de solda. Os materiais, porém apresentam algumas diferenças como massa específica, características de fusão e massas molares médias. O material PEP3 apresenta maior massa específica que o material PEP2, porém valores de resistência de fundido similares, que pode ser explicado pelas diferenças de padrão de fusão e massas molares. O material PEP3 possui pico de fusão mais pronunciado a baixa temperatura e valores de massa molar maior, que pode contribuir para uma maior resistência do fundido.

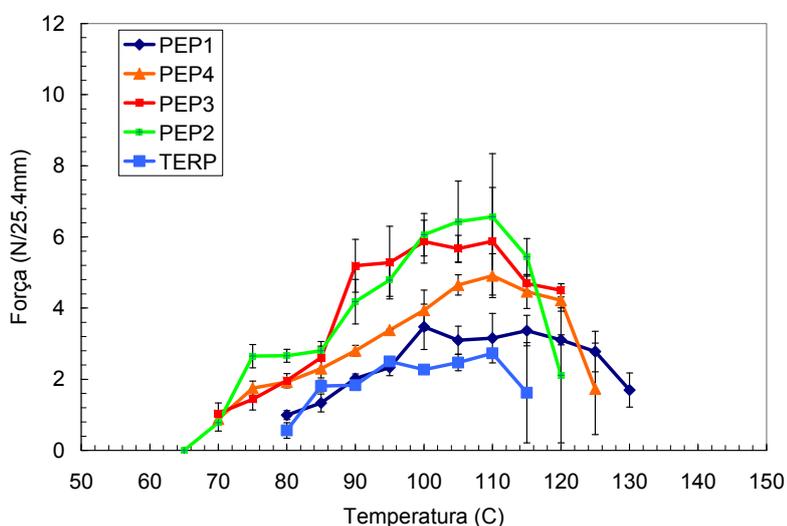


FIGURA 4.28 Comparativo de diferentes curvas de resistência a quente da solda para copolímeros sem tratamento corona. A janela de resistência a quente e sua força é diferente para cada copolímero analisado.

Analisando-se os resultados de DSC das matérias primas (FIGURA 4.1), verifica-se que os valores de resistência a quente estão alinhados com a proporção de material fundido a uma determinada temperatura que podem, através de enscos moleculares, gerar uma resistência de fundido quando tracionados. Comparando-se os materiais PEP4 e PEP1, que possuem mesma massa específica, observa-se que o PEP4 possui menor temperatura de início e maior força média de resistência a quente que PEP1, o que pode ser explicado pela menor temperatura de fusão medida por DSC e seqüências

isotáticas mais curtas evidenciadas pelos resultados de CRYSTAF, o que deve gerar lamelas mais finas que tem menor temperatura de fusão.

A amostra TERP foi a que apresentou menor valor de resistência a quente de solda, o que é esperado se analisarmos sua curva de fusão e a distribuição de massas molares medido por SEC. Esse copolímero é o que apresenta faixa de fusão a mais alta temperatura e um valor de massa molar média mais alto entre os copolímeros estudados. Essas características prejudicam o mecanismo de resistência de solda a quente, que é baseado em enrosocos de cadeias. No caso do TERP são necessárias altas temperaturas para se obter a fusão do material e as cadeias longas possuem baixa mobilidade para que facilmente ocorra difusão entre as camadas de filme que são soldadas.

Nas FIGURAS de 4.29 a 4.33 estão os resultados de resistência a quente de solda para filmes que passaram por tratamento corona. As amostras foram avaliadas após diferentes intervalos de tempo desde o tratamento para verificar os efeitos de decaimento. Novamente observou-se uma diminuição na temperatura de início de resistência a quente, o que pode ser explicado pela adesão das duas superfícies devido a interações polares. Os valores máximos de resistência a quente diminuem, o que é explicado pela presença de espécies de baixa massa molar na superfície do material, contribuindo assim para a reduzida força de fundido nessas superfícies.

A janela de resistência a quente de solda também se alarga, ou seja, o material apresenta um comportamento diferente de materiais não tratados. Como os valores força de solda a quente são mais baixos, não se identifica deformação da solda para os filmes tão facilmente, fato que segundo o método empregado, faz com que o ensaio seja realizado até temperaturas mais altas.

