

ANÁLISE DA ENERGIA INTERFACIAL EM FILMES DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO DEPOSITADO EM LIGA AL–MG APÓS MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL QUÍMICA E MECÂNICA DA LIGA ADESÃO DE TERMOPLÁSTICO EM LIGA METÁLICA

Santino L. S. Melo^{1*}, Selma E. Mazzetto², Enio P. de Deus¹

1. Laboratório de Análises de Falhas em Polímeros e Compósitos (LAMEFF – POL), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil. Correo electrónico: santinoloruan@fisica.ufc.br
2. Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

Recibido: Julho 2015; Aceptado: Enero de 2016

RESUMO

A confiabilidade dos filmes de matriz termoplástica para recobrimento metálico depende de uma série de fatores, como adesão interfacial, espessura do filme, dentre inúmeras variáveis que influenciam nas propriedades finais do filme. O recobrimento de metais, em especial o alumínio, pode ser visto como uma alternativa aos processos degradativos do mesmo em ambientes ativos, como é o caso da sua degradação em meio básico, que será utilizada nesse trabalho como agente de modificação superficial do alumínio e posteriormente lavado até atingir pH neutro. Esse trabalho pretende evitar o uso de aditivos ou agentes de acoplamento entre o filme polimérico e o metal, visto que esses podem ser reativos com a superfície dos materiais, além de diminuir custos. Atacou-se superficialmente o alumínio em meio alcalino para a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. A investigação dos processos de adesão entre PPI e a liga Al–Mg serão feitas por “pull-off” após uma fina camada de PPI (~ 0,5 mm) ter sido depositada na superfície do alumínio modificado. Foram analisadas imagens em MEV da superfície do alumínio e, por efeito dos elétrons retro-espalhados por EDS, verificaram-se os elementos da superfície das placas. O melhor resultado de adesão obtido foi com o alumínio polido em uma lixa de granulação 600 e atacado superficialmente com NaOH por 1 minuto a temperatura ambiente, obtendo tensão normal de 4,57 MPa.

Palavras-chave: Polímero termoplástico, placa de Al–Mg, energia interfacial.

ABSTRACT

The reliability of the thermoplastic films to metal plating depends on a number of factors, such as interfacial adhesion, film thickness, among many variables that influence the final properties of the film. The recoating of metals, particularly aluminum, can be seen as an alternative to the same degradative processes in active environments, such as the degradation in basic medium, to be used in this work as the aluminum surface modification agent and subsequently washed until neutral pH. This work is to avoid the use of additives or coupling agents between the polymer film and the metal, since these may be reactive with the surface of materials, and reduce expenses. The aluminum surface was attacked in an alkaline medium to form $\text{Al}(\text{OH})_3$. The investigation of the adhesion processes between PPI and Al–Mg alloy was made by “pull-off” after a thin layer of iPP (~ 0.5 mm) has been deposited on the surface of the modified aluminum. Were analyzed by SEM images of the surface of the aluminum effect of backscattered electrons by EDS for the verification of metallic elements on the surface of the plates. Images were analyzed by SEM of the aluminum surface, and the effect of backscattered electrons EDS, there were the elements of surface of the plates. The best result with the adhesion was obtained to polished aluminum in a 600 grit paper and superficially attacked with NaOH for 1 minute at room temperature, obtaining the normal tension of 4.57 MPa.

Keywords: Thermoplastic Polymer; Plate of Al–Mg; Interfacial Energy.

INTRODUÇÃO

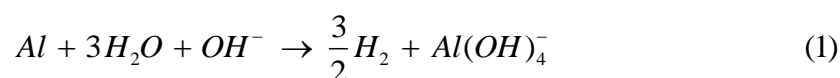
A adesão de polímeros em metais está sendo sistematicamente estudada devido a sua gama de aplicações em eletrônicos, embalagem para comida, instrumentos para a indústria biomédica

além de diversas outras áreas das ciências [1–3]. A adesão surge originalmente nas interações atômicas e moleculares na interface dos materiais. Sulcos e rugosidades aumentam a interação entre materiais. Substratos como as poliolefinas são de difícil adesão, devido à sua baixa energia de interação superficial e ausência de grupos polares na superfície [4]. Quando analisada a compatibilidade química dos mesmos, essa também é essencial para determinar se o material adere ou não. Alguns trabalhos apresentados na literatura fazem o uso da metalização na superfície dos polímeros para o melhoramento da adesão [3]. O trabalho investigado isenta o uso de modificadores na superfície do plástico utilizado, que além de introduzir um preço elevado na produção dos filmes, limita o seu uso quando utilizados metais tóxicos.

