



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *SCRIPTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**DEPOSIÇÃO DE FILME METÁLICO DECORATIVO DE Al, POR
EVAPORAÇÃO TÉRMICA RESISTIVA, EM PVC PLASTIFICADO
COM DEHP E MODIFICADO POR PLASMA**

Eduardo Pasqual

Caxias do Sul

2016

EDUARDO PASQUAL

**Deposição de filme metálico decorativo de Al, por evaporação
térmica resistiva, em PVC plastificado com DEHP e modificado
por plasma**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
mestre em Engenharia e Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Márcio R. F. Soares

Caxias do Sul, Julho de 2016

P284d Pasqual, Eduardo Radaelli

Deposição de filme metálico decorativo de Al, por evaporação
térmica resistiva, em PVC plastificado com DEHP e modificado por
plasma / Eduardo Radaelli Pasqual. – 2016.

65 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Márcio Ronaldo Farias Soares.

1. Deposição decorativa PVC DEHP plasma. I. Soares, Márcio
Ronaldo Farias, orient. II. Título.

"Deposição de filme fino metálico de Al, por evaporação térmica resistiva, em PVC plastificado com DEHP ."

Eduardo Radaelli Pasqual

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 29 de julho de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel
Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Henrique Wanke
Universidade de Caxias do Sul

Trabalhos apresentados em congressos

Congresso: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em materiais – SBPmat 2014

Título: *Decorative Aluminium coating in plasticized PVC with DEHP*

Autores: Eduardo R. Pasqual, Luciane Calabria, Márcio R. F. Soares

Congresso: XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros – SLAP 2014

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

Autores: Eduardo R. Pasqual, Luciane Calabria, Márcio R. F. Soares

*Aos meus pais Alcione e Cleudes, e
à minha namorada Luciane.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio R. F. Soares, pelos ensinamentos, dedicação, paciência e confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho.

A UCS

À Grendene

Ao Geraldo

Aos amigos Sérgio, Tati, Thui e Cris.

A minha namorada Luciane

Aos professores e colegas do PGMAT e a todos que colaboraram com este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	16
CAPÍTULO I	18
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. OBJETIVO GERAL	19
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO II	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 POLI (CLORETO DE VINILA)	21
2.1.1 Plastificantes	24
2.1.2 Exsudação	27
2.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL POR PLASMA	28
2.3 <i>PRIMERS</i> E VERNIZES	29
2.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES EM MATERIAIS POLIMÉRICOS	30
2.4.1 Deposição de filmes finos por evaporação térmica resistiva	31
CAPÍTULO III	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32

3.2	MÉTODOS	32
3.2.1	Produção das amostras poliméricas	32
3.2.2	Preparação das amostras poliméricas metalizadas	34
3.2.3	Caracterização das amostras	36
CAPÍTULO IV		38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	ENSAIO DE PERDA DE MASSA DOS COMPOSTOS PVC-DEHP E PVC-DOA	38
4.2	ENSAIOS DE <i>PEEL TEST</i>	41
4.3	ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO EM ESTUFA DE UV NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	43
4.4	<i>GLOSSMETER</i>	44
4.5	MICROSCOPIA ÓTICA	44
4.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)	46
4.7	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	49
4.8	ÂNGULO DE CONTATO	52
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV	54
4.10	QUANTIFICAÇÃO DE CONSUMO DE ISOCIANATO (NCO)	56
CAPÍTULO V		58
5	CONCLUSÕES	58
CAPÍTULO VI		60
6	REFERÊNCIAS	60

LÍSTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A - ampère

AFM - Atomic Force Microscopy (microscopia de força atômica)

Al - alumínio

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATR-FTIR - Attenuated Total Reflectance FTIR Spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada)

Cal.cm⁻³ - caloria por centímetro cúbico

Cnano - Centro de nanotecnologia da UFRGS

DC - Direct Current

DOA - di-octil-adipato

DEHP - di-etilhexil-ftalato

g.cm⁻³ - gramas por centímetro cúbico

g.mol⁻¹ - gramas por mol

IUPAC - União internacional de química pura e aplicada

keV - quilo elétron-volt

kHz - quilohertz

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MDI - Metileno difenil diisocianato

mbar - milibar

mL - mililitro

mm - milímetro

N/A - Não atribuído

nm - manometro

OSE - Óleo de soja epoxidado

PVC - Poli (cloreto de vinila)

PVD – Physical Vapor Deposition (Deposição física em fase de vapor)

PU - Poliuretano

PCR - partes por cem de resina

pH - potencial hidrogenionico

Ra - rugosidade média

rpm - rotações por minuto

T_g - Transição vítrea

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

V - volt

θ - ângulo de contato

μ l - microlitro

μ m - micrometro

°C - graus Celsius

WCA - Water Contact Angle (ângulo de contato com água)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade básica de repetição (mero) do PVC [11]. _____	21
Figura 2. Partícula de PVC obtida pelo processo de suspensão [5]. _____	22
Figura 3. Partícula de PVC obtida pelo processo de emulsão [5]. _____	23
Figura 4. Ilustração do mecanismo de plastificação proposto para o PVC com o plastificante DEHP [19]. _____	25
Figura 5. Estrutura do plastificante DOA [24]. _____	27
Figura 6. Estrutura do plastificante DEHP [25]. _____	27
Figura 7. Adaptação de um esquema ilustrativo da atuação do plasma sobre uma superfície polimérica [41]. _____	29
Figura 8. Sistema de camadas sobrepostas do processo de metalização decorativa. _____	30
Figura 9. Representação do sistema de metalização por evaporação térmica [45]. _____	31
Figura 10. Representação do perfil de rosca utilizado para extrusão do composto de PVC. _____	33
Figura 11. Sistema de tratamento a plasma e metalização das amostras. _____	35
Figura 12. Esquema do sistema de tratamento por plasma DC. _____	35
Figura 13. Perda de massa dos compostos PVC-DEHP e PVC-DOA. _____	39
Figura 14. Perda de massa de plastificantes adipatos em relação à sua massa molecular. Adaptado de Wypych [23]. _____	40
Figura 15. Perda de massa de plastificantes ftalatos com relação à quantidade de carbonos do álcool utilizado como extensor de cadeia. Adaptado de Wypych [23]. _____	41
Figura 16. Tabela de classificação de área removida em ensaio de <i>PeelTest</i> estabelecidos pela norma ASTM D3359-09. _____	42
Figura 17. Amostra de PVC-DEHP (a) e PVC-DOA (b) após três ciclos de envelhecimento UV. _____	43

Figura 18. Amostra de PVC DEHP (a) e PVC DOA (b) após três ciclos de envelhecimento UV vistos em magnificação de 50 vezes.	45
Figura 19. Amostra de PVC DEHP (a) e PVC DOA (b) após três ciclos de envelhecimento UV vistos em magnificação de 100 vezes.	45
Figura 20. Espectro comparativo do PVC-DEHP antes e após 300 s de tratamento por plasma.	47
Figura 21. Espectro de FTIR-ATR das amostras de PVC sem e com tratamento por plasma em diferentes tempos, mostrando a modificação na região correspondente à hidroxila.	48
Figura 22. Espectro de FTIR-ATR das amostras de PVC sem e com tratamento por plasma em diferentes tempos, mostrando a modificação na região correspondente à carbonila.	49
Figura 23. Topografia da amostra de PVC-DEHP antes do tratamento por plasma (a) e após do tratamento com plasma por 60 (b), 120 (c), 180 (d), 240 (e) e 300 segundos (f).	50
Figura 25. Ângulo de contato em função do tempo de exposição ao plasma.	52
Figura 26. Imagem das gotas sobre as amostras tratadas a plasma nos tempos de 0, 60, 120, 180, 240 e 300 segundos, identificadas como a, b, c, d, e, e f respectivamente.	54
Figura 27. Micrografia das amostras de PVC-DEHP antes do tratamento (a) e após do tratamento com plasma por 60 (b), 120 (c), 180 (d), 240 (e) e 300 segundos (f), com magnificação de 2000 X.	55
Figura 28. Secção transversal de fratura criogênica indicando as diferentes camadas do filme depositado: 1) Verniz protetor; 2) Camada metálica; 3) <i>Primer</i> ; 4) Substrato PVC-DEHP.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do PVC plastificado [5].	23
Tabela 2. Formulações utilizadas no estudo.	32
Tabela 3. Gradiente de temperatura das zonas de extrusão utilizadas para obtenção das amostras.	33
Tabela 4. Descrição das zonas e funcionalidade dos elementos.	33
Tabela 5. Parâmetros de solubilidade do PVC e plastificantes [52].	40
Tabela 6. Ensaio <i>Peel Test</i> para os diferentes plastificantes.	42
Tabela 7. Medida de brilho das amostras de PVC-DOA e PVC-DEHP.	44
Tabela 8. Frequências de vibração típicas de Hidroxilas e Carbonilas [55].	48
Tabela 9. Rugosidade média (Ra) em função do tempo de tratamento por plasma.	51
Tabela 10. Teor de NCO de filmes sem e com tratamento a plasma.	57

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 sentido, foi conduzida no presente trabalho a modificação superficial dos compostos PVC-DOA e PVC-DEHP por tratamento por plasma de N_2O_2 , a fim de melhorar a adesão de uma camada metálica de alumínio, depositada por evaporação térmica resistiva, para aplicação em componentes da indústria calçadista [1].

O composto PVC-DOA apresentou maior perda de massa (1,07% p.) do que o composto PVC-DEHP (0,30% p.), além disso, após teste de envelhecimento UV-Vis, em ambos os sistemas metalizados, o sistema PVC-DOA teve a sua superfície alterada, apresentando perda do brilho metálico, tornando-se fosca. Por microscopia ótica percebe-se a alteração da topografia com o aumento da rugosidade. Baseado nestes resultados, somente para o composto PVC-DEHP foram avaliados diferentes de tempos de tratamento por plasma.

Análises por ATR-FTIR não revelaram alterações químicas significativas na superfície do composto, além da indicação da presença de hidroxilas ($3200-3500\text{ cm}^{-1}$) e alterações na região das carbonilas (1720 cm^{-1}), após a exposição ao plasma. Por outro lado, análises por AFM revelaram que a rugosidade da superfície é aumentada, apresentando-se constante ($46,59 \pm 9,51\text{ nm}$) acima de 240 segundos de tratamento. Efeito similar observado em medidas de ângulo de contato com água, que após uma redução em 36% em seu valor, mantém-se constante ($39^\circ \pm 4^\circ$) para tratamentos com tempos acima de 240 segundos, apresentando-se mais hidrofílica [2]. Micrografias obtidas por MEV da superfície tratada não revelaram mudanças significativas na textura superficial das amostras em função do tempo de tratamento, mantendo o mesmo padrão de ondulações do material original. Alterações

químicas não foram observadas por titulação do grupo –NCO, uma vez que, não houve diferença significativa no consumo de NCO tanto para as amostras com e sem tratamento.

Tais resultados indicam que o tratamento por plasma produziu modificações químicas e físicas na superfície da amostra, como observado pelo aumento da rugosidade, resultando no aumento da molhabilidade do material tratado. Testes de adesão realizados sobre a camada metalizada, de acordo com a norma ASTM D 3359-09, indicam que o tempo de tratamento por plasma de 240 segundos foi o mínimo necessário para atingir uma adesão suficiente para este sistema, apresentando uma área de material removido inferior a 5%.

ABSTRACT

The surface modification of polymeric materials has led to significant design advances of new industrial applications, besides allowing the replacement of engineering polymers by lower cost materials. Thus, in the present work, were performed the surface modification of PVC-DOA and PVC-DEHP compounds by N_2O_2 plasma treatment in order to improve the adhesion of a metallic aluminum layer, deposited by resistive thermal evaporation, for applications in components for the footwear industry [1].

The PVC-DOA compound presented higher weight loss (1.07% wt.) than the PVC-DEHP compound (0.30% wt.), in addition, after the UV-Vis test in both metallized systems, the PVC-DOA compound had its surface modified, showing a loss of metallic luster becoming it matte. The analysis by optical microscopy reveals a topographical modification in the metallic layer presenting an increase surface roughness. Based on these results, only for the PVC-DEHP compound different plasma treatment times were performed. ATR-FTIR analysis revealed no significant chemical changes in the surface of the PVC-DEHP compound, besides the presence of hydroxyl ($3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) and changes in the carbonyl region (1720 cm^{-1}) after exposure to plasma treatment. On the other hand, analyzes by AFM revealed that the surface roughness of the PVC-DEHP is increased, being constant ($46.59 \pm 9.51\text{ nm}$) after 240 seconds of plasma treatment. Similar effect is observed in water contact angle measurements, which after a 36% reduction in its value, its remains constant ($39^\circ \pm 4^\circ$) for plasma treatments with times greater than 240 seconds, doing the surface more hydrophilic [2]. SEM micrographs of the treated surface revealed no significant changes in the surface texture of the samples as a function of the plasma treatment time, maintaining the same waviness pattern of the original material. Chemical changes were not observed by titration of the -NCO group, since there was no significant difference in NCO consumption for both the untreated and plasma treated samples.

These results indicate that the N_2O_2 plasma treatment produced chemical and physical changes on the surface of the PVC-DEHP compound, as observed by increasing the surface roughness, resulting in increased wettability of the treated material. Adhesion tests performed on the metallized layer according to ASTM D 3359-09 indicate that the 240-second of plasma treatment time was the minimum required to achieve sufficient adhesion for this system, presenting a material area removed less than 5%.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os esforços em pesquisa e desenvolvimento em engenharia de materiais têm sido voltados ao estudo de novos produtos e processos com aplicação no setor produtivo. Neste contexto, a metalização de polímeros via processos limpos como a deposição física em fase de vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*) tem se mostrado bastante promissora, não apenas do ponto de vista econômico e comercial, mas também ambiental.

Dentre os materiais largamente utilizados na indústria, destacam-se os polímeros flexíveis devido a sua ampla faixa de aplicação, que vai desde a indústria de autopeças até a calçadista. Neste último caso, o poli (cloreto de vinila) (PVC) plastificado merece atenção especial.

Dados atualizados de 2015 mostram que a indústria de fabricação de PVC possui capacidade global de produção estimada em 63 milhões de toneladas por ano, estando presente em vários segmentos de mercado, fazendo com isso o PVC ser um dos polímeros mais utilizados no mundo [3]. A sua grande versatilidade é atribuída principalmente à capacidade de incorporação de aditivos previamente a sua transformação em produto final. O cloro presente na estrutura molecular do PVC lhe confere alta polaridade, o que aumenta sua afinidade com uma grande gama de aditivos [4]. Mediante a escolha e a dosagem adequada dos componentes da formulação, podem-se obter materiais poliméricos sob demanda para aplicações específicas. Dessa maneira, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, variando desde o rígido ao extremamente flexível, tornando-o um dos mais versáteis polímeros termoplásticos [5].

