

Tratamento Superficial por Plasma em PVC Plastificado para Aplicações Decorativas por PVD

Eduardo R. Pasqual*[†], Márcio R. F. Soares[†]

Resumo

A modificação superficial de materiais poliméricos tem levado a importantes avanços para a geração de novas aplicações industriais, além de permitir a substituição de polímeros de engenharia por materiais de custo menos elevado. Neste contexto, estudamos a modificação superficial de um sistema polimérico à base de PVC-DEHP, via tratamento por plasma de N₂O₂, aplicado a metalização decorativa por deposição física de vapor (PVD). Para este sistema estudado, análises por ATR-FTIR não revelaram alterações significativas na superfície do composto além da indicação da presença de hidroxilas (3200-3500cm⁻¹), e alterações na região das carbonilas (1720cm⁻¹) após a exposição ao plasma. Análises por AFM revelaram que a rugosidade superficial é aumentada, apresentando-se constante (46,59 ± 9,51nm) acima de 240 segundos de tratamento. Efeito similar de estabilização é observado em medidas de ângulo de contato, onde após uma redução em 36% em seu valor mantém-se constante (39° ± 4°) para tratamentos com tempos acima de 240 segundos, apresentando-se mais hidrofílica. Ensaios de adesão *Pell Test* sobre a camada metalizada indicam que o tempo de 240 segundos de tratamento por plasma foi o tempo mínimo para atingir uma adesão suficiente para este sistema, apresentando uma área de material removido inferior a 5%.

Palavras-chave

Policloreto de vinila (PVC); Deposição Física de Vapor (PVD); Plastificantes; Tratamento por Plasma.

Plasma Surface Treatment of Plasticized PVC for Decorative PVD Applications

Abstract

The surface modification of polymeric materials has led to important advances for new industrial applications, allowing the replacement of engineering polymers by lower cost materials. In this context we study the surface modification of a polymeric material based on PVC-DEHP via N₂O₂ plasma treatment, applied to decorative metallization by physical vapor deposition (PVD). The ATR-FTIR analyzes did not reveal significant changes in the surface of the compound in addition to the presence of hydroxyls (3200-3500cm⁻¹), and changes in the carbonyl region (1720cm⁻¹) after exposure to plasma. On the other hand, AFM analyzes revealed that the surface roughness is increased, being constant (46.59 ± 9.51nm) above 240 seconds of plasma treatment. A similar effect was observed in contact angle measurements, which after a 36% reduction in its value remains constant (39° ± 4°) for plasma treatments with times above 240 seconds, being surface more hydrophilic. Adhesion tests on the metallized layer indicate that 240 seconds is the minimum time needed to achieve sufficient adhesion for this system, showing an area of removed material less than 5%.

Keywords

Polyvinyl chloride (PVC); Physical Vapor Deposition (PVD); Plasticizers; Plasma treatment.

I. INTRODUÇÃO

Atualmente os esforços em pesquisa e desenvolvimento de materiais têm se voltado ao estudo de novos produtos e processos com aplicação no setor produtivo. Neste contexto, a metalização de polímeros via processos limpos como PVD tem se mostrado bastante promissora, não apenas do ponto de vista econômico e comercial, mas também ambiental [1,2,3].

Dentre os diferentes materiais poliméricos utilizados na indústria, destacam-se os polímeros flexíveis devido a sua ampla aplicabilidade, envolvendo desde setores como da

indústria de microeletrônica, de autopeças e até calçadista [4,5,6]. Neste último caso, o PVC plastificado merece atenção especial, pois este polímero possui grande versatilidade atribuída principalmente à capacidade de incorporação de aditivos previamente a sua transformação em produto final. Este polímero pode ter suas características sintonizáveis em um amplo espectro de propriedades, variando desde o rígido ao extremamente flexível, tornando-o um dos mais versáteis polímeros termoplásticos [7,8].

