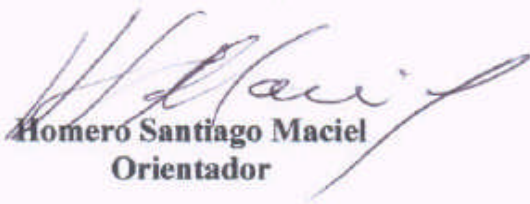


Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

Joana Heller Moraes

***ATIVACÃO SUPERFICIAL DO ELASTÔMERO EPDM
VIA TECNOLOGIA DE PLASMA***

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Homero Santiago Maciel
Orientador

Homero Santiago Maciel
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP Brasil
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**Divisão Biblioteca Central do ITA/CTA**

Moraes, Joana Heller

Ativação Superficial do Elastômero EPDM via Tecnologia de Plasma / Joana Heller Moraes.
São José dos Campos, 2006.

Número de folhas no formato 137f.

Tese de mestrado – Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Área de Físico-Química de Materiais Aeroespaciais
– Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2006. Orientador: Prof. Dr. Homero Santiago Maciel.

1. Borrachas. 2. Plasma Frio. 3. Modificação Superficial. I. Centro Técnico Aeroespacial. Instituto
Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino à qual está vinculado o orientador. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MORAES, Joana Heller. **Ativação Superficial do Elastômero EPDM via Tecnologia de Plasma**. 2006. Total de folhas 137. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Joana Heller Moraes

TÍTULO DO TRABALHO: Ativação Superficial do Elastômero EPDM via Tecnologia de Plasma

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese/2006

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Joana Heller Moraes
Caixa Postal 206 - Centro
12201-970 São José dos Campos - SP

ATIVAÇÃO SUPERFICIAL DO ELASTÔMERO EPDM VIA TECNOLOGIA DE PLASMA

Joana Heller Moraes

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Massi	Presidente - ITA
Prof. Dr. Homero Santiago Maciel	Orientador - ITA
Prof. Dr. Wilfredo Milquiades Irrazabal Urruchi	- ITA
Prof. Dr. Luis César Fontana	- UDESC
Dr. Jorge Carlos Narciso Dutra	- IAE

ITA

*À minha querida filha e companheira Christiane
pelo carinho e paciência, aos meus pais Paulo e
Astrid pelo apoio e perseverança, aos meus irmãos
Julia e João Paulo pela amizade e companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela oportunidade concedida, ao Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pelos apoios técnicos e de infra-estrutura proporcionados e ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Homero Santiago Maciel pela amizade, confiança, incentivo, apoio e orientação desta tese.

Ao Dr. Jorge Carlos Narciso Dutra pela participação constante no desenvolvimento deste trabalho, particularmente pela paciência e perseverança com que sempre me apoiou.

Ao Prof. Dr. Marcos Massi e demais professores e colaboradores do LPP/ITA, pelo apoio e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À MSc. Sandra Aparecida Coelho de Mello do CTA/IAE/AQI, pelo apoio, amizade e inúmeras análises goniométricas realizadas durante o trabalho, e auxílio na interpretação.

À Dra. Rita de Cássia L. Dutra, Dra. Marta Ferreira Koyama Takahashi e técnico Milton F. Diniz do CTA/IAE/AQI, pelas análises de FT-IR e auxílio quando à interpretação.

À Dra. Vera Lúcia Lourenço do CTA/IAE/AQI, pelas análises térmicas.

À técnica Sandra Maria da Cruz do CTA/IAE/AQI, pelos ensaios dinâmicos e auxílio na interpretação.

À técnica Maria Lúcia do INPE, pela realização e ajuda na interpretação das análises de MEV.

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner da UFPR, pela realização e ajuda na interpretação das análises de ESCA.

Ao colega Tecn. Jossano Saldanha Marcuzzo pela realização e ajuda na interpretação das análises de AFM.

Ao colega MSc. Rodrigo Savio Pessoa pela realização e ajuda na interpretação das análises de Espectrometria de Massa.

Aos técnicos Luiz Carlos Alves e José Pinto do CTA/IAE/AQI, pelo apoio e preparação das amostras usadas ao longo deste trabalho.

Aos professores das disciplinas que cursei, Dra. Rita de Cássia L. Dutra, Dra. Vera Lúcia Lourenço, Dr. Koshun Iha, Dr. Jayr de Amorim Filho, Dr. Carlos de Moura Neto, MSc. Margareth, Dr. Jorge Carlos Narciso Dutra, Dr. Luis Claudio Pardini, Dr. Amílcar Porto Pimenta, Dra. Lúcia Vieira Santos e Dr. Walter Miyakawa, pelos novos conhecimentos passados.

Aos colegas e amigos do Departamento de Física do ITA, pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos Emerson e André Bach, que mesmo distantes, me incentivaram e me deram forças para seguir em frente e concluir este desafio.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

*Somos a história que escrevemos a cada dia,
vivendo conquistas, experiências e descobertas, na
certeza de que a vida é o grande momento de todos
nós!*

(desconhecido)

RESUMO

A aplicação de materiais poliméricos na indústria aeroespacial tem destacada relevância, principalmente as borrachas altamente carregadas que podem ser usadas como proteções térmicas de câmaras propulsoras de mísseis e foguetes a propelente sólido. Entretanto, um desafio tecnológico para sua aplicação que ainda persiste, é a adesão satisfatória entre a borracha e os materiais poliméricos usados como adesivos (liner de poliuretano) ou propelentes sólidos (combustíveis de foguetes). A escolha da borracha vulcanizada a base de etileno-propileno-dieno monômero (EPDM) se deve à capacidade de incorporar elevada quantidade de cargas ablativas associadas a boas propriedades mecânicas e de processamento, além de queimar liberando produtos de natureza atóxica, o que viabiliza sua aplicação em sistemas bélicos e espaciais. Por outro lado, sua natureza apolar não permite obter bom nível de adesão entre ao liner ou ao propelente sólido, ambos a base de poliuretano (PU). A fim de resolver esse problema, o tratamento por plasma frio é considerado um processo muito atrativo para melhorar esta adesão, por ser um processo rápido de ativação da superfície, eficiente e ecologicamente sustentável. Neste trabalho, o processo de ativação da superfície do EPDM é realizado em um reator tipo RIE (reactive ion etching) operando a 13,56 MHz com gás de N₂, Ar e misturas N₂/Ar e N₂/H₂/Ar, em diferentes condições de pressão, potência de RF (rádio frequência), tempo de exposição, fluxo e composição da entrada de gás (proporção entre N₂ e Ar e proporção entre N₂, H₂ e Ar). Para investigar a influência dos parâmetros na modificação da superfície da borracha, as amostras foram analisadas por técnicas de Goniometria, Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-x (XPS), Teste de Tração Normal, Análises Térmicas e Análise das Propriedades Mecânicas. Os resultados mostram que o processo assistido à plasma favorece a formação de novos grupos funcionais

polares que aumentam a energia e diminuir a rugosidade da superfície, realçando as características adesivas da borracha. Conclui-se que o tratamento da borracha vulcanizada EPDM com plasma de N_2/Ar e $N_2/H_2/Ar$ tende a ser um processo promissor e alternativo no tratamento de superfícies para ampliação da adesividade deste material e substituição da borracha nitrílica vulcanizada (NBR) em consideradas aplicações. Esse efeito é produzido como resultado de múltiplas ações superficiais que o plasma produz (homogeneização e diminuição da rugosidade, ativação superficial e limpeza de superfície).

ABSTRACT

The application of rubber in the aerospace industry has distinct relevance, mainly, for use as thermal protections of combustion chambers of missiles and rockets. However, a technological challenge for their applications that still persists is the need of a satisfactory adhesion between the rubber and other polymeric materials as adhesive (liner of polyurethane) or solid propellants. The choice of the ethylene-propylene-diene monomer vulcanized rubber (EPDM) for this application is adequate due to its thermal and mechanical characteristics that make feasible its application in defense and space systems. However its non-polar characteristic does not allow obtaining a reasonable adhesion level between the rubber and the liner or the solid propellant, both polyurethane (PU) based. With the aim of solving this problem the treatment with cold plasma seems to be a very attractive process to improve the adhesive properties, for being an activation process, fast, efficient and environmentally friendly. In this work, the process of surface activation of the EPDM is carried out in a RIE type reactor (reactive ion etching) being operated at 13.56 MHz with N₂ gas, Ar and mixtures of N₂/Ar and N₂/H₂/Ar, in different conditions of pressure, RF (high frequency) power, exposure time, total flow and gas composition (mixture of N₂ and Ar). To investigate the influence of the process parameters with respect to the efficiency of the treatment, the samples have been analyzed by Goniometry, Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (SEM), Strength Test, Thermal Analyses and Analyses of the Mechanical Properties. The results show that the plasma supported process attended the requirements, creating new polar functional groups at the surface that decreases the roughness, enhancing the adhesive characteristics of the rubber, which allows to conclude that the treatment of vulcanized rubber EPDM with plasma of N₂/Ar and plasma of N₂/H₂/Ar tends to be a promising and alternative process of surface

treatment for enhancing the adhesivity of this material, and therefore can come to substitute the nitrilic vulcanized rubber (NBR) in the considered applications. This effect is due as result of multiple superficial actions that the plasma produces (homogenization and decrease of the roughness, superficial activation and cleanness of the surface).

