

TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FILMES FLEXÍVEIS POR PLASMA

Leda Coltro e Rosa M. Vercelino Alves

Os plásticos apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa tensão superficial o que os torna não receptivos à aderência de outros substratos, tintas, revestimentos e adesivos. Entre os polímeros, as poliolefinas de ampla aplicação em embalagem, têm o problema intrínseco de sua baixa energia superficial (31 e 32 dinas/cm, para PE e PP, respectivamente).

Por este motivo, filmes fabricados com esses materiais são freqüentemente submetidos a diferentes tratamentos superficiais com o intuito de alterar sua superfície, melhorando sua molhabilidade, favorecendo a interação da superfície com solventes, adesivos, revestimentos e outros polímeros. Portanto, os tratamentos superficiais objetivam melhorar a ancoragem de tinta, de metalização, a resistência da laminação, etc.

Molhabilidade é a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido em se espalhar na superfície e, portanto, maior é a energia superficial do substrato.

A energia superficial ideal de um filme plástico deve ser de 7 a 10 dinas/cm superior à tensão superficial do solvente ou líquido com o qual irá interagir. Por exemplo, se uma tinta de impressão tem uma tensão superficial de 30 dinas/cm, esta só irá aderir adequadamente se o filme apresentar uma energia superficial superior a 37- 40 dinas/cm.

A fim de elevar a energia superficial dos filmes, pode-se submetê-los a tratamento mecânico, tratamento químico ou tratamento com gases ionizados. Este último é o método mais empregado para aumentar a energia superficial de filmes plásticos para embalagem.

Dos métodos de tratamento superficial de filmes poliméricos com gases ionizados, os mais usados são: a) tratamento por chama; b) tratamento corona; c) tratamento por plasma. Todos estes métodos são semelhantes quanto ao aspecto de que o gás na superfície do substrato é ionizado, ou com a ajuda de um campo elétrico ou por meio de uma reação química. As diferenças entre estes tratamentos consistem no método de ionização, na densidade e na temperatura dos elétrons que bombardeiam a superfície sob tratamento.

A durabilidade do tratamento superficial varia entre os diversos polímeros, ou seja, enquanto em alguns polímeros o tratamento superficial se mantém por várias semanas, em outros o tratamento desaparece da superfície em apenas alguns dias ou até horas. As principais razões para o decaimento do tratamento superficial são a recombinação dos

grupos ativos superficiais, bem como a migração destes grupos para o interior do material.

Tratamento por chama

A chama utilizada no tratamento do material é produto da combustão entre um combustível (metano, propano ou butano) e um elemento oxidante (ar). Esta combustão produz uma complexa reação exotérmica ou plasma, durante a qual moléculas de oxigênio são dissociadas em átomos de oxigênio livres que bombardeiam a superfície do material.

Este tipo de tratamento apresenta uma série de vantagens tais como: não tem restrição de espessura do material tratado, podendo ser aplicado tanto em filmes como em frascos, possibilita alto nível de tratamento, apresenta baixo decaimento do tratamento com o tempo, não causa tratamento no lado oposto do material (back treatment), não provoca microfuros (pinholing), descontamina a superfície do filme, etc. Por outro lado, pode causar problemas na superfície de muitos polímeros devido à alta temperatura da chama, requer monitoramento constante do nível de tratamento, apresenta limitações de produtividade, reduz a transparência do material, etc.

Tratamento Corona

Neste sistema, uma descarga elétrica é aplicada à superfície do material com o auxílio de um par de eletrodos, um com maior potencial e o outro, normalmente, o rolo que serve de suporte do material em tratamento, com menor potencial.

O tratamento corona converte a superfície de um substrato não-polar em uma superfície polar. Isto ocorre porque as moléculas de oxigênio do ar presentes na área da descarga corona são ionizadas durante o tratamento e estão livres para se ligar quimicamente às terminações das moléculas no substrato, resultando em aumento da tensão superficial.