Modificadores superficiais podem agir modificando quimicamente a estrutura do material ou se ligando aos átomos e moléculas da superfície, os arrancando posteriormente. A degradação em meio básico do alumínio é pensada como a interação entre o agente corrosivo e a superfície do metal. Não há interesse aqui em modificar a estrutura química da superfície do alumínio, e sim em retirar camadas superficiais para o melhoramento dos processos de adesão. A presença do agente corrosivo e do tempo de corrosão cria uma camada protetora inicial que inibe a passagem de íons do metal para a solução, provocando um limite na degradação desses íons com o aumento do filme [5].

Esta pesquisa é dedicada à caracterização das propriedades de adesão de um filme de polipropileno isotático (PPi) virgem, livre de aditivos de aproximadamente 0,5 mm de espessura depositado na superfície de uma liga de Al–Mg, comumente encontrada no mercado. Os processos de adesão investigados terão como parâmetros a modificação mecânica da superfície do alumínio com a utilização de polimento com lixas de granulação 100, 320, e 600 para posteriores processos de modificação química a partir de uma solução alcalina com NaOH.

A corrosão do alumínio em meio básico. O alumínio é conhecido por ser um metal inerte em soluções neutras e bastante reativo em soluções alcalinas concentradas. Resultados experimentais mostram que existem dois processos na corrosão do alumínio: a dissolução direta do alumínio metálico e a formação/dissolução eletroquímica de filmes de hidróxido de alumínio [6]. Após o início da degradação por corrosão alcalina, o filme formado se torna uma espécie de barreira para o transporte de espécies de forma que a taxa de corrosão diminui bastante, levando em conta que o Al(OH)_4^- é a única forma estável do alumínio em soluções alcalinas. O início do processo se dá conforme a reação química a seguir:



O potencial eletroquímico muda como uma função do tempo na superfície do alumínio

como mostrado na figura abaixo:

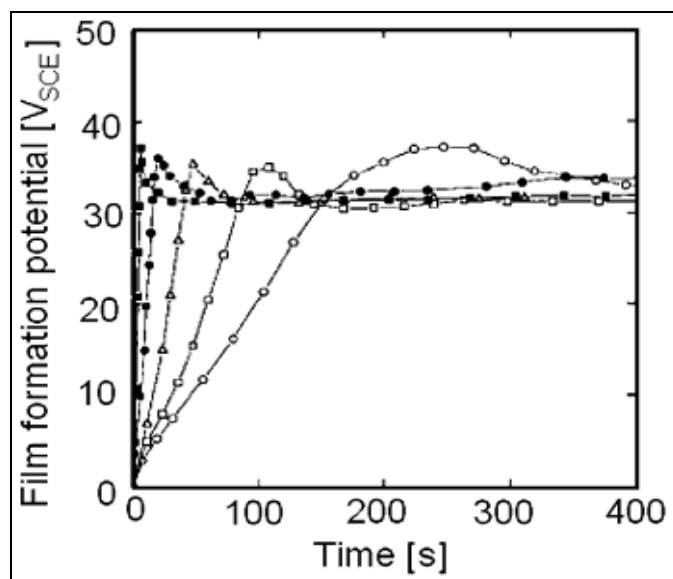
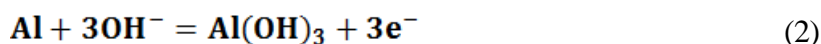
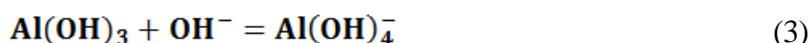


Figura 1. Gráfico mostrando o desenvolvimento do potencial de formação do filme em relação ao tempo [6].