No segmento de calçados, o PVC é uma boa opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou

*Grendene SA; [†]Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais -Universidade de Caxias do Sul - UCS.
mrfsoares@ucs.br

Data de envio: 28/09/2019

Data de aceite: 05/10/2019

compactos, com os quais podem ser produzidos calçados inteiramente moldados em uma única etapa [9]. Peças mais elaboradas com acabamentos mais sofisticados, tais como transparência ou brilho, podem ser produzidas mediante a formulação do composto, ou ainda, por processos tecnológicos inovadores como o PVD. Contudo, estas características desejáveis do PVC podem influenciar de maneira negativa quando o objetivo é o tratamento superficial, pois com uma quantidade elevada de plastificantes adicionados a formulação, onde a adesão superficial pode ser prejudicada devido à migração do plastificante [10]. No caso específico da metalização de polímeros, tratamentos superficiais via ataque químico, tratamento corona ou tratamento a plasma são muitas vezes necessárias para se atingir a adesão desejada, entre filme metálico ou camada de primer e o material polimérico [11,12,13,14,15].

Neste contexto, este trabalho busca avaliar a deposição decorativa de filmes finos metálicos, por um processo de evaporação térmica como PVD, em um sistema de PVC plastificado. Com o objetivo de desenvolver produtos que possuam como características finais propriedades elastoméricas e aparência metálica.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho utilizamos PVC Norvic® SP1000 Braskem em 100pcr, di-etilhexil-ftalato (DEHP) fornecidos pela Elequeiroz (40 pcr), óleo de soja epoxidado (OSE) (8 pcr) e estabilizante térmico Lubstab 114 fornecidos pela BBC Produtos Químicos (3 pcr). Para a metalização das amostras foram utilizados o primer GMETAL.000.000002 – Metalon verniz base coating, o catalisador GCAT.000.00014 – catalisador e o verniz protetor GMETAL.000.000001 – Metalon verniz top coating, fornecidos pela A Tonal Tintas e Vernizes e Alumínio de pureza 99,5%.

O composto foi inicialmente processado em um misturador de hélices, adicionados o PVC e estabilizante térmico ambos agitados até atingir a temperatura de 90°C, e em rotação contínua de 4000rpm. Imediatamente após foram adicionados os plastificantes primário (DEHP) e secundário (OSE) mantendo-se o sistema sob agitação até atingir 70°C. A mistura foi então descarregada e resfriada até atingir 40°C e processada em uma extrusora dupla rosca co-rotante. O composto de PVC produzido foi injetado no formato de placas de 200 x 300 x 4mm.

As placas produzidas foram cortadas em amostras de 40 x 40mm, lavadas em banho ultrassônico durante 10 minutos em solução aquosa alcalina de pH 8, em temperatura de 25°C e frequência de 21kHz. Garantindo a remoção completa de desmoldantes, plastificantes e quaisquer outros contaminantes superficiais. Na sequência as amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar durante 90 minutos em temperatura de 50°C.

Depois de secas, as amostras foram fixadas em uma metalizadora PVD comercial e tratadas por plasma em tempos distintos de 60, 120, 180, 240 e 300 segundos. Para cada tempo de tratamento foram utilizadas um conjunto de seis amostras. A tensão de plasma usada foi de 6000V DC em pressão de $1,7 \cdot 10^{-1}$ mbar de gás, com a mistura de 20/80 de

oxigênio e nitrogênio respectivamente. Após o tratamento, em um conjunto de três amostras de cada tempo de tratamento foi aplicado primer e posterior cura em estufa a 70°C por 45 minutos. Na sequência, as amostras foram novamente fixadas na metalizadora e realizada a metalização de Al em pressão de evaporação de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mbar durante 16 segundos, com uma corrente de 1700A aplicada no filamento. Ao término desse processo foi aplicado um verniz protetor com teor de 5% de reticulante e a cura realizada em estufa a 50°C durante 15 minutos.