O tratamento corona é amplamente utilizado na indústria de conversão de filmes plásticos embora apresente problemas como falta de uniformidade, necessidade de alta voltagem para iniciar a descarga, o que resulta muitas vezes em tratamento também na face oposta do filme, o que normalmente não é desejado.

Tratamento por plasma

Da mesma forma que o processo corona, o plasma é a ionização elétrica de um gás. No entanto, a descarga do plasma gera uma nuvem uniforme de gás ionizado sem a presença de descargas elétricas visíveis, como ocorre com o corona. Isto decorre porque o plasma é gerado com níveis de voltagem menores do que aqueles usados no processo corona. Por este motivo, o tratamento por plasma evita o problema de tratamento na face oposta do substrato, uma das maiores desvantagens do tratamento corona.

O tratamento por plasma também torna a superfície do substrato polar, uma vez que as moléculas de oxigênio ionizadas se ligam quimicamente às terminações das moléculas do substrato em tratamento. A velocidade com que o bombardeamento de elétrons ocorre é até 100 vezes maior. Como resultado tem-se uma maior erosão da superfície do substrato e ligações mais fortes ao longo do seu comprimento.

O efeito do tratamento por plasma sobre um dado material é determinado pelo tipo de reação química entre a superfície e as espécies reativas presentes no plasma. Assim, as mudanças que ocorrem na superfície do substrato dependem da composição química do

polímero e dos gases usados (ar, nitrogênio, argônio, oxigênio, óxido nitroso, hélio, vapor d'água, gás carbônico, metano ou amônia). Cada gás produz um plasma distinto, resultando em propriedades superficiais diferentes nos polímeros tratados.

No entanto, para qualquer composição de gás utilizada, três processos superficiais competitivos ocorrem simultaneamente, alterando a superfície do plástico, sendo que a proporção de cada um deles depende da química e de variáveis do processo. Estes processos são: ablação, reticulação e ativação.

A ablação é semelhante a um processo de evaporação. Neste processo, o bombardeamento da superfície do polímero por partículas energéticas (radicais livres, elétrons e íons) e por radiação promove a quebra de ligações covalentes das cadeias poliméricas, gerando compostos de menor peso molecular (oligômeros voláteis e monômeros) que evaporam e são removidos pela exaustão de uma bomba de vácuo (Figura 1).

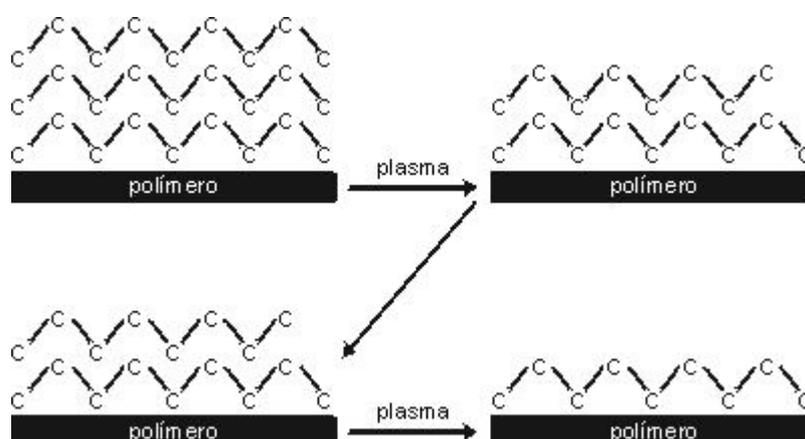


FIGURA 1. Representação esquemática de um processo de ablação.

O processo de ablação pode ser muito útil para a limpeza de metais, remoção de acabamentos superficiais de polímeros e de cadeias fracamente ligadas que podem estar presentes em certos polímeros processados, que viriam a reduzir a força de adesão dos processos subsequentes a que serão submetidos.