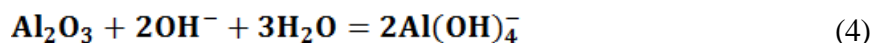
Como visto na Figura 1 o potencial cresce com o tempo até chegar a um valor constante devido ao surgimento e crescimento do filme de óxido [4]. A formação do filme decorre da reação:



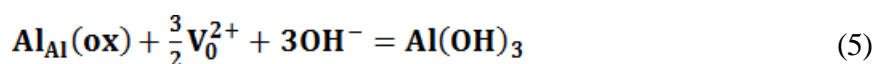
Quando o filme fino chega a uma espessura considerável, a dissolução direta e a produção de hidrogênio cessa. Após isso a corrosão do alumínio passa a ser direta devido ao movimento de íons de alumínio através do filme e uma dissolução indireta pela formação e dissolução consecutiva do filme. Após a formação do filme a corrosão do alumínio se dá de acordo com o mecanismo a seguir:



Em algumas aplicações a camada de óxido é pré-formada na superfície do alumínio para proteger o substrato. Essa camada de óxido, formada por Al_2O_3 é compacta e protetora em soluções neutras, mas este filme pode ser retirado pelo OH^- em soluções alcalinas [6]. A dissolução do filme de óxido decorre da seguinte reação:



Notemos que a dissolução da camada de óxido de alumínio é muito mais lenta que a dissolução direta do alumínio metálico, equação (1), porém a camada de óxido pode ser convertida em hidróxido de alumínio se os íons de OH^- ocuparem as vacâncias deixadas pelo oxigênio na difusão, conforme o seguinte mecanismo:



MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de placas de liga alumínio–magnésio. Os tratamentos mecânicos foram feitos com lixas de granulação 100, 320, e 600, para posterior ataque químico com NaOH 25% em massa. A solução alcalina foi aplicada na superfície para investigação, onde se utilizou 10 mL de solução a temperatura ambiente nas placas de 280 mm·80 mm. Cada granulação diferente de lixa recebeu o tratamento básico por 1 e 3 min., os ensaios e análises foram realizados nas superfícies com granulação sem ataque químico e com ataque químico nos respectivos tempos.

Após os diferentes tempos de modificação e granulação serem confeccionados, uma camada de 0,5 mm de PPI foi adicionada ao material a uma temperatura de 200°C. O filme foi adicionado derretendo os “*pellets*” na superfície do material por 13 minutos até que foi percebido que a camada do material estava homogeneizada na superfície. Após isso o arrefecimento foi feito paulatinamente até entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente, para que a contração do material devido à diferença de temperatura não influencie na sua adesão.

Existem alguns métodos de mensuração da adesão entre metais e polímeros, dentre os quais destacamos o mais utilizado, que é o teste de *pull-off*, que nos dá a noção da tensão normal, que pode ser utilizada como um critério de falha da adesão e para a predição do começo da falha na interface metal–polímero. A norma utilizada foi a ASTM D4541 – *Standard Test Method For Pull-Off Strength Of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.

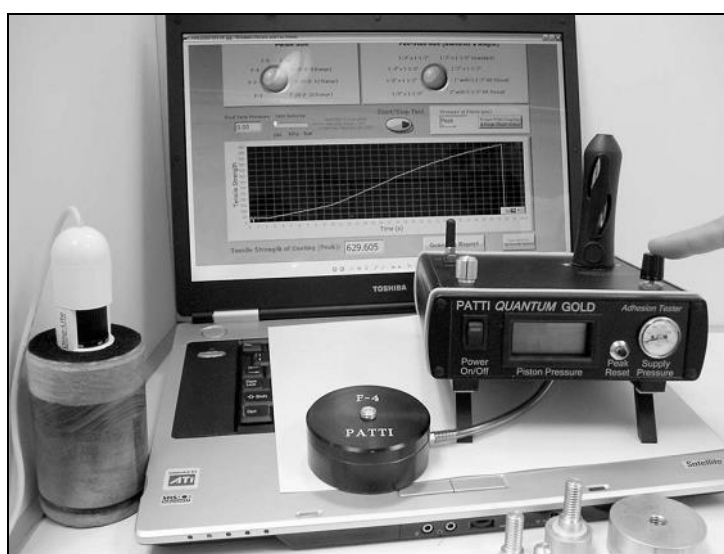


Figura 2. Equipamento utilizado para a realização do ensaio de *pull-off* [7].