No segmento de calçados, o PVC surge como excelente opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou compactos, com os quais podem ser produzidas tanto sandálias inteiramente moldadas em uma única etapa. Calçados mais sofisticados com acabamentos mais elaborados, tais como transparência ou brilho que podem ser dosados mediante formulação do composto, ou ainda, por processos tecnológicos inovadores como o PVD [6,7]. 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, a adesão superficial pode ser prejudicada devido a migração do plastificante [8]. No caso específico da metalização de polímeros, tratamentos superficiais como ataque químico, plasma, flambagem e tratamento Corona são muitas vezes necessários para se atingir a adesão desejada entre o filme metálico e o primer ou a camada de material polimérico [1,9].

1.1. OBJETIVO GERAL

Obter artigos poliméricos macios e flexíveis com aparência metalizada para o uso decorativo em calçados, avaliando a deposição de filmes finos metálicos de Al por evaporação térmica em sistemas de PVC plastificado, bem como a funcionalização destas superfícies.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir e selecionar o composto PVC-DOA/DEHP.

Avaliar a perda de massa dos compostos, a adesão do filme metálico depositado por *Peel Test*, a degradação do material por envelhecimento UV-Vis, bem como os efeitos estéticos do envelhecimento por Glossmeter e microscopia ótica.

Avaliar a influência do plasma no processo de metalização do composto selecionado, utilizando espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e titulação do grupo – NCO, a fim de avaliar a química e a morfologia da superfície tratada.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Poli (cloreto de vinila)

O PVC é um polímero inerte, isolante térmico, elétrico e acústico, impermeável, não inflamável, queimando somente em presença de uma fonte de ignição. É compatível com muitos aditivos que o tornam um polímero facilmente processável por um grande número de técnicas, sem que este se degrade, o que permite a obtenção de produtos que atendem a uma ampla faixa de exigências em relação às propriedades mecânicas, tais como flexibilidade, resiliência e dureza. A presença do cloro na molécula do PVC (Figura 1) é a responsável pela sua característica antichama e por ser auto-extinguível [10].

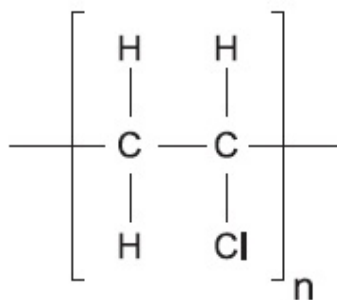


Figura 1. Unidade básica de repetição (mero) do PVC [11].

Este polímero deve sua ampla utilização à sua versatilidade, pois os artigos obtidos podem ser rígidos ou flexíveis, transparentes ou não; processados por calandragem, extrusão, termoformagem, espalmagem e injeção. Além disso, o PVC é uma das resinas de menor custo do mercado de plásticos [12].

O PVC pode ser obtido por diferentes técnicas de polimerização, como suspensão (Figura 2), micro-suspensão e emulsão (Figura 3).

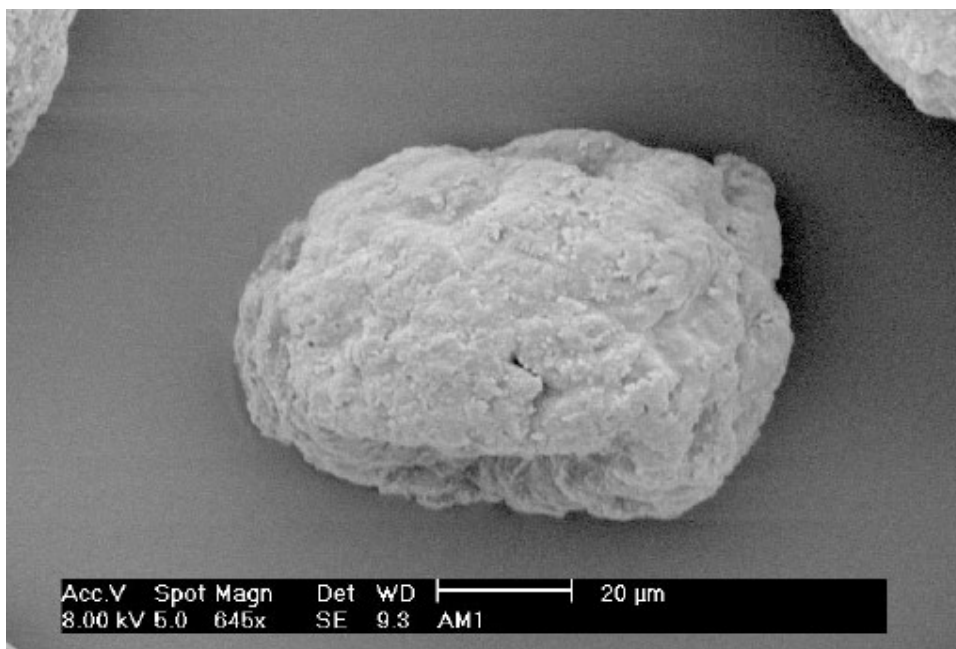


Figura 2. Partícula de PVC obtida pelo processo de suspensão [5].

As resinas de suspensão são porosas e normalmente são utilizadas para a obtenção de artigos pelos processos de injeção e extrusão, sendo precedidas de uma etapa de absorção dos plastificantes no processo conhecido por *dry-blend*. Enquanto que as resinas de microsuspensão e emulsão (Figura 3) apresentam baixa porosidade e são aplicadas na fabricação de artigos que possuem geometrias complexas e/ou alto nível de detalhamento. Por apresentar o polímero em fase líquida, as resinas de emulsão são próprias para o preenchimento de todos os detalhes, e que posteriormente seguem para o processo de cura em forno, como os processos de imersão, rotomoldagem e pela dosagem direta em moldes [13, 14].

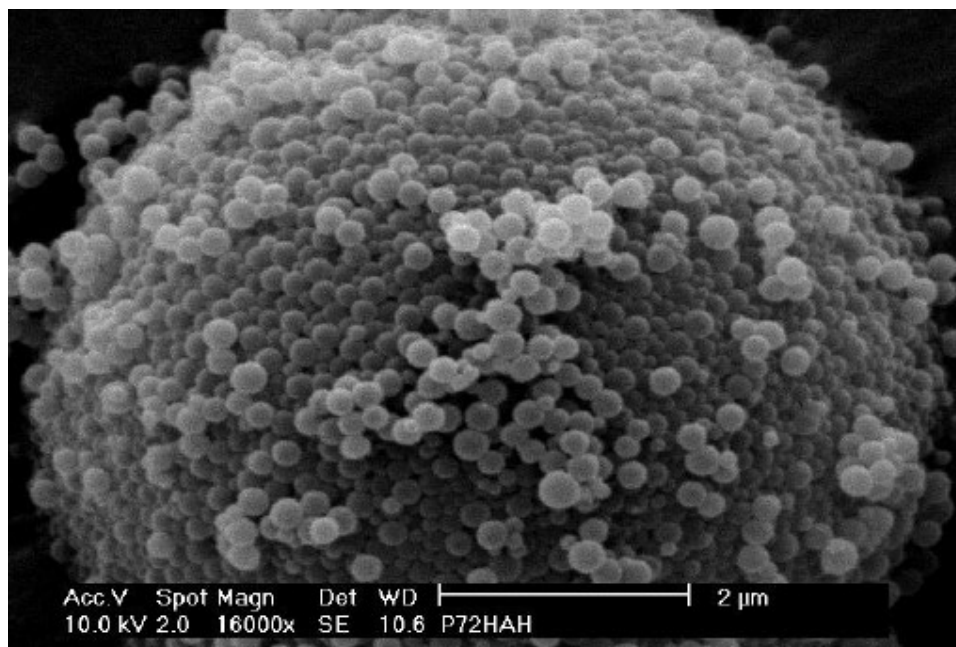


Figura 3. Partícula de PVC obtida pelo processo de emulsão [5].

A diversidade das suas aplicações é atribuída à polaridade da molécula que permite o uso de diferentes aditivos, possibilitando a produção de compostos com variadas propriedades físicas (Tabela 1). Nos compostos de PVC a densidade depende da sua cristalinidade, bem como da sua composição (tipos e/ou quantidade de polímero, aditivos, pigmento ou cargas), além de também depender das interações moleculares entre as partes polares das moléculas de plastificante, como por exemplo, anel aromático e ligações éster e o polímero por meio das interações de van der Waals e interações dipolo-dipolo [13, 15].

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do PVC plastificado [5].

Densidade	1,10 - 1,45 g.cm ⁻³
Dureza	15 – 90 Shore A
Absorção de água	0,15 – 1,00%
T _g (polímero puro)	87 °C
Cristalinidade	< 3%
Ponto de fusão	N/A

Aproximadamente 40% do mercado de materiais poliméricos para a manufatura de dispositivos médicos, como tubos flexíveis, conjuntos de infusão, linhas de hemodiálise e tubos de circulação extracorpórea, pertence aos diferentes compostos de PVC plastificado. A escolha está ligada à suas características de transparência, inércia química, facilidade de esterilização e durabilidade, devido à sua alta temperatura de transição vítrea (T_g) a adição de plastificantes de diferentes tipos e em variados volumes se torna necessária para aumentar as suas possibilidades de aplicações [16].

2.1.1 Plastificantes

Os plastificantes são compostos químicos de baixa massa molar, que conferem aos polímeros flexibilidade, resiliência, maciez e melhor processabilidade quando utilizados em compostos. Podem ser sintéticos, de fonte natural ou ainda os naturais modificados, como os ftalatos, cardanóis e óleo de soja epoxidado (OSE), respectivamente [17, 18].

O modo de atuação dos plastificantes faz com que eles permeiem as cadeias poliméricas espaçando-as, reduzindo a atração intermolecular e por consequência, aumentando a flexibilidade do sistema de tal forma a diminuir as forças de van der Waals que são as responsáveis pela rigidez do PVC entre as cadeias poliméricas, conforme Figura 4 [11].

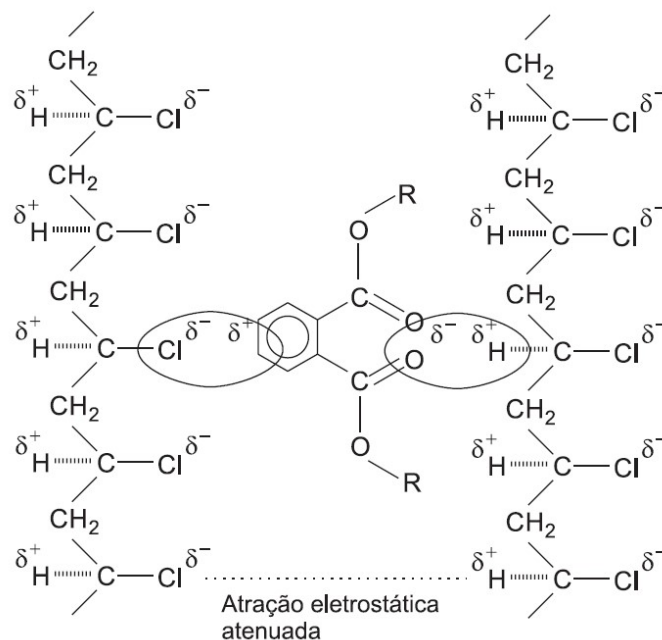


Figura 4. Ilustração do mecanismo de plastificação proposto para o PVC com o plastificante DEHP [19].

Há três diferentes mecanismos de plastificação propostos, conhecidos por teorias da plastificação e são propostos da seguinte maneira:

De acordo com a *Teoria de lubrificação*, quando o sistema é aquecido, as moléculas do plastificante se difundem no polímero e enfraquecem as interações polímero-polímero (van der Waals e Dipolo-dipolo). Assim, as moléculas de plastificante atuam de modo a reduzir as forças de interação polímero-polímero e previnem a formação de uma rede rígida. Isso diminui a T_g e permite que as cadeias do polímero movam-se rapidamente, resultando num aumento da flexibilidade, maciez e alongamento.

A *Teoria do Gel* considera o polímero plastificado nem como um sólido, nem como um líquido, mas um estado intermediário, mantido unido por uma fraca rede tridimensional de forças de ligação secundárias. Estas forças de ligação atuam entre o plastificante e o polímero e são facilmente superadas por solicitações exteriores aplicadas ao polímero, permitindo a sua flexão, alongamento e compressão.

A *Teoria do volume livre* é definida pelo conceito de que há uma medida de espaço interno livre dentro de um polímero. À medida que o volume livre é aumentado, mais espaço ou volume livre é fornecido para haja o movimento das cadeias poliméricas [20].

Em um polímero no estado vítreo há pouco volume livre, quando o volume livre é pequeno as moléculas não podem se mover com facilidade, isto torna o polímero rígido e duro. Quando o polímero é aquecido acima da T_g , a energia térmica e as vibrações moleculares criam volume livre adicional, o que permite que as moléculas de polímero possam se mover rapidamente. O volume livre também pode ser aumentado por meio da modificação da cadeia principal do polímero, pela adição de grupos laterais e também por aditivos de baixa massa molecular, tais como plastificantes. Isso tem como efeito a redução da T_g , pelo afastamento das cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e tornando o PVC macio e elástico [21].

Como efeito desse tipo de modificação, tem-se alteradas as condições de processamento e propriedades do produto final, tais como dureza, temperatura de amolecimento *Vicat* e também a diminuição da T_g do polímero, pois esta é a razão mais comum para o uso de plastificantes [7,22,23].

Conforme dito anteriormente, os plastificantes são divididos em famílias de acordo com suas características químicas, como exemplo os adipatos e os ftalatos. Nas Figuras 5 e 6 são mostradas as estruturas químicas dos plastificantes Dioctyl hexanedioate (IUPAC) ou Di-octil-adipato (DOA) e Bis(2-ethylhexyl) phthalate (IUPAC) ou Di-etilhexil-ftalato (DEHP), respectivamente. Neste trabalho, a escolha destes dois plastificantes é justificada pelo custo, disponibilidade de volume para atender à demanda e proximidade com o local de utilização.