A caracterização dos grupos funcionais da camada tratada por plasma foi feita por espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-FTIR), utilizando um espectrômetro PerkinElmer - Impact 400, equipado com cristal de diamante. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 450 cm^{-1} , aplicando 32 varreduras com resolução de 4cm^{-1} . A molhabilidade das superfícies foi avaliada por ângulo de contato, utilizando um Goniômetro modelo DSA30, marca KRÜSS, com $2\mu\text{l}$ de água MilliQ. As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram feitas em um microscópio eletrônico Zeiss, modelo EVO 50. As amostras foram submetidas à metalização por ouro e submetidas a análise por feixe de elétrons de 10 e 15keV. A textura superficial das amostras foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM) em modo de não contato, realizadas em um equipamento da Veeco modelo Nanoscope V. A análise de adesão da camada metalizada foi feita de acordo com a norma ASTM D 3359-09 [16], por meio de ensaios de *Peel Test*.

III. RESULTADOS

As análises por ATR-FTIR indicam modificações químicas ocorridas no composto PVC-DEHP após o tratamento por plasma, observando-se alterações em bandas distintas com aumento em sua intensidade e ou largura. A Figura 1 apresenta os espectros na região do infravermelho para as amostras sem o tratamento a plasma (0s), e tratada por plasma no tempo de 300 segundos. A figura destaca as bandas com as maiores alterações evidenciadas.

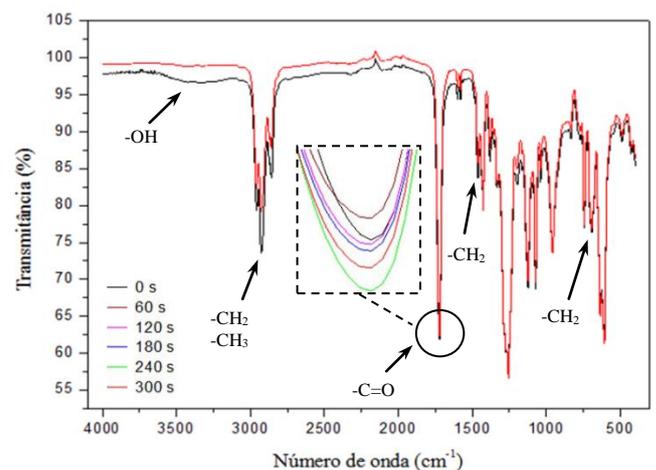


Fig. 1: Espectro FTIR comparativo do PVC-DEHP antes (em preto) e após 300s (em vermelho) de tratamento por plasma.

Tais modificações observadas evidenciam pelo menos dois tipos de alterações superficiais possíveis. A primeira pela modificação do polímero com a cisão de cadeias produzidas pela degradação fotolítica, devida ao bombardeamento de fótons do plasma, e evidenciada pelo aumento da intensidade de bandas referentes aos grupamentos CH_2 (~ 720 , ~ 1461 e $\sim 2927 \text{ cm}^{-1}$) e a possível formação de CH_3 ($\sim 2927 \text{ cm}^{-1}$) como indica o trabalho de Jing et al [17].

A segunda modificação está associada à enxertia e ou a implantação de novos grupos funcionais ao polímero. Segundo Decker et al [15], uma determinada mistura de gases faz com que o plasma produza grupos funcionais que irão reagir com o polímero. Assim, estes grupos formados pela ionização dos gases durante o tratamento a plasma é incorporada à superfície do polímero, via formação de radicais livres e pela cisão da cadeia polimérica. Tais grupos podem ser: hidroxilas ($-\text{OH}$), carbonilas ($-\text{C}=\text{O}$), ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e aminas ($-\text{NH}_x$) [18]. A presença de grupos de alta polaridade como hidroxilas e carbonilas é observada neste trabalho – Tabela 1.

Tab. 1: Frequências de vibração típicas de hidroxilas e carbonilas [19].

| | Grupo funcional | Número de onda |
|-----------|----------------------|---|
| Hidroxila | $-\text{OH}$ | $\sim 3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ |
| Carbonila | $-\text{C}=\text{O}$ | $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ |

A alteração do teor de carbonila e a presença de hidroxilas fica evidenciado para os diferentes tempos de tratamento por plasma, conforme apresentado na Figura 1.