Foram analisadas imagens da superfície do material de todas as maneiras indicadas na Tabela 1. As imagens foram obtidas em um Microscópio de varredura FEG *Quanta 450* ambiental com EDS/EBSD, estágio de resfriamento e aquecimento, além de obter o EDS (espectrômetro de energia dispersiva de raios-X) das amostras para análise dos elementos que constituem a superfície do material. A câmara em que a análise foi realizada estava em vácuo e a superfície do material foi previamente lavada com acetona, seguida de água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS. As imagens em MEV com aumento de 200 e 1000X foram obtidas para verificar a superfície do alumínio após os polimentos com lixas de granulação 100, 320, e 600, observadas na Figura 3.

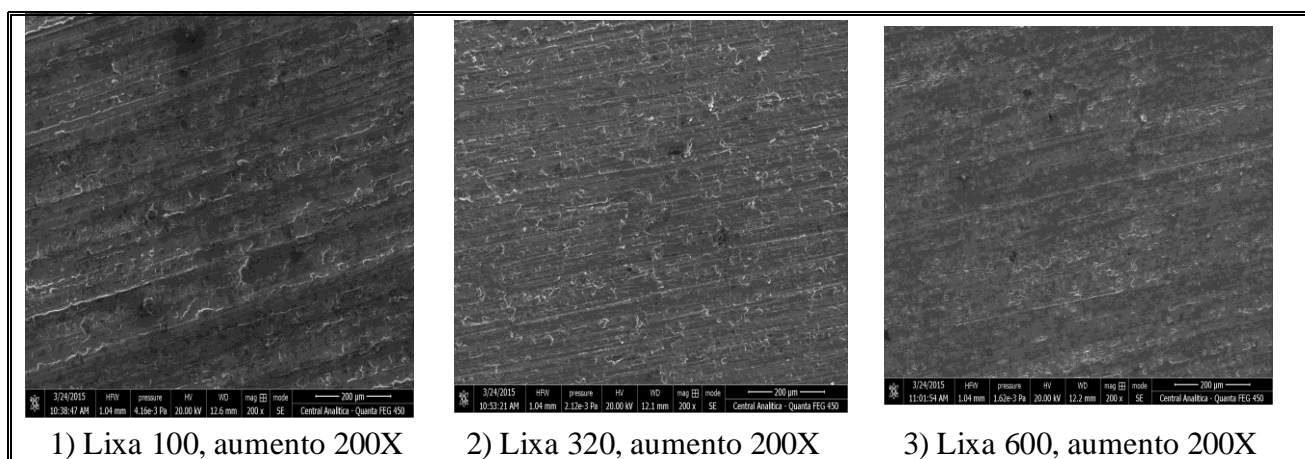


Figura 3. imagens em MEV da superfície lixada do alumínio sem nenhum tipo de agressão em meio básico, da esquerda para a direita, lixas de granulação 100, 320, 600, respectivamente (Fonte: central analítica, acervo pessoal).