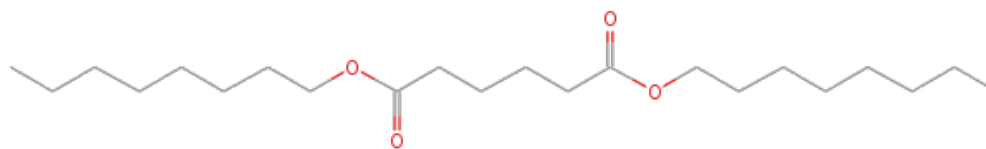


Figura 5. Estrutura do plastificante DOA [24].

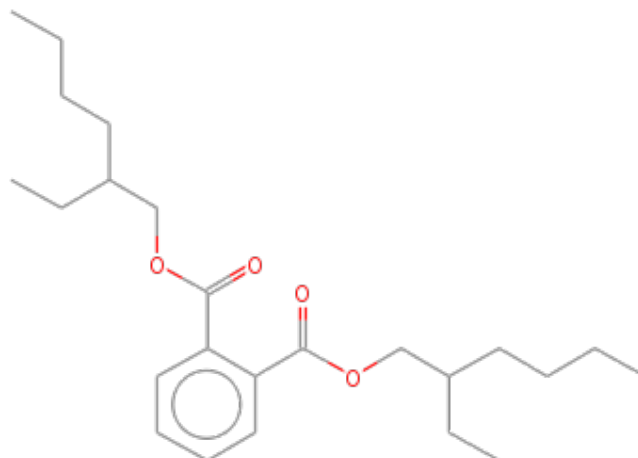


Figura 6. Estrutura do plastificante DEHP [25].

2.1.2 Exsudação

O PVC é um dos polímeros em que se utiliza a maior quantidade de aditivos e por isso possui a maior possibilidade de migração de plastificantes e aditivos o que causa preocupação no seu uso [26,27]. Como não há ligação química entre o plastificante e o polímero, o plastificante tende a migrar para fora ou para outro meio em contato, em função do tempo [28]. A exsudação dos plastificantes é um fenômeno que ocorre prioritariamente de duas maneiras: evaporação e difusão. Basicamente, o mecanismo de evaporação consiste na volatilização do plastificante que se encontra livre na superfície do polímero. A difusão ocorre dentro do polímero, onde a migração geralmente ocorre de acordo com a Segunda Lei de *Fick*, para a superfície do polímero [26,29,30,31].

Esta diferença na migração tem sido atribuída aos tipos de estruturas moleculares dos plastificantes, uma vez que, eles normalmente possuem alta mobilidade na matriz polimérica. Isso é devido a sua massa molecular relativamente baixa e também pela alta concentração utilizada em formulações, de modo que a exsudação ocorra facilmente para o meio circundante. A taxa com que o fenômeno de exsudação ocorre está diretamente relacionada com a estrutura molecular, massa molar e impedimento estérico do plastificante. A quantidade de plastificante que migra depende de vários fatores, tais como o tipo e a concentração inicial do plastificante, o tempo de armazenamento e temperatura. No polímero, fatores como maior massa molar e menor teor de ligações cruzadas podem aumentar a permanência do plastificante, assim reduzindo a taxa de exsudação do mesmo [26,32].

2.2 Tratamento Superficial por Plasma

Pode-se considerar o plasma como um meio eletricamente neutro, constituído de íons positivos, espécies excitadas, fótons e elétrons em um grande número de átomos neutros [33,34]. O processo de tratamento por plasma é reconhecido por alterar as propriedades físico-químicas superficiais de materiais poliméricos, tais como: adesão, capacidade de impressão, molhabilidade, permeabilidade, condutividade, biocompatibilidade e adesão celular, sendo estas alcançadas facilmente dentro de um curto intervalo de exposição ao tratamento [35,36,37]. Os principais fenômenos que ocorrem na superfície do polímero quando tratados por plasma são: erosão, formação de ligações cruzadas, enxertia e outras alterações químicas como adição, substituição e formação de grupos funcionais, sempre em função do tipo de espécies ativas presentes no plasma, oriundos dos diferentes gases e misturas utilizados no tratamento, como ilustra a Figura 7 [38,39,40]. Além disso, industrialmente o plasma é reconhecido pela sua propriedade de limpeza e remoção de umidade na preparação de superfícies para o tratamento das mesmas [41].

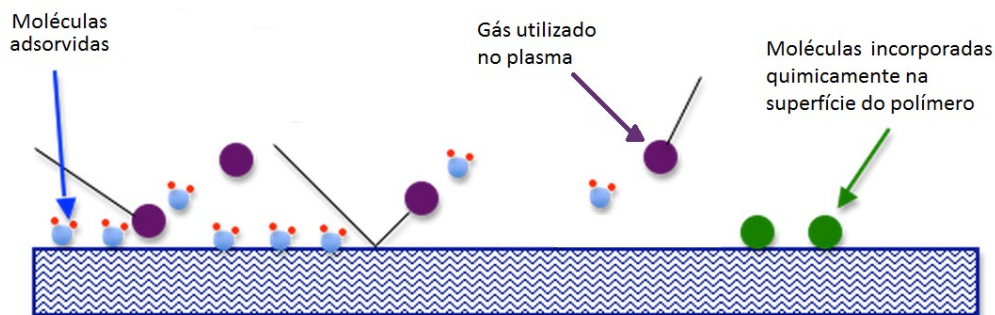


Figura 7. Adaptação de um esquema ilustrativo da atuação do plasma sobre uma superfície polimérica [41].

Um dos maiores e mais importantes campos na modificação dos materiais poliméricos é a melhoria de suas propriedades adesivas. Onde neste caso, o tratamento de uma superfície polimérica por plasma é capaz de tornar esta superfície hidrofóbica em adesivamente ativa, resultando na possibilidade de ligação do polímero com vários tipos de revestimentos e proteções [42].

2.3 *Primers* e Vernizes

A função do *primer* é atuar como camada promotora de adesão entre o substrato polimérico e o recobrimento metálico [43]. Para garantir parâmetros de elevada taxa de reflexão e, portanto brilho metálico, primeiramente se necessita garantir a adequada fixação e o perfeito nivelamento do *primer* no substrato polimérico, pois esta camada irá recobrir as imperfeições do substrato e um bom nivelamento resultará em uma camada perfeitamente reflexiva. Para isso normalmente utilizam-se *primers* com sistema de rápida secagem, baseados em poliuretanos (PU), com sistema de cura térmica e de composição adequada para o processo seguinte de evaporação em vácuo. [44].

Já após o recobrimento metálico é necessário proteger esta camada dos danos que essa possa sofrer durante o uso. Para isso, utiliza-se uma camada de verniz transparente para realizar o recobrimento da camada metálica, a fim de proteger contra danos físicos e ataques

químicos, dependendo das necessidades. Além disso, há a possibilidade de utilizar vernizes pigmentados para obter artigos com cores que podem imitar outros metais tais como ouro, bronze, cromo, cobre e etc. [41]. O sistema que utiliza o *primer* aplicado sobre o substrato polimérico, seguido da camada metálica e protegido pelo verniz é representado na Figura 8.

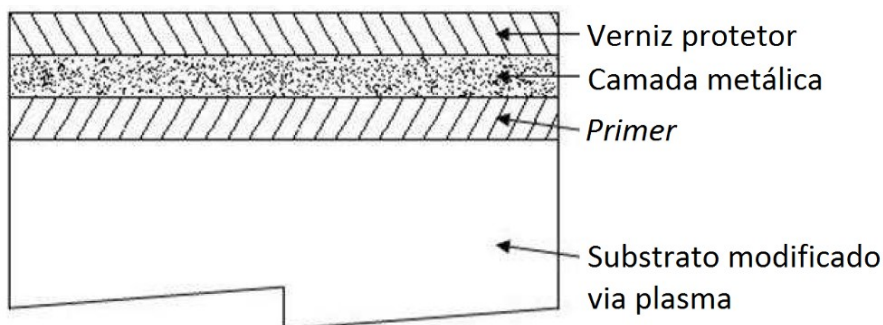


Figura 8. Sistema de camadas sobrepostas do processo de metalização decorativa.

2.4 Deposição de filmes em materiais poliméricos

A metalização é entendida como o processo pelo qual uma camada metálica é depositada sobre um substrato não-metálico (polímeros, cerâmicos e papel) ou metálico. A maioria das metalizações decorativas utiliza o alumínio como camada metálica, pois o mesmo é de baixo custo, tem elevada reflexão da luz e é de fácil evaporação [45]. O objetivo é melhorar o desempenho, no caso de um recobrimento funcional ou a percepção de valor, no caso de um produto com o revestimento decorativo. Dentre os diversos processos industriais de metalização por PVD, o sistema por evaporação térmica resistiva foi escolhido para ser usado neste trabalho por requerer um investimento inicial menor, quando comparado ao processo de Magnetron Sputtering, além de possuir um menor tempo de ciclo de processo e por consequência maior produtividade.

2.4.1 Deposição de filmes finos por evaporação térmica resistiva

A tecnologia de metalização por evaporação térmica resistiva utiliza a condensação de um vapor metálico sobre o objeto a ser revestido. Este vapor é gerado no interior de uma câmara em baixa pressão (10^{-4} mbar), por meio do aquecimento direto (via filamento) ou indireto (fusão em cadinho) do material até a sua evaporação e deposição no substrato. A espessura da camada de metal depositada costuma variar entre 10 nanômetros e alguns micrômetros dependendo dos parâmetros do processo [46]. Abaixo, na Figura 9, está representado um sistema de evaporação térmica resistiva para deposição de filmes decorativos. O sistema é composto pelo substrato de PVC que será metalizado, a fonte de calor composta por um resistor helicoidal de tungstênio e o alumínio como material de revestimento posicionado dentro do resistor para evaporação.

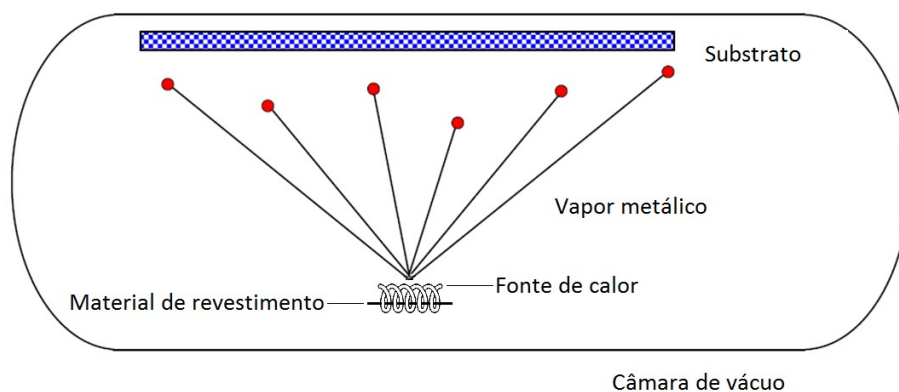


Figura 9. Representação do sistema de metalização por evaporação térmica [45].

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a preparação dos compostos poliméricos foram utilizados PVC Norvic® SP1000 fornecido pela Braskem, e os plastificantes DOA e DEHP fornecidos pela Elequeiroz, óleo de soja epoxidado (OSE) e estabilizante térmico Lubstab 114 fornecidos pela BBC Produtos Químicos. As respectivas formulações estão descritas na Tabela 2. 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 ALCOA liga 1350 de pureza 99,5%.

Tabela 2. Formulações utilizadas no estudo.

Materiais	Quantidade (g)
PVC SP1000	100
Plastificante primário	40
Plastificante secundário OSE	8
Estabilizante térmico CaZn	3

3.2 Métodos

3.2.1 Produção das amostras poliméricas

Em um misturador de hélices Metalmaq DM20 foram adicionados o PVC e o estabilizante térmico, ambos foram agitados até atingirem a temperatura de 90°C em rotação de 4.000 rpm. Imediatamente foi adicionada a mistura dos plastificantes primário (DOA ou

DEHP) e secundário (OSE), onde, após a adição, o sistema permaneceu sob agitação até atingir 70°C. Depois a mistura foi descarregada e resfriada até a temperatura de 40°C.

Após resfriada, a mistura foi processada em uma extrusora dupla rosca co-rotante Coperion ZSK-18 Megalab conforme o gradiente de temperatura da Tabela 3 e perfil de rosca indicado na Figura 10.

Tabela 3. Gradiente de temperatura das zonas de extrusão utilizadas para obtenção das amostras.

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	145	165	170	175	180	185	185

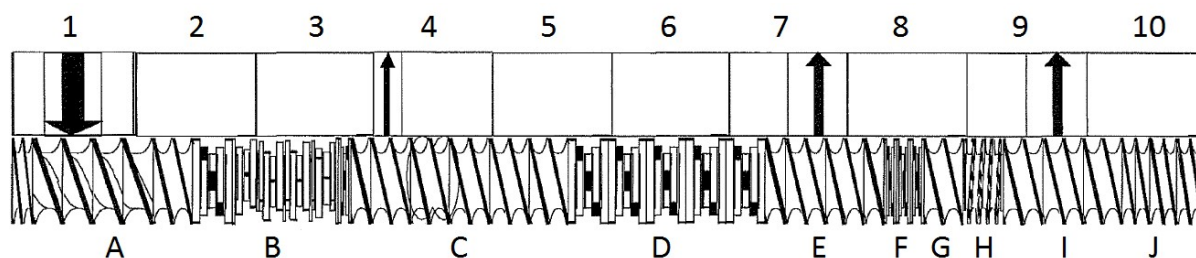


Figura 10. Representação do perfil de rosca utilizado para extrusão do composto de PVC.

Na Tabela 4, mostrada abaixo, são indicadas as funcionalidades das diferentes zonas de processamento do perfil da rosca de extrusão.

Tabela 4. Descrição das zonas e funcionalidade dos elementos.

Zona	Funcionalidade	Secção	Funcionalidade
A	Transporte	1	Alimentação principal
B	Amassamento	2	
C	Transporte	3	
D	Amassamento	4	Alimentação <i>side feeder</i>
E	Transporte	5	

F	Amassamento tipo abacaxi	6	
G	Transporte	7	Degasagem atmosférica
H	Passo esquerdo	8	
I	Transporte	9	Degasagem assistida por vácuo
J	Transporte compressão	10	

O composto de PVC processado foi injetado em placas de 200 x 300 x 4 mm em uma injetora Sandretto 430/110.