A reticulação ocorre quando é empregado um gás inerte no processo (argônio ou hélio). Neste caso também ocorre quebra de ligações na superfície do polímero, porém como não há seqüestradores de radicais livres (espécies reativas) presentes, a molécula pode sofrer um destes processos: a) recombinar com os subprodutos gerados e retornar ao estado original; b) reagir com um radical livre adjacente na mesma cadeia, gerando uma ligação dupla ou tripla (chamada de insaturação) ou c) formar uma ligação com um radical livre adjacente, porém em outra cadeia polimérica (reticulação).

Devido ao seu efeito de união de cadeias poliméricas adjacentes, a reticulação é um processo útil para evitar a exsudação de certos aditivos para a superfície do polímero (Figura 2).

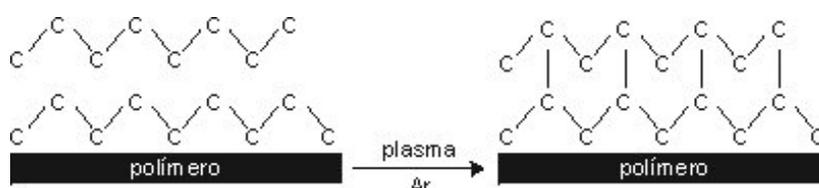
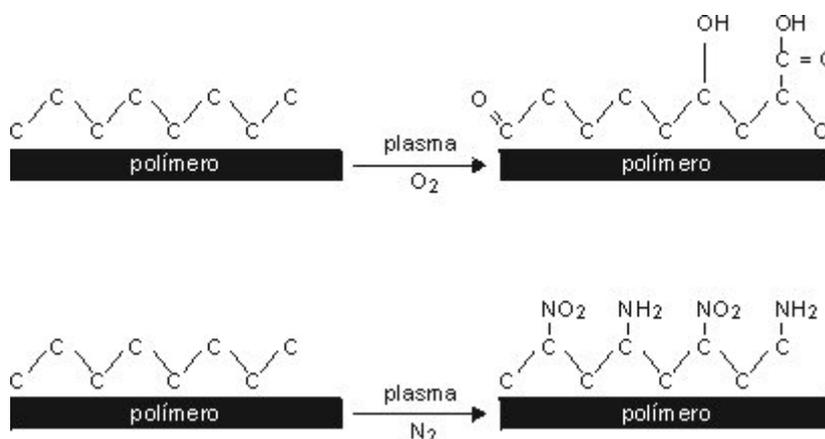


FIGURA 2. Representação esquemática de um processo de reticulação.

A ativação é um processo no qual grupos funcionais da superfície do polímero são substituídos por átomos ou grupos químicos diferentes provenientes do plasma. Do mesmo modo que na ablação, radicais livres são gerados na superfície do polímero devido à remoção de átomos de hidrogênio ou quebra de ligações na cadeia polimérica pela exposição a espécies energéticas.

Os radicais livres, por serem espécies instáveis, reagem rapidamente com a própria cadeia polimérica ou com outros radicais livres presentes na superfície do polímero, de modo a gerar espécies estáveis, tais como átomos ligados covalentemente ou grupos mais complexos (Figura 3).

Estes novos grupos introduzidos na superfície do polímero alteram suas características. No entanto, as reações de ativação são mais efetivas após um plasma de limpeza que assegure a remoção de quaisquer contaminantes da superfície a ser tratada.

**FIGURA 3.** Representação esquemática de um processo de ativação.

Os processos de ativação são muito úteis por não alterarem as propriedades do interior do filme ou sua aparência. As características químicas da superfície do substrato podem ser trabalhadas especificamente, favorecendo adesão, seja para impressão, ancoragem de metalização, formação de compósitos ou adesão de superfícies plásticas. Desse modo, a energia superficial pode ser elevada (plasma oxidativo) ou reduzida (plasma de compostos fluorados), dependendo do resultado desejado.

