

PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIES DE POLÍMEROS

EXAME DE QUALIFICAÇÃO GERAL DE
DOUTORADO

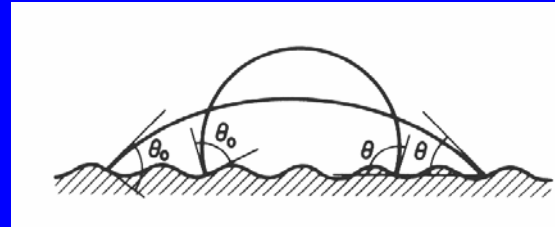
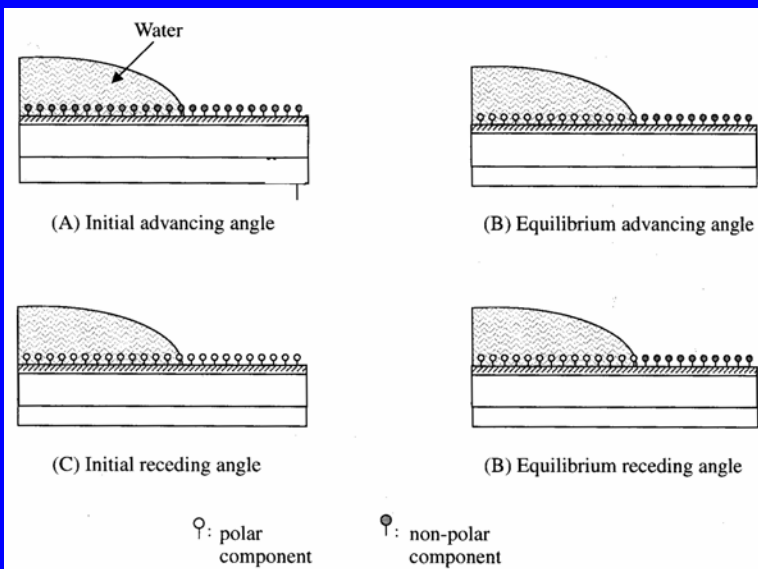
AMAURI JOSÉ KESLAREK

Universidade Estadual de Campinas –
Instituto de Química, Departamento de
Físico-Química

Maio de 2000

Heterogeneidade da superfície

- Rugosidade e heterogeneidade de composição causam histerese

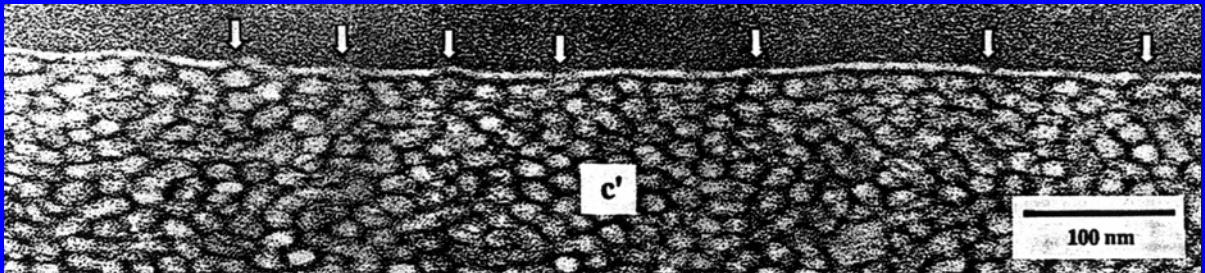


Cho, C.K.; Kang, J.H.; An, Y.T.; Cho, K.; Park, C.E.; Huh, W. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2000**, 14, 107.

Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1982.