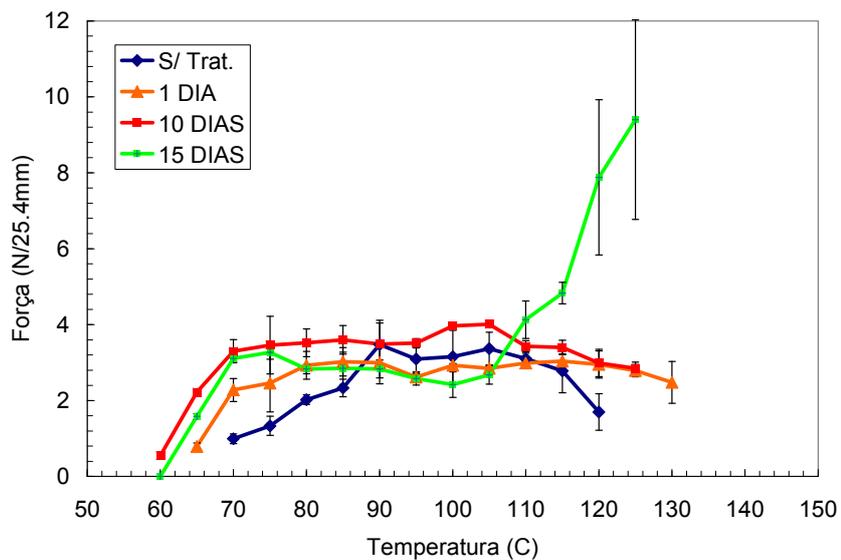


FIGURA 4.29 Resistência a quente de solda para o copolímero PEP1 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

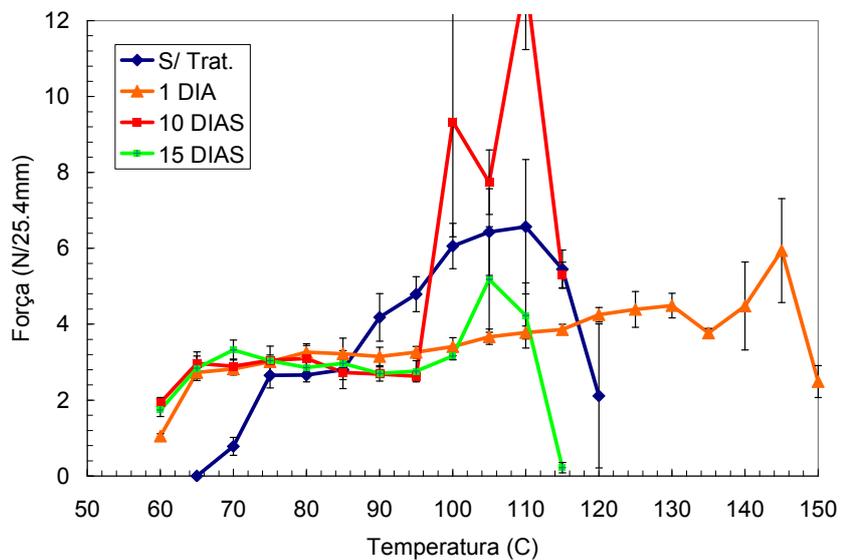


FIGURA 4.30 Resistência a quente de solda para o copolímero PEP2 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

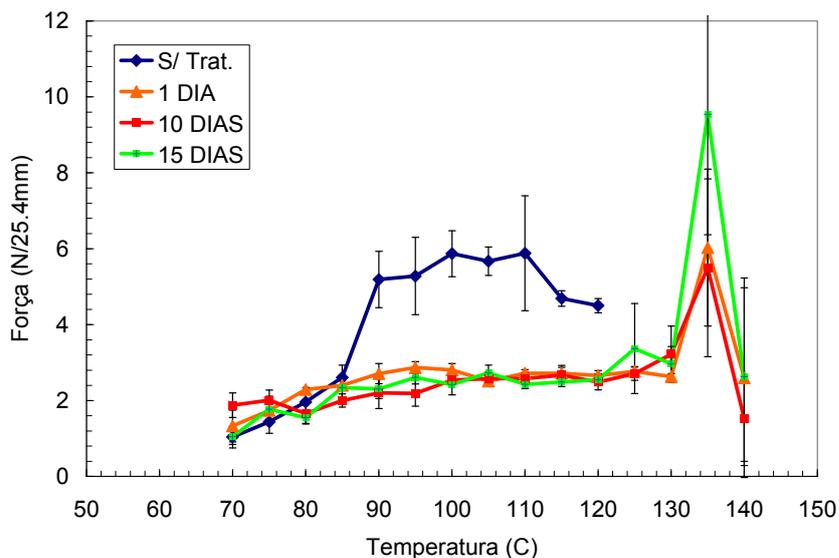


FIGURA 4.31 Resistência a quente de solda para o copolímero PEP3 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