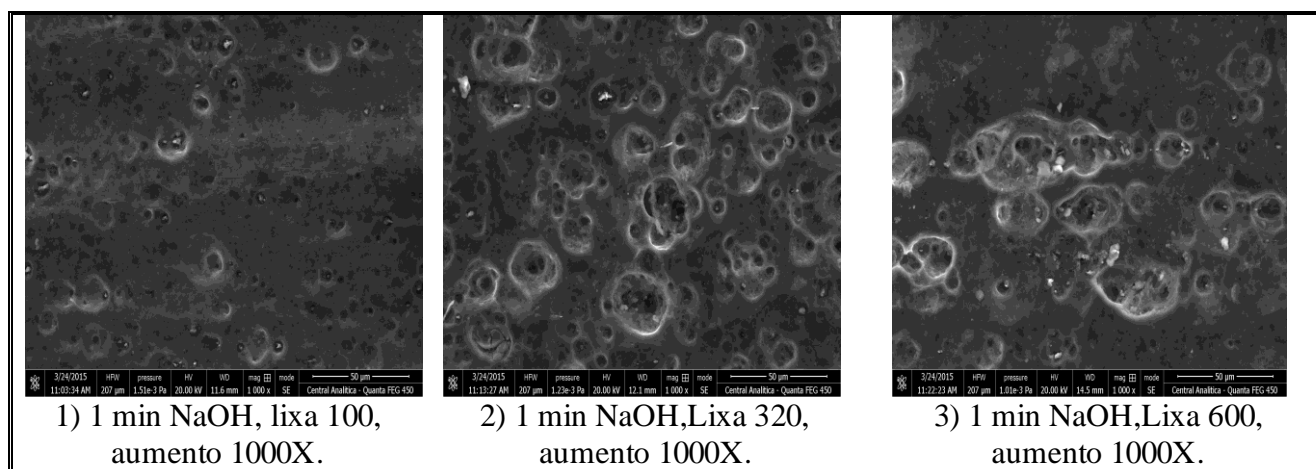


Figura 4. Imagens em MEV da superfície lixada e agredida em NaOH durante um minuto, da esquerda para a direita, lixas de granulação 100, 320, 600, respectivamente (Fonte: central analítica UFC e acervo pessoal).

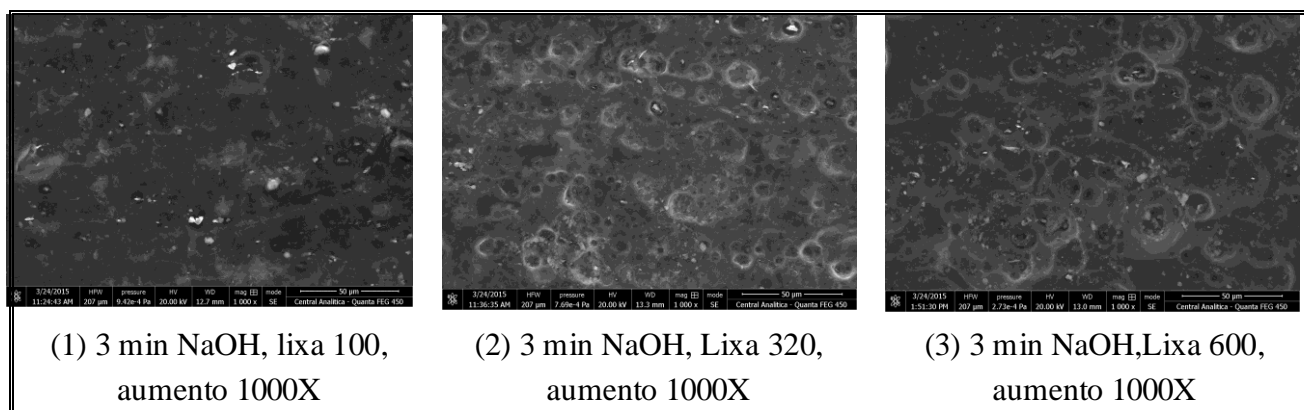


Figura 5. Imagens em MEV da superfície lixada e agredida em NaOH durante três minutos, da esquerda para a direita, lixas de granulação 100, 320, 600, respectivamente (Fonte: central analítica UFC e acervo pessoal).

Percebe-se que o número de saliências devido à irregularidade da superfície bruta do material diminui com a granulação da lixa, enquanto que o número de ranhuras aumenta significativamente devido a granulação da lixa. Nas Figuras 4 e 5, se encontram as superfícies com 1000X de aumento, polidas em lixa 100, 320, e 600 seguidas com o agente corrosivo por 1 e 3 minutos, respectivamente.

