

# Superfícies de Polietileno, Suas Características e Sua Adesão

Fernando Galembeck

**Resumo** - Superfícies de polietileno são ricas em material oligomérico, mais oxidado que o conjunto do polímero. Isto cria nestas superfícies camadas fracamente ligadas, que prejudicam grandemente a adesão a este polímero. Mesmo que um adesivo se espalhe bem sobre uma tal camada e a ela adira, a junta assim obtida é de má qualidade, porque a própria camada superficial poderá desprender-se do seu substrato. Neste artigo são fornecidas evidências a respeito da existência de camadas fracamente ligadas em polietileno e é discutido o que se passa com estas camadas, quando o polietileno é sujeito a diferentes tratamentos de superfície. São também apresentadas algumas técnicas para o controle da modificação das superfícies de polímeros, mais relevantes para o caso da modificação de superfícies de polietileno para adesão.

## INTRODUÇÃO

A adesão e a pintura de poliolefinas termoplásticas é uma notória fonte de problemas. Pela sua importância e frequência, estes problemas são mais notados em polietileno e polipropileno (1). Entre os polietilenos, o de baixa densidade (PEBD) produzido pelo processo de alta pressão é o mais problemático.

As causas destas dificuldades são múltiplas:

- I) a baixa tensão superficial dos hidrocarbonetos saturados e, portanto, de muitas das poliolefinas;
- II) a baixa coesão entre as camadas superficiais e as camadas sub-superficiais de poliolefinas.

A eliminação destas causas é feita através de tratamentos de superfície, cujo resultado nem sempre é plenamente satisfatório.

Neste artigo, serão apresentadas as características de superfícies de poliolefinas e, em particular, do polietileno; serão examinados os métodos de modificação destas superfícies e as razões do seu eventual insucesso. Serão também examinadas algumas técnicas que permitem avaliar o grau de modificação de uma superfície de polietileno.

### A TENSÃO SUPERFICIAL(2)

Tensão superficial é a medida do aumento de energia livre de uma fase, quando a área da sua superfície aumenta. Todos os líquidos têm tensão superficial positiva, por isso a forma de gotas de um aerosol é sempre esférica. Uma substância de tensão superficial elevada tende a contrair, formando gotas esféricas, mais do que uma substância de tensão superficial baixa. Líquidos apolares como os hidro-

carbonetos têm tensão superficial em torno de 20 mJ/m<sup>2</sup>, das mais baixas existentes. As tensões superficiais da água e do mercúrio são respectivamente 72 e 480 mJ/m<sup>2</sup>, e isto explica a notória dificuldade com que água e mercúrio se espalham sobre muitas superfícies, assim como explica a grande tendência de gotinhas de mercúrio a assumirem o formato esférico. No caso dos polímeros sólidos, a determinação da tensão superficial não é tão simples e imediata como no caso de líquidos. Zisman (3) introduziu o conceito de tensão superficial crítica de polímeros, que é representada por  $\gamma_c$  e estabeleceu a metodologia da sua determinação. Hoje, é costumeiro utilizar a tensão superficial crítica exatamente como se fosse a tensão superficial de um polímero. Não é rigoroso, mas também não introduz erros muito grosseiros nos cálculos.

### TENSÃO INTERFACIAL E ÂNGULO DE CONTATO (4)

Quando se considera mais explicitamente duas fases, seja dois líquidos ou um líquido e um sólido, é também necessário considerar a tensão interfacial, que mede a energia necessária para que uma fase se espalhe sobre a outra. No caso específico de um líquido em repouso sobre um sólido, a forma assumida pelo líquido é dependente da sua densidade, volume, tensões superficiais do líquido e do sólido e tensão interfacial entre ambos. Entretanto, o ângulo de contacto, definido tal como está na Figura 1, só depende das tensões, superficiais e interfacial.

Na aplicação de um adesivo ou uma tinta, líquidos, sobre uma superfície, deseja-se sempre obter um ângulo de contacto que seja o menor possível. Isto assegura o perfeito espalhamento do líquido na área que se deseja recobrir.

Nesta altura, podemos já entender porque uma superfície de poliolefina, tendo baixa tensão superficial, não é recoberta facilmente: recobri-la significa fazer desaparecer uma superfície de baixa energia, estável, fazendo estender-se sobre ela uma outra superfície. Se esta outra superfície for de alta energia (como no caso da água, de líquidos polares ou de mercúrio), resultará um sistema instável. Neste sistema haverá uma forte tendência a uma transformação espontânea: a contração do líquido e a consequente exposição de poliolefina (Figura 2).