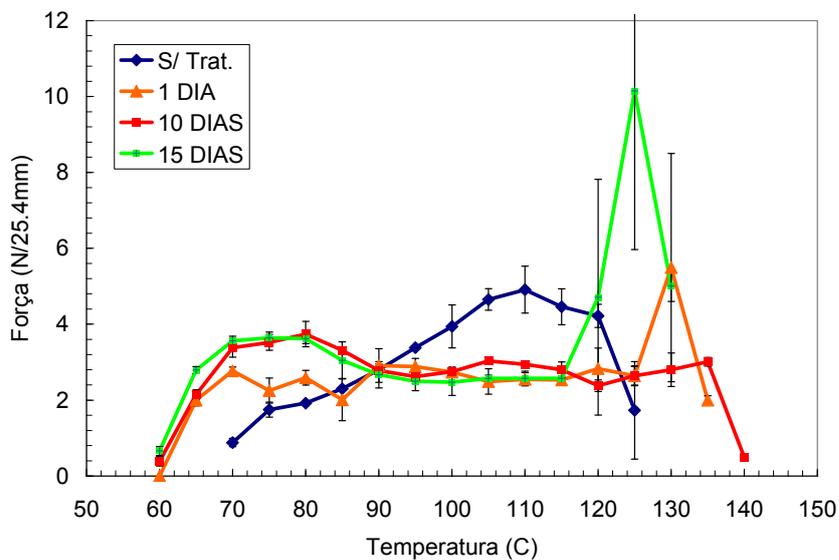


FIGURA 4.32 Resistência a quente de solda para o copolímero PEP4 em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

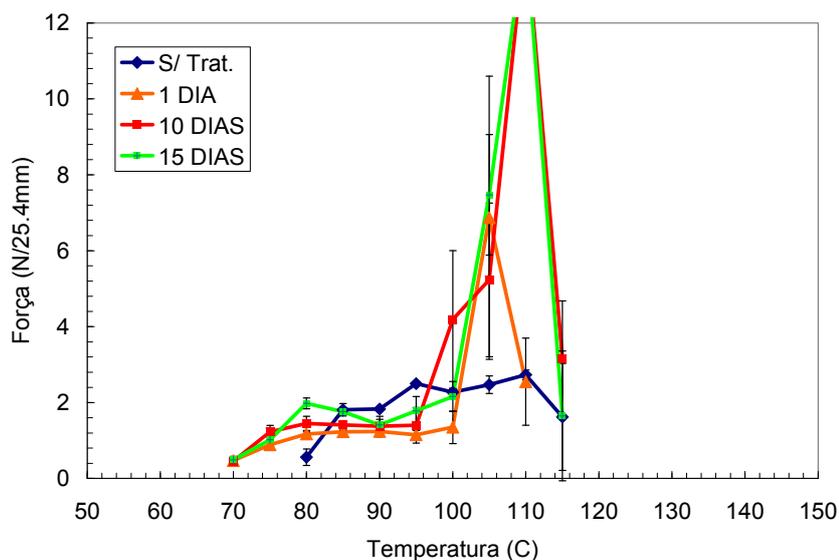


FIGURA 4.33 Resistência a quente de solda para o copolímero TERP em função da temperatura para diferentes tempos de estocagem após o tratamento corona dinâmico.

Para altas temperaturas os valores de força obtidos foram bastante altos, acima dos filmes sem tratamento e não esperados. Provavelmente esses pontos fora da curva podem ser atribuídos ao efeito das altas temperaturas que comprometem toda a estrutura do filme. Para se testar essa hipótese é necessário um estudo via microscopia o que não foi feito. Deve-se reforçar que os valores de erro encontrados para esses pontos são bastante altos.

De acordo com os dados observados o uso de filmes tratados com descarga corona diminui a força de resistência a quente e interfere no comportamento de falha do filme.

4.3.1 CORRELAÇÃO ENTRE COMPORTAMENTO DE FUSÃO E VALORES DE RESISTÊNCIA A FRIO DE SOLDA

As análises de resistência a frio de solda e resistência a quente de solda são realizadas sempre a partir de valores de força em função de diferentes temperaturas de soldagem, esse método, porém conforme mostrado através dos resultados é bastante trabalhoso, levando-se alguns dias para se obter as

curvas. Além da necessidade de tempo e mão de obra, o erro experimental é suficientemente grande para dificultar a diferenciação entre amostras.

As curvas de termosoldagem são normalmente relacionadas de maneira qualitativa com características de fusão e distribuição de comonômeros/massas molares, porém algumas poucas referências [50-**Erro! Fonte de referência não encontrada.**] procuram relacionar técnicas analíticas de maneira quantitativa com o comportamento de termosoldagem de poliolefinas.