3.2.2 Preparação das amostras poliméricas metalizadas

As placas produzidas foram cortadas em amostras de dimensão 40 x 40 mm, lavadas em um sistema de lavagem giratório assistido por ultrassom durante 10 minutos em solução aquosa alcalina de pH 8 em temperatura de 25°C e frequência de 21 kHz para a remoção completa de desmoldantes, plastificante superficial exsudado e quaisquer outros contaminantes. Após 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 dispositivo para o tratamento por plasma em tempos de 60, 120, 180, 240 e 300 segundos, realizado em um equipamento Metal3 modelo MV 1310/1 STD – Figura 11. A tensão de plasma usada foi de 6.000 V DC, em pressão de $1,7 \cdot 10^{-1}$ mbar de gás com a mistura de 20/80 de Oxigênio e Nitrogênio respectivamente. Na Figura 12 é ilustrado um esquema do sistema tratamento por plasma, composto basicamente por um sistema de vácuo, um sistema de controle de gases e um sistema de alta tensão geradora do plasma (fonte DC), além da câmara de tratamento.

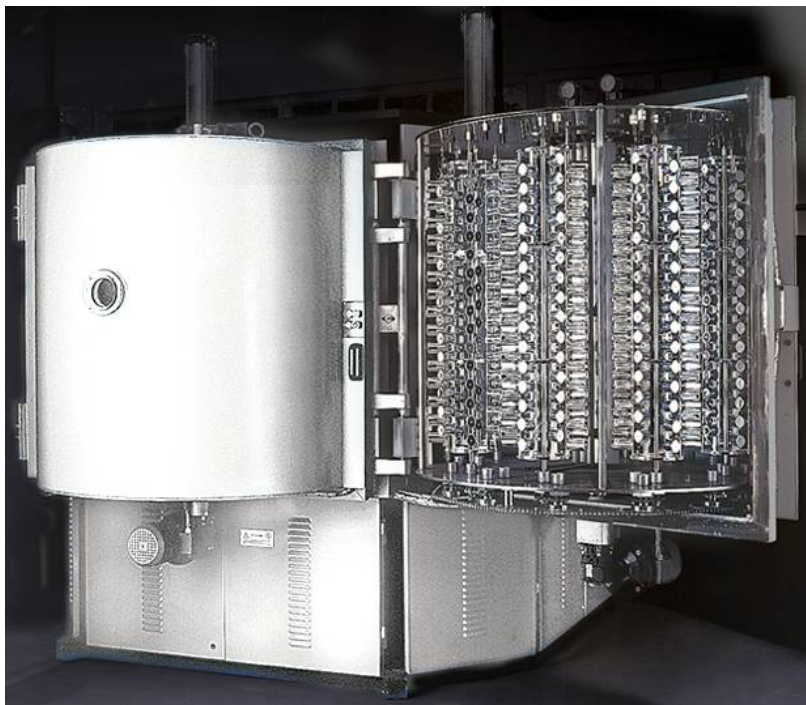


Figura 11. Sistema de tratamento a plasma e metalização das amostras.

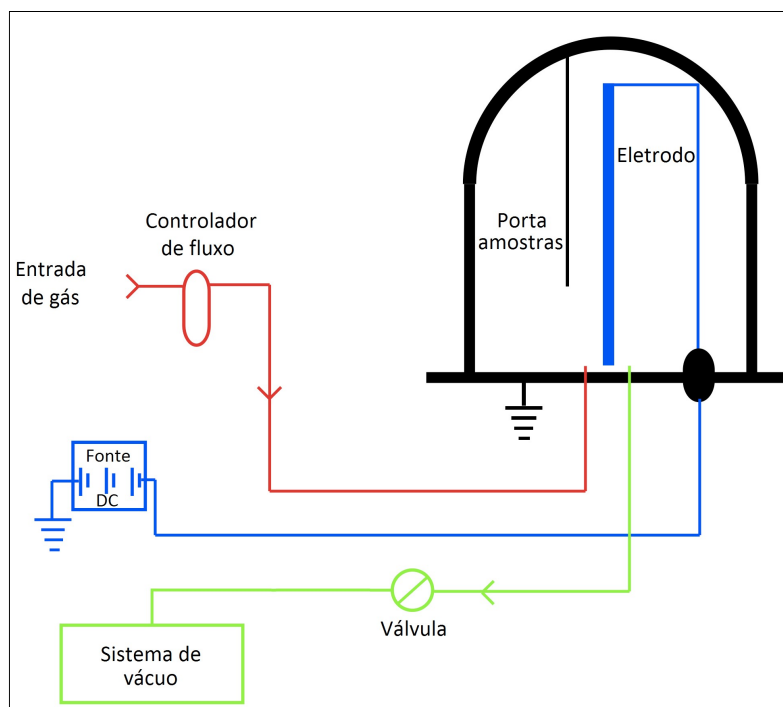


Figura 12. Esquema do sistema de tratamento por plasma DC.

Após o tratamento por plasma foi realizada a aplicação de *primer* e o sistema foi curado em estufa a 70°C durante 45 minutos. Na sequência as amostras foram metalizadas com Al. A metalização com alumínio foi feita no mesmo equipamento para o tratamento a plasma, utilizando pressão de evaporação de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, durante 16 segundos e uma corrente aplicada de 1.700 A. A última etapa do processo de metalização decorativa foi a aplicação de verniz protetor. Para esta utilizou-se verniz com teor de 5% de reticulante e a cura foi realizada em estufa a 50°C durante 15 minutos.

3.2.3 Caracterização das amostras

No ensaio de exsudação os corpos de prova foram submetidos à temperatura de 50°C durante sete dias em uma estufa com circulação forçada de ar em um equipamento marca Biomatic, modelo 356. Após isso, a medida de perda de massa das amostras foi feita utilizando uma balança analítica modelo BK6000 II, marca Gehaka no laboratório de testes físicos da Grendene.

A medição do ângulo de contato com água foi realizada utilizando um Goniômetro modelo DSA30, marca KRÜSS, com 2 µl de água MilliQ, no L3FNano da UFRGS. A espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-FTIR) das amostras foi realizada em um espectrômetro modelo Spectrum 400 da PerkinElmer, no Laboratório de Caracterização de Materiais II (LCMAT II) da UCS, os espectros foram obtidos na região de 4.000 a 450 cm^{-1} aplicando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram obtidas em um MEV EVO 50 da Zeiss e um TM-1000 Tabletop da Hitachi. As amostras foram fixadas com fita de carbono em suporte de alumínio e submetidas à metalização por ouro. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 10 e 15 keV, no Cnano da UFRGS e no Centro Técnico da Braskem em Triunfo-RS respectivamente.

As análises de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em um equipamento da marca Veeco, modelo Nanoscope V no Centro Técnico da Braskem em Triunfo-RS. As imagens de microscopia ótica foram feitas em um microscópio óptico Olympus BXFM equipado com estágio motorizado XYZ e objetivas de 5, 10, 50 e 100 x, acoplado a um Espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution da Horiba do Instituto de Materiais Cerâmicos da UCS.

A análise de medição de brilho foi conduzida baseada na medida fotoelétrica de reflexão incidente nos ângulos de 20°, 60° e 85° diretamente na superfície da película da amostra, utilizando um medidor de brilho Multi Gloss GM-269 Konica Minolta, no Laboratório de Polímeros – LPOL da UCS.

Para a análise de *Peel Test* os corpos de prova foram preparados e analisados seguindo a norma ASTM D 3359-09 [47]. Para o ensaio de envelhecimento em estufa de exposição ao ultravioleta, segundo a norma ASTM G 154-12a [48], utilizou-se uma estufa de UV-Vis Marca Comexim, no laboratório de testes físicos da Grendene. O ensaio é realizado em temperatura onde durante o ciclo de envelhecimento os sistemas metalizados são expostos a ciclos alternados de calor, na temperatura de 70°C e de radiação UV, durante oito horas de exposição em cada ciclo.

As titulações das amostras de PVC plastificado e PVC puro foram realizadas no Laboratório de Reologia – Reol da UCS, seguindo a norma ASTM D 2572-97 [49], para determinar o teor de isocianato consumido, e por consequência a quantidade de hidroxilas geradas nas amostras tratadas por plasma.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente serão apresentados resultados referentes aos testes de perda de massa, *Peel Test*, Envelhecimento UV-Vis, *Glossmeter* e microscopia óptica, para ambos os compostos de PVC-DEHP e PVC-DOA, e comparados a fim de determinar qual o sistema PVC-plastificante é o mais adequado para a metalização. Na sequência serão apresentados os resultados obtidos de ATR-FTIR, AFM, ângulo de contato, MEV e titulação do grupo -NCO, relacionados ao desempenho do sistema metalizado escolhido frente ao tratamento por plasma, realizados em diferentes tempos de exposição. Estes testes têm o objetivo de determinar qual o tempo de tratamento apresenta a melhor aderência da camada metalizada.

4.1 Ensaio de perda de massa dos compostos PVC-DEHP e PVC-DOA

De acordo com os ensaios de perda de massa, nota-se que o composto PVC-DOA perdeu mais massa, após o ensaio ao longo de 168 horas, do que o composto PVC-DEHP, conforme é apresentado na Figura 13.

Este resultado indica que pode haver uma menor interação intermolecular do plastificante DOA com a cadeia polimérica do PVC, visto que a perda de massa ocorre pela difusão do plastificante para a superfície das amostras, evidenciada após a limpeza destas. Este efeito pode ser atribuído à diferença de massa molar entre os plastificantes, pois o DOA possui 370,6 g/mol e o DEHP 390,5 g/mol, à presença do anel aromático no DEHP e linearidade da molécula de DOA, o que influencia diretamente no aumento da difusão do mesmo. Pois massas menores possuem maior mobilidade e maior propensão à migração [32],

além de afetar o nível de interação eletrostática entre o plastificante e o polímero [19]. Conforme Madaleno [50], resultado semelhante foi obtido em testes utilizando diferentes plastificantes. A forma da molécula e a menor massa da cadeia do plastificante resultaram em uma maior perda de massa no composto de PVC.

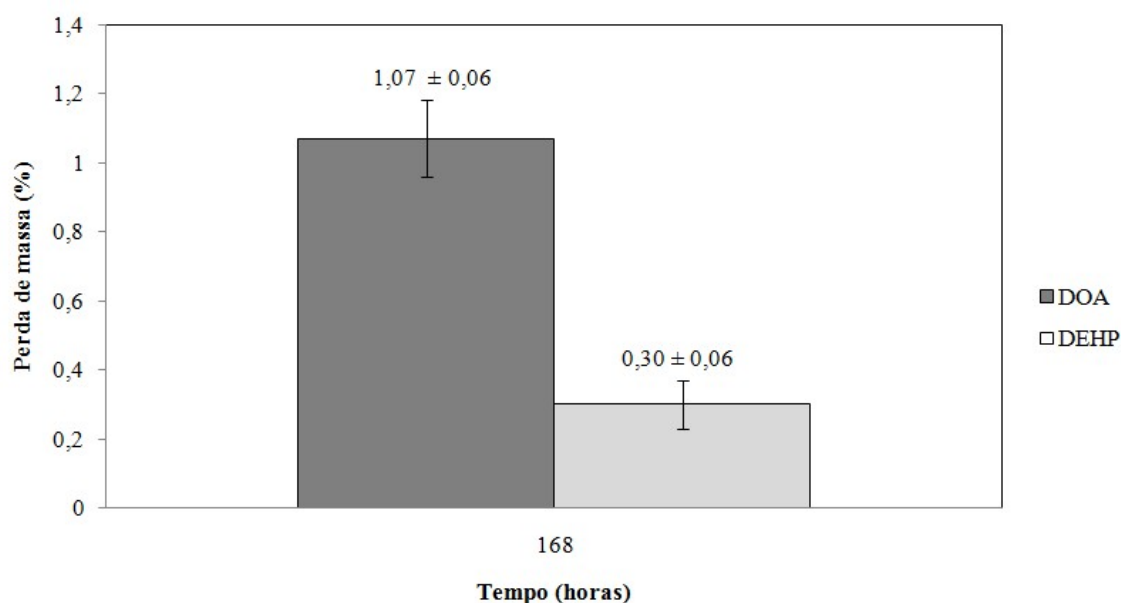


Figura 13. Perda de massa dos compostos PVC-DEHP e PVC-DOA.

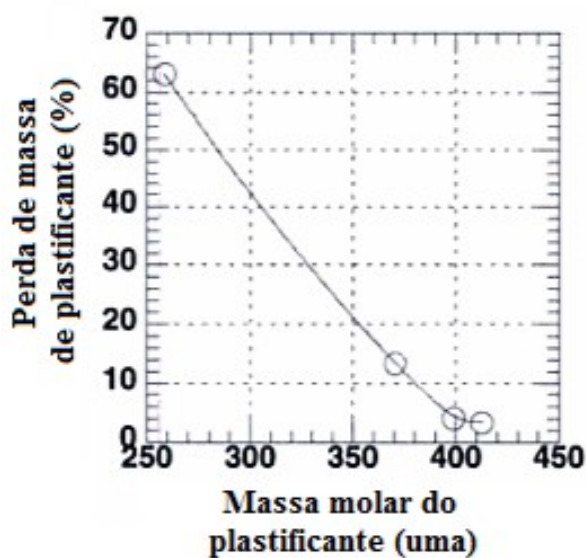
Além disso, a solubilidade dos polímeros é um fator complexo que pode variar em função de inúmeras variáveis, incluindo a massa molar, grau de cristalinidade, extensão das ramificações e temperatura. Usualmente os valores de solubilidade atuam como referência e ponto de partida para a escolha de solventes e plastificantes, como regra, quanto menor a diferença entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do plastificante, melhor será a solubilidade [51].

Quando comparados o resultado de perda de massa do teste, com os respectivos parâmetros de solubilidade do PVC e dos plastificantes, conforme indicado na Tabela 5, percebe-se que o DOA possui um parâmetro de solubilidade mais próximo ao do PVC do que o DEHP, e, portanto, teoricamente uma melhor solubilidade.

Tabela 5. Parâmetros de solubilidade do PVC e plastificantes [52].

Materiais	Parâmetro de solubilidade (Cal.cm⁻³)^{1/2}
PVC	9,5
DOA	8,7
DEHP	7,9

Porém, no caso dos plastificantes adipatos, a perda de massa é um fator bastante crítico e está diretamente relacionado à massa molar e é menos influenciado pelo parâmetro de solubilidade, conforme mostrado na Figura 14 abaixo:

**Figura 14.** Perda de massa de plastificantes adipatos em relação à sua massa molecular.

Adaptado de Wypych [23].

Ambas as medições de perda de massa, apresentadas nas Figuras 14 e 15, foram conduzidas durante um período de 24 horas, em temperatura de 87°C em compostos contendo 50 partes de plastificante.