SUMÁRIO

PLANO DA DISSERTAÇÃO	21
1 – INTRODUÇÃO.....	23
2 – OBJETIVO	26
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 – Importância da modificação de superfícies poliméricas.....	27
3.2 – Características do plasma	33
3.3 – Geração e sustentação do plasma	35
3.3.1 – Processo de geração e sustentação de descarga elétrica em gases	35
3.3.2 – Mecanismo de geração de descarga em gases	36
3.4 – Tipos de plasma.....	38
3.5 – Características do elastômero EPDM.....	42
3.5.1 – Tipos de monômeros diênicos	44
3.6 – Características do elastômero NBR.....	45
3.7 – Técnicas de Análise das Propriedades de Elastômeros	47
3.7.1 – Propriedades Térmicas	47
3.7.2 – Propriedades Mecânicas	49
3.8 – Técnica de caracterização do reator de plasma	50
3.8.1 – Espectrometria de Massa.....	50
3.9 – Técnica de análise de superfície de polímeros	51
3.9.1 – Goniometria.....	51
3.9.2 – Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X (ESCA).....	55
3.9.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM)	58
3.9.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
3.9.5 – Teste de Tração.....	61
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1 – Características da câmara utilizada durante o processo de tratamento.....	63
4.1.1 – Câmara com descarga RF usada durante o processo.....	63
4.1.2 – Sistema de vácuo	64
4.1.3 – Sistema de injeção de gás	64
4.1.4 – Sistema de refrigeração	64

4.2 – Preparação das amostras.....	65
4.2.1 – Borracha EPDM	65
4.2.2 – Borracha NBR	65
4.3 – Técnicas de Análise das Propriedades de Elastômeros	66
4.3.1 – Propriedades Mecânicas	66
4.3.2 – Propriedades Térmicas	66
4.4 – Técnica de caracterização do reator de plasma	67
4.4.1 – Espectrometria de massa	67
4.5 – Metodologia usada no tratamento	67
4.6 – Técnica de análise de superfície de polímeros	68
4.6.1 – Goniometria.....	68
4.6.2 – Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X	69
4.6.3 – Microscopia de Força Atômica.....	70
4.6.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
4.6.5 – Teste de Tração.....	70
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1 – Reator RIE	73
5.2 – Borracha EPDM	76
5.2.1 – Propriedades do Elastômero	76
5.2.1.1 <i>Curva Reométrica do EPDM</i>	76
5.2.1.2 <i>Propriedades Mecânicas</i>	77
5.2.1.3 <i>Propriedades Térmicas</i>	78
– TG.....	78
– DSC	79
5.2.2 – Goniometria.....	81
5.2.3 – XPS.....	82
5.2.4 – AFM	83
5.2.5 – MEV	84
5.3 – Borracha NBR	85
5.3.1 – Goniometria.....	85
5.3.2 – XPS.....	86

5.3.3 – AFM	87
5.3.4 – MEV	88
5.4 – Tratamento do EPDM em plasma RF de nitrogênio e argônio	89
5.4.1 –Goniometria	89
5.4.1.1 G1 Efeito da composição do gás (N_2/Ar)	89
5.4.1.2 G2 Efeito do tempo de tratamento	92
5.4.1.3 G3 Efeito da potência de trabalho	94
5.4.1.4 G4 Efeito da pressão do sistema e do fluxo total de gás	95
5.4.1.5 Efeito do envelhecimento	96
5.4.2 – XPS	99
5.4.3 – AFM	101
5.4.4 – MEV	102
5.5 – Tratamento do EPDM em plasma RF de nitrogênio, hidrogênio e argônio.....	103
5.5.1 – Goniometria.....	103
5.5.1.1 G1 Efeito da composição do gás ($N_2/H_2/Ar$)	103
5.5.1.2 G2 Efeito do tempo de tratamento	105
5.5.1.3 G3 Efeito da potência de trabalho	107
5.5.1.4 G4 Efeito da pressão do sistema e do fluxo total de gás	108
5.5.1.5 Efeito do envelhecimento.....	110
5.5.2 – XPS.....	112
5.5.3 – AFM	114
5.5.4 – MEV	115
5.6 – Teste de Tração.....	116
6 – CONCLUSÕES	121
7 – SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	126
8 – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	127
8.1 – Artigos	127
8.2 – Apresentações em Conferências Científicas.....	127
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vista da estrutura de um foguete de material composto, revestido com borracha (a) e seção transversal (b) [1].	31
Figura 2 – Esquema da descarga produzida num tubo de descarga a pressão constante [22].	36
Figura 3 – Representação esquemática de um reator de plasma por RF com acoplamento indutivo [22].	39
Figura 4 – Representação esquemática de um reator de plasma por RF com acoplamento capacitivo [22].	40
Figura 5 – Representação esquemática de um reator de plasma por microondas [22].	41
Figura 6 – Compostos monoméricos que formam o EPDM, norboneno (A), etileno (B), propileno (C).	43
Figura 7 – Reação de formação do polibutadieno [37].	44
Figura 8 – Reação de formação do poliisopreno [37].	44
Figura 9 – Reação de formação do policloropreno [37].	44
Figura 10 – Estrutura do NBR.	46
Figura 11 – Ilustração de um sistema para análise TG [42].	48
Figura 12 – Ilustração de um sistema para análise DSC [43].	49
Figura 13 – Corpo de Prova ‘gravata’ utilizado para ensaio de tração [44].	50
Figura 14 – Esquema do funcionamento de um espectrômetro de massa [45].	51
Figura 15 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal [46].	52
Figura 16 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material [46].	52
Figura 17 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico no processo de análise do XPS [57].	56
Figura 18 – Modelo da geração de um espectro foto-eletrônico [57].	57
Figura 19 – Modelo esquemático da interação entre as partículas da ponta de análise e das partículas da superfície de interesse [59].	58
Figura 20 – Princípio de funcionamento do AFM [59].	59
Figura 21 – Interação ponta-amostra no modo de não contato (a) e no modo de contato(b) [62]	59

Figura 22 – Interação ponta-amostra no modo de contato intermitente (dinâmico) [62].	60
Figura 23 – Esquema de funcionamento das técnicas de microscopia eletrônica [66].	61
Figura 24 – Corpo de prova para ensaio de tração, para análise de adesão [44].	62
Figura 25 – Câmara com descarga RF usada durante o estudo.	63
Figura 26 – Espectro de massa do sistema antes do tratamento.	74
Figura 27 – Espectro de massa do sistema com plasma de N ₂ /Ar e amostra de EPDM, em condições de trabalho de 50W, 150mTorr, 60sccm e 5:1 (N ₂ /Ar).	74
Figura 28 – Espectro de massa do sistema com plasma de N ₂ /H ₂ /Ar e amostra de EPDM, em condições de trabalho de 50W, 150mTorr, 60sccm e 1:3:2 (N ₂ /H ₂ /Ar).	75
Figura 29 – Curva reométrica do EPDM.	77
Figura 30 – Curva obtida no ensaio de tração x alongamento do EPDM.	77
Figura 31 – Curva TG do EPDM.	78
Figura 32 – Curva DSC do EPDM.	79
Figura 33 – Curva DSC do EPDM para cálculo do Cp.	81
Figura 34 – curva dos valores médios de Cp para o EPDM.	81
Figura 35 – Espectro de XPS da amostra padrão de EPDM.	82
Figura 36 – Deconvolução para o pico C1s.	83
Figura 37 – Topografia superficial da amostra de borracha EPDM (RMS = 113nm).	84
Figura 38 – Micrografias do EPDM padrão com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.	85
Figura 39 – Espectro de ESCA da amostra padrão de NBR.	86
Figura 40 – Deconvolução para o pico C1s.	87
Figura 41 – Topografia superficial da amostra de borracha NBR (RMS = 103nm).	88
Figura 42 - Micrografias do EPDM padrão com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.	89
Figura 43 – Variação do (a) ângulo de contato (°), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m ²), medidos com água, versus a percentagem de Ar na mistura de gás (%).	90
Figura 44 – Variação do (a) ângulo de contato (°), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m ²), medidos com água, versus o tempo de tratamento (min).	93

Figura 45 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus a potência de RF (W).	95
Figura 46 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus a pressão do sistema (mTorr).	96
Figura 47 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T=22^{\circ}\text{C}$	98
Figura 48 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T=-1,5^{\circ}\text{C}$	99
Figura 49 – Espectro obtido por ESCA da amostra de EPDM tratada com plasma de N_2/Ar	100
Figura 50 – Deconvolução para o pico $\text{C}1s$	101
Figura 51 – Topografia superficial da amostra de borracha EPDM tratado com plasma de N_2/Ar (RMS = 76nm).	101
Figura 52 – Micrografias com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.	103
Figura 53 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus a percentagem de Ar na mistura de gás.	104
Figura 54 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de tratamento (min).	106
Figura 55 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus a potência de RF (W).	108
Figura 56 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/cm^2), medidos com água, versus a pressão do sistema (mTorr).	109
Figura 57 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/cm^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T=22^{\circ}\text{C}$	111
Figura 58 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/cm^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T=-1,5^{\circ}\text{C}$	112
Figura 59 - Espectro obtido por ESCA da amostra de EPDM tratada com plasma de $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$	113