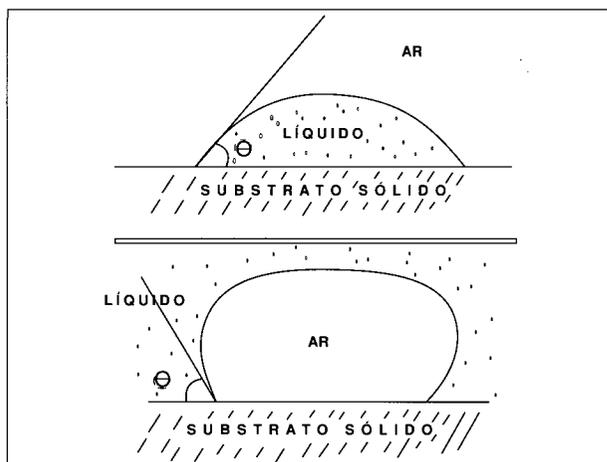
Para que se torne mais fácil o espalhamento do adesivo sobre o polietileno, é necessário fazer pelo menos uma de três coisas: aumentar a tensão superficial do polímero, reduzir a tensão superficial do adesivo e reduzir a tensão in-

terfacial entre adesivo e polímero. Se for possível fazer todas as três, melhor.

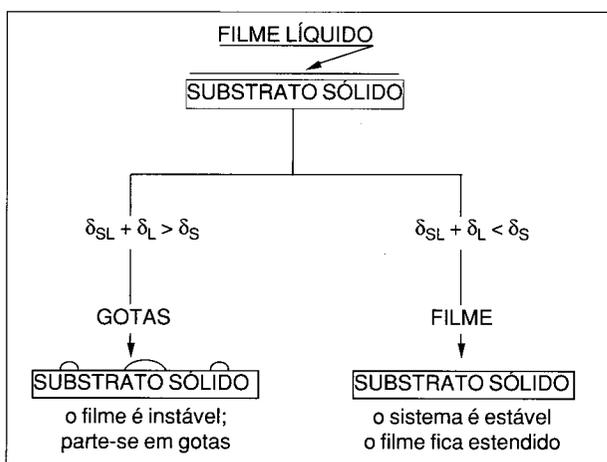
A esta altura, já é possível compreender porque são tão comuns tratamentos de superfície oxidativos, em poliolefinas: eles geram na sua superfície grupos polares, aumentando a tensão superficial do polímero e facilitando o espalhamento do adesivo ou da tinta. Aliás, isto não é específico para poliolefinas: tratamentos de superfícies de outros polímeros, inclusive os muito "difíceis", como os fluoreados, frequentemente envolvem reações químicas de formação de grupos superficiais polares.

### CARACTERÍSTICAS DA CAMADA SUPERFICIAL

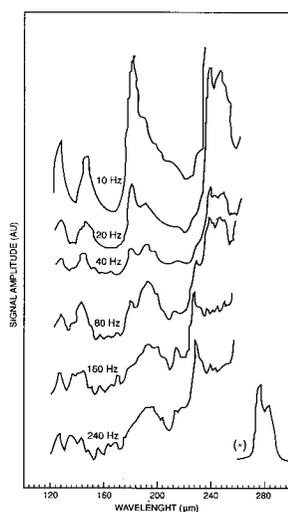
Polímeros obtidos por polimerização radicalar ou por processo Ziegler-Natta são sempre polidispersos, isto é, apresentam cadeias de vários tamanhos. No caso do PEBD, há um outro fator de heterogeneidade, que são as ramificações. Além disso, o polímero sempre apresenta alguma fração oxidada, que é formada por numerosos grupos químicos: carbonilas, carboxilas, hidroxilas e outros. Um resultado disto é que no sólido observa-se algum grau de segregação das diferentes frações. Há várias maneiras de se fazer estas observações. Uma delas foi objeto de trabalho no laboratório do autor(5), e utilizou a espectroscopia fotoacústica. Esta técnica permite obter espectros de camadas superficiais de um material, de diferentes espessuras. O que se observou, no PEBD, é que os espectros mudam conforme a espessura da camada examinada (Figura 3). Uma interpretação detalhada dos mesmos mostrou que as camadas mais superficiais do PEBD são mais ricas em grupos metila, vinila e carbonila do que as camadas mais internas. Isto é, a superfície do polímero é mais rica em cadeias muito ramificadas e cadeias curtas, ao lado de gru-



**Fig. 1** - Ângulo de contacto ( $\Theta$ ) de um líquido com um sólido. Topo: gota sobre a superfície. Em baixo: bolha imersa em um líquido, sobre a superfície; nesta figura, os ângulos observados dos dois lados da bolha são diferentes. Isto é uma forte indicação de que a superfície do sólido é heterogênea, isto é, não é quimicamente uniforme.