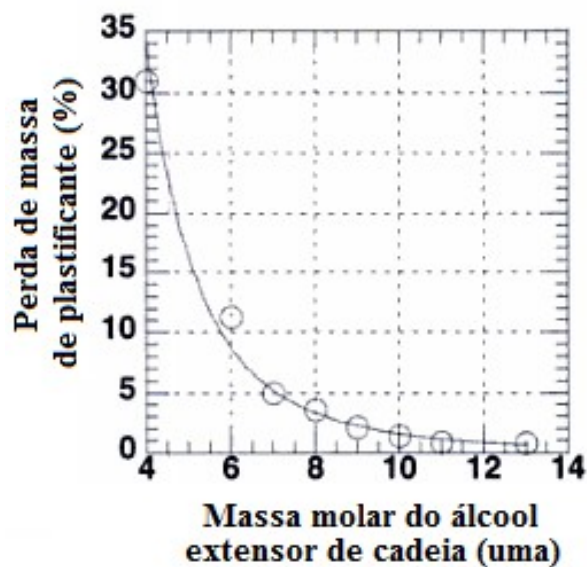


Figura 15. Perda de massa de plastificantes ftalatos com relação à quantidade de carbonos do álcool utilizado como extensor de cadeia. Adaptado de Wypych [23].

Em ambos os plastificantes é utilizado um álcool extensor de cadeia que possui 8 carbonos, o 2-etil-hexanol no processo de fabricação do plastificante. Enquanto que o DOA, com massa de 370,6 g/mol tem perda de massa maior do que 10%, o DEHP com massa de 390,5 g/mol perdeu menos que 5% de massa, ou seja, a perda de massa do DEHP é menor que a metade do DOA, corroborando o resultado obtido pelo teste de perda de massa.

4.2 Ensaios de *Peel Test*

Os resultados obtidos pelos ensaios de *Peel Test* (Tabela 6), demonstram que o composto PVC-DEHP tratado por plasma apresenta melhor adesão para o filme composto por: *primer*, filme decorativo de alumínio e verniz, quando comparado ao composto PVC-DOA. Apesar do substrato polimérico possuir alta flexibilidade e migração de plastificantes para a superfície, o que dificulta a adesão de qualquer filme metálico mesmo este sendo relativamente fino, o resultado do teste de adesão obtido pelo composto PVC-DEHP foi

satisfatório, segundo os critérios estabelecidos pela norma ASTM D3359-09 que define a área removida para cada seção analisada, conforme ilustrado na Figura 16 [47].

Tabela 6. Ensaio *Peel Test* para os diferentes plastificantes.

Materiais	Classificação	Percentual de área removida
PVC-DOA	2B	15 – 35%
PVC-DEHP	4B	< 5%

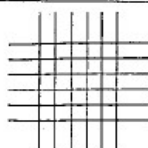
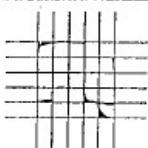
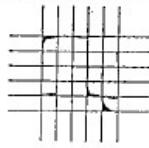
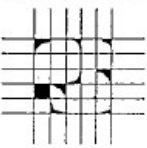
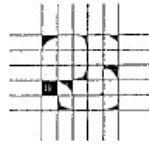
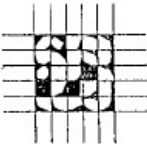
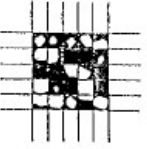
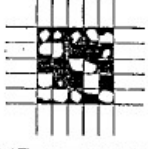
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	 
2B	15 - 35%	 
1B	35 - 65%	 
0B	Greater than 65%	

Figura 16. Tabela de classificação de área removida em ensaio de *Peel Test* estabelecidos pela norma ASTM D3359-09.

De acordo com os resultados observados na Tabela 6, o fato do composto PVC-DEHP apresentar os melhores resultados pode estar relacionado a dois fatores: um associado ao tratamento por plasma, no que se refere ao aumento da rugosidade superficial e na adição de grupos funcionais na superfície da amostra, o que incrementaria a interação do composto com o filme depositado, sendo ele físico ou químico [53]; e outro por um efeito térmico associado à difusão e a migração do plastificante para a superfície do PVC-plastificante, onde o composto PVC-DEHP, conforme mostrado na Figura 13 apresentou uma menor perda de massa comparado ao PVC-DOA. Assim, a presença de plastificante livre na superfície da amostra pode estar afetando a força de adesão entre ela e o filme depositado, impedindo uma interação ou ancoragem mais efetiva no caso do PVC-DOA.

4.3 Ensaios de envelhecimento em estufa de UV na região do ultravioleta visível

O ensaio de exposição ao UV-Vis mostra que, após três ciclos de envelhecimento, não houve alteração na coloração do verniz de proteção para ambas as amostras, pois estes permaneceram transparentes. Porém a aparência do sistema metalizado PVC-DOA (Figura 17-b) apresentou perda do brilho metálico, enquanto o sistema metalizado PVC-DEHP (Figura 17-a) manteve-se inalterado.

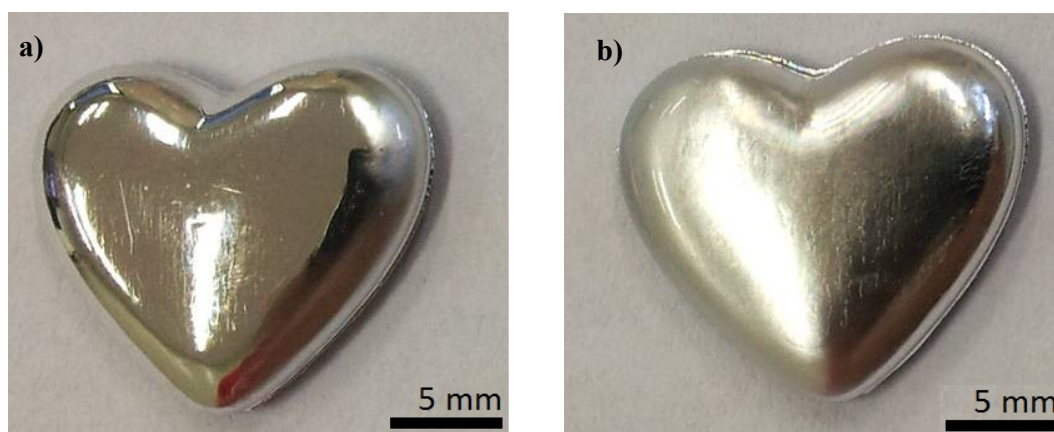


Figura 17. Amostra de PVC-DEHP (a) e PVC-DOA (b) após três ciclos de envelhecimento UV.

4.4 Glossmeter

O brilho das amostras foi medido nos ângulos de 20°, 60°, 85° e calibrado antes de efetuar as leituras. Os resultados foram obtidos após 10 leituras em diferentes pontos da película. Na Tabela 7, estão indicados os valores obtidos para cada ângulo em unidade de brilho (UB) para as amostras PVC-DOA e PVC-DEHP.

Tabela 7. Medida de brilho das amostras de PVC-DOA e PVC-DEHP.

Materiais	UB 20°	UB 60°	UB 85°
PVC-DOA	2,98 ± 0,55	6,44 ± 1,39	0,08 ± 0,09
PVC-DEHP	989,20 ± 254,89	690,90 ± 23,62	97,35 ± 2,95

Observa-se que após o ensaio de envelhecimento UV a amostra de PVC-DEHP manteve o aspecto metálico e o elevado brilho, com o valor de $97,35 \pm 2,95$ UB para o ângulo de 85°, ao contrário da amostras PVC-DOA que após o envelhecimento apresentaram brilho de apenas $0,08 \pm 0,09$ UB. Este efeito está relacionado à camada metalizada, uma vez que nos ensaios de envelhecimento não foram observados alterações de coloração do verniz protetor.

4.5 Microscopia Ótica

As Figuras 18 e 19 mostram, respectivamente as imagens obtidas por microscopia ótica. Notam-se alterações significativas no perfil topográfico da camada metálica do composto PVC-DOA - Figuras 18-b e 19-b, onde o mesmo efeito não é observado para o composto PVC-DEHP - Figuras 18-a e 19-a.

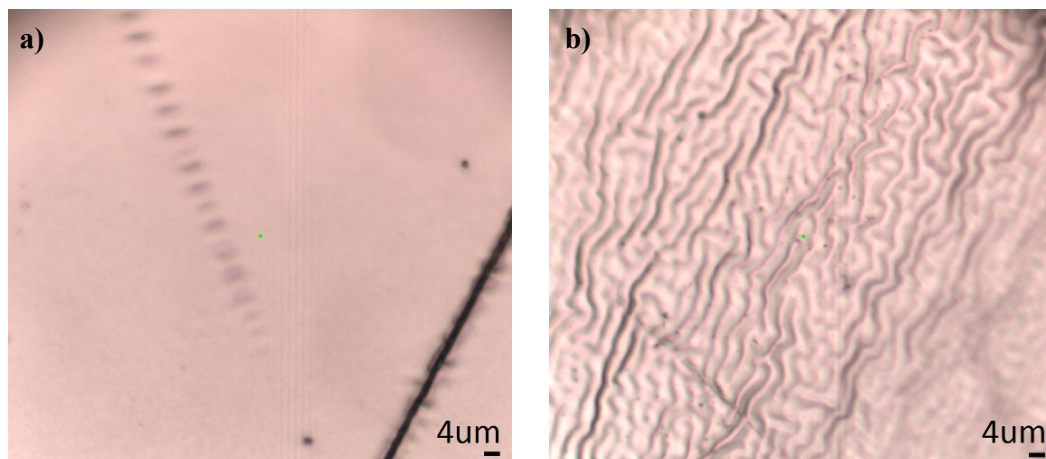


Figura 18. Amostra de PVC DEHP (a) e PVC DOA (b) após três ciclos de envelhecimento UV vistos em magnificação de 50 vezes.

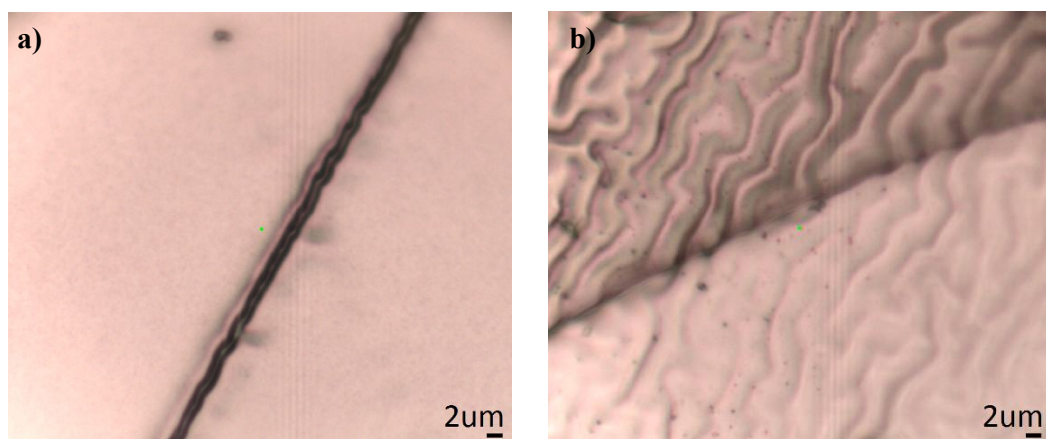


Figura 19. Amostra de PVC DEHP (a) e PVC DOA (b) após três ciclos de envelhecimento UV vistos em magnificação de 100 vezes.

Considerando a temperatura de 70°C a qual os sistemas foram submetidos durante os ciclos de envelhecimento UV, pode-se relacionar a perda de brilho à modificações da superfície metalizada pela migração do plastificante para a superfície do composto PVC-DOA, uma vez que a migração do DOA é mais pronunciada, havendo uma indicação de que o DOA possa ter plastificado o filme de *primer*. A migração do plastificante para a interface alterou a topografia da camada metálica gerando um aumentando de rugosidade, conforme

pode-se observar nas Figuras 18-b e 19-b. Como consequência do aumento da rugosidade da camada metálica, a luz incidente passou a ser espalhada em diferentes direções, conferindo ao alumínio um aspecto fosco conforme observado na Figura 17-b.

Assim, com base nos resultados apresentados acima, o sistema PVC-DEHP mostrou ser o mais adequado para a metalização, uma vez que manteve seu brilho e apresentou menor deslocamento do filme depositado após os ensaios. Na sequência serão apresentados os resultados obtidos para o composto PVC-DEHP frente aos parâmetros de tratamento por plasma.

4.6 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-FTIR)

As análises por espectroscopia de infravermelho foram realizadas para as amostras de PVC-DEHP antes e após os diferentes tempos de tratamento por plasma e todas as amostras foram analisadas pelo modo ATR.

Abaixo, a Figura 20 apresenta os espectros na região do infravermelho para as amostras sem tratamento (0 s) e com tratamento por plasma para o maior tempo de exposição (300 s). As análises indicam modificações químicas ocorridas na superfície das amostras após o tratamento por plasma. São observadas alterações em bandas distintas, com aumento de intensidade e/ou largura em:

3200-3500 cm^{-1} – Deformação axial do grupo -OH, forte e larga.

2927 cm^{-1} – Deformação assimétrica dos grupos CH_2 e CH_3

1720 cm^{-1} – Deformação axial de C=O posição normal, intensa e relativamente livre de interferências;

1461 cm^{-1} – Vibração dos grupos CH_2 pertencentes ao anel aromático

720 cm^{-1} – Vibração simétrica no mesmo plano dos hidrogênios do grupo CH_2 pertencentes à cadeia principal do polímero.