Figura 60 – Deconvolução do pico C1s.	113
Figura 61 – Topografia superficial da amostra de borracha EPDM tratado com plasma de N ₂ /H ₂ /Ar (RMS = 77nm).	114
Figura 62 – Micrografias com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.	115
Figura 63 – Resistência à tração com adesivo epoxi.	117
Figura 64 – Estrutura química do adesivo epoxi.	117
Figura 65 – Resistência à tração com liner de poliuretano.	119
Figura 66 – Estrutura química do adesivo à base de poliuretano.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de ionização (E_i) de alguns átomos, radicais e moléculas [22].	37
Tabela 2 – Diferença, através de parâmetros característicos, entre plasma frio e quente.	38
Tabela 3 – Formulação do elastômero utilizado como amostra.	65
Tabela 4 – Formulação do elastômero NBR utilizado.	65
Tabela 5 – Condições do plasma RIE usado no tratamento das amostras vulcanizadas de EPDM.	68
Tabela 6 - Corpos de prova utilizados para o teste de adesão.	71
Tabela 7 – Parâmetros da análise reométrica.	76
Tabela 8 – Valores de C_p obtidos para o EPDM.	80
Tabela 9 – Parâmetros da análise goniométrica do EPDM.	82
Tabela 10 – Parâmetros da análise goniométrica do NBR.	86
Tabela 11 – Resultados obtidos após tratamento com variação da razão de mistura.	90
Tabela 12 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de tratamento.	92
Tabela 13 – Resultados obtidos após tratamento com variação da potência de trabalho.	94
Tabela 14 – Resultados obtidos após tratamento com variação da pressão do sistema.	95
Tabela 15 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para $T \cong 22^\circ\text{C}$.	97
Tabela 16 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para.	97
Tabela 17 – Resultados obtidos após tratamento com variação da razão de mistura.	103
Tabela 18 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de tratamento.	105
Tabela 19 – Resultados obtidos após tratamento com variação da potência de trabalho.	107
Tabela 20 – Resultados obtidos após tratamento com variação da pressão do sistema.	108
Tabela 21 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para $T = 22^\circ\text{C}$.	110
Tabela 22 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para $= -1,5^\circ\text{C}$.	110
Tabela 23 – Resultados do teste de tração normal para o adesivo epoxi.	116
Tabela 24 – Resultados do teste de tração normal para o liner de poliuretano.	118

LISTA DE SÍMBOLOS

γ^d	Energia de Superfície - contribuição dispersiva (não-polar)
γ_{LV}	Energia de Superfície da Interface Líquido-Vapor
γ^p	Energia de Superfície - contribuição não-dispersiva (polar)
γ_s	Energia de Superfície do Sólido
γ_{SL}	Energia de Superfície da Interface Sólido-Líquido
θ	Ângulo de Contato
$\theta_{\text{água}}$	Ângulo de Contato com água
$\theta_{\text{diiodometano}}$	Ângulo de Contato com diiodo metano
AC	Corrente Alternada
AFM	Atomic Force Microscopy / Microscopia de Força Atômica
BSE	Modo de Elétrons Retro-Espalhados
CASING	Reticulação por Espécies Ativadas de Gases Inertes
Cp.....	Calor Específico
CR	Borracha de Clorobutadieno (cloropreno)
DC	Corrente Contínua
DCPD	Diciclopentadieno
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersiva
ENB	Borracha de Etilideno e Norboneno
EPDM	Borracha de Etileno Propileno Dieno Monômero
EPR	Borracha de Etileno e Propileno
$ES_{\text{água}}$	Energia de Superfície com água
ESCA / XPS	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis / Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X
$ES_{\text{diiodometano}}$	Energia de Superfície com diiodo metano

MO	Descarga de Microondas
NBR	Borracha de Butadieno e Acrilonitrila (nitrílica)
phr	Part per Hundred Rubber
PU	Poliuretano
RF	Descarga de Rádio Frequência
RIE	Reactive Íon Etching
SBR	Borracha de Estireno e Butadieno
SEM / MEV	Scanning Electron Microscope / Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
T _g	Temperatura Vítrea
UHV	Ultra Alto Vácuo
UV	Ultra-violeta
W _a	Trabalho de Adesão
W _{água}	Trabalho de Adesão com água
W _{diiodometano}	Trabalho de Adesão com diiodo metano
ZnO	Óxido de Zinco

PLANO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho encontra-se dividido em 9 capítulos.

O primeiro capítulo traz uma breve introdução e a motivação do trabalho.

O segundo capítulo apresenta o principal objetivo deste trabalho, assim como, objetivos paralelos também trabalhados.

O terceiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre as teorias envolvidas, como os conceitos que envolvem a modificação de superfícies por métodos convencionais e plasma, os conceitos e configurações de tratamento com plasma, informações à respeito dos elastômeros utilizados, como propriedades e formulações e, finalmente as técnicas utilizadas para avaliação das propriedades do elastômero antes do tratamento, avaliação do sistema de tratamento (reator de plasma) e técnicas de caracterização de superfícies, para análise das modificações ocorridas após o tratamento.

No quarto capítulo são apresentados o aparato experimental, bem como as diferentes técnicas utilizadas para obtenção dos resultados experimentais expostos neste trabalho.

O quinto capítulo apresenta os resultados, e discussão dos mesmos, fazendo comparações entre as técnicas de análise, processos utilizados e modificações observadas entre a situação antes e pós tratamento.

O sexto capítulo encerra, por fim, as conclusões obtidas nesse trabalho, já apresentadas durante a discussão dos resultados.

O sétimo capítulo aborda sugestões para trabalhos futuros, de forma a dar continuidade ao trabalho aqui apresentado.

No oitavo capítulo são citados os artigos produzidos durante a execução deste trabalho, assim como, as participações em eventos científicos.

No nono capítulo são citadas as referências utilizadas durante a elaboração deste trabalho.

1 INTRODUÇÃO

A maioria das superfícies de composições poliméricas apolares apresenta dificuldade de molhar e aderir, devido à baixa energia superficial, incompatibilidade ou inércia química, presença de agentes contaminantes e de camadas ligantes de baixa resistência. Portanto requerem tratamento superficial para o alcance de uma melhora significativa de suas ligações adesivas. A grande maioria dos problemas de adesão das borrachas está relacionada aos aditivos (antioxidantes, plastificantes, agentes de moldagem), que podem migrar para a superfície onde é feita a ligação adesiva e contribuem negativamente, como uma barreira para a adesão. Para melhorar a adesão dessas superfícies, deve ser feito um tratamento de superfície [1].

Em especial, as borrachas vulcanizadas com características hidrofóbicas não são recomendadas para uso em aplicações onde elevado nível de aderência seja imprescindível [2], como na adesão de combustível sólido (propelente) ou ao liner, utilizado em mísseis e foguetes [1].

Os procedimentos mais comuns para tratamento de superfície de borrachas incluem modificações físico-mecânicas ou químicas [3], que são altamente insalubres, poluentes e na maioria das vezes, de baixa eficiência [4]. Atualmente, se tem a possibilidade de uso de tratamentos de modificações superficial assistido por plasma, que podem aumentar eficientemente a energia superficial de polímeros sem afetar suas propriedades de massa, além de permitir uma modificação rápida, uniforme e ser um processo ecologicamente sustentável [5,6,7,8].

O tratamento assistido por plasma tende a formar radicais que são promotores de reticulação [9], funcionalização e modificações superficiais[10,11].

O plasma, para este processo, é gerado por descarga elétrica numa mistura de gases de nitrogênio, hidrogênio e argônio. Argônio é o gás inerte mais comumente usado na geração de plasma, para aplicações tecnológicas. Como em processos de ‘sputtering’ usados na indústria de semicondutores, pré-tratamento de substratos com intuito de limpeza e na melhoria das características adesivas de polímeros [2]. O plasma de gás inerte também pode ser usado como um solvente ou em tratamentos conhecidos como CASING (reticulação por espécies ativadas de gases inertes).

Neste trabalho foram usados plasma de N₂, Ar e misturas de N₂/Ar e N₂/H₂/Ar, formados em diferentes condições de pressão, fluxo e potência RF (rádio frequência). Estas descargas foram obtidas em um reator tipo RIE constituindo o meio ionizado ao qual se submete a borracha vulcanizada EPDM para o tratamento superficial.

A escolha da borracha EPDM se deve às suas propriedades térmica, resistência às baixas e altas temperaturas envolvidas quando da aplicação em sistema espaciais, e mecânica, resistência ao impacto e à tração / alongamento quando solicitada em uso.

A composição química dessas camadas superficiais modificadas é geralmente difícil de ser analisada. Porém, modernas técnicas de análises podem ser usadas com o propósito de determinar as características química, físico-química e morfológica da superfície estudada, tais como: AFM, MEV e XPS(ou ESCA). Para determinação das propriedades de molhabilidade e adesão da superfície modificada foram utilizadas as análises por Goniometria e Teste de Tração Normal. Para caracterização e qualificação das borrachas, foram utilizadas as Análises Térmicas e Análises das Propriedades Mecânicas [10,11,12]. Para medir a melhora das características adesivas e possibilidade de aplicação da borracha devem ser feitos testes de adesão com outro

material polimérico (ex.: adesivo a base de epóxi ou de poliuretano (liner)). Estes testes podem ser comparados à testes realizados com a borracha NBR que possui em sua composição grupos polares nitrogenados, formados ao longo do processo de polimerização industrial.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo melhorar as características adesivas superficiais da borracha vulcanizada EPDM, para aplicação aeroespacial. Os resultados deste trabalho também têm importância adicional para os trabalhos relacionados ao aperfeiçoamento de reatores a plasma para tratamento de superfícies de uma ampla faixa de materiais, não somente limitados aos interesses do setor aeroespacial.