Pode-se observar que a solução começou a formar alvéolos na superfície de todas as amostras tratadas quimicamente, sendo evidente em todas as imagens obtidas por MEV das Figuras 4 e 5. Um polimento químico é perceptível com afinco em todas as imagens independente da granulação das lixas utilizadas, visto que a presença das ranhuras ficou imperceptível após o primeiro tratamento de 1 minuto com NaOH e o polimento mecânico mais agressivo. Em todos os casos, percebeu-se uma significativa diminuição no número de ranhuras provocadas pelo polimento mecânico, com a formação de filmes em forma de alvéolos, que crescem com o tempo em solução, se sobrepondo, indicando assim a formação de uma camada superficial após o tratamento.

Na Figura 6, percebe-se que no centro dos alvéolos há a presença de oxigênio, indicando um potencia local de iniciação da propagação dos alvéolos, já que o oxigênio proveniente da amostra era respectivo a ligações das hidroxilas com o material. A propagação e aumento dos alvéolos pode ser percebido com o aumento da granulação da lixa e tempo de exposição ao NaOH, onde com 3 min. de ataque, já percebe-se a sobreposição dos mesmos. Na Figura 7, obtivemos a imagem do mapa espectral da amostra com a intensidade dos picos de energia referentes ao elemento presente na superfície da amostra, visto que essa é uma análise “*in situ*” dos elétrons retroespalhados provenientes do feixe eletrônico emitido quando se analisa a microscopia eletrônica da amostra. Foram observados na superfície da amostra a presença de alumínio, carbono, oxigênio e magnésio. O alumínio e magnésio são correspondentes a liga analisada. Do carbono presente, pudemos

perceber no mapa da soma dos espectros, a sua presença apenas como impurezas, localizado em regiões sem homogeneidade, como observado na Figura 7.

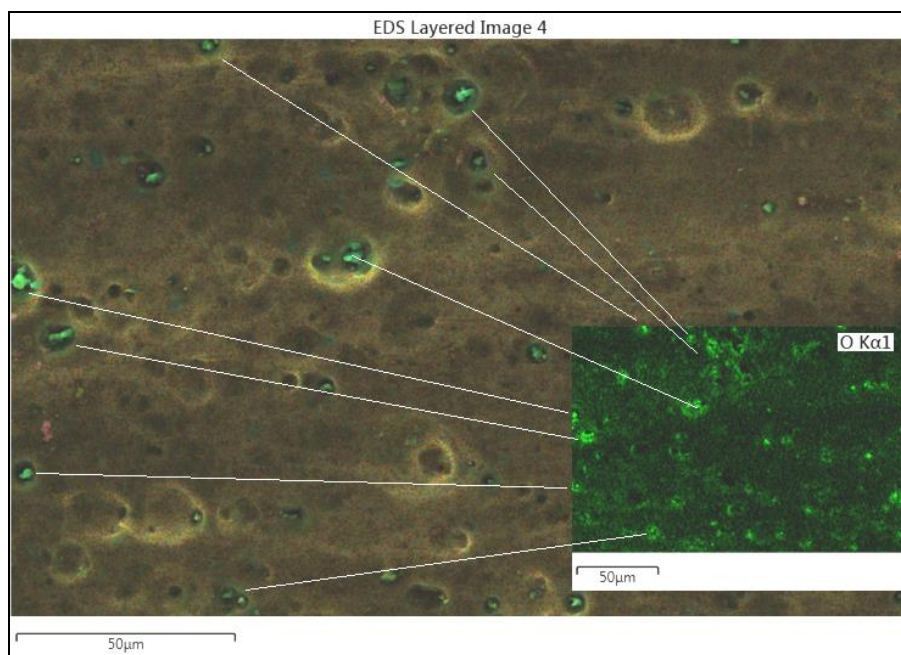


Figura 6. EDS da superfície do alumínio com polimento mecânico de granulação 100 e um minuto em solução de NaOH 25% em massa, indicando a presença de oxigênio na coloração verde. (Fonte: central analítica UFC e acervo pessoal)



Figura 7. Mapa espectral da superfície da amostra analisada, indicando os elementos presente na superfície analisada (Fonte: central analítica UFC e acervo pessoal).