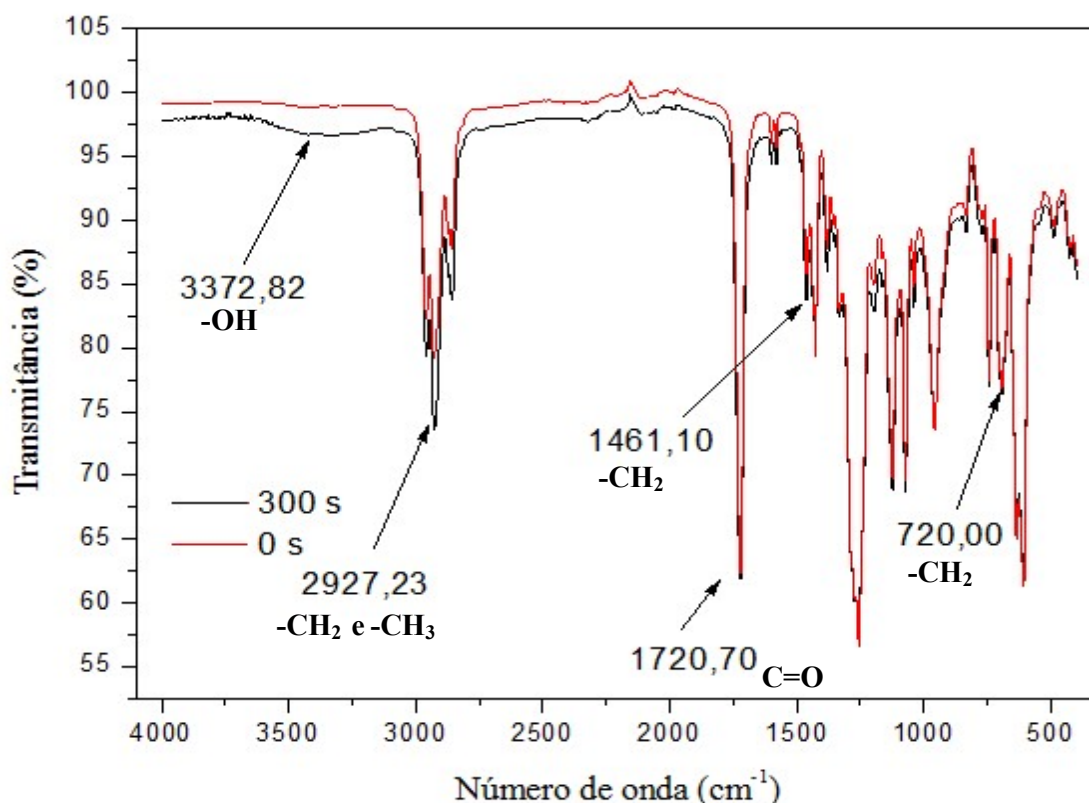


Figura 20. Espectro comparativo do PVC-DEHP antes e após 300 s de tratamento por plasma.

As modificações ocorridas no PVC-DEHP evidenciam dois tipos de modificação superficial, o primeiro é formado pela modificação do polímero, com a cisão de cadeias gerada pela degradação fotolítica induzida pelo bombardeamento de fótons do plasma e é evidenciado pelo aumento da intensidade das bandas correspondentes aos grupos CH_2 e possível formação de CH_3 [54].

O segundo tipo de modificação está relacionado à enxertia e/ou implantação de novos grupos funcionais ao polímero. Segundo Decker et al. [36], com relação ao tratamento por plasma, uma determinada mistura de gases faz com que o plasma produza grupos funcionais que irão reagir com o polímero. Estes grupos são formados pela ionização dos gases durante a geração do plasma e incorporados à superfície do polímero durante o tratamento via formação

de radicais livres e pela cisão da cadeia polimérica. Tais grupos neste caso, podem ser: hidroxilas (-OH), carbonilas (-C=O), ácidos carboxílicos (-COOH) e aminas (-NH_x). A presença de grupos de alta polaridade como (-OH) e (-C=O) é observada neste trabalho [53] – Tabela 8.

Tabela 8. Frequências de vibração típicas de Hidroxilas e Carbonilas [55].

	Grupo funcional	Número de onda
Hidroxila	-OH	~ 3200-3500cm ⁻¹
Carbonila	-C=O	~1720cm ⁻¹

O aumento do teor de carbonila e a presença de hidroxilas fica evidenciado para os diferentes tempos de tratamento por plasma, conforme é mostrado nos espectros de ATR-FTIR das Figuras 21 e 22, onde o PVC, sem tratamento por plasma, não apresenta a banda característica do grupo hidroxila e as demais amostras tratadas exibem a banda em diferentes intensidades.

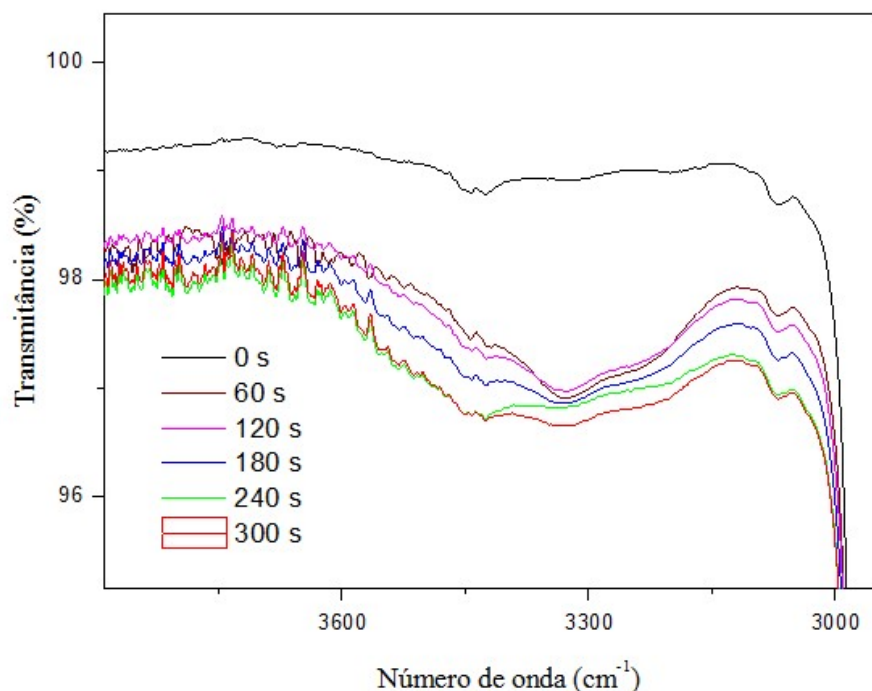


Figura 21. Espectro de FTIR-ATR das amostras de PVC sem e com tratamento por plasma em diferentes tempos, mostrando a modificação na região correspondente à hidroxila.

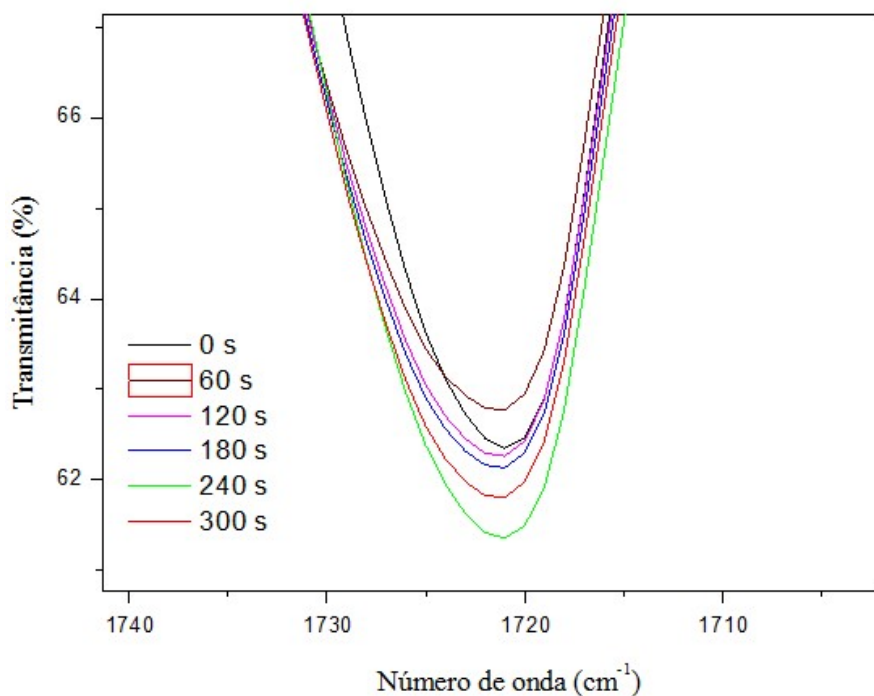


Figura 22. Espectro de FTIR-ATR das amostras de PVC sem e com tratamento por plasma em diferentes tempos, mostrando a modificação na região correspondente à carbonila.

4.7 Microscopia de força atômica (AFM)

A topografia das amostras obtidas por AFM, conforme apresentado na Figura 23, indicam alterações na rugosidade superficial em função do tempo de exposição ao tratamento por plasma.

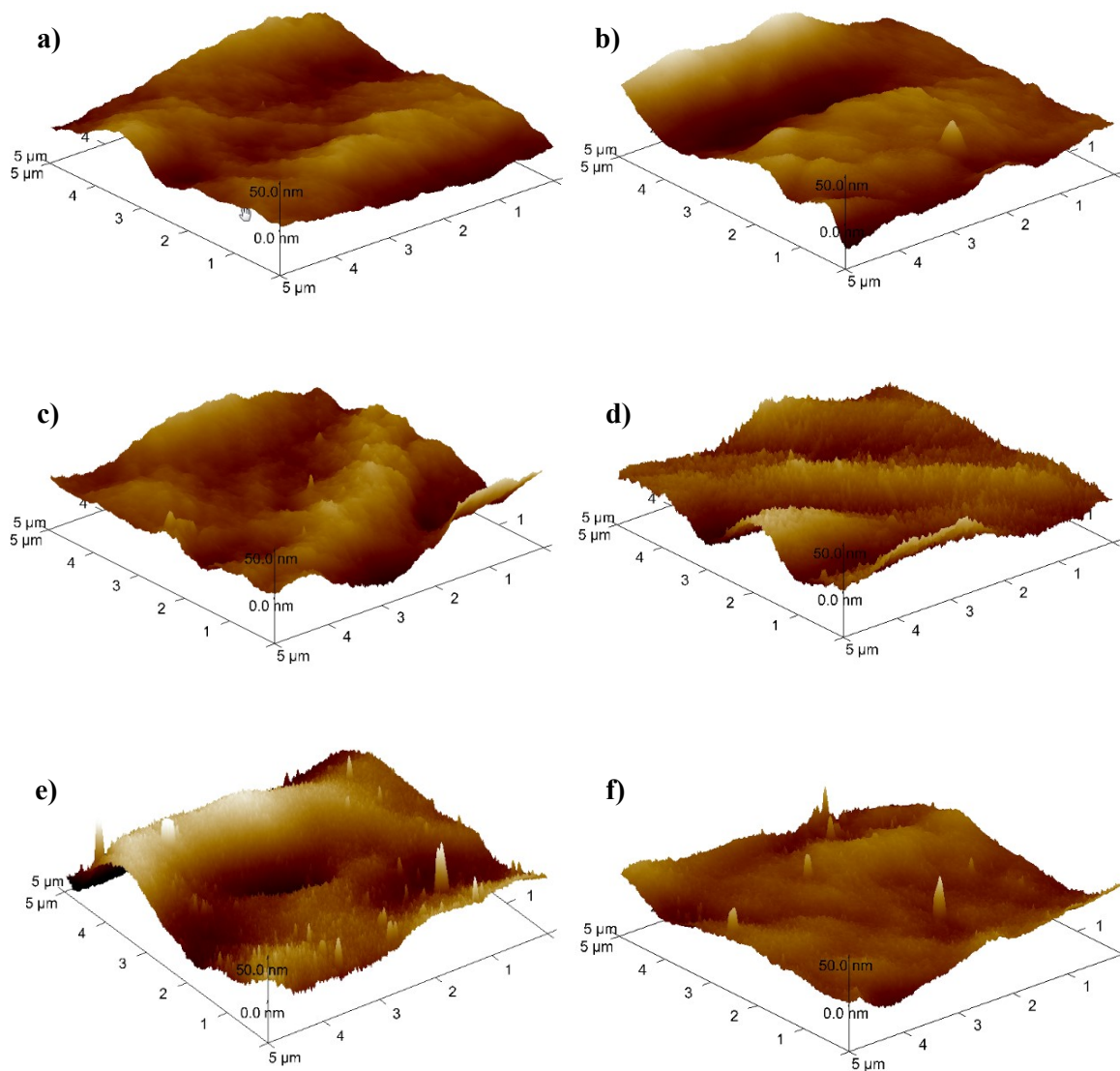
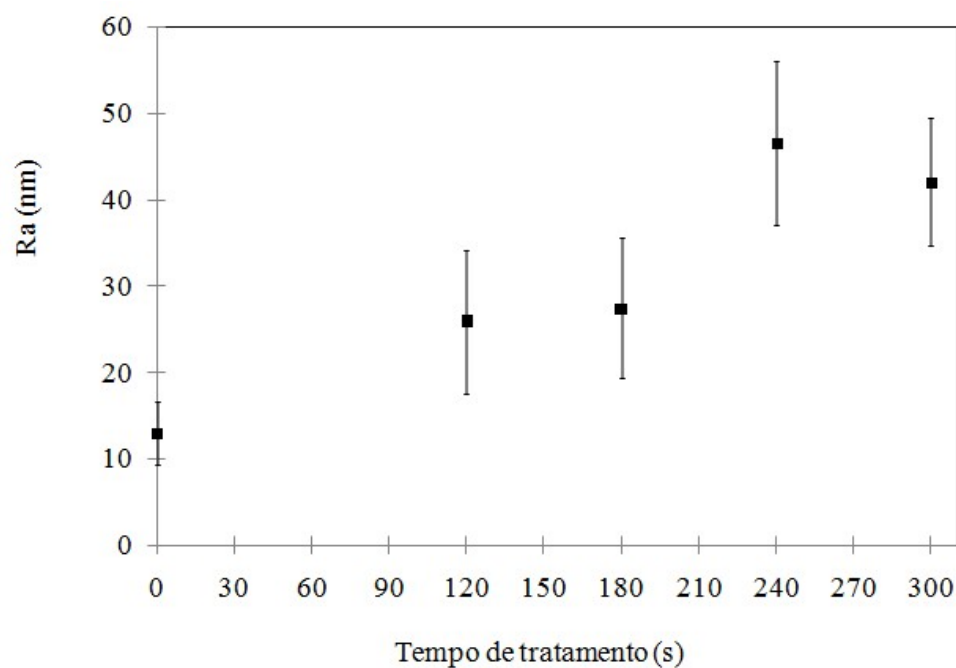


Figura 23. Topografia da amostra de PVC-DEHP antes do tratamento por plasma (a) e após do tratamento com plasma por 60 (b), 120 (c), 180 (d), 240 (e) e 300 segundos (f).

A partir da análise destas imagens foi possível determinar a rugosidade média (R_a) em função do tempo de tratamento por plasma, conforme apresentado na Tabela 9 e representados na Figura 24.

Tabela 9. Rugosidade média (Ra) em função do tempo de tratamento por plasma.