Especificamente, o objetivo é a otimização do processo de modificação superficial usando tecnologia de plasmas frios, gerados a partir de gases de nitrogênio e argônio com fonte RF em reator do tipo RIE, para se obter o máximo de adesão entre a borracha e outros componentes poliméricos (liner, propelente).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Importância da modificação de superfícies poliméricas

Polímeros têm sido aplicados com sucesso em áreas que necessitam de propriedades como as de adesão [2], proteção, resistência à fricção e desgaste, e áreas de potencial aplicação, como as de biomateriais, compósitos, aparelhos microeletrônicos, e tecnologia de filmes finos. Os elastômeros, mesmo apresentando excelentes propriedades físicas e químicas de massa, baixo custo de manufatura e facilidade de processamento [13], não apresentam propriedades especialmente requeridas para estas aplicações [5], como composição química adequada, rugosidade, cristalinidade, condutividade, lubrificação, e densidade de reticulação [11]. Por estas razões, técnicas de modificação superficial, que podem transformar esses materiais de baixo custo em materiais finais de alto valor agregado, estão tomando uma importante parte da indústria de plásticos. Atualmente, muitos avanços foram conseguidos no desenvolvimento de tratamentos de superfície para alterar propriedades físicas e químicas superficiais de polímeros, sem alterar as propriedades de massa. Técnicas comuns de modificação incluem tratamentos por chama, corona, plasmas, fótons, feixe de elétrons, feixe de íons, raios-X, e raios- γ . Esses tratamentos têm sido aplicados para alcançar alguns propósitos:

- a) produção de grupos funcionais na superfície para interagir especificamente com outros grupos funcionais da superfície,
- b) aumento da energia de superfície [12,14];
- c) elevação da inércia química;
- d) introdução de reticulação superficial;

- e) remoção de camadas com ligações fracas ou contaminantes [15],
- f) modificação da morfologia superficial – aumento ou diminuição da cristalinidade e rugosidade superficiais;
- g) aumento da condutividade elétrica superficial.

O tratamento à plasma se tornou um importante processo industrial para modificação da superfície de polímeros [14,15,16]. Por exemplo, polietileno, que tem baixo custo e de fácil processamento, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas; tem sido usado em grande quantidade para fazer filmes na indústria de embalagens. A questão chave da aplicação do polietileno está na sua baixa capacidade de ser estampado e baixa capacidade de formar ligações, porque é inerte e tem baixa energia de superfície (diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material). Para superar essa dificuldade, modificações superficiais, como tratamento por plasma, descarga corona, e tratamento por chama, são freqüentemente empregados para torná-lo capaz de ser estampado e de formar ligações, de produtos feitos com polietileno.

Para melhorar a adesão entre um adesivo e um substrato polimérico, vários tratamentos superficiais podem ser usados [13,17]. Por exemplo, fitas sensíveis à pressão requerem forte ligação entre o adesivo sensível à pressão e o filme de apoio. Alternativas utilizadas atualmente são as pinturas químicas aplicadas nos filmes poliméricos de apoio, especialmente quando polímeros de baixa energia de superfície, como polietileno e polipropileno, são usados. O uso de uma pintura geralmente envolve o tratamento de solventes. O tratamento a plasma, que é um método que não necessita de solvente, é uma alternativa atraente. A adesão entre um adesivo à base de ácido acrílico e um filme de apoio de polipropileno é significativamente melhorada após tratamento com plasma de CF_3Cl [14].

Na tecnologia de compósitos, a força de uma interface é determinada pelas propriedades física e química da superfície do substrato e do adesivo. As propriedades mecânicas de um compósito são determinadas pelas propriedades físicas do material da matriz polimérica e das propriedades físicas das fibras, como diâmetro, comprimento, distribuição, volume, e orientação. Em particular, as interações entre grupos funcionais da superfície da fibra e grupos funcionais do material da matriz são as questões chave para determinar o desempenho do compósito. A ação da força na matriz polimérica é transmitida para as fibras através da interface [18]. A força e a resistência dessas interfaces são determinadas por vários fatores que governam a adesão do material da matriz polimérica à superfície da fibra. Para aumentar a interação entre as fibras e a matriz polimérica, a superfície das fibras é geralmente tratada por técnicas especiais para aumentar sua adesão com a matriz polimérica. Por exemplo, tratamento das fibras de carbono com resina epóxi em plasma de oxigênio [19]. Em outro exemplo, uma forte interação entre fibras de polietileno e resina epóxi é estudada por tratamento com plasma de amônia. A melhora é justificada pela formação de ligações covalente entre grupos amino, que são introduzidos por plasma de amônia na superfície das fibras de polietileno, e na resina epóxi.

Na área biomédica, tratamentos à plasma têm sido usados para modificar biomateriais para várias aplicações, incluindo dispositivos ou implantes, para diagnósticos ou terapias, como lentes de contato, válvulas coronárias artificiais, enxertos vasculares, cateteres, membranas para diálise, e materiais para reparação de juntas ósseas ou substituição. Por exemplo, um bom material para lentes de contato necessita de alta permeabilidade de oxigênio. Um material comercial para lentes, conhecido como Menicon O₂, é um copolímero de um alquil acrilato e um siloxano. O componente siloxano no copolímero aumenta a permeabilidade de oxigênio. O tratamento do material das lentes com plasma de oxigênio aumenta sua permeabilidade, deixando-a mais confortável para uso.

Deposição por plasma (incluindo grafitação e polimerização) tem sido utilizada para criar uma nova química de superfície para salientar a cultura de células superficial, para modificar proteínas e interações em células, ou para reduzir a fricção superficial e assim elevar a biocompatibilidade do material; para criar um filme-barreira para reduzir a difusão de pequenas moléculas para dentro/fora do substrato (ex.: absorção do meio e liberação do substrato), ou para controle da razão de difusão de drogas (remédios) do substrato; e para formar grupos reativos na superfície para subsequente imobilização de biomoléculas ou para grafitar e polimerizar com outros compostos químicos [17,20]. A capacidade de plasmas de alterar as propriedades físicas e químicas superficiais sem afetar as propriedades de *bulk* (especialmente propriedades mecânicas) desses materiais é vantajosa no projeto, desenvolvimento, e manufatura de polímeros biocompatíveis. Para cada modificação superficial ou deposição de filme fino, uma química superficial específica pode ser criada para otimização de interações entre proteínas e superfícies, e portanto alcançada a biocompatibilidade (especialmente compatibilidade sanguínea) de biomateriais. Tratamentos de corrosão à plasma são aplicados em superfícies de materiais biomédicos para limpeza (maior uso), esterilização, fornecimento de sítios ativos, e reticulação de superfícies moleculares [21].

Tratamentos com luz ultravioleta (UV) de superfícies poliméricas promovem efeitos muito similares aos alcançados com os tratamentos a plasma, como alteração das propriedades químicas superficiais. Entretanto, existem diferenças significativas, vantagens e desvantagens do tratamento com luz ultravioleta. Uma das vantagens, é a de que tratamentos a plasma atuam somente na superfície, enquanto que tratamentos com luz ultravioleta permitem reações fotoquímicas que interagem com o interior do material, dependendo do coeficiente de absorção de UV e do comprimento de onda específico [22]. O plasma pode modificar longas superfícies rápida e facilmente, enquanto que o tratamento UV modifica longas superfícies, dividindo-as em

várias pequenas regiões. Outra diferença é a intensidade da potência controlada. O controle da intensidade no plasma é geralmente limitado à alguns métodos e depende da fonte de potência elétrica: RF, microondas (MO), corrente alternada (AC), corrente contínua (DC); da pressão e natureza dos gases. A absorção instantânea de um fóton de alta intensidade em uma área limitada resulta em um rápido aquecimento e eventual ablação do material. A técnica de foto ablação por laser é usada na fabricação de camadas de poliamida na tecnologia de embalagens eletrônicas. Um dos mais recentes avanços no uso dos efeitos de polarização de um laser pulsado, está dando margem à modificações topológicas na superfície de polímeros [23].

No setor Aeroespacial, o desenvolvimento e fabricação de mísseis e foguetes, exigem o uso de proteções térmicas flexíveis cada vez mais resistentes em substituição ao tradicionalmente utilizado ‘liner’ de poliuretano.

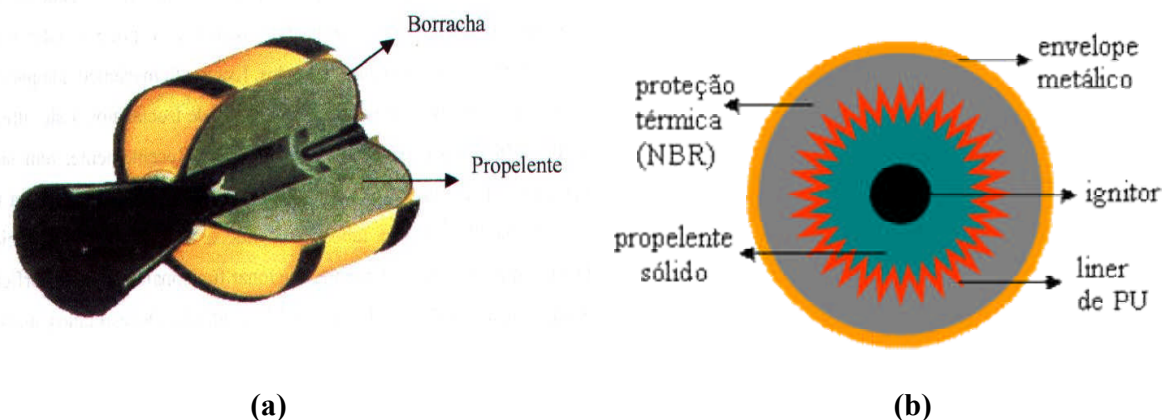


Figura 1 – Vista da estrutura de um foguete de material composto, revestido com borracha (a) e seção transversal (b) [1].