Tensão superficial

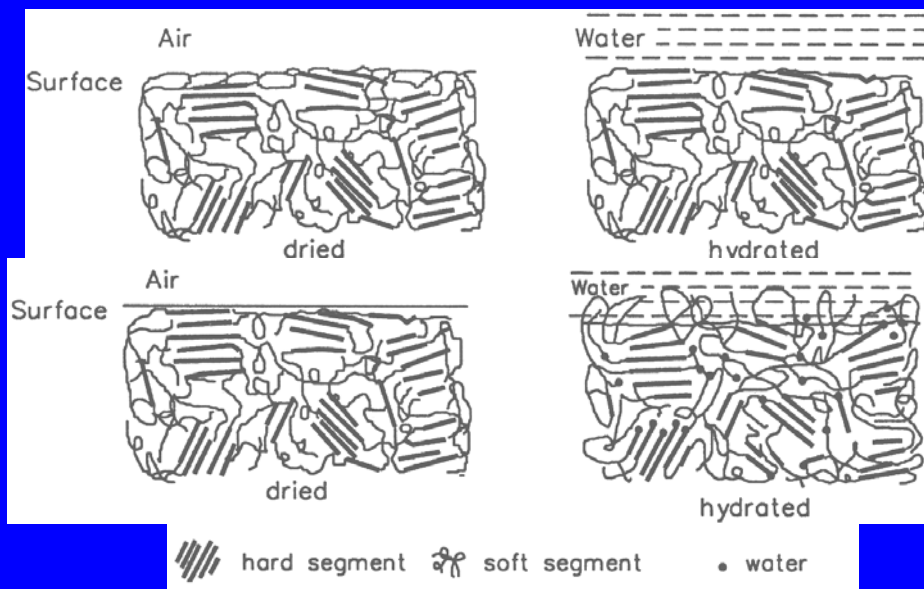
- Domínios com menor energia são formados na superfície



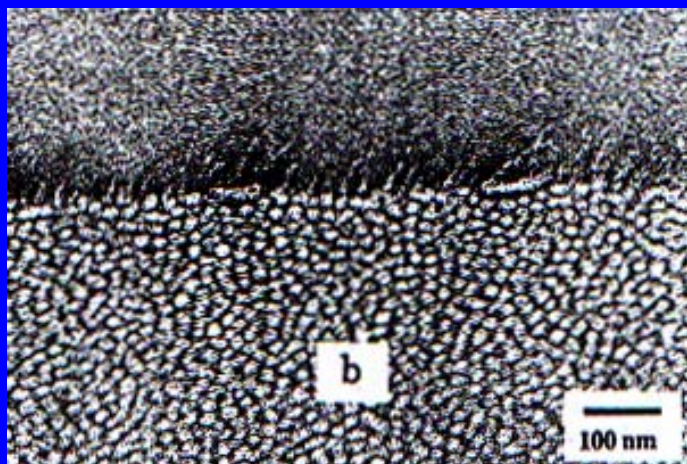
HEMA-ST-HEMA

Senshu, K.; Yamashita, S; Ito, M.; Hirao, A. Nakahama, S. *Langmuir*, 1995, 11, 2293

Mudança da interface muda a composição



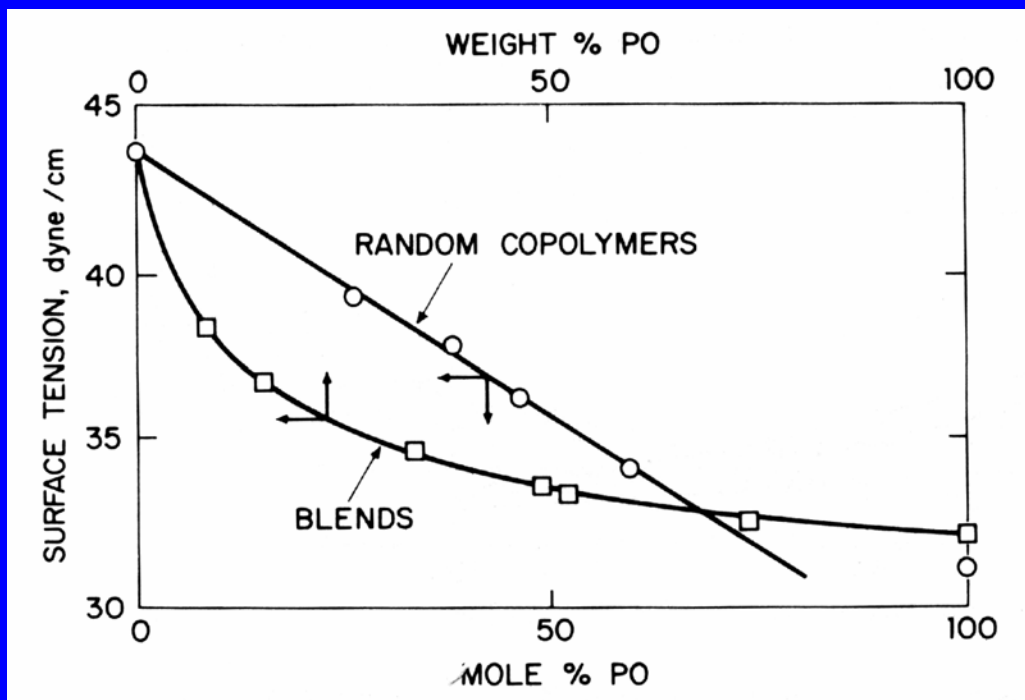
Lee, Soo-Bok, "Influence of Surface Structure on Polymer Surface Behavior" in *Polymer Interfaces and Emulsions*, Esumi, K. ed., Marcel Dekker, Inc: New York, 1999, p. 40.