Amostra	Rugosidade média (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	$42,09 \pm 7,36$

**Figura 24.** Rugosidade média (Ra) em função do tempo de tratamento por plasma.

Observa-se que a rugosidade das amostras aumenta conforme aumenta o tempo de tratamento, para as amostras expostas ao plasma além de 240 segundos de tratamento, há uma tendência do valor da rugosidade média Ra em estabilizar próximo ao patamar de ± 45 nm.

Os resultados relacionados a rugosidade estão alinhados com os encontrados na literatura para tratamento de polímeros com plasma compostos por misturas gasosas contendo oxigênio. O tempo de exposição e densidade energética do plasma induzem à microtexturização, aumento de rugosidade e também a possível criação de estruturas colunares, morfologias presentes nas amostras de PVC tratadas e que são observadas neste trabalho [56].

4.8 Ângulo de contato

As medições de ângulo de contato do sistema PVC-DEHP apresentam uma redução gradativa de seu valor conforme o aumento do tempo de tratamento por plasma. De $106,60^\circ \pm 4,29^\circ$ para amostras sem tratamento a $39,10^\circ \pm 3,59^\circ$ para as amostras tratadas com 240 segundos, indicando que houve modificação superficial em função do tempo de exposição ao plasma, conforme pode se observar nas Figuras 25 e 26. A Figura 25 mostra que há redução progressiva no ângulo de contato com o aumento do tempo de tratamento de 60 e 120 segundos, posterior a este tempo há estabilização do ângulo de contato em torno de 45° .

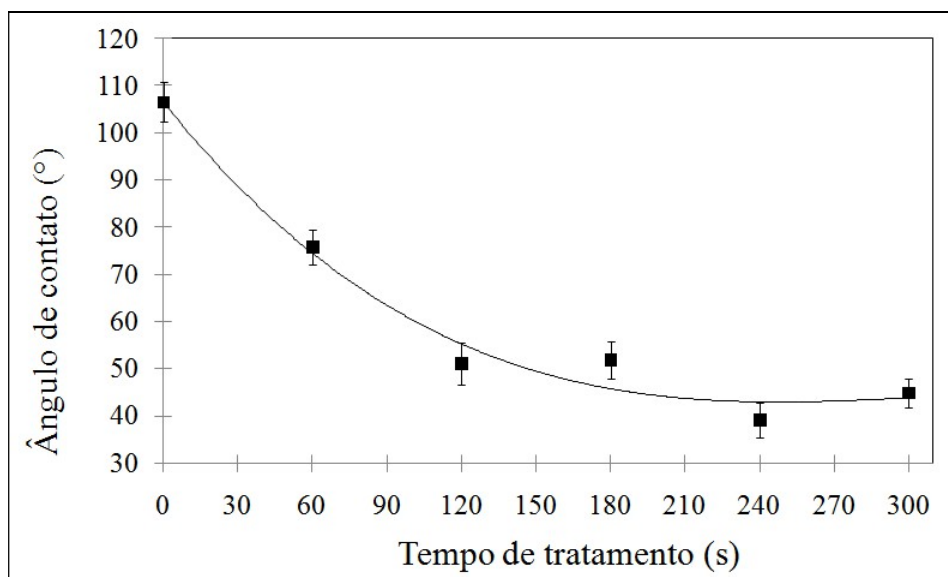


Figura 25. Ângulo de contato em função do tempo de exposição ao plasma.

Esta redução do ângulo pode ser devida à modificação física da superfície da amostra com o aumento da rugosidade, conforme observado nas análises de AFM além de apresentar uma mesma tendência à estabilização da rugosidade para tratamentos por plasma acima de 240 segundos. Também outro fator possível na redução do ângulo de contato pode ser devida à modificação química da superfície da amostra com a criação de grupos funcionais polares, o que neste caso pode estar associado a presença dos grupamentos (-OH) e (-C=O) identificados nos espectros de infravermelho obtidos por ATR-FTIR neste trabalho. Tais modificações resultam no aumento da energia superficial, onde ambos efeitos conferem ao PVC-plastificado uma característica hidrofílica [2,36,57].

Nas imagens mostradas abaixo, na Figura 26, fica evidenciado que o tratamento por plasma apresenta resultado mais pronunciado até o tempo de tratamento de 120 segundos conforme mostra a Figura 26-c.

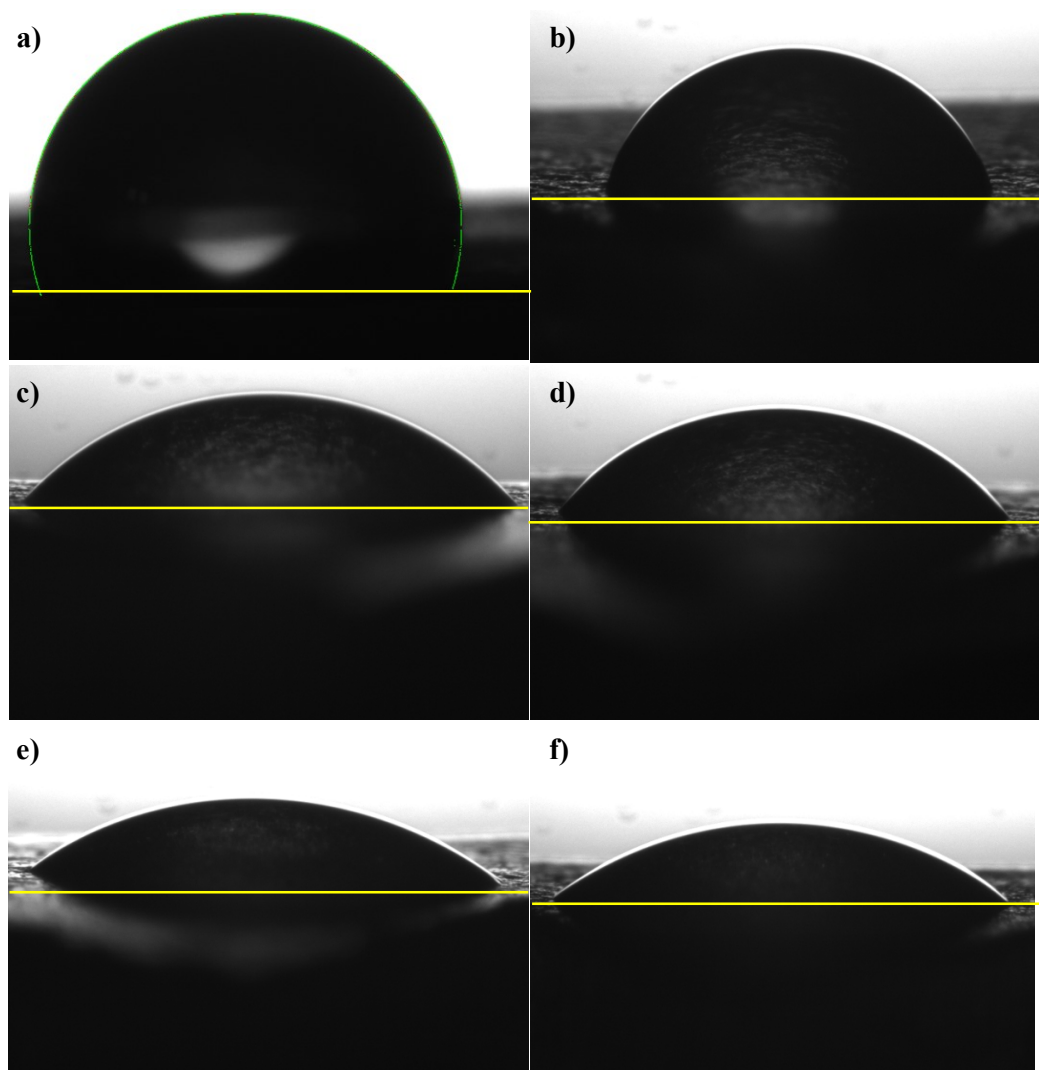


Figura 26. Imagem das gotas sobre as amostras tratadas a plasma nos tempos de 0, 60, 120, 180, 240 e 300 segundos, identificadas como a, b, c, d, e, e f respectivamente.

4.9 Microscopia eletrônica de varredura MEV

Micrografias de microscopia eletrônica obtidas para as amostras tratadas por plasma em diferentes tempos, não indicam alterações significativas na topografia das amostras, no que diz respeito às ondulações superficiais. Conforme se pode observar na Figura 27, respectivamente para a) sem tratamento, b) 60, c) 120, d) 180, e) 240 e f) 300 segundos.

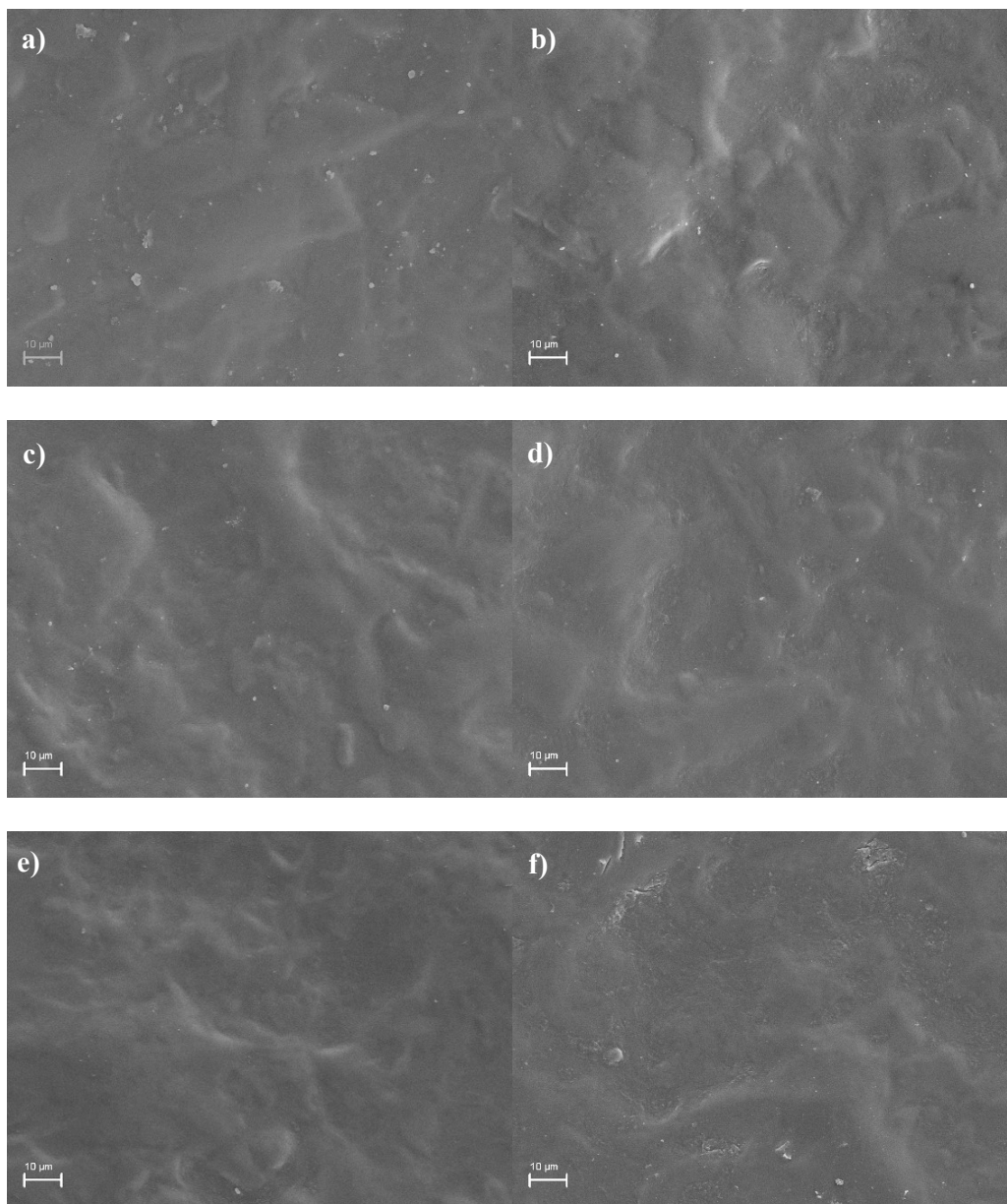


Figura 27. Micrografia das amostras de PVC-DEHP antes do tratamento (a) e após do tratamento com plasma por 60 (b), 120 (c), 180 (d), 240 (e) e 300 segundos (f), com magnificação de 2000 X.

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

Segundo Mattox [46], é necessária uma camada metálica superior a 500 nm para que haja reflexão total da luz, e por consequência brilho metálico sobre uma superfície metalizada. Para o caso do sistema metalizado PVC-DEHP, o filme formado por deposição térmica resistiva, de duração de 16 segundos, foi de 2 μm de espessura, evidenciada na Figura 28, estando dentro da faixa esperada de espessura para esta técnica de metalização [41]. Na Figura 28 é mostrada uma fratura criogênica transversal do sistema PVC-DEHP metalizado, composto por: 1) Verniz protetor; 2) Camada metálica; 3) *Primer*; 4) Substrato modificado por plasma.

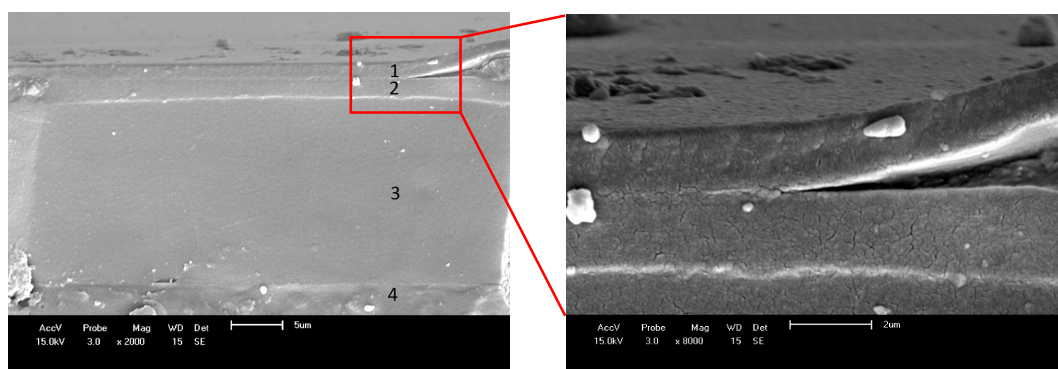


Figura 28. Secção transversal de fratura criogênica indicando as diferentes camadas do filme depositado: 1) Verniz protetor; 2) Camada metálica; 3) *Primer*; 4) Substrato PVC-DEHP.