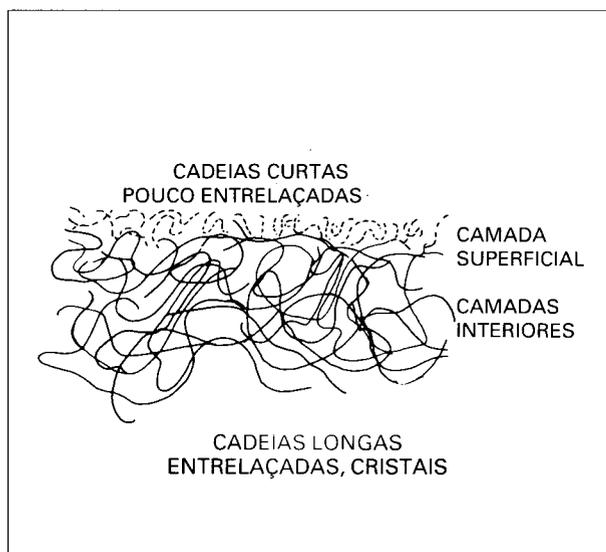
**Fig. 2** - As tensões superficiais do líquido, do sólido e a sua tensão interfacial ( $\delta_L$ ,  $\delta_S$  e  $\delta_{SL}$ ) determinam a estabilidade do filme líquido sobre a superfície.



**Fig. 3** - Espectros fotoacústicos de PEBD, obtidos em diferentes frequências de modulação da radiação infravermelha. No espectro do topo, a espessura amostrada é de cerca de 50  $\mu\text{m}$ . No de baixo, é de cerca de 11  $\mu\text{m}$ .

pos oxidados, que o seu interior (vide a Figura 4). Por outro lado, cadeias curtas e ramificadas são as menos vantajosas do ponto de vista de coesão do polímero e são as que menos se prestam à cristalização. Portanto, não é de se estranhar que a camada superficial do polietileno não seja fortemente coesa.

Uma demonstração da importância da coesão das ca-



**Fig. 4** - Representação esquemática de uma camada superficial, fracamente ligada, de PEAD.

madras superficiais para a adesão foi dada por Schonhorn(6), através de um experimento notável. Ele bombardeou polietileno com um feixe de ions de argônio, em atmosfera inerte. Este bombardeio causa a reticulação da superfície do polímero, reunindo todas as cadeias, pequenas e grandes, em uma só rede tridimensional. O produto deste tratamento mostrou propriedades de adesão muito boas, com adesivos comuns.

O experimento de Schonhorn demonstra que o aumento da tensão superficial do polietileno pode ser uma condição suficiente para se conseguir um bom espalhamento do adesivo ou da tinta, mas não é uma condição necessária para que seja obtida adesão a este polímero.

Pode-se agora colocar uma questão, que é a seguinte: as camadas superficiais do polietileno, fracamente ligadas, podem ser eliminadas por completo? Infelizmente, a resposta é negativa. Os oligômeros que formam estas camadas existem também no interior do polietileno e podem sempre difundir na massa polimérica. Mesmo que uma superfície tenha sido tratada para removê-los, eles poderão reaparecer, migrando para a superfície, por difusão.

Este argumento justifica uma observação que é feita com frequência, que é a seguinte: superfícies de PEAD tratadas por flambagem ou outro método oxidativo envelhecem, via de regra, mais rapidamente do que superfícies de PEAD tratadas identicamente. Envelhecimento, no caso, significa perder a capacidade de adesão. O PEAD envelhe-

ce mais rapidamente porque, tendo maior quantidade de material oligomérico e sendo menos cristalino, a difusão dos oligômeros para a superfície ocorre nele mais rapidamente do que no PEAD.

#### OS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES DE POLIOLEFINAS

Superfícies de poliolefinas, em particular o polietileno, podem ter a sua adesividade aumentada por tratamentos que modificaram-nas quimicamente (7-12).