Senshu, K.; Yamashita, S; Ito, M.; Hirao, A. Nakahama, S. *Langmuir*, 1995, 11, 2293

Dinâmica

- Blendas têm mais facilidade para migrar

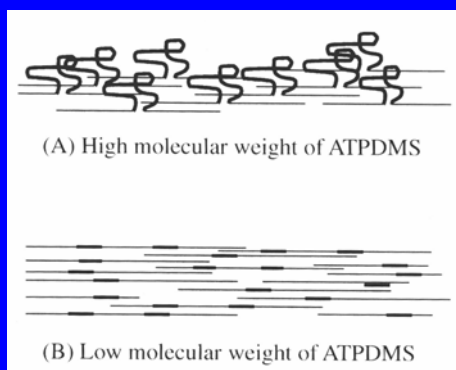


Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1982.

Dinâmica

- Polímeros em bloco ou enxertados são mais eficientes

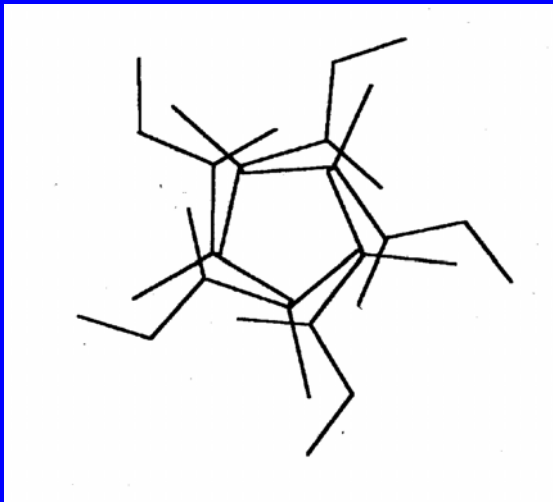
Adição do monômero fluorado	% de monômero fluorado	% de F detectado na superfície *	% de F teórico na superfície**
	0	0,8	0
No final	1,5	39	0,58
Contínuo	1,5	22	0,58
No final	3	27	1
Contínuo	3	33	1



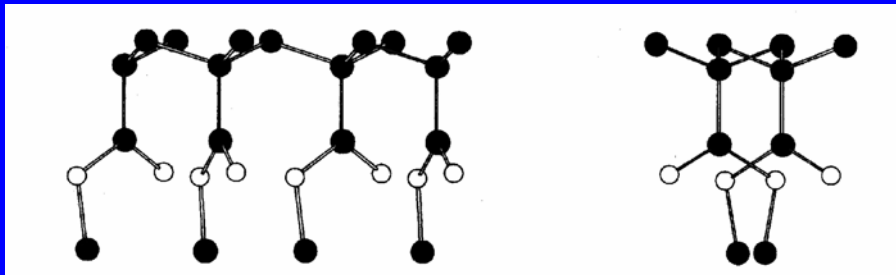
Thomas, R.R.; Anton, D.R.; Grahan, W.F.; Darmon, M.J.; Sauer, B.; Stika, M. Swartzfager, D.G. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2883.

Dinâmica

- Fatores microestruturais operam quando a tensão interfacial é baixa



PMMA
isotático



PMMA sindiotático

Tretinnikov, O.N.; Ogata, S.; Ikada, Y. *Polymer*, **1998**, 39, 6115.

Tretinnikov, O.N. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1999**, 13, 1085.