Cabe ressaltar que uma investigação mais apurada se faz necessária na camada mais externa do composto, com o objetivo de identificar melhor o mecanismo de alteração química promovido pelo tratamento por plasma. Pois algum componente presente pode ter influência significativa no processo.

A topografia das amostras obtidas por AFM indicam alterações na rugosidade superficial em função do tempo de exposição ao tratamento por plasma. A Figura 2 apresenta os perfis obtidos para as amostras sem tratamento e após 300 segundos de exposição ao plasma.

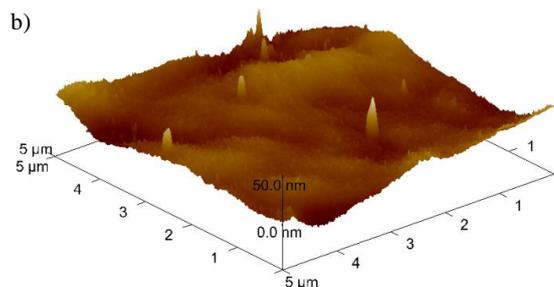
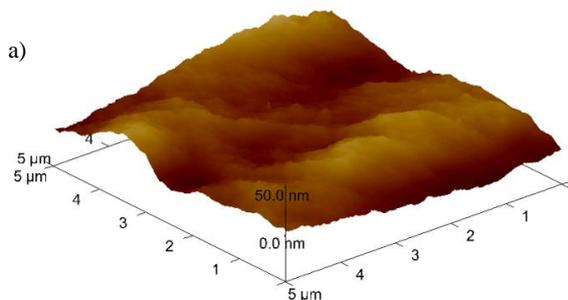


Fig. 2: Topografia da amostra de PVC-DEHP (a) antes do tratamento por plasma e (b) após do tratamento de 300 segundos com plasma.

A partir das imagens tridimensionais obtidas foi possível determinar a rugosidade média (R_a), em função do tempo de tratamento por plasma, conforme apresentado na Tabela 2 e representado na Figura 3.

Tab. 2: Rugosidade média (R_a) em função do tempo de tratamento por plasma

| Amostra | R_a (nm) |
|----------------|------------------|
| sem tratamento | $13,05 \pm 3,61$ |
| 60 segundos | — |
| 120 segundos | $25,91 \pm 8,29$ |
| 180 segundos | $27,52 \pm 8,09$ |
| 240 segundos | $46,59 \pm 9,50$ |
| 300 segundos | $42,09 \pm 7,36$ |

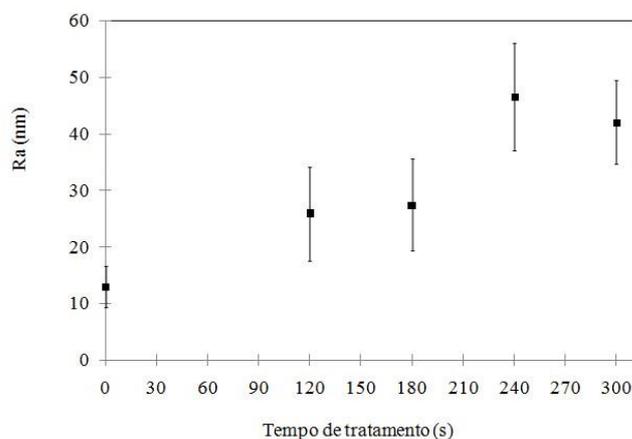


Fig. 3: Rugosidade média (R_a) para os diferentes tempos de tratamento por plasma

Observa-se que a rugosidade superficial das amostras é aumentada, conforme o tempo de exposição ao plasma havendo uma tendência de estabilização no valor de R_a médio, próximo a $\pm 45 \text{ nm}$, para tempos de tratamento acima de 240 segundos.