Os tratamentos mais importantes são os seguintes:

- I) oxidação por ácido crômico, permanganato de potássio e outros reagentes;
- II) exposição a plasmas;
- III) exposição a descargas corona;
- IV) flambagem;
- V) foto-oxidação com luz visível (usando fotossensibilizadores) ou ultra-violeta.
- VI) enxertia com monômeros polares, como o ácido acrílico (13).

Em todos estes métodos ocorrem reações que modificam quimicamente a superfície do polietileno. No caso da exposição a plasmas e as descargas corona serem feitas em presença de oxigênio, e nos outros casos, pode-se detectar a presença de muitos grupos reativos, na superfície modificada: hidroperóxido, carbonila, carboxila, e outros, que podem ainda ser utilizados como pontos de ancoragem de um grande número de outras substâncias químicas, como vem sendo feito pelo grupo de Whitesides (14), além de outros.

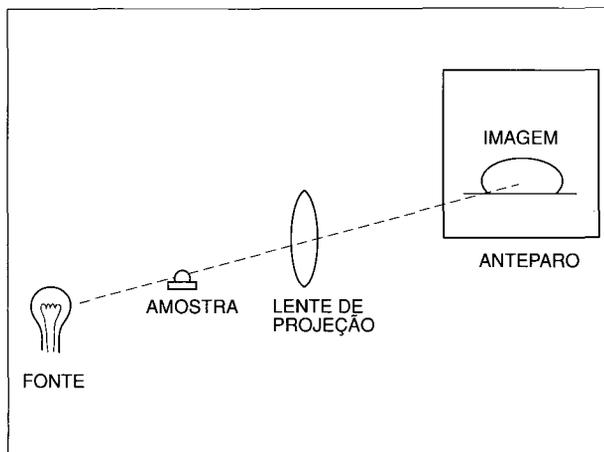
Todos os métodos oxidativos tornam a superfície do polietileno polar, mas a profundidade da modificação varia muito de método para método. Exposição a plasmas, flambagem e descargas corona são métodos muito rápidos, muito adequados à produção em massa de superfícies aderentes, em produtos de baixo valor unitário. Infelizmente, estes métodos produzem camadas oxidadas pouco espessas, cujo envelhecimento é mais rápido do que o das camadas espessas, formadas por oxidação prolongada com reagentes fortemente oxidantes.

#### A DETECÇÃO DA MODIFICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE POLIETILENO

A modificação da superfície de um polímero, como também a de outros metais, pode ser feita convenientemente utilizando várias técnicas. Aqui serão discutidas algumas destas técnicas: determinação de ângulos de contacto, espectrofotometria de refletância, espectrometria eletrônica para análise química (ESCA), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de raios-X e coramento seletivo. A espectroscopia fotoacústica já foi mencionada no item "Características da Camada Superficial", e não será discutida nesta seção.

## DETERMINAÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTACTO

A determinação de ângulos de contacto pode ser feita em qualquer laboratório, já que o equipamento necessário pode ser montado a partir de componentes fáceis de obter. A técnica requer extrema limpeza e depende da atenção do profissional a detalhes, além de requerer uma certa habilidade manual. Sua execução consiste, essencialmente, em



**Fig. 5** - Arranjo esquemático usado para medir ângulos de contacto.

formar uma gota de líquido (em geral, água) sobre a superfície que se quer ensaiar e observar a forma da gota, lendo o seu ângulo de contacto com a superfície na qual repousa. A leitura do ângulo de contacto pode ser feita de várias maneiras:

- I) projetando a imagem da gota em um anteparo (Figura 5), traçando o seu perfil e lendo o ângulo de contacto com um transferidor;
- II) observando o perfil da gota com uma objetiva montada em um goniômetro ou transferidor, no qual é feita diretamente a leitura do ângulo;
- III) registrando a imagem da gota com um monitor de vídeo e lendo o ângulo na tela de um televisor ou do monitor de um microcomputador. Neste último caso, um *software* pode determinar o ângulo, através da digitalização da imagem do perfil da gota;
- IV) fotografando a gota com lente de aproximação, e lendo o ângulo na fotografia.