Como consequência, alguns dos benefícios do tratamento por plasma são: maior nível de tratamento (dinas/cm); manutenção do tratamento superficial por tempo prolongado; reduzida degradação da morfologia superficial e eliminação do tratamento na face reversa do substrato.

O tratamento por plasma foi desenvolvido para tratamento de superfícies de filmes que serão submetidos ao processo de metalização, visando melhoria da ancoragem da camada de alumínio e, conseqüentemente, melhoria das características de barreira a gases e vapor d'água de filmes utilizados para embalagens. Neste caso, o tratamento por plasma é normalmente feito sob vácuo.

Nos últimos anos, desenvolveu-se o tratamento por plasma em um processo à pressão atmosférica, minimizando assim os custos relativos às câmaras e bombas de vácuo. Os equipamentos atuais apresentam construção mais simples, são disponíveis em vários tamanhos e têm controle automático.

Tratamento por plasma sob pressão atmosférica

Em estudo desenvolvido por DECKER et al. (2000), os autores avaliaram o efeito do tratamento por plasma sob pressão atmosférica em diversos materiais (PE, BOPP e PTFE ou Teflonâ) nas seguintes condições: a) velocidade do filme: de 20 a 60m/min; b) gases de tratamento: He, He + 5% CO₂, He + 10% C₂H₂; c) nível de tratamento: de 2 a 8J/cm².

No caso do PE, foi observado um drástico aumento da energia superficial de 31 para 41dinas/cm, empregando gás hélio e o menor nível de tratamento (2J/cm²) e atingindo 46dinas/cm para um nível de 7,5J/cm², provavelmente em decorrência da formação de grupos hidroxila, carbonila e carboxila na superfície do PE. Este nível de tratamento decaiu durante um período de 500 horas, atingindo um patamar em 38dinas/cm.

Também no tratamento de PE utilizando-se uma mistura de gás hélio com 10% de acetileno, atingiu-se um nível de energia superficial superior (60dinas/cm), além de um tratamento mais estável, com pequeno decaimento no período de 500 horas. Os autores atribuíram este comportamento a um processo de enxertia, ou seja, novos grupos químicos ativos teriam sido incorporados à superfície do PE a partir do acetileno.

Os autores observaram os mesmos efeitos de aumento da energia superficial ao tratar filmes de BOPP, atingindo 60dinas/cm. No entanto, o decaimento da energia superficial foi mais lento que no caso do PE, prolongando-se por um período de 100% horas, quando atingiu o patamar de 40dinas/cm.

Assim, como a maioria das superfícies de filmes poliméricos necessita de alguma ativação para possibilitar algum processamento, a tecnologia de tratamento por plasma sob pressão atmosférica desponta como uma tecnologia interessante por permitir que altos níveis de tratamento superficial sejam atingidos e também por garantir que os tratamentos sejam mais duradouros utilizando uma mistura específica de gases.

REFERÊNCIAS CONSULTADAS

BARLEY C., SHERMAN, P.B. Gas flame technology. In: TAPPI - SIMPÓSIO BRASILEIRO DE LAMINAÇÃO DE FILME, EXTRUSÃO E COEXTRUSÃO. São Paulo: CETEA, 1997. 7p.

DAVID, A. Corona Treatment: an overview. In: TAPPI - SIMPÓSIO BRASILEIRO DE LAMINAÇÃO DE FILME, EXTRUSÃO E COEXTRUSÃO. São Paulo: CETEA, 1997. 37p.

DECKER, W., PIRZADA, S., MICHAEL, M., YIALIZIS, A. Long lasting surface activation of polymer webs. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 43, [s.l., s.n.], 2000. 6p.

FINSON, E.; KAPLAN, S., WOOD, L. Plasma treatment of webs and films. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 38, [s.l., s.n.], 1995. p.52-57.

MORGAN, W. Atmospheric plasma: the new functional treatment for films. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS TAPPI/CETEA, 2, Campinas: CETEA, 2001.