Trabalhos relacionados na literatura ao tratamento superficial por plasma, de compostos poliméricos por diferentes misturas gasosas, indicam uma tendência ao aumento da rugosidade nas superfícies dos materiais com o tempo de exposição. O tempo de exposição e densidade

energética do plasma induzem à microtexturização, o aumento de rugosidade e também uma possível criação de estruturas colunares [20,21,22,23]. Morfologias que podem ser observadas nas amostras de PVC tratadas neste trabalho, como é ilustrada na Figura 2b.

As medições do ângulo de contato para o sistema PVC-DEHP apresentam uma redução de seu valor conforme o aumento do tempo de tratamento por plasma. De $106,6^{\circ} \pm 4,3^{\circ}$ para a amostra sem tratamento a $39,1^{\circ} \pm 3,6^{\circ}$ para as amostras tratadas em 240 segundos. Indicando alterações superficiais devido a exposição ao plasma conforme pode-se observar nas Figuras 4 e 5.

A Figura 5 indica uma redução progressiva no ângulo de contato e uma estabilização em torno de $\sim 45^{\circ}$. Esta redução do ângulo de contato pode ser devida à modificação física da superfície da amostra com o aumento da rugosidade, conforme observado nas análises de AFM, com a indicação também de uma tendência de estabilização acima de 240 segundos de tratamento. Outro fator indicativo dessa redução, pode ser devida à modificação química da superfície da amostra com a criação dos grupamentos funcionais hidroxila e carbonila, identificados nas análises de infravermelho. Tais modificações resultam no aumento da energia superficial onde ambos efeitos conferem ao PVC-plastificado uma característica hidrofílica [14,15,24].

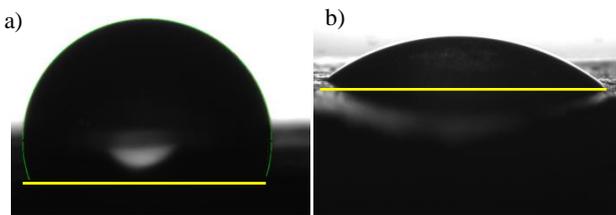


Fig. 4: Imagem da gota sobre o substrato sem tratamento (a) e (b) após 240 segundos de tratamento.

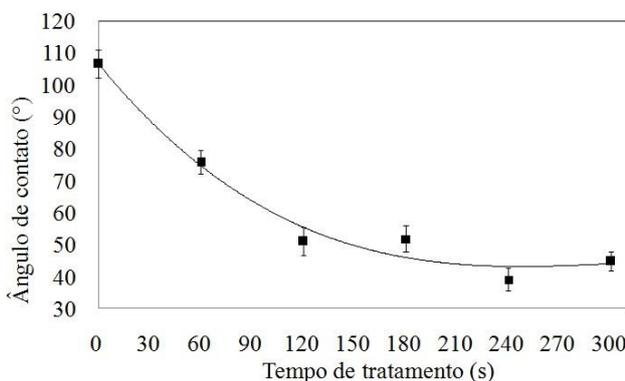


Fig. 5: Ângulo de contato em função do tempo de exposição ao plasma.

As micrografias de microscopia eletrônica obtidas para as amostras tratadas por plasma em diferentes tempos, não indicaram alterações significativas na topografia das amostras no que diz respeito às ondulações superficiais. Conforme pode-se verificar na Figura 6 para as amostras sem

tratamento a plasma e após 300 segundos de tratamento, respectivamente.

Apesar das indicações anteriores evidenciarem que a superfície das amostras tratadas foi alterada pela exposição ao plasma, as micrografias de MEV não evidenciam tais modificações. Isto sugere, que as modificações ocorreram em uma escala menor que a utilizada, possivelmente de ordem nanométrica ou subnanométrica.

Os ensaios realizados de *Pell Test* indicam que os compostos de PVC-DEHP tratados por plasma acima de 240 segundos apresentaram uma maior adesão para o filme composto por: *primer*, filme decorativo de alumínio e verniz. Apresentando uma a área removida de material inferior a 5% de acordo com a norma [16]. Para tempos de tratamento inferiores, o percentual de área removida variou entre 5 a 15%.