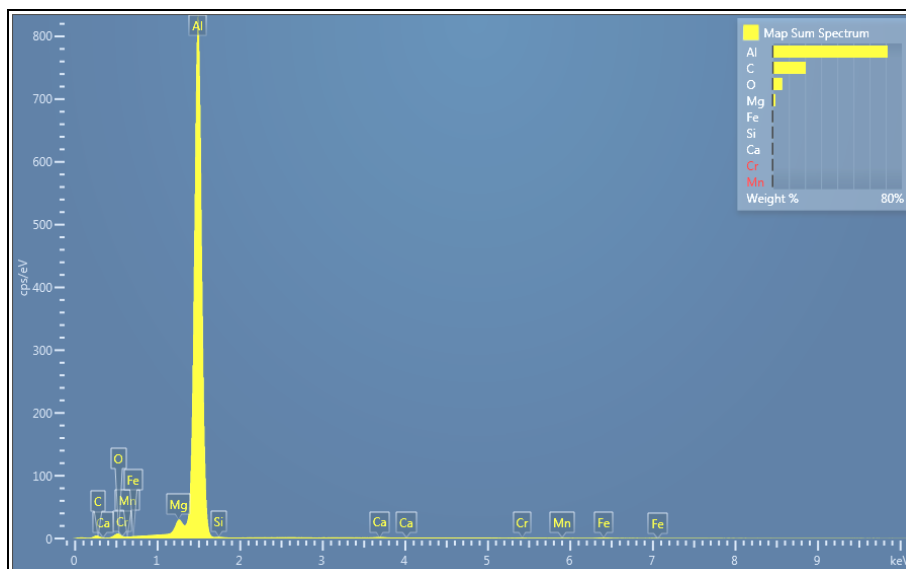


Figura 8. EDS da superfície do alumínio indicando a presença do carbono com a coloração vermelha (Fonte: central analítica UFC e acervo pessoal).

Ensaio de adesão “pull off”. A verificação experimental dos valores tensão normal na superfície do filme polimérico depositado na superfície do metal foi analisada com o ensaio de adesão em triplicata. O parafuso para encaixe no equipamento gerador de tensão foi colado com epóxi especial tipo araldite, com adesão máxima de aproximadamente 21 MPa dependendo do material. As placas seguiam então para cura do adesivo termofixo por 24 horas para garantia de que o material não iria desgrudar do filme sem antes desgrudar da placa. O ensaio retorna valores em psi, que foi convertido em Mpa. Na Tabela 2 apresentamos os resultados do teste de *pull-off* nas amostras em.

Tabela 1. Resultados do ensaio de adesão tipo “pull-off”.

<i>Tempo de tratamento min.</i>	<i>Corpo de prova</i>	<i>Pull off MPa</i>	<i>Modificação percentual</i>
—	100	0,75	—
—	320	1,43	—
—	600	4,14	—
1	100	3,71	394,7
1	320	2,69	88,1
1	600	4,57	10,4
3	100	2,59	245,3
3	320	2,86	100
3	600	2	-51,7

OBS: Na tabela é indicada a modificação percentual feita com base das modificações das tensões normais referentes aos tempos sem o tratamento químico.

Na Tabela 1, observa-se os valores da tensão normal exercida por um parafuso de 8 mm de

diâmetro colado à superfície da amostra aderida. A coluna da modificação percentual foi referente às modificações percentuais relacionadas ao conjunto de dados dos polimentos mecânicos sem o polimento químico, onde mostra a modificação da tensão normal consoante polimento químico provocado pela solução básica.

CONCLUSÃO

Através das análises feitas nesse trabalho, pode-se verificar que:

Os polimentos mecânicos provocaram um maior numero de ranhuras com aumento da granulação da lixa e diminuição da profundidade das ranhuras com o aumento da granulação das mesmas, fazendo com que a superfície do material pudesse expor um maior número de sulcos. Os resultados de “*pull off*” do material com a superfície polida mecanicamente, mostraram uma maior tensão máxima normal à superfície quanto maior foi a granulação da lixa, verificando que quanto menor sua granulação, menos o material foi aderido à superfície do material.