A determinação de ângulos de contacto é extremamente sensível a modificações da superfície, porque o ângulo só depende do que existir em uma película muito fina do substrato, de ordem de 1 nanometro de espessura. Isto é, mudando-se esta pequena película, por exemplo tornando-a polar, o ângulo de contacto será drasticamente mudado. Esta grande sensibilidade da técnica também é uma desvantagem, já que não permite distinguir uma modificação muito superficial de outra, mais profunda. Por esta mesma razão, as determinações são muito sujeitas a pequenas quantidades de contaminantes.

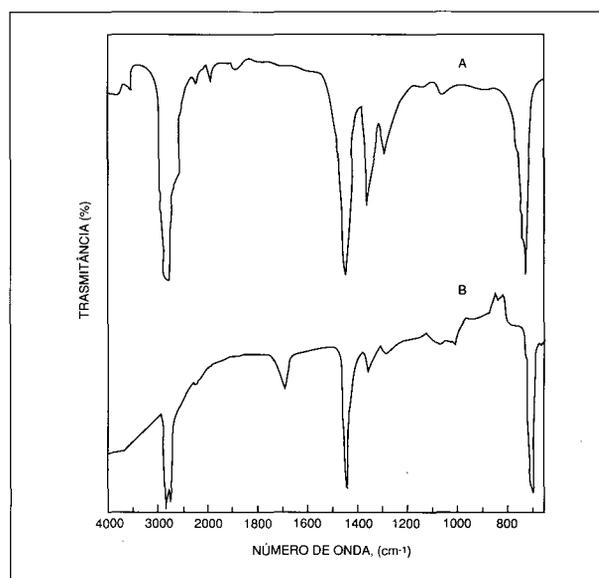
Uma desvantagem séria das medidas de ângulo de con-

tacto é que elas são pouco informativas a respeito da natureza química do que existe na superfície.

## ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLETÂNCIA

Usando-se acessórios de refletância total ou difusa em espectrofotômetros infravermelhos, pode-se obter espectros de uma camada superficial do material. A espessura da camada amostrada depende de detalhes da metodologia utilizada, mas é tipicamente de 1 a 10 micrometros. Os espectros são interpretados da maneira usual, e revelam diferenças substanciais com os espectros dos mesmos filmes poliméricos, mas obtidos por transmissão. Estas diferenças têm algumas causas de natureza ótica mas, na maioria das vezes, são devidas a diferenças reais entre a estrutura química da camada superficial e a das camadas profundas do polímero. Por exemplo, os espectros de refletância do polietileno mostram as bandas atribuídas a grupos carbonila com maior intensidade que os espectros de transmissão (Figura 6).

ESCA



**Fig. 6** - Espectros de transmissão (A) e de refletância (B) de PEBD. Note-se a diferença na região de 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta é uma técnica muito mais cara e menos acessível que as duas anteriores. Não deve ser vista como uma técnica para laboratório de controle, mas sim como uma técnica de pesquisa. Ela reúne duas características muito interessantes: primeiro, permite determinar a composição elementar da superfície da amostra e permite também, até um certo ponto, obter informação sobre o estado de oxidação de cada elemento. Em segundo lugar, a espessura da superfície que é amostrada por esta técnica é muito pequena, estando na faixa de 1 a 10 nanometros; portanto, é uma técnica mais especificamente informativa sobre a superfície do que os espectros infravermelhos de refletância.

O princípio físico da análise é o seguinte: um feixe de raios-X incide sobre a amostra, que é mantida em alto-vácuo. Em consequência, a amostra emite elétrons, cujas energias são características dos elementos que a constituem. Estes elétrons são detectados, analisados e o resultado final do tratamento dos resultados experimentais é um espectro, no qual cada pico é atribuído a um elemento, e a sua intensidade é proporcional à quantidade desse elemento na camada superficial.

#### *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X*

O microscópio eletrônico de varredura tem sido muito utilizado para o exame morfológico de superfícies de polímeros, revelando a presença de material cristalino e não-cristalino, esferulitos e fibras, além de cristais de componentes micromoleculares. Além disso, essa microscopia é largamente usada para o exame de superfícies geradas por fratura de peças e de juntas adesivas. Neste último caso, aprende-se muito sobre o mecanismo e as causas da fratura.