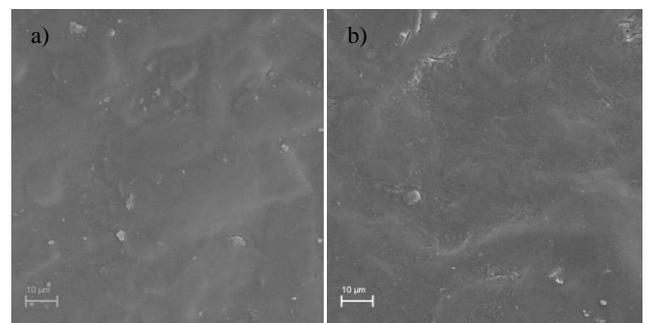


Fig. 6: Micrografia da amostra de PVC-DEHP (a) antes do tratamento e (b) após do tratamento de 300 segundos com plasma (esq.), em magnificação 2000x

IV. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliamos as modificações superficiais de um composto polimérico flexível à base de PVC-DEHP, tratado por plasma de N_2O_2 , com o objetivo de estudar a influência deste tratamento como uma etapa no processo de metalização decorativa de Al por PVD.

Foi observado a presença de modificações químicas e físicas nas superfícies tratadas devido a interação do gás de plasma com as cadeias poliméricas do composto de PVC-DEHP. Devido a um processo contínuo de cisão de cadeias poliméricas e pela incorporação de grupos funcionais, evidenciados pela a presença de hidroxilas e modificações de carbonilas apresentadas, além do aumento da rugosidade superficial das amostras como função do tempo de exposição ao plasma. Ambos os efeitos conferindo ao PVC plastificado uma característica mais hidrofílica conforme demonstrado.