A partir da observação de que as curvas de resistência a frio de solda são basicamente curvas de fusão de polímeros, nas quais a evidência de fusão é dada pelo valor de resistência de solda, procurou-se correlacionar essas curvas com comportamentos de fusão medidos por DSC. As curvas de DSC-SSA apresentam um fracionamento sólido-fundido dado através de diferentes temperaturas de recozimento, induzindo a cristalização de espécies em determinada temperatura. As análises de DSC usuais por sua vez apresentam um resfriamento contínuo que limita a cristalização de segmentos de cadeia de forma individualizada [62,63].

No caso de curvas de força de solda em função de temperatura, patamares de temperatura discretos são usados na avaliação dos filmes poliméricos. Somente uma fração do polímero foi fundida e é essa fração que é a responsável pela resistência de solda medida.

A FIGURA 4.34 mostra os resultados obtidos por DSC-SSA para os cinco copolímeros usados nesse estudo. Comparando-se os resultados obtidos com as curvas de CRYSTAF para os mesmos polímeros (FIGURA 4.2), observam-se algumas similaridades. As amostras PEP1 e PEP2 apresentam novamente um comportamento diferente das amostras PEP3 e PEP4 em altas temperaturas. O terpolímero é o material que apresenta comportamento de fusão com a mais ampla faixa de temperatura.

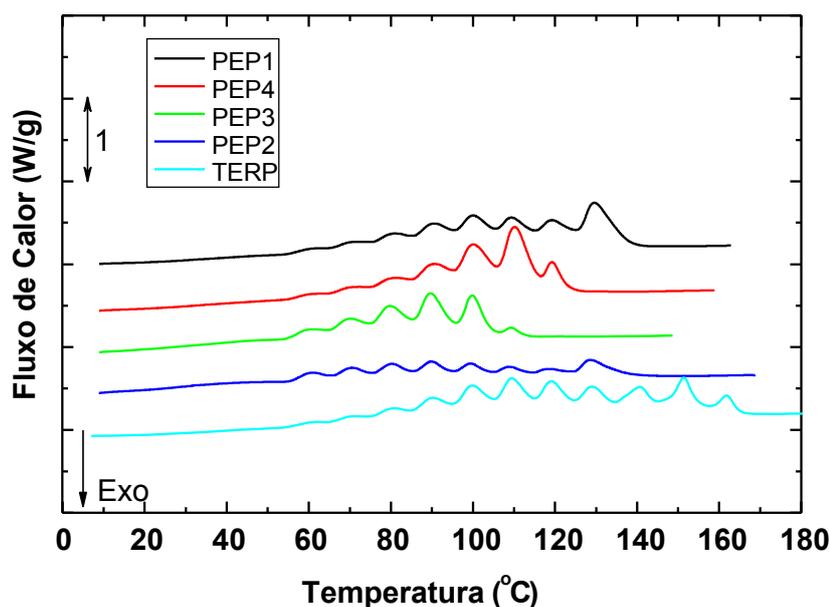


FIGURA 4.34 Curvas de fusão dos diferentes copolímeros após terem sido sujeitos a um tratamento térmico cíclico seguindo o método de fracionamento DSC-SSA.

Quando se compara os resultados de curvas de DSC utilizando-se taxas de resfriamento contínuas (FIGURA 4.1) e as curvas obtidas por DSC-SSA, verifica-se que a curva é dividida em bandas que são particularmente úteis quando se trata da análise do comportamento de solda dos materiais. A curva cumulativa mostrada na FIGURA 4.35 foi obtida a partir do cálculo das áreas de cada banda e os valores cumulativos são descritos em função das temperaturas de recozimento.

Seguindo-se a proposta de avaliar uma técnica analítica que possa ser utilizada na avaliação de comportamento de solda, as linhas de base foram definidas através dos pontos mínimos de cada banda na temperatura de recozimento. Esse método foi empregado já com o intuito de ser rápido e prático para avaliações laboratoriais, sem necessidade de cálculos matemáticos complexos e uso de curvas de deconvolução.