Forças intermoleculares

- Componentes dispersivos e polares
 - $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$

superfície	γ superfície (mJ/m ²)	θ com água (graus)	X^p
Celulose	42,9	53,7	
PMMA	40,6	70	0,281
PET	40,6	81	0,221
PS	41,6	91,4	0,168

Forças intermoleculares

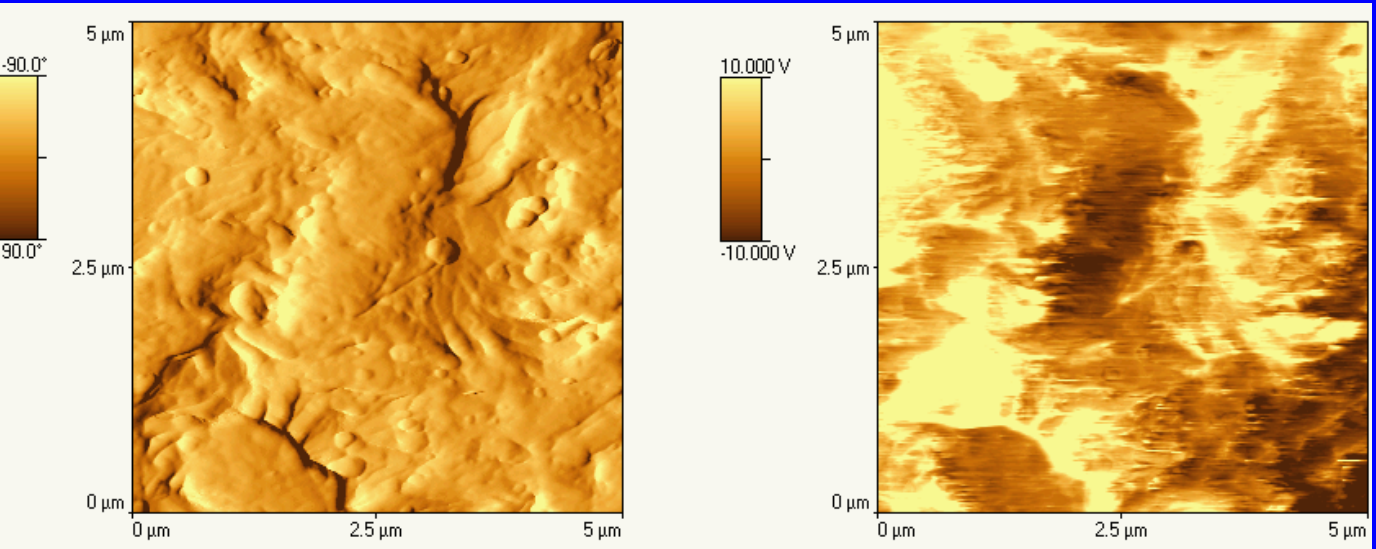
- Componentes ácido-base

$$\gamma = \gamma^{AB} + \gamma^{LW}$$

Polímero	γ método harmônico (mJ/m ²)	γ^d / γ^p (mJ/m ²)	γ método AB (mJ/m ²)	$\gamma^+ / \gamma^- / \gamma^{AB}$ (mJ/m ²)
Vectra A	40,72	39,18 / 1,55	41,04	0,08 / 5,61 / 0,77
Vectra B	41,62	39,79 / 1,84	41,94	0,05 / 6,44 / 0,68
Xydar	41,63	39,36 / 2,27	42,27	0,09 / 6,95 / 0,98

Propriedades elétricas

- Polímeros apolares podem apresentar acúmulo de carga elétrica.



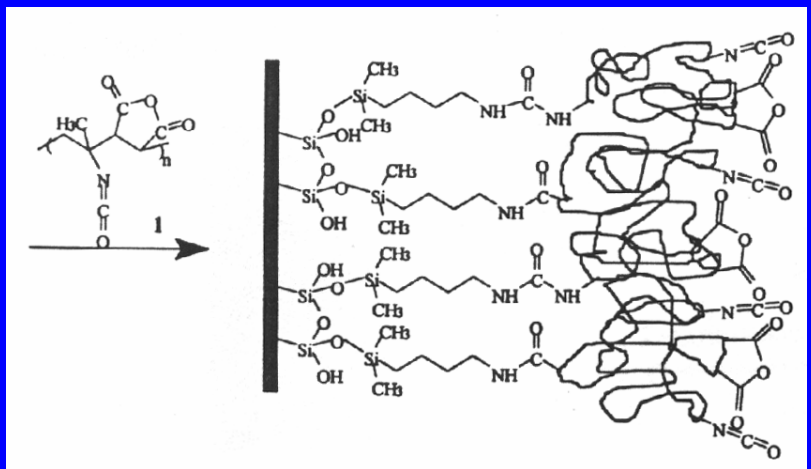
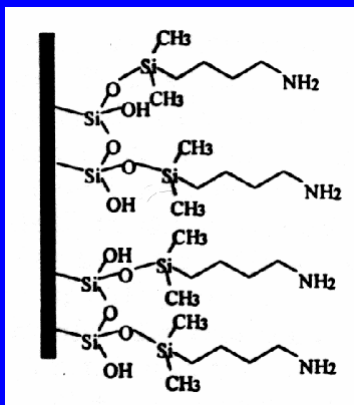
PE de alta densidade