Observa-se também que para tempos de tratamento superiores a 240 segundos há uma tendência a estabilização da textura e da molhabilidade superficial das amostras tratadas. Tempo este apresentado como o mínimo para se obter uma melhor adesão para o filme composto por: *primer*, filme decorativo de alumínio e verniz.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela empresa Grendene S.A.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] Mattox, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. (2010).
- [2] Baptista, A.; Silva, F.; Porteiro, J.; Míguez, J.; Pinto, G. *Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands*. *Coatings* 2018, 8, 402.
- [3] Baptista, A.; Pinto, G.; Silva, F.J.G.; Ferreira, A.A.; Pinto, A.G.; Sousa, V.F.C. *Wear Characterization of Chromium PVD Coatings on Polymeric Substrate for Automotive Optical Components*. *Coatings* 2021, 11, 555.
- [4] Nyabadza A, Vázquez M, Coyle S, Fitzpatrick B, Brabazon D. *Review of Materials and Fabrication Methods for Flexible Nano and Micro-Scale Physical and Chemical Property Sensors*. *Applied Sciences*. 2021; 11(18):8563
- [5] Paz, E, Jiménez, M, Romero, L, Espinosa, MM, Domínguez, M. *Characterization of the resistance to abrasive chemical agents of test specimens of thermoplastic elastomeric polyurethane composite materials produced by additive manufacturing*. *J Appl Polym Sci*. 2021.
- [6] Yang, G., Liu, X. & Lipik, V. *Evaluation of silica aerogel-reinforced polyurethane foams for footwear applications*. *J Mater Sci* 53, 9463–9472 (2018).
- [7] Nunes, L. R.; Rodolfo, A. Jr.; Ormanji, W., *Tecnologia do PVC*. São Paulo:ProEditores - Braskem, 2002.
- [8] Titow, W. V. *PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications*. Springer Netherlands, 1990.
- [9] Nass, L. I.; Heiberger, C. A. *Encyclopedia of PVC. V. 1*, New York: Marcel Dekker, 1986.
- [10] Wypych, G. *PVC Formulary*. ChemTec Publishing, 2009. P210-211.
- [11] X.F. Liu, Q.Y. Wu, H.G. Wang, *Effect of surface modifications and environment on the interfacial adhesion of polymer aluminum alloy*, *Materials Science and Engineering A*, Volumes 483–484, 15 June 2008, Pages 683-687.
- [12] Li, Denian, Tai, Qile, Feng, Qiang, Li, Qi, Xu, Xizhe, Li, Hairong, Xiong, Chuanxi. (2014). *Highly reflective and adhesive surface of aluminized polyvinyl chloride film by vacuum evaporation*. *Applied Surface Science*, 311, 541-548.
- [13] Vesel A., Zaplotnik R., Mozetič M, Primc G., *Surface modification of PS polymer by oxygen-atom treatment from remote plasma: Initial kinetics of functional groups formation*, *Applied Surface Science*, Volume 561, 2021.
- [14] Asadinezhad A, Lehocký M, Sába P, Mozetič M. *Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride*. *Materials*. 2012; 5(12):2937-2959.
- [15] Decker, W. Pirzada, S. Michael, M. Yializis, A. *Long Lasting Surface Activation of Polymer Webs*. Society of Vacuum Coaters - 43rd Annual Technical Conference Proceedings, 2000. P.379-385.
- [16] American Society for Testing and Material Standards (ASTM). ASTM D 3359-09: *Standard test methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, EUA, 2009.
- [17] Xiao-Jing, Guan-Jun, & Jie-Rong. *The effect of surface modification by nitrogen plasma on photocatalytic degradation of polyvinyl chloride films*. *Applied Surface Science*, 2008. 254(20), 6568-6574.
- [18] O. Dos Santos Ferreira, A. Stevens, C. Schrauwen, *Quantitative comparison of adhesion in metal-to-plastic systems*, *Thin Solid Films*, Volume 517, Issue 10, 31 March 2009, Pages 3070-3074.
- [19] Silverstein, R. M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, cap.2*. Wiley, 2015.
- [20] Inagaki, N. Tasaka, S. Hibi, K. *Improved adhesion between plasma-treated polyimide film and evaporated copper*, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994. 8:4, 395-410
- [21] Hernando S. Salapare, Ma. Gregoria Joanne P. Tiquio, Henry J. Ramos, *Superhydrophilic properties of plasma-treated Posidonia oceanica*, *Applied Surface Science*, Volume 273, 2013. Pages 444-447.
- [22] Kylian, O. Shelemin, A. Solar, P. Choukourov, A. Hanus, J. Vaidulych, M. Kuzminova, A. Biederman, H. *Plasma polymers: From thin films to nanocolumnar coatings*, *Thin Solid Films*, Volume 630, 2017. Pages 86-91.
- [23] Felix, T. Benetoli, L.O.B. Sérgio, S. Dotto, M.E.R. Debacher, N.A. *Temporal Evolution of Roughness Development on Polymer Surfaces Exposed to Non-Thermal Plasma*. *J. Braz. Chem. Soc.* 2020, v. 31, n. 10, pp. 2012-2022.
- [24] Prestes, S., Mancini, S., Rangel, E., Da Cruz, N., Schreiner, W., & Junior, A. *Plasma Treatment to Improve the Surface Properties of Recycled Post-Consumer PVC*. *Plasma Processes and Polymers*, 2015. 12(5), 456-465.



Eduardo R. Pasqual é graduado em Tecnologia em Polímeros (2006) e Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais (2016) pela Universidade de Caxias do Sul (UCS). Trabalha desde 2004 na Grendene e já atuou nas áreas de engenharia de processos, suprimentos e inovação. Possui experiência nas áreas industriais de desenvolvimento de materiais, processos e equipamentos. No Bergamotta Labs, laboratório de inovação da Grendene, atua como Head de Viabilização para os projetos desenvolvidos no sistema e também consultivos.



Márcio R. F. Soares Bacharel e Mestre em Física, e Doutor em Ciências pelo Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Possui experiência nas áreas de implantação iônica e interação de íons com a matéria, tribologia de sistemas de materiais compostos de matriz polimérica e na produção de partículas e nanopartículas via moagem em alta energia e síntese por micro-ondas. Foi professor vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais na Universidade de Caxias do Sul.