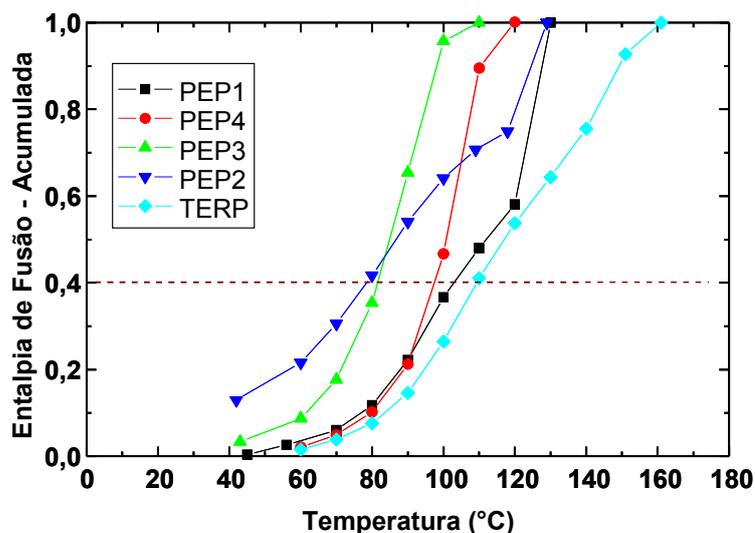


FIGURA 4.35 Curva cumulativa normalizada de entalpia de fusão em função da temperatura para os diferentes copolímeros. A linha pontilhada indica 40% de fusão.

Comparando-se as os valores de entalpia cumulativos com as curvas de força em função de temperatura medidos na FIGURA 4.22, verifica-se uma mesma seqüência de materiais. A temperatura de início de solda (TIS) (4N/25.4mm) pode ser correlacionada com essa técnica usando-se o valor de 40% de fusão do material. A TABELA 4.10 mostra os dados de temperatura obtidos pelas duas técnicas.

TABELA 4.10 Valores de temperatura de início de solda observados para 40% de fusão e para 4 N/25.4mm.

Amostra	Temperatura a 40% de fusão (°C) – FIG 4.34	TIS a 4N/25.4mm (°C) – FIG 4.22	Diferença
PEP1	102	96	-6
PEP4	97	96	-1
PEP3	81	81	0
PEP2	78	72	-6
TERP	110	112	+2

Embora valores de 6 °C sejam bastante grandes, deve-se observar que as curvas de resistência a frio de solda apresentam erros de algumas unidades de força, pode-se dizer que existe uma boa correlação entre os dois métodos.

Deve-se levar em consideração que em análises de solda a quente existe, além de fusão, fluxo de materiais entre os filmes, algo que é desprezado pela técnica analítica de DSC-SSA. Isso, porém não faz com que essa técnica seja completamente sem valor para análises de resistência a quente de filmes de copolímeros de base propileno. Quando se compara as curvas de resistência a quente da FIGURA 4.28 com as curvas de fracionamento descritas na FIGURA 4.33, verifica-se que o material PEP3 apresenta uma banda mais intensa a temperaturas entre 80 e 110°C que a amostra PEP2, comportamento que corrobora com o alto valor de resistência a quente para PEP3, mesmo tendo massa específica inferior.

Comparando-se os copolímeros PEP3 e PEP4, que possui mesma massa específica, nota-se que eles apresentam comportamentos de fusão diferentes. Os valores de temperatura de início de solda são bastante similares, porém os dados de resistência a quente são diferentes, o que está de acordo com o comportamento de fusão observado por DSC-SSA.

5 CONCLUSÕES

A linha de trabalho descrita nesse texto teve três etapas: caracterização de copolímeros, tratamentos corona controlados e análises superficiais.

Por FTIR verificou-se que os PEP possuem região-defeitos; o grau de isotaticidade decresce na seguinte ordem TERP>PEP1>PEP4>PEP3> PEP2; o teor de etileno decresce seguindo PEP2>PEP3>PEP1>PEP4>TERP; o TERP possui etileno e buteno como comonômeros. Os resultados de CRYSTAF mostram cristalização a temperaturas acima da ambiente somente para PEP1, PEP2 e TERP. As medidas de massa molar por SEC corroboram os valores de índice de fluidez – TERP>PEP3>PEP1~PEP4~PEP2.

A uniformidade do tratamento corona aumenta com o número de eletrodos. A polaridade positiva produz carbonilas, hidroxilas e insaturações, e a negativa hidroxilas e insaturações.

O tratamento corona forma uma segunda fase de diferente resposta elástica que aumenta a energia superficial. A incorporação do oxigênio é maior nos copolímeros PEP que no TERP, formando preferencialmente hidroxilas e em menor quantidade carbonilas e ácidos carboxílicos.