Adesão

- Molhabilidade
 - tensões interfaciais
 - polaridade
 - interações ácido-base
 - interações eletrostáticas
- Composição química
- Topografia

Adesão Química








- Epoxi
- Vulcanização
- Fenólicos
- Poliuretanas



Bayer, D; Bohanon, T.M.; Knol, W.; Ringsdorf, H. *Langmuir*, **1996**, 12, 2514

Adesão Mecânica

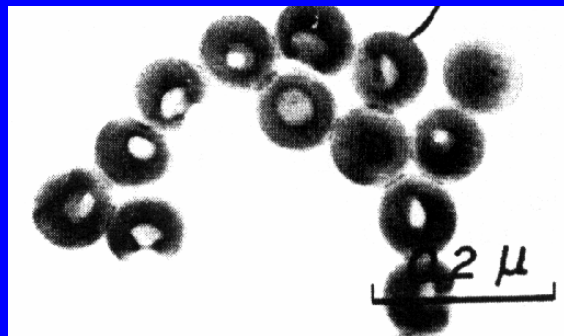
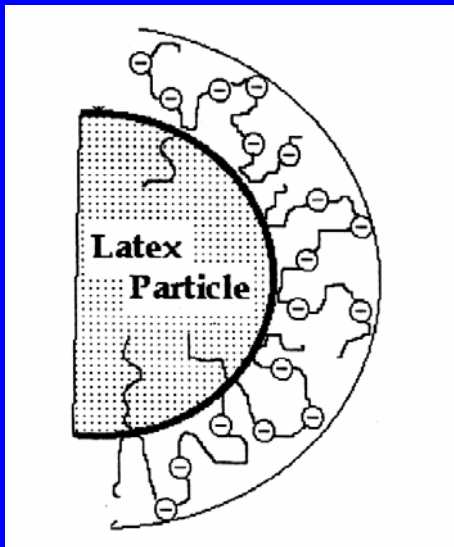
- Influência da topografia

Surface topography of copper foil		Peel strength, g/cm
Flat		670
0.3- μm dendrites		680
0.3- μm dendrites + oxides		785
3- μm Pyramids		1055
2- μm Low hills + 0.3- μm dendrites		1310
2- μm Low hills + 0.3- μm dendrites + oxides		1570
3- μm Pyramids + 0.3- μm dendrites + oxides		2420

Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1982.

Látexes

- Efeito da tensão interfacial durante a formação da partícula



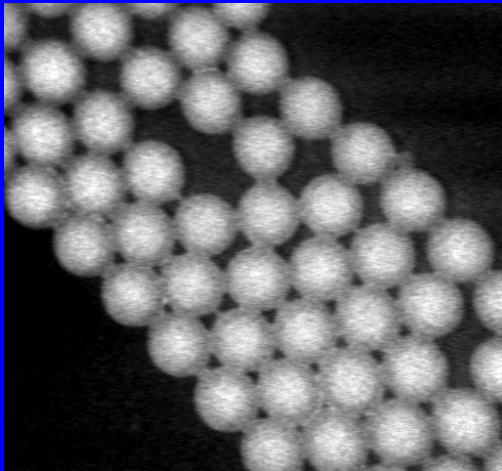
PS/AAm

Lee, D.-Y., Kim, J.-H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 69, 543

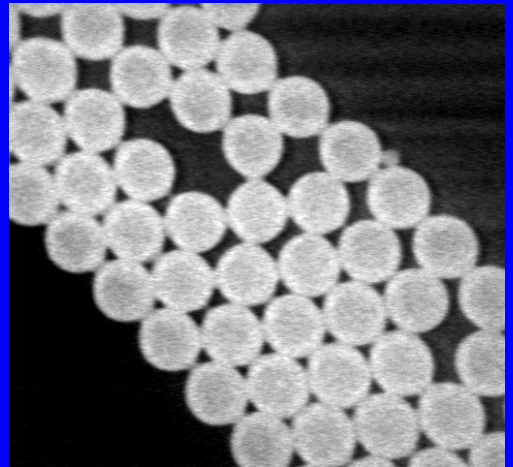
Chen, S.-^a; Lee, S.-T. *Polymer*, **1992**, 33, 1437