O uso de proteções à base de borracha ablativa vulcanizada revestindo internamente os tubos motores metálicos ou de materiais compostos como ilustrado na Figura 1, se torna cada vez mais importante. Porém, a seleção e fabricação de um sistema a base de borracha que isole termicamente o propelente sólido do envelope motor utilizado em mísseis e foguetes envolvem

algumas considerações importantes, tais como: processo de aplicação, compatibilidade entre os materiais, sistema de adesão, composição, técnica e custo de fabricação, estocagem e manuseio. Durante a evolução e o desenvolvimento de um motor, a etapa que é a mais difícil é a da compatibilização dos materiais. Composições à base de borracha (NBR, silicone, estireno-butadieno (SBR), cloropreno (CR), etileno-propileno (EPR), EPDM) carregadas com cargas inorgânicas e/ou fibras têm sido desenvolvidas [5,24]. A fim de atender os requisitos, cada vez mais exigentes, ditados pela aplicação aeroespacial, outros aditivos, tais como: plastificantes, antioxidantes, retardantes de chama, sistema de vulcanização, e outros; vêm sendo desenvolvidos e incorporados à formulação [4]. Estes aditivos, normalmente podem criar problemas com relação à compatibilidade entre a borracha e o propelente, podendo dificultar a adesão entre estas interfaces, principalmente pelo efeito de migração. Além disso, estas superfícies podem se contaminar com poeira ou materiais gordurosos provenientes do meio externo durante o processo de fabricação o que amplifica o efeito da má aderência do propelente à superfície do elastômero isolante [1,24,25].

Vários processos são usados de modo a amenizar a dificuldade de aderir o sistema isolante ablativo elastomérico ao propelente, dentre eles, pode-se citar o da limpeza da superfície da borracha com solventes clorados, lixamento mecânico, ataque químico, uso de um adesivo 'liner' ou aplicação de soluções a base de isocianatos. Este último pode causar grandes dificuldades no controle do processo. Recentemente, tem sido estudada, a influência da superfície da borracha tratada com diversos tipos de plasma na adesão com propelente [1]. A modificação de tubos de borracha vulcanizados por meio de processo assistido a plasma visa, principalmente, adicionar funcionalidade na superfície ou criar uma barreira que evite a difusão de aditivos nocivos à adesão. Os resultados, à nível laboratorial, têm sido satisfatórios, porém, a principal

dificuldade é aplicar o processo em escala industrial, uma vez que se exige viabilidade técnica e alto investimento em equipamentos [25].

3.2 Características do plasma

O termo *plasma* usualmente se refere ao quarto estado da matéria. Este conceito, contudo, não tem rigor científico. Quando as temperaturas aumentam, as moléculas se tornam mais energéticas e o meio se transforma nesta seqüência: sólido, líquido, gás, e plasma [22]. Nos últimos estágios, as moléculas do gás se dissociam e formam um gás de átomos e posteriormente um gás com livre movimento de partículas carregadas, elétrons e íons positivos [26]. Esse estado é chamado de estado de plasma, um termo atribuído por Langmuir para descrever a região de uma descarga não influenciada por paredes e/ou eletrodos.

O plasma pode ser definido, em geral, como um gás contendo espécies carregadas e neutras (elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos, e moléculas) em movimento aleatório. É eletricamente neutro ($n_e \cong n_i$), quando analisado macroscopicamente, e, em adição, os plasmas são condutores elétricos dada a presença de portadores de cargas livres e podendo alcançar altas condutividades elétricas, comparativamente à metais tais como ouro e cobre. Dependendo do tipo de plasma, a faixa de variação da temperatura eletrônica está entre 1 e 10 eV, a densidade eletrônica varia de 10^9 à 10^{12} cm^{-3} , e o grau de ionização típico pode variar de 10^{-6} à 0,3.

Os plasmas têm várias aplicabilidades tecnológicas assim como constituem um campo de estudos intensos na atualidade. As temperaturas das partículas carregadas em plasma podem ser tão altas que suas colisões podem resultar em uma reação termonuclear. Plasmas ocorrem naturalmente como na estratosfera e ionosfera, mas também podem ser produzidos em laboratórios. A geração e manutenção do plasma tornam-se promissora para várias aplicações,

incluindo fusão termonuclear, fabricação de dispositivos eletrônicos, lasers, e muitas outras. As maiorias dos hardwares de computadores são feitos baseados na tecnologia de plasma, assim como as telas finas de televisores, tão comuns atualmente.

Plasmas apresentam duas características principais para aplicações práticas. Eles podem ter maiores temperaturas e densidades de energia que as obtidas através de processos químicos. Além disso, plasmas podem produzir espécies energéticas capazes de iniciar reações químicas, dificilmente obtidas por simples mecanismos químicos [26]. As espécies energéticas geradas cobrem um largo espectro, ex., partículas carregadas incluindo elétrons, íons e radicais; espécies neutras altamente reativas como átomos reativos (ex., O, F, etc.), estados atômicos excitados; fragmentos moleculares reativos e fótons com diferentes comprimentos de onda. Plasmas podem iniciar mudanças físicas estruturais na superfície de materiais.

Os processos à plasma se tornaram muito importantes na indústria de processos na modificação de superfícies poliméricas [13,17].

Algumas vantagens são [17]:

a) a modificação pode ser confinada à superfície sem ocorrer modificação das propriedades de *bulk* do polímero. Tipicamente, a profundidade da modificação é de centenas de angstroms [13],

b) espécies excitadas em um gás de plasma podem modificar a superfície de todos os polímeros, apesar de suas complexas estruturas e variados graus de reatividade química,

c) na escolha do gás a ser usado, é possível se prever o tipo de modificação química que irá ocorrer na superfície do polímero,

d) o uso de gás de plasma pode evitar os problemas encontrados durante as técnicas químicas, como solventes residuais na superfície e inchaço do substrato,

e) a modificação é uniforme em toda a superfície.

Algumas desvantagens são:

a) o tratamento à plasma exige usualmente vácuo. Essa necessidade aumenta o custo de operação,

b) os parâmetros do processo são altamente dependentes do sistema, ou seja, as características do plasma são dependentes da geometria do sistema, desta forma, a otimização dos parâmetros para um determinado sistema não podem ser empregados em outra situação,

c) o scale-up de um tratamento estudado para uma produção em larga escala não é um processo simples,

d) o processo à plasma é extremamente complexo; é difícil se alcançar um bom entendimento das interações entre o plasma e a superfície necessários para o controle dos parâmetros do plasmas, como frequência de alimentação, nível de potência, razão de fluxo de gás, composição do gás, pressão do gás, temperatura da amostra, e geometria do reator,

e) é muito difícil o controle preciso da quantidade de grupos funcionais formados na superfície.

3.3 Geração e sustentação do plasma

3.3.1 – Processo de geração e sustentação de descarga elétrica em gases

Na Figura 2 são ilustradas esquematicamente as regiões entre o catodo e o anodo, de uma descarga gerada a pressão constante. As regiões são caracterizadas visualmente pelo seu brilho de luz e a sua cor emitida dependente do tipo de gás e das pressões de trabalho [22,26].

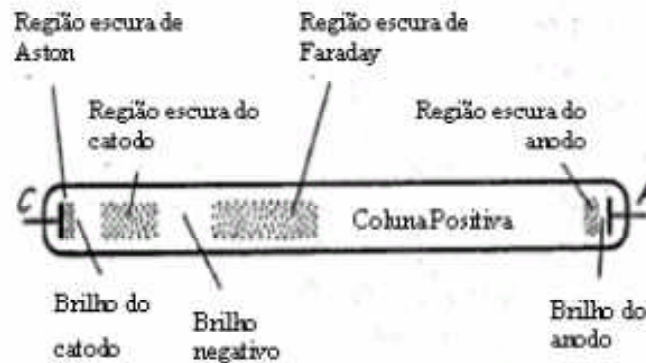


Figura 2 – Esquema da descarga produzida num tubo de descarga a pressão constante [22].

Em relação às regiões observadas pode-se afirmar que:

- região Aston: é estreita e de pouca intensidade de radiação visível (descarga escura), mas de intenso campo elétrico. Os elétrons são emitidos do catodo por bombardeamento de íons positivos e formam uma fina camada de carga espacial, sendo a corrente originada principalmente dos íons que se dirigem ao catodo,
- região Crokes: é proveniente da recombinação de elétrons e/ou íons negativos capturados da região Aston, com íons positivos. A energia envolvida no processo de recombinação é liberada como fóton e a camada se torna visível,
- coluna positiva: é a região onde se encontra o gás em estado ionizado com densidade aproximadamente igual de partículas positivas e negativas, razão pela qual o plasma é definido como gás eletricamente neutro.