O intervalo de temperatura de fusão é determinante na resposta de solda a frio e a quente. O tratamento corona muda o tipo de falha de solda de coesiva para delaminação bem como reduz o valor de força no plateau. Existe uma boa correlação entre a técnica de fracionamento por DSC/SSA e as temperaturas de início de solda. O nível de 40% de entalpia acumulada de fusão corresponde à temperatura de início de solda. Isso reforça a potencialidade dessa técnica na caracterização de solda de poliolefinas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O mecanismo de falha de solda e suas contribuições para os valores de força poderiam ser mais extensivamente estudados através de técnicas de microscopia e medições superficiais. Nesse caso seria possível identificar possíveis diferenças entre os copolímeros e entender o mecanismo de fratura dos filmes tratados por descarga corona quando submetidos à termosoldagem.

O trabalho de fracionamento por DSC-SSA também pode ser explorado mais profundamente para diferentes tipos de poliolefinas, utilizando diferentes técnicas de cálculo das áreas cumulativas – deconvolução, diferentes linhas de base, etc.

As análises superficiais para medição de modificações geradas por tratamento corona poderiam também ser exploradas por diferentes técnicas analíticas para quantificar de maneira mais específica a quantidade de diferentes espécies formadas pelo tratamento corona.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BNDES Gerência Setorial de Química do BNDES (AO1/GESET4) – Polipropileno – Relatório Setorial, 1996.
2. MOORE E. P. (Ed) Polypropylene Handbook, Capítulo 7 Hanser Publishers, 1996.
3. CANEVAROLO, S.V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber, 2002.
4. GAHLEITNER, M.; NEIBL, W.; PITKÄNEN, P.; JÄÄSKELÄINEN, P.; MALM, B. Técnica permite obter polipropileno versátil e sob medida. In: Plástico Industrial, São Paulo, Aranda Editora, Ano IV - nº 61, 93-95, 2003.
5. BURGT, F.P.T.J. PhD Thesis Crystallization of isotactic polypropylene - The influence of stereo-defects - Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
6. BURFIELD, D.; LOI, P. The Use of Infrared Spectroscopy for Determination of Polypropylene Stereoregularity. In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 36, 279-293, 1988.
7. USPTO Application: 20060177650 Title: Sealable biaxially oriented polypropylene film for packaging, 2006.
8. MAIER, R. D. Metaloceno: por que ele torna as matérias primas especiais? In: Plástico Industrial, São Paulo, Aranda Editora, Ano II - nº 18, 28-49, 2000.
9. CHUM, S.; KRUPPER, W.; GUEST, M. Materials Properties Derived from INSITE metallocene catalysts. In: Adv Materials, 1759-1767, 2000.
10. SEXTON, D.; ANSEMS, P.; HAZLITT, L. Brochura Plastics from Innovation from Dow, In: International polyolefins, 2004.
11. SWOGER, K. W.; POON, B.; STEPHENS, C. H.; ANSEMS, P.; CHUM, S.; HILTNER, A.; BAER, E. Material classification and applications of new propylene-ethylene copolymers. In: SPE ANTEC Conference, 2003.
12. CHUM, S.; STEPHENS, C.H.; POON, B.; ANSEMS, P.; HILTNER, A.; BAER, E. Solid state properties of new propylene-ethylene (P/E) copolymers. In: SPE ANTEC Conference, 2003.

13. XIAOFENG C.; RAHMI O.; KUMAR, S.K.; CHOI, P.; MATTICE, W. Influence of Stereotacticity Defects on the crystallization of Isotactic Polypropylene. In: Meeting of The American Physical Society, 2007.
14. STEPHENS, C. H.; POON, B. C.; KAMDAR, A. R.; CHUM, S.; ANSEMS, P.; SWOGGER, K.; HILTNER, A.; BAER, E. Isothermal crystallization Kinetics and morphology of propylenes and Propylene/Ethylene (P/E) copolymers. In: ANTEC 2004.
15. ALAMO, R. G. The role of defect microstructure in the crystallization behavior of isotactic poly(propylenes). In: *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 4, 270-275, 2003.
16. GOU Q.; LI H.; YU Z.; CHEN E.; ZHANG Y. Effect of crystallization temperature and propylene sequence length on the crystalline structure of propylene-ethylene random copolymers. In: *Chinese Science Bulletin*, vol. 53 p. 1804-1812. 2008.
17. FISCHER D.; MIILHAUPT, R. The influence of regio- and stereoirregularities on the crystallization behaviour of isotactic poly(propylene)s prepared with homogeneous group IVa metallocene/ methylaluminoxane Ziegler-Natta catalysts. In: *Macromol. Chem. Phys.* 195, 1433 -1441, 1994.
18. KARGER-KOCSIS, J. (Ed) *Polypropylene Structure, blends and composites – Structure and Morphology*. Chapman & Hall, 15-21, 1995
19. VASILE, C.; SEYMOUR R.B. (Ed). *Handbook of polyolefins: degradation and decomposition*. New York: Marcel Dekker, 479, 1993.
20. HATANAKA, T.; MORI, H.; TERANO, M. Study of thermo-oxidative degradation of molten state polypropylene with a variety of tacticities. In: *Polym. Degrad. Stab.* 64, 313-319, 1999.
21. HATANAKA, T.; MORI, H.; TERANO, M. Semi-empirical calculation on the oxidative degradation of polypropylene. In: *Polym. Degrad. Stab.* 65, 271-278, 1999.
22. TERANO, M.; NAKATANI, H.; SUZUKI, S.; NAKAMURA, Y.; HASAN, A.; LIU, B. Dependence of tacticity distribution in thermal oxidative degradation of polypropylene. In: *Polymer Bulletin* 54, 311–319, 2005.