Quando se acopla ao microscópio de varredura um espectrômetro de raios-X, pode-se fazer microanálise de qualquer sólido. Por microanálise entende-se neste caso a análise elementar de uma área escolhida cujas dimensões podem ser tão pequenas quanto 1 micrão (micrometro) quadrado. A profundidade amostrada é, tipicamente, de poucas dezenas de microns. Infelizmente, os elementos de número atômico baixo não geram sinais tão intensos quanto os de número atômico elevado, e isto limita a aplicação direta desta técnica a polímeros. Entretanto, há muitas técnicas que podem ser utilizadas para criar ou realçar contraste. Por exemplo, tetróxido de ósmio reage com compostos insaturados, fixando-se o ósmio sobre a superfície. Portanto, se uma superfície complexa for exposta a este reagente, e for posteriormente examinada no microscópio, a detecção de ósmio permitirá que se obtenha conclusões a respeito das áreas da superfície que contêm constituintes capazes de reagir com o tetróxido.

#### *CORAMENTO SELETIVO*

Uma maneira de examinar a uniformidade da modificação de uma superfície de polietileno é através da técnica de coramento seletivo, introduzida recentemente (15).

Esta técnica consiste na exposição da superfície do polímero a azul de metileno, ou a uma sua mistura com Sudan II, Azul de metileno adsorve muito bem em superfícies polares e Sudan (que é um corante vermelho) adsorve em superfícies apolares. Portanto, as superfícies tratadas mostram-se mais azuladas nas regiões em que sofreram oxidação mais intensa, e são mais avermelhadas nas regiões não oxidadas. Esta é uma técnica simples, de baixo custo e que pode ser implementada em qualquer laboratório, com peças de vários tamanhos.

## **CONCLUSÃO**

As dificuldades de adesão em polietileno estão associadas a características intrínsecas do material (tensão superficial e existência de material oligomérico). Estas dificuldades podem ser atenuadas por tratamentos de superfície, que adequam o polietileno a um grande número de adesivos e tintas, dispensando a necessidade de produtos especiais. A maior incidência de problemas no PEBD está associada à maior proporção de oligômeros, que formam na sua superfície uma camada fracamente ligada. Existe um número substancial de técnicas que permitem avaliar o grau de modificação introduzido por um tratamento de superfície.

## **AGRADECIMENTOS**

O autor agradece o contínuo apoio da FAPESP e do CNPq ao seu laboratório, assim como o eventual apoio da Finep. A contribuição de vários pós-graduandos foi essencial, destacando-se a de Ricardo Aurélio da Costa, Glaucione Gomes de Barros, Adley Forty Rubira e Marcelo G. de Oliveira.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 – R. W. MONCRIEFF, *Man-Made Fibers*, Wiley, New York, 1970, pp. 571-573.
- 2 – A. W. ADAMSON, *Physical-Chemistry of Surfaces*. 5ª ed., Wiley, Nova York, 1990, cap 1.
- 3 – W. A. ZISMAN, "Contact Angle, Wettability and Adhesion", *Advances in Chemistry Series nº 43*, pp. 74-87, American Chemical Society, Washington DC, 1964.
- 4 – R. CLIFT, J. R. GRACE e M. E. WEBER, "Bubbles, Drops and Particles", Academic, Nova York, 1978.
- 5 – M. G. DE OLIVEIRA, O. PESSOA JR., H. VARGAS e F. GALEMBECK, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, pp. 1791-1802 (1988).
- 6 – H. SCHONHORN, *Polymer Surfaces*, D. T. Clark e W. J. Feast, eds., Wiley, Nova York, 1978.
- 7 – S. YAMAKAWA, *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 3057 (1984).
- 8 – N. A. DE BRUYNE, *Nature*, 10, 262 (1957).
- 9 – K. ROSSMANN, *J. Polym. Sci.* 19, 141 (1956).
- 10 – R. H. HANSEN e H. SCHONHORN, *J. Polym. Sci. B* 4, 203 (1966).
- 11 – R. RASMUSSEN, E. R. STEDRONSKY e G. M. WHITESIDES, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4736 (1977).
- 12 – J. C. ERICKSSON, C. G. GOLÄNDER, A. BASZKIN e L. TER-MINASSIAN SARAGA, *J. Colloid Interface Sci.* 100, 381 (1984).
- 13 – G. G. DE BARROS e F. GALEMBECK, *Polymer Bulletin* 16, 499 (1986).
- 14 – H. R. S. FARLEY, R. H. REAMEY, T. J. MCCARTHY, J. DEUTCH e G. M. WHITESIDES, *Langmuir* 1, 725 (1985).
- 15 – R. A. DA COSTA, L. COLTRO e F. GALEMBECK, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 180, 85 (1990).