3.3.2 – Mecanismo de geração de descarga em gases

Numa descarga elétrica ocorrem diferentes processos de produção e perda de partículas que constituem o meio ionizado: elétrons, átomos, moléculas, íons positivos, íons negativos e radicais. Estes processos acontecem pela interação entre os diferentes tipos de partículas, e têm grande importância tanto na formação como na sustentação da descarga elétrica [22,26].

Uma interação é considerada elástica se envolver apenas alterações na energia cinética de translação das partículas envolvidas, sem afetar sua energia interna. Estas são as mais importantes colisões para a determinação da distribuição de velocidade na faixa de baixa temperatura, sendo muito eficientes no espalhamento de elétrons e na produção de uma distribuição aleatória [27].

Uma colisão é considerada inelástica se, além de termos alteração na energia cinética, tivermos também mudança na energia interna das partículas envolvidas. Assim sendo, uma grande variedade de processos inelásticos pode ocorrer num gás parcialmente ionizado.

Os principais processos inelásticos que ocorrem em uma descarga elétrica são [22]:

a) ionização de átomos pelo impacto de elétrons, Tabela 1: é o mais importante processo de ionização em descarga à baixa pressão. A ionização ocorre somente se o elétron possuir energia superior à energia de ionização do átomo.

Tabela 1– Energia de ionização (E_i) de alguns átomos, radicais e moléculas [22].

Átomo, radical ou molécula	E_i (eV)
N ₂	15,6
CO ₂	13,8
H ₂	15,4
H ₂ O	12,6
CH ₄	12,7
He	24,6
H	13,6
Ar	15,8
Xe	12,1
O ₂	12,2
CO	14,0
O	13,6
N	14,5

b) excitação de átomos ou moléculas por colisão de elétrons: neste tipo de colisão a energia do elétron incidente é suficiente para que ocorra apenas uma alteração na configuração eletrônica do átomo, que passa então a um nível de energia mais elevado. Uma vez excitado, o átomo pode

retornar ao estado fundamental emitindo radiação, sendo o tempo necessário para que isto ocorra é da ordem de 10^{-8} s.

c) recombinação: é um processo de perda de portadores de carga. Observa-se que a recombinação entre dois íons (um positivo e um negativo) de um mesmo gás é mais provável acontecer do que a recombinação entre íons positivos e um elétron, devido à alta velocidade do elétron.

d) colisões superelásticas: ocorre entre um átomo excitado e um elétron pouco energético, resultando em um átomo no estado fundamental e um elétron energético. Este é o processo inverso à excitação de partículas neutras devido ao impacto de elétrons.

Neste trabalho, para a geração da fonte de partículas, foi produzida uma descarga elétrica luminosa RF em gases nitrogênio, hidrogênio, argônio e misturas dos mesmos.

3.4 Tipos de plasma

Os vários tipos de plasmas podem ser diferenciados conforme a temperatura dos gases, podendo ser divididos em plasmas térmicos (plasmas em equilíbrio termodinâmico local, ou seja, com temperaturas eletrônicas iguais às temperaturas iônicas) e não térmicos (plasmas em não equilíbrio, com temperaturas eletrônicas superiores às temperaturas iônicas). Esta última classe pode ser subdividida em plasmas quentes e frios, Tabela 2, [1,26].

Tabela 2 – Diferença, através de parâmetros característicos, entre plasma frio e quente.

Plasma Frio		Plasma Quente
25 °C	Temperatura do Gás	10.000 °C
10^{-7} bar	Pressão	10 bar
mA/cm ²	Densidade de Corrente	105 kA/cm ²
0,1-10 eV	Energia dos Elétrons	0,1-100 eV

O sucesso da aplicação de plasma frio no tratamento superficial de materiais está relacionado à sua elevada temperatura eletrônica e relativamente baixa temperatura do gás. O

primeiro, elevada temperatura eletrônica, favorece um efeito ablativo ‘*sputtering*’ na superfície e a possibilidade de modificação química. O último, baixa temperatura do gás, habilitam os plasmas a modificarem quimicamente a superfície de polímeros, sem afetar suas propriedades de *bulk*.

Os plasmas também podem ser diferenciados de acordo com sua fonte de energia, podendo a mesma ser uma descarga DC, ou uma descarga AC. Em se tratando de descarga de corrente alternada, podemos usar fontes de RF (13,56MHz) ou fontes de MO (2,45GHz).

Tecnicamente, uma descarga elétrica excitada por RF pode ter o sinal acoplado de maneira indutiva ou capacitiva [28]. O primeiro é produzido em reator tipo tubular que não possui eletrodos na sua forma convencional apresentando no seu lugar uma espira de material condutor, normalmente posicionada no exterior do reator como mostra a Figura 3.

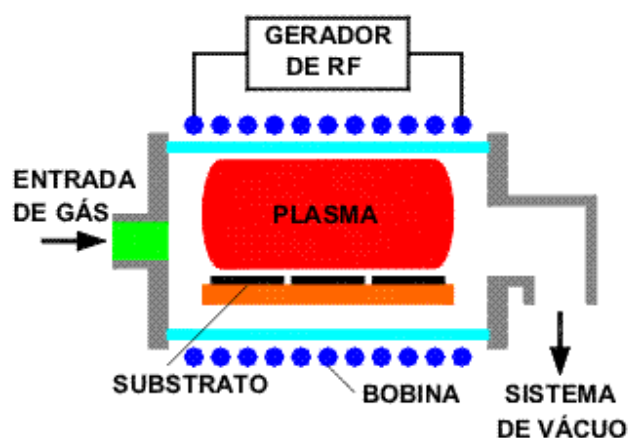


Figura 3 – Representação esquemática de um reator de plasma por RF com acoplamento indutivo [22].

As linhas de campo elétrico são círculos fechados e concêntricos com as espiras de bobina, no acoplamento indutivo.

O segundo tipo de acoplamento é produzido em reatores com forma de campânulas e usa dois eletrodos, que em geral são planos e paralelos como os apresentados na Figura 4.

Geralmente, os eletrodos são confeccionados em placas de alumínio, ou entre condutores metálicos, podendo estar em contato direto com o plasma ou isolado por um dielétrico. Neste tipo de acoplamento as linhas de campo elétrico são longitudinais, ou seja, não são fechadas [22,26].

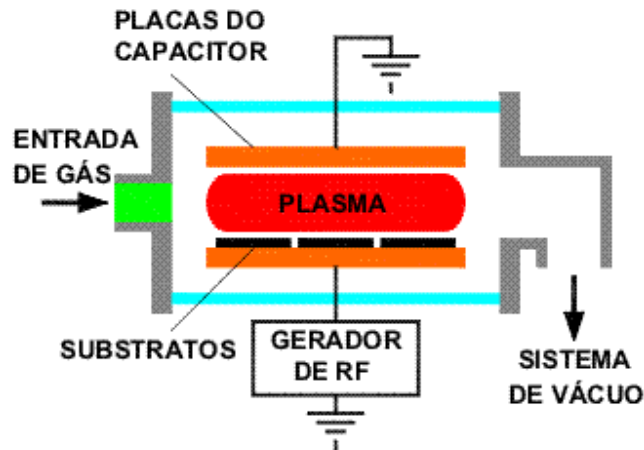


Figura 4 – Representação esquemática de um reator de plasma por RF com acoplamento capacitivo [22].

Uma das vantagens da geração de plasma RF por acoplamento indutivo é o fato da bobina de indução estar localizada na parte externa da câmara, produzindo um plasma limpo ou livre de impurezas, ou seja, livre de contaminações provenientes dos eletrodos, as quais podem comprometer a qualidade de um processo tecnológico [17].

O reator a plasma tipo RIE é em geral do tipo capacitivo apresentando eletrodos de tamanhos diferentes, o que permite direcionar o fluxo de íons perpendicularmente à superfície do eletrodo menor (catodo) favorecendo o aumento da bainha, e conseqüentemente, a energia de íons nesta região [26].

Plasma excitado por MO, Figura 5, pode ser mais eficiente para gerar elétrons energéticos e espécies excitadas que o plasma do tipo RF, porém, a regulagem dos parâmetros é muito mais delicada e difícil [26,29]. O plasma de MO é amplamente usado em processo de esterilização seca, por aniquilar vírus e bactérias eficientemente, além de conferir a vantagem de removê-los

da superfície esterilizada [21,30,31,32]. Recentemente, foram construídos reatores de duplo modo, isto é, combina a descarga RF e de microondas, sendo oferecidos plasmas com muito maior faixa de energia associada [33].

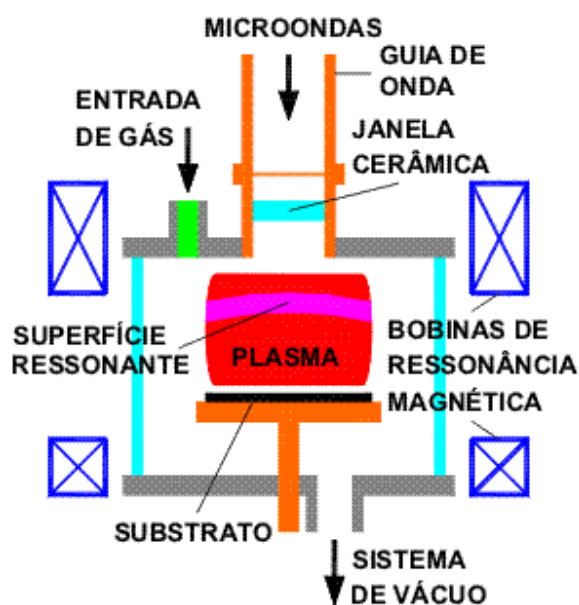


Figura 5 – Representação esquemática de um reator de plasma por microondas [22].