23. TERANO, M.; NAKATANI, H.; SUZUKI, S.; TANAKA, T. New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities. In: *Polymer* 46 12366–12371, 2005.
24. NAKATANI, H.; SUZUKI, S.; TANAKA, T.; TERANO, M. Effect of unsaturated chain end-group on thermal oxidative behavior of polypropylene. In: *Polym Int* 56, 1147–1151, 2007.
25. HOYOS, M.; TIEMBLO, P.; GÓMEZ-ELVIRA, J. M. Effect of microstructure on the thermo-oxidation of solid isotactic polypropylene-based polyolefins. In: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, 2008.
26. RABEK, J.F. Chemical Kinetics Degradation of polymer Vol 14. In: *Oxidative Degradation of Polymers*. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1975.
27. CANEVAROLO, S.V. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. In: *Polym. Degrad. Stab.* 70(1), 71-76, 2000.
28. CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S.V. Calculating the chain scission distribution function (CSDF) using the concentration method. In: *Polym. Degrad. Stab.* 86, 437-444, 2004.
29. PINHEIRO, L.A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S.V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. In: *Polym. Degrad. Stab.* 86, 445-453, 2004.
30. PINHEIRO, L.A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S.V. Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high-density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the CSBDF analysis. In: *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2324-2332, 2006.
31. ZISMAN, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: *Advances in Chemistry Series* 43 1-51, 1964.
32. SELLIN, N. Tese de Doutorado: Análise de superfícies de polímeros pós-tratamento corona – UNICAMP, SP 2002.
33. ASTM D 5946 – 01 Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements

34. ASTM D 2578 – 99a Standard Test Method for Wetting Tension of Polyethylene and Polypropylene Films.
35. PANDIYARAJ, K. N.; SELVARAJAN, V.; DESHMUKH, R.R.; GAO, C. Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. In: *Applied Surface Science* 255, 3965–3971, 2009.
36. NASCIMENTO NETO, E. R. Tese de Mestrado: Estudo da remoção de óleo da superfície de alumínio utilizando plasma frio – UNICAMP, SP 2006.
37. SUN C.; ZHANG D.; WADSWORTH L. Corona Treatment of Polyolefin Films – A Review. In: *Advances in Polymer Technology*, Vol. 18, No. 2, 171–180, 1999.
38. GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr. O. Corona Charging of Polymers. In: *IEEE Transactions on Electrical Insulation* Vol. 27 No. 5, 1992.
39. HENSON, B. L. A derivation of Warburg's law for point to plane coronas. In: *J. Appl. Phys.* 52, 1981.
40. CHUA, B.; WEXLER, A.S.; TIEN, N.C.; NIEMEIER, D.A.; HOLMEN, B.A. Design, Fabrication, and Testing of a Microfabricated Corona Ionizer. In: *Journal of Volume Microelectromechanical Systems* 17, 15 – 123, 2008.
41. SELLIN, N.; CAMPOS, J.S. Surface Composition Analysis of PP Films Treated by Corona Discharge. In: *Materials Research* Vol. 6, No. 2, 2003.
42. ZHANG, D.; SUN, Q.; WADSWORTH, L.C.; Mechanism of Corona Treatment on Polyolefin Films. In: *Polymer engineering and science* vol. 38, no. 6, 1998.
43. ANDONI, A.; CHADWICK, J.; NIEMANTSVERDRIET, J. W.; THÜNE, P. Investigation of Planar Ziegler-Natta Model Catalysts Using Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. In: *Catal Lett* 130, 278–285, 2009.
44. O'HARE L.; LEADLEY, S.; PARBHOO, B. Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film. In: *Surface and Interface Analysis*, 33: 335-342, 2002.
45. GUIMOND, S.; WERTHEIMER M.R. Surface degradation and hydrophobic recovery of Polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge. In: *Journal of applied polymer science*, Vol. 94, 1291-1303, 2004.