Observou-se também que os procedimentos de polimento mecânico e químico, conduziram a um aumento significativo da adesão do material ao alumínio. Em relação aos ensaios sem polimento mecânico, obteve-se um ganho de tensão normal nas três lixas, com uma discrepância dos valores significativamente menor que nas amostras sem procedimento químico. Na adesão com influência do procedimento mecânico, obteve-se um aumento médio de 5,5 vezes entre o menor e maior valor de tensão normal. O ganho percentual da tensão normal foi de respectivamente 394, 88, e 10% em relação aos valores das lixas sem tratamento. O tratamento básico na superfície do material polido diminuiu a influência dos sulcos profundos e orientados. Em contrapartida, o aparecimento dos alvéolos introduziu enorme quantidade de irregularidades menos profundas e homogêneas na superfície do material. Esses alvéolos iniciaram sua propagação devido aos sulcos na superfície do material, que continham uma quantidade maior de solução nos vales da superfície que nos picos. A presença de oxigênio, mais reativo, foi verificado com o EDS, mesmo depois de sucessivas lavagens.

Com três minutos de ataque químico alcalino na superfície polida mecanicamente, percebeu-se a sobreposição dos alvéolos e diminuição significativa dos sulcos provocados pelo polimento mecânico. Isso indica que as tensões máximas na ruptura devem se aproximar de um valor constante, e que é devida basicamente à contribuição dos alvéolos que foram sobrepostos. Foi o que se verificou com o resultado do “*pull off*” sob filmes os filmes aderidos, onde não houve uma diferença significativa de adesão como nas análises em triplicata 1 e 2, onde o aumento da tensão normal foi perceptível.

Agradecimentos. Os autores agradecem a *Central Analítica da UFC* pelo apoio as análises, ao *CNPq* pela bolsa de fomento a pesquisa e ao *LAMEFF- POL, Laboratório de Análise de Falhas*

em Polímeros e Compósitos.

REFERÊNCIAS

- [1] Gasparin AL, Wanke CH, Nunes RCR, Tentardini EK, Figueroa CA, Baumvol IJR, Oliveira RVB “An experimental method for the determination of metal polymer adhesion”, *Thin Solid Films*, **534** (1), 356 (2013)
- [2] J Kurdia, H Ardeleanb, P Marcusb, P Jonnardc, Arefi–Khonsaria F “Adhesion properties of aluminium–metallized/ammonia plasma–treated polypropylene: Spectroscopic analysis (XPS, EXES) of the aluminium/polypropylene interface”, *Applied Surface Science*, **189**(1–2), 119 (2002)
- [3] Chang YS, Lin CY, Ma SM “The effect of pretreatment parameters on adhesion of high performance multilayer thin films on modified polypropylene”, *Materials Chemistry and Physics*, **27**(3), 251(1991)
- [4] Villania M, Scheerderb J, van Benthenc RATM, Gijsbertus de Witha “Interfacial interactions of poly(urethane–urea) based primers with polypropylene”, *Eur. Polymer J.*, **56**, 118 (2014)
- [5] Mohsen Lashgari, Ali M. Malek “Fundamental studies of aluminum corrosion in acidic and basic environments: Theoretical predictions and experimental observations”, *Electrochimica Acta*, **55**(18), 5253 (2010)
- [6] Zhang J, Klasky M, Letellier BC, “The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, *J. Nuclear Materials*, **384**, 175 (2009)
- [7] Grisa AMC, Pistor V, Simioni T, Prux VB, Klein JM, Brandalise RN, Zeni M “Caracterização de filmes de polietileno com aditivo pró–oxidante, em aterro sanitário”, *Rev. Iberoam. Polímeros*, **11**(7), 532 (2010)
- [8] Gomes HM, Marchese T “Ajuste de modelos reológicos mecânicos no creep de polipropileno, poliestireno e policarbonato: comparação com o MEF”, *Rev. Iberoam. Polímeros*, **14**(2), 65 (2013)
- [9] ASTM Standard D4541 – 09, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015