Um sistema típico de tratamento de superfície através de descarga luminescente, inclui [13,26]:

- a) uma câmara de vácuo com sistema de pressurização,
- b) fonte de potência para descarga elétrica,
- c) sistema de alimentação de gás e controle,
- c) sistema de suporte de amostra.

Os principais parâmetros que influenciam o plasma estão relacionados diretamente com o tipo de gás, o reator utilizado e a fonte de alimentação elétrica [13,17,26,34,35].

Em geral, as reações entre gás de plasma e polímeros podem ser classificadas em [13]:

a) reações de superfície: reações entre espécies da fase-gás e espécies da superfície e entre espécies da superfície com elas mesmas, produzindo grupos funcionais e reticulação [9], respectivamente, na superfície. Exemplos destas reações incluem tratamentos com plasma de Ar, NH₄, CO, CO₂, F, H₂, N₂, N₂O₃, O₂, e H₂O;

b) polimerização por plasma: a formação de um filme fino na superfície do polímero por meio da polimerização de um monômero como CH₄, C₂H₆, C₂F₄, e C₃F₆ em plasma. Envolvem reações entre espécies da fase-gás e espécies da superfície, das espécies da fase-gás com elas mesmas e das espécies da superfície com elas mesmas;

c) limpeza e corrosão: materiais podem ser removidos da superfície de polímeros por reações químicas e corrosão física na superfície com fim de produzir produtos voláteis. Com propósito de efetuar limpeza das superfícies, em geral, são utilizados gases inertes, e.x., argônio. Plasmas contendo oxigênio são usados para remover contaminantes orgânicos da superfície de polímeros, e.x., oligômeros, antioxidantes, agentes anti-bloqueadores, ou agentes moldantes [1]. A corrosão difere da limpeza apenas pela quantidade de material que efetivamente é removida da superfície. Plasmas contendo oxigênio e flúor são frequentemente usados para corrosão de polímeros.

3.5 Características do elastômero EPDM

O EPDM (Nitriflex EP 65) utilizado no desenvolvimento deste trabalho apresenta alto teor de monômero diênico e baixo teor de eteno, o que faz com que ele possua uma altíssima velocidade de vulcanização e boa flexibilidade a baixa temperatura. Estas propriedades são interessantes para aplicações aeroespaciais, porém, a dificuldade de adesão a outros substratos dificulta sua aplicação, como por exemplo, em revestimento interno de câmaras propulsoras de mísseis e foguetes, onde a adesão ao liner ou ao combustível sólido é fundamental para o sucesso da missão.

A borracha EPDM é de origem olefínica a base de etileno (B) e propileno (C), produzida pela polimerização em solução de hexano ou propileno, com um terceiro monômero diênico, normalmente o norboneno (A), como mostra a Figura 6. A polimerização do etileno ou do propileno separadamente, produz polímeros termoplásticos cristalinos, que não fazem parte de nossos estudos.

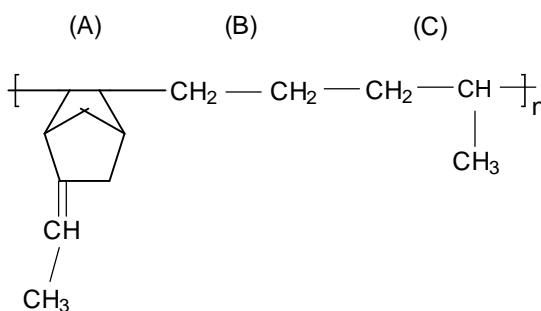


Figura 6 – Compostos monoméricos que formam o EPDM, norboneno (A), etileno (B), propileno (C).

A polimerização em conjunto do etileno com o propileno, dá origem a um copolímero que pode ser amorfo ou cristalino, com características elastoméricas, mas de cadeias totalmente saturadas. Este produto chamado de borracha EPR não pode ser vulcanizado por métodos convencionais com enxofre, podendo ser curado somente com peróxidos. Com a introdução de certos tipos de dieno na polimerização, ocorre uma pequena insaturação pendente às cadeias principais do copolímero, tornando possível a sua cura com enxofre ou com peróxidos (terpolímero) [5,24,36].

Embora, o EPDM admita uma pequena proporção de insaturação, que ocorre nas cadeias periféricas, sua estrutura principal continua totalmente saturada, o que atribui a esta borracha sua superior propriedade de resistência à degradação causada pelo oxigênio, ozônio, luz, etc., porém, apresenta dificuldade de aderir a outros substratos [1,5].

O teor de dieno no copolímero de EPDM pode variar de 1% a 10%, dependendo do tipo de monômero de dieno que são responsáveis pela velocidade de cura pelo enxofre.

3.5.1 – Tipos de monômeros diênicos

Alguns dienos:

a) polibutadieno ou buna: é obtido a partir do 1,3 butadieno (eritreno) por adições 1,4, Figura 7;

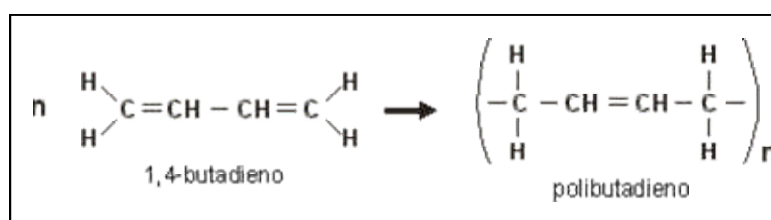


Figura 7 – Reação de formação do polibutadieno [37].

b) poliisopreno: é obtido a partir do metil butadieno 1,3 (isopreno), possui a mesma fórmula que a borracha natural (látex), Figura 8;

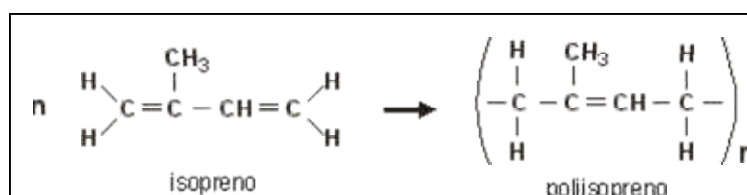


Figura 8 – Reação de formação do poliisopreno [37].

c) policloropreno ou neopreno: é obtido a partir do 2 cloro butadieno 1,3 (cloropreno), Figura 9;

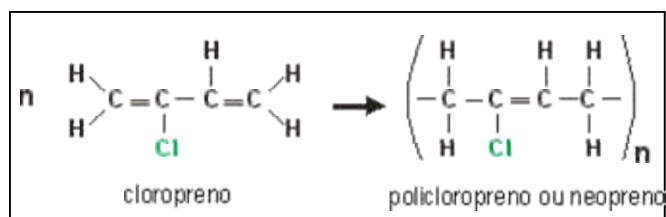


Figura 9 – Reação de formação do policloropreno [37].

Os tipos mais usados de monômeros diênicos que podem ser incorporados ao EPR para formar o EPDM são: DCPD (diciclopentadieno), HD (1,4 hexadieno) e ENB (etilideno norboneno).

Os EPDM's cujo terceiro monômero é o ENB em proporções de 1 a 5% em peso, proporcionam ótimas velocidades de cura com enxofre, sob perfeito domínio das formulações. O ENB é o tipo de dieno mais utilizado [37,38].

As poucas insaturações provocadas por todos os tipos de dienos nos elastômeros de EPDM, são quase totalmente preenchidas pelo enxofre no ato da vulcanização e, ainda os radicais livres que restarem, mesmo que atacados por agentes antioxidantes, não afetarão a cadeia principal da borracha.

Devido a estas características, as borrachas de EPDM não necessitam de agentes antidegradantes, como antioxidantes ou antiozonantes, para proteção [1,5].

3.6 Características do elastômero NBR

O NBR (Krynac 3450 – Bayer) utilizado no desenvolvimento deste trabalho apresenta um teor médio de acrilonitrila (34%), e possui negro de fumo em sua formulação, o que faz com que ele possua coloração escura e resistência apropriada à aplicação desejada [39].

Por possuir propriedades como: alta resistência à óleos minerais, graxas, combustíveis, desgaste, abrasão, envelhecimento, fadiga mecânica, ozônio; baixa permeabilidade aos gases de forma geral; manutenção das propriedades à baixas e altas temperaturas envolvidas em processos de lançamento e vôo de foguetes, e nível de custo razoável frente às aplicações especiais, quando comparada à elastômeros especiais, como por exemplo o silicone, elastômero de alto valor agregado. É utilizada comercialmente para fabricação de moldes técnicos, luvas, válvulas,

amortecedores, solados de calçados, mangueiras, correias e revestimento de peças para indústria de alimentos [40].

Atualmente o NBR é utilizado como protetor térmico das câmaras de motor-foguete à propelente sólido, devido à suas propriedades térmicas e mecânicas, assim como à sua alta compatibilidade com os demais materiais poliméricos utilizados (liner de poliuretano e propelente sólido compósito à base de poliuretano) [1].

A borracha NBR possui características polares devido à presença das ligações nitrogenadas, Figura 10, o que é compatível com o isocianato presente nas formulações de polímeros de poliuretano (liner e propelente sólido compósito) [1]. Porém, seu maior custo, densidade, dificuldade de incorporar grande quantidade de carga e liberar produtos altamente tóxicos durante sua combustão em relação ao EPDM motiva o desenvolvimento de novos materiais para aplicação como proteções térmicas.