4.10 Quantificação de consumo de isocianato (NCO)

A partir das análises de ATR-FTIR, na qual se evidenciou modificações químicas pelo tratamento por plasma para o composto PVC-DEHP, buscou-se utilizar um método alternativo para quantificar os possíveis grupos funcionais formados pelo tratamento. Para tal, escolheu-se a titulação do grupo -NCO , a fim de avaliar o consumo do mesmo, por tratar-se de um grupo funcional com uma ampla faixa de reatividade com demais grupos orgânicos, tais como: (C-C-O) ; (-OH) ; (-COOH) e (-C=O) [58,59]. Para tanto, foram realizadas titulações para amostras de PVC puro e PVC-DEHP, com e sem tratamento por plasma,

realizadas de acordo com a norma ASTM D 2572-97 [49]. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10, expressos em teor consumido de NCO, em relação à concentração inicial da solução de titulação.

Tabela 10. Teor de NCO de filmes sem e com tratamento a plasma.

Amostras	Teor consumido de NCO (%)
1 - Branco	0
2 - PVC puro sem tratamento por plasma	$2,18 \pm 0,06$
3 - PVC puro com tratamento por plasma	$2,30 \pm 0,24$
4 - PVC-DEHP sem tratamento por plasma	$4,99 \pm 0,83$
5 - PVC-DEHP com tratamento por plasma	$5,45 \pm 0,18$

Conforme é possível observar, não há alterações significativas na variação do teor de NCO consumido nos pares de amostras com e sem tratamento por plasma, tanto para as amostras de PVC puro (amostras 2 e 3) quanto para as amostras de PVC-DEHP (amostras 4 e 5).

Porém, quando comparadas as amostras de PVC puro (2 e 3), com as de PVC-DEHP (4 e 5); observa-se um aumento no consumo de NCO, de um patamar de aproximadamente 2,24% nas amostras de PVC puro, para um patamar de 5,23% nas amostras de PVC-DEHP. Este resultado sugere que o NCO pode estar sendo consumido por meio de uma reação com algum dos componentes da formulação, como o plastificante primário, que possui ácido carboxílico em sua estrutura molecular, ou também pelo plastificante secundário, que possui grupo epóxi em sua estrutura [58].

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

A partir da análise comparativa inicial entre os sistemas PVC-DEHP e PVC-DOA, o composto PVC-DEHP mostrou-se mais adequado para o processo de metalização. Onde foi possível verificar que o composto PVC-DEHP apresentou os melhores resultados nos ensaios realizados, como: menor perda de massa ($0,30 \pm 0,07$ % p.) em comparação ao PVC-DOA ($1,07 \pm 0,11$ % p.), após 168 horas; menor percentual de área removida (menor que 5%), comparada a (15 ~ 35%) do PVC-DOA em ensaios de adesão; e melhor aparência final após ensaios de envelhecimento UV-Vis, onde, apesar do verniz protetor se manter transparente em ambos os sistemas, a morfologia da camada metálica para o composto PVC-DOA se mostrou alterada, possivelmente pela plastificação da camada de *primer* pelo DOA, devido aos ciclos de calor na realização do ensaio.

As análises de brilho, realizadas após os ensaios de envelhecimento, revelaram uma redução de duas a três ordens de grandeza para o composto PVC-DOA em comparação com o PVC-DEHP. Esta redução, verificada por microscopia ótica, é devida ao aumento da rugosidade da camada metálica, que levou a um maior espalhamento da luz incidente, e portando, atribuindo ao composto PVC-DOA uma aparência fosca.

Frente ao tratamento por plasma para o composto PVC-DEHP, as análises de ATR-FTIR apresentaram alterações químicas próximas à superfície, com a indicação da presença de hidroxilas ($3200-3500\text{ cm}^{-1}$) e alterações na largura de banda na região das carbonilas (1720 cm^{-1}). De maneira concomitante as análises por AFM revelaram, em escala nanométrica, um aumento da rugosidade superficial em função do tempo de tratamento. Acima de 240 segundos, a rugosidade mostrou-se constante e da ordem $46,59 \pm 9,51\text{ nm}$. Efeito que pode ser observado nas análises de ângulo de contato mediante a redução do

mesmo em função tempo de tratamento, indicando uma melhor molhabilidade da superfície, e por consequência, uma melhor adesão do filme depositado (*primer*, Al, verniz). Após 240 segundos de tratamento não foram observadas alterações significativas no valor do ângulo de contato. As micrografias obtidas por MEV não revelaram modificações significativas na textura superficial das amostras em função do tempo de tratamento, mantendo o mesmo padrão de ondulações superficiais da amostra sem tratamento.

O efeito das alterações químicas não foi observado pela titulação do grupo –NCO, uma vez que para amostras sem tratamento e tratadas por plasma não houve diferença significativa no consumo de NCO. Por outro lado houve variação de consumo de NCO quando comparadas amostras de PVC puro e PVC-DEHP tratadas por plasma. Sendo que as amostras plastificadas com DEHP apresentaram consumo de NCO 133% maior do que as amostras de PVC puro evidenciando a possível reação entre o NCO e os grupos carbonilas e epóxi dos plastificantes utilizados. Neste ponto, uma investigação mais apurada da camada mais externa do composto é necessária, a fim de elucidar o mecanismo de alteração química promovida pelo tratamento a plasma, possivelmente por meio de outras técnicas analíticas.

CAPÍTULO VI

6 REFERÊNCIAS

- [01] Liu, Wu, & Wang. (2008). Effect of surface modifications and environment on the interfacial adhesion of polymer/aluminum alloy. *Materials Science & Engineering A*, 483, 683-687.
- [02] Asadinezhad A, Lehocký M, Sáha P, Mozetič M. Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride. *Materials*. 2012; 5(12):2937-2959
- [03] <https://www.ihs.com/products/chemical-market-chlor-alkali-vinyls-global-vinyls.html>
- [04] Nihul, P., Mhaske, G., & Shertukde, S. (2014). Epoxidized rice bran oil (ERBO) as a plasticizer for poly(vinyl chloride) (PVC). *Iranian Polymer Journal*, 23(8), 599-608.
- [05] Nunes, L. R.; Rodolfo, A. Jr.; Ormanji, W., *Tecnologia do PVC*. São Paulo: ProEditores - Braskem, 2002.
- [06] Nass, L. I.; Heiberger, C. A. *Encyclopedia of PVC*. V. 1, p. 271, New York: Marcel Dekker, 1976
- [07] Rabello, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- [08] Wypych, G. *PVC Formulary*. Toronto: ChemTec Publishing, 2009, Pages 210-211
- [09] 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.
- [10] Silva, R. P. *Estudo das Propriedades de Nanocompósitos de PVC em Função das Variáveis de Processamento por Injeção*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- [11] Carnevarolo Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

- [12] Silva, R. P.; Salles C. A.; Mauler, R. S.; Oliveira R. V. B. Avaliação da Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas em Nanocompósitos de PVC, Anais 10º Congresso de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009
- [13] Yu, Lee, & Kwak. (2012). Gelation/fusion behavior of PVC plastisol with a cyclodextrin derivative and an anti-migration plasticizer in flexible PVC. *European Polymer Journal*, 48(5), 885-895.
- [14] Darvishi, R., Esfahany, M., & Bagheri, R. (2015). S-PVC Grain Morphology: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(44), 10953-10963.
- [15] Coltro, Pitta, & Madaleno. (2012). Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, Polymer Testing.
- [16] Chiellini, Ferri, Morelli, Dipaola, & Latini. (2013). Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. *Progress in Polymer Science*, 38(7), 1067-1088.
- [17] Chen, J., Liu, Z., Li, K., Huang, J., Nie, X., & Zhou, Y. (2015). Synthesis and application of a natural plasticizer based on cardanol for poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 132(35), N/a.
- [18] Mehta, B., Kathalewar, M., & Sabnis, A. (2014). Diester based on castor oil fatty acid as plasticizer for poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11), N/a.
- [19] Doolittle, A. K. *Plasticiser technology*. New York: Reinhold, 1965
- [20] Daniels, P. H. (2009). A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(4), 219-223.
- [21] Wilkes, Charles E.; Summers, James W.; Daniels, Charles Anthony; Bernard, Mark T. *PVC handbook*. Munich: Hanser, 2005. Chapter 5. 174-175.

- [22] Braskem, 2002. Efeito dos Plastificantes na Dureza dos Compostos de PVC. Boletim Técnico 01 PVC Revisão 2, jul/2002 página 4/8
- [23] Handbook of Polymers. George Wypych, ChemTec Publishing, 2013; 680 Pages. ISBN 978-1-895198-47-8. Polymers, 5(1), 225-233.
- [24] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=123-79-5>
- [25] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=117-81-7>
- [26] Coltro, Pitta, Da Costa, Fávaro Perez, De Araújo, & Rodrigues. (2014). Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. Food Control, 44, 118-129.
- [27] Yang, B., Bai, Y., & Cao, Y. (2010). Effects of inorganic nano-particles on plasticizers migration of flexible PVC. Journal of Applied Polymer Science, 115(4), 2178-2182.
- [28] Cirillo, T., Latini, G., Castaldi, M., Dipaola, L., Fasano, E., Esposito, F., . . . Cobellis, L. (2015). Exposure to di-2-ethylhexyl phthalate, di-n-butyl phthalate and bisphenol A through infant formulas. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 63(12), 3303-10.
- [29] Sears, J.K., Darby, J.R., The Technology of Plasticizers, p.1166, Ed. John Wiley & Sons, 1982.
- [30] Wilson, A. S. Plasticisers Principles and Practice. Cambridge: The Institute of Materials, 1995.
- [31] Gholami, A., Hajian, M., Rafiemanzelat, F., & Zanjanijam, A. (2015). Plasticized poly(vinyl chloride) composites: Influence of different nanofillers as antimigration agents. Journal of Applied Polymer Science, 132(39), N/a.
- [32] Stepek, J., Daoust, H., Additives for Plastics, p. 243, Ed. Springer Verlag, 1983.
- [33] Lieberman, Michael A., A mini-course on the principles of plasma discharges, p2. Berkeley: Michael A. Lieberman, 2003

- [34] Chapmann, B. Glow Discharge Processes. Sputtering and plasma etching, New York, John Wiley & Sons, copyright 1980, Inc.
- [35] Chung, Jung, Lee, & Han. (2003). Surface modification effects on film growth with atmospheric Ar/Ar+O₂ plasma. *Surface & Coatings Technology*, 174, 1038-1042.
- [36] W. Decker, S. Pirzada, M. Michael, A. Yializis, Society of Vacuum Coaters 505-856-7188 1 43rd Annual Technical Conference Proceedings, 2000.
- [37] Rangel, E., Souza, E., Moraes, F., Duek, E., Lucchesi, C., Schreiner, W., Cruz, N. (2014). Cell Adhesion to Plasma-Coated PVC. 2014, 9.
- [38] Kaczmarek, Kowalonek, Szalla, & Sionkowska. (2002). Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation. *Surface Science*, 507, 883-888.
- [39] Zhang, Xiaoxian, Zhang, Chi, Hankett, Jeanne M, & Chen, Zhan. (2013). Molecular surface structural changes of plasticized PVC materials after plasma treatment. *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 29(12), 4008-18.
- [40] Rangel, De Souza, De Moraes, Marins, Schreiner, & Cruz. (2010). Development of amorphous carbon protective coatings on poly(vinyl)chloride. *Thin Solid Films*, 518(10), 2750-2756.
- [41] <http://www.tennmaxusa.com/Information/TDS/MaxShield-PVDTechnology-WP.pdf>
- [42] Brovikova, I. N.; Abramov, V. L.; Menagarishvili, S. D. Application of plasma treatment to improve the adhesive properties of polymeric materials. *Ivanovaskii Chemical-Engineering Institute. Khimicheskii Vokna*, No. 3, pp. 31-32. May-June, 1992.
- [43] Sanchez, D. Coating materials news, Adhesion and Scratch Resistance of Coatings on Plastics, Volume 19 Issue 2 June, 2009
- [44] Soliant LLC. (Lancaster, SC). Thomas R. Fields, et al. Bright Indium-Metallized Formable film Laminate. US n. 6,565,955 B2, 20 may. 2003

- [45] www.tennmaxusa.com/Information/TDS/MaxPlate-PVD-TDS.pdf
- [46] Mattox, Donald M., The Foundations of Vacuum Coating Technology, p11-19. Norwich: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 2003
- [47] American Society For Testing and Material Standards (ASTM). ASTM D 3359-09: Standard test methods for Measuring Adhesion by Tape Test, EUA, 2009.
- [48] American Society For Testing and Material Standards (ASTM). ASTM G 154-12a. Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. EUA, 2012.
- [49] American Society For Testing and Material Standards (ASTM). ASTM D2572-97: Standard test method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, EUA, 2010.
- [50] Madaleno, E. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 263-270, 2009
- [51] https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/polymer_solutions.pdf
- [52] Eds. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A., Polymer Handbook 4th Edition, New York: John Wiley, 1999. VII /675-711
- [53] Dos Santos Ferreira, Stevens, & Schrauwen. (2009). Quantitative comparison of adhesion in metal-to-plastic systems. Thin Solid Films, 517(10), 3070-3074.
- [54] Xiao-Jing, Guan-Jun, & Jie-Rong. (2008). The effect of surface modification by nitrogen plasma on photocatalytic degradation of polyvinyl chloride films. Applied Surface Science, 254(20), 6568-6574.
- [55] Silverstein, Robert M., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, cap.2, pag 72-81. Rio de Janeiro: LTC editora SA, 2007.
- [56] Kylian, Shelemin, Solar, Choukourov, Hanus, Vaidulych, . . . Biederman. (2016). Plasma polymers: From thin films to nanocolumnar coatings. Thin Solid Films, Thin Solid Films.

- [57] Prestes, S., Mancini, S., Rangel, E., Da Cruz, N., Schreiner, W., & Junior, A. (2015). Plasma Treatment to Improve the Surface Properties of Recycled Post-Consumer PVC. *Plasma Processes and Polymers*, 12(5), 456-465.
- [58] Flores, Fernández-Francos, Morancho, Serra, & Ramis. (2012). Ytterbium triflate as a new catalyst on the curing of epoxy–isocyanate based thermosets. *Thermochimica Acta*, 543, 188-196.
- [59] Saputra, O., Apriany, K., Putri, F., & Firdaus, M. (2016). Synthesis and characterization of free-isocyanate polyurethane as renewable coating materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107(1), 7.