Látexes

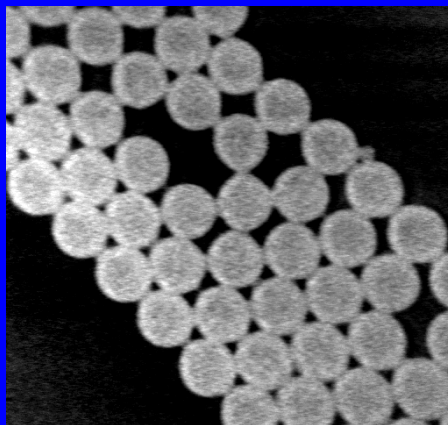
Mapas elementares de partículas
PS/AAm
por ELSI-TEM



Carbono



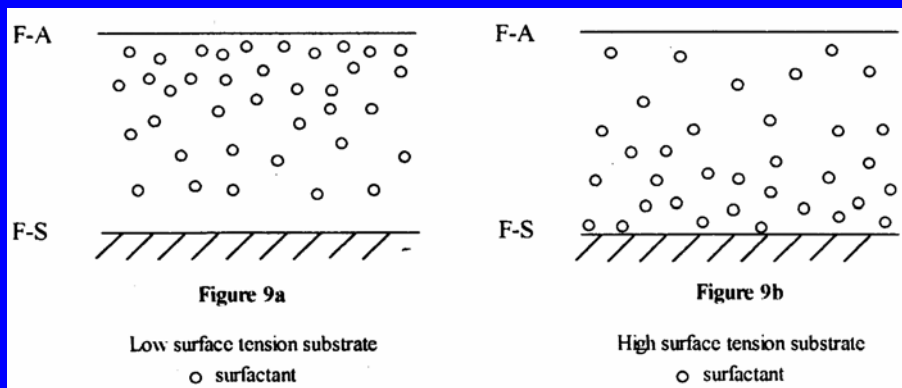
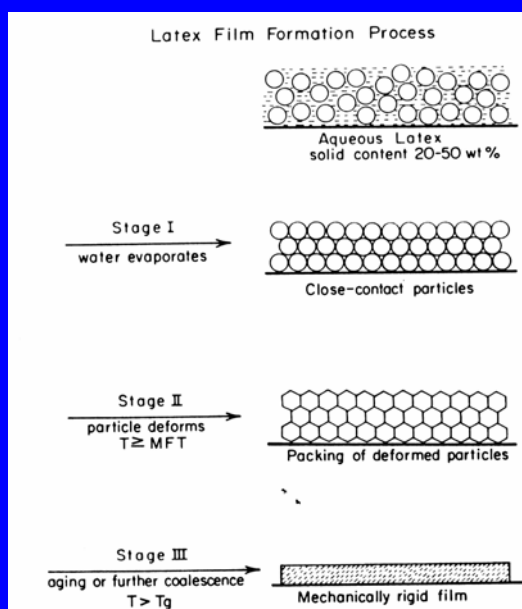
Nitrogênio



Oxigênio

Látexes

- Migração dos componentes durante a secagem e formação de filme



Martin, L.R., Urban, M.W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 1983.

Wang, Y.; Winnik, M.A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2507

Tratamentos de superfícies

- Alteração física e química das superfícies
- Alteram
 - Rugosidade
 - Molhabilidade
 - Composição química
 - Morfologia
 - Eliminação de contaminantes

Métodos de tratamento

- Plasma
 - O_2 introduz hidroxilas e carboxilas e carbonilas
 - Gases inertes introduz os mesmos grupos, pela reação de radicais produzidos durante o tratamento c/ O_2 do ar.
 - De N_2 introduz grupos amínicos: amina, amidas, imidas .
- Irradiação
 - introduzem mesmos grupos que plasma
 - Vantagem adicional: λ conhecido, maior controle.
 - Cisões e entrecruzamento

Métodos de tratamento

- Tratamentos químicos alteram propriedades físicas e químicas da superfície.
- Mecânico - pode gerar radicais. Altera a topografia.