46. STROBEL, M.; JONES, V.; LYONS, C.; ULSH, M.; KUSHNER, M.; DORAI, R.; BRANCH, M. A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films. In: *Plasmas and polymers*, Vol. 8 No. 1, 2003.
47. WANG, C.; HE, X. Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. In: *Surface & Coatings Technology* 201 3377–3384, 2006.
48. HALLE, R. Polymer and processing parameters influencing the heat seal sealability of polyethylene. In: *TAPPI polymers, laminations and coatings conference proceedings.*, 799-806, 1989.
49. FARLEY, J. M.; MEKA, P. Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. III. Effect of Corona Discharge Treatment of LLDPE. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51, 121-131, 1994.
50. STEHLING, F.C.; MEKA, P. Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. Part II. Effect of melting distribution on heat-sealing behavior of Polyolefins. In: *J. Appl. Polymer Science*, 51, 105-119, 1994.
51. FARLEY, J. M.; MEKA, P. Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. 1. Calculation and Measurement of Interfacial Temperatures: Effect of Process Variables on Seal Properties. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51.89-103, 1994.
52. MITCHELL, E. M. Comparative evaluation of ethylene vinyl acetate copolymers, ionomers and ultra low density polyethylene in coextruded structures. In: *Journal of plastics film and sheeting* Vol 4, 90-99, 1988.
53. SPINK, J. W. Correlation of heat seal and hot tack parameters with physical and molecular properties of ethylene-vinyl acetate heat sealant co-polymers. In: *TAPPI Polymers, Laminations and coating conference proceedings*, 579-587. 1991.
54. YUAN, C.; HASSAN, A.; GHAZALI, M.; ISMAIL, A. Heat Sealability of Laminated Films with LLDPE and LDPE as the sealant Materials in Bar Sealing Application. In: *Journal Appl Polym Sci* 104: 3736–3745, 2007.
55. SKOOG, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed. In: *Thompson Brooks/Cole: Belmont, CA, Chapter 28*, 2006.

56. CANEVAROLO, S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. ArtLiber 1 Edicao, 2004.
57. Manual de Usuário Malvern - Viskotek TDAMAX.
58. BILLMEYER Jr., F. W. Textbook of Polymer Science. 3a ed, Wiley-Interscience, New York, 1984.
59. MACKENZIE, R.C. Differential Thermal Analysis. 2nd ed., v.1, Academic Press, New York, 1970.
60. DANIELS, T. Thermal Analysis. 1st ed., Halsted Press, New York, 1973.
61. MULLER, A. J.; LORENZO, A. T. Estimation of the Nucleation and Crystal Growth Contributions to the Overall Crystallization Energy Barrier. In: Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 46, 1478–1487, 2008.
62. MULLER, A. J.; HERNÁNDEZ, Z. H.; ARNAL, M. L.; SÁNCHEZ, J. J. Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization. In: Journal Polymer Bulletin, Volume 39, Number 4, 465-472, 1997.
63. MULLER, A. J.; LORENZO, A. T.; ARNAL, M. L. Recent Advances and Applications of Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) High Speed Thermal Fractionation. In: Macromolecular Symposia, Volume 277 Issue 1, 207 – 214, 2009.
64. STARCK, P.; RAJANEN, K.; LOFGREN, B. Comparative studies of ethylene–a-olefin copolymers by thermal fractionations and temperature-dependent crystallinity measurements. In: Thermochemica Acta 395, 169–181, 2003.
65. COLEMAN, P.B. Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis, Florida CRC Press, Inc, 301. 1993.
66. CARLSSOANN D. J.; WILES, D D. M. Surface studies by attenuated total reflection - Corona treatment of polypropylene. In: Canadian Journal of Chemistry, 48, 2391, 1970.
67. BERNARDES FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica. In: Comunicado técnico EMBRAPA ISSN 1517-4786 2003.

68. CHAN, C.M. Polymer surface modification and characterization. Hanser / Gradner 1994.
69. NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Volume 228, 145-150, 2005.
70. ASTM F 1921-98 (2004) Standard Test Method for Hot Seal Strength (Hot Tack) of Thermoplastic Polymers and Blends Comprising the Sealing Surfaces of Flexible Webs.
71. HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL H. Degradation of polyolefin during melt processing. In: Polym. Degrad. Stab. 34, 279, 1991.
72. GUGUMUS F. Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 3. Various reactions in polyethylene and polypropylene. In: Polym. Degrad. Stab. 77, 147, 2002.