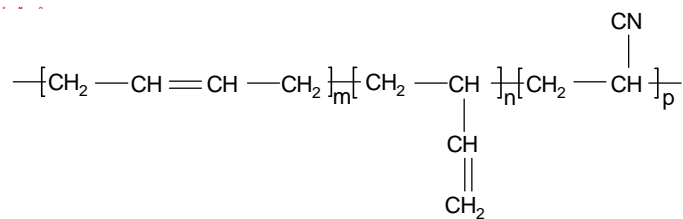


Figura 10 – Estrutura do NBR.

Devido aos problemas associados ao uso do NBR como proteção térmica, já é estudada no momento sua substituição, por exemplo, pelo EPDM, borracha de baixa densidade, menor custo de manufatura e que não libera produtos tóxicos (NO_x) durante a queima do propelente por apenas possuir C e H na cadeia.

3.7 Técnicas de Análise das Propriedades de Elastômeros

3.7.1 – Propriedades Térmicas

A análise térmica é definida como um grupo de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reativo são medidas como funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer seqüência destes [41].

Os métodos térmicos são técnicas multicomponentes e incluem termogravimetria, análise diferencial térmica e calorimetria diferencial de varredura. Estes métodos são de grande utilidade para o controle da qualidade e aplicações de investigação sobre produtos industriais como polímeros, farmacêuticos, metais e ligas.

Em Termogravimetria (TG) a análise da massa da amostra em uma atmosfera controlada é medida como uma função de temperatura ou de tempo. A TG pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolve uma fase de gás como a oxidação ou desidratação. O tamanho da amostra varia de uns poucos mg a 10 mg dependendo do equipamento usado. Os estudos podem ser realizados a temperaturas de até 1550°C. Este método é útil para determinar a pureza e a água na amostra, os conteúdos de carbono e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição [42].

O método consiste em se colocar uma amostra em um forno ligado à uma balança, Figura 11. As variações de massa em função do tempo são então plotadas.

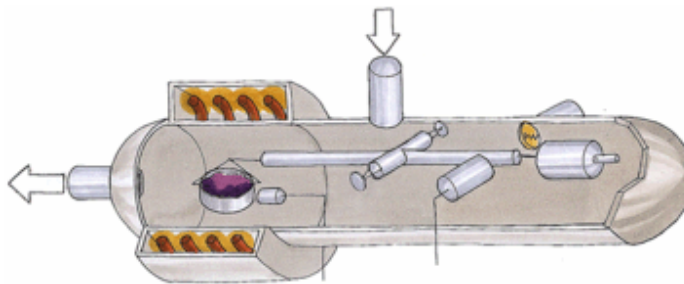


Figura 11 Ilustração de um sistema para análise TG [42].

A partir desta análise é possível se obter informações sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição da mesma.

São frequentemente usados três modos distintos em termogravimetria: i) termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a temperatura constante; ii) termogravimetria quasi-isotérmica, na qual a amostra é aquecida até massa constante, numa série de patamares de temperatura; iii) termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado, preferencialmente linear.

A curva DTG (Termogravimetria Derivada) apresenta a mesma informação que a curva de TG, mas de forma a enfatizar as variações de massa. A mesma permite a leitura rápida da temperatura à qual a velocidade de perda de massa é máxima, assim como da variação de massa, proporcional a área sob a curva.

A curva DTA (Análise Térmica Diferencial) apresenta a mesma informação que a curva de TG, mas de forma a enfatizar as variações de temperatura.

A Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC) é uma técnica usada para caracterizar eventos físicos e químicos através de mudanças na entalpia ou calor específico (C_p) da amostra [43]. A análise por DSC consiste em se colocar uma amostra e uma referência simetricamente num forno, Figura 12. As cápsulas da amostra e a referência são aquecidas e a diferença de temperatura é medida. O sinal resultante é convertido em taxa de calor, e então plotado.

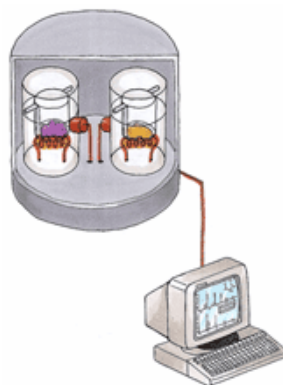


Figura 12 Ilustração de um sistema para análise DSC [43].

3.7.2 – Propriedades Mecânicas

Para avaliação das propriedades mecânicas, essencialmente, são utilizados dois tipos de ensaios, os de tração que e os de dureza.

O ensaio de tração consiste em submeter um material sob a forma de um provete a um esforço que tende a alongá-lo ou esticá-lo até à ruptura [44]. Geralmente, o ensaio é realizado num provete de formas e dimensões padronizadas, Figura 13, para que os resultados obtidos possam ser comparados ou, se necessário, reproduzidos. Este provete é fixado numa máquina de ensaios que aplica esforços crescentes na sua direção axial, sendo medidas as deformações correspondentes. Os esforços ou cargas são medidas na própria máquina, e, normalmente, o provete é levado à ruptura. Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível fazer com que a carga cresça numa velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material. A uniformidade da deformação permite ainda obter medições para a variação dessa deformação em função em função da tensão

aplicada. Essa variação, extremamente útil para o engenheiro, é determinada pelo traçado da curva tensão-deformação.

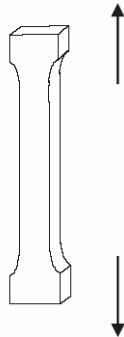


Figura 13 Corpo de Prova ‘gravata’ utilizado para ensaio de tração [44].

A dureza de um material depende da facilidade com que ele se deforma plasticamente [44]. O ensaio de dureza é realizado se forçando um indentador contra a superfície da amostra. O indentador pode ter várias formas, tais como, esfera, pirâmide ou cone. Este é feito de um material mais duro do que o material a ser ensaiado. Na maioria dos ensaios de dureza normalizados, aplica-se lentamente uma determinada carga ao indentador, que o faz penetrar perpendicularmente à superfície do material que se pretende ensaiar. A profundidade de penetração do indentador determina a dureza do material. Quanto menor for a profundidade, mais duro é o material.

3.8 Técnica de caracterização do reator de plasma

3.8.1 – Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é uma técnica analítica poderosa, que é usada para identificar compostos desconhecidos, para quantificar materiais conhecidos, e para elucidar as propriedades estruturais e químicas das moléculas. O espectômetro de massa é um aparelho de

alta sensibilidade de detecção, que permite a identificação de moléculas, radicais, átomos, ou íons por seus pesos moleculares ou atômicos [26]

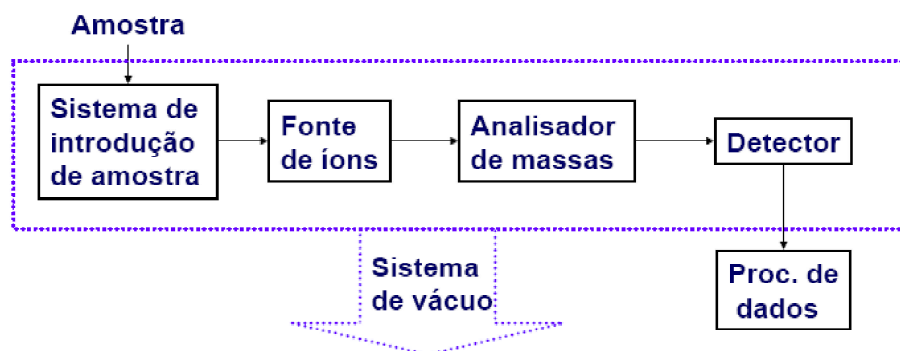


Figura 14 Esquema do funcionamento de um espectrômetro de massa [45].

Em aplicações tecnológicas, a característica relevante é sua capacidade de produzir uma espécie de "impressão digital" do sistema usado [26,45], Figura 14. Chama-se espectro de massas ao gráfico ou tabela em que se mostrem as intensidades relativas dos sinais correspondentes aos vários valores da razão massa/carga.

Neste trabalho a técnica é utilizada para caracterização do sistema (espectrômetro + reator RIE) antes e durante o tratamento, nesta situação é feita a injeção de gás com posterior geração do plasma na presença de amostra.

3.9 Técnica de análise de superfície de polímeros

3.9.1 – Goniometria

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato θ . Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 15.



Figura 15 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal [46].

A diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material, Figura 16, se denomina *energia de superfície* ou *tensão interfacial* [12]. A adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

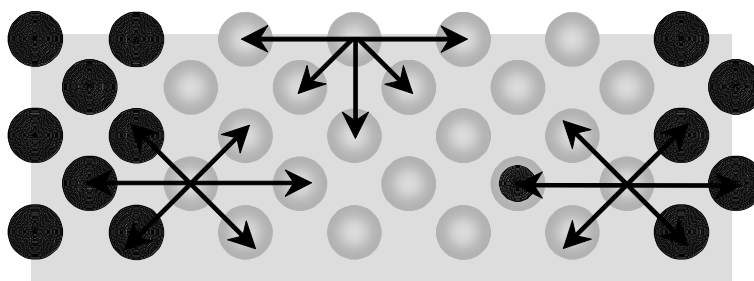


Figura 16 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material [46].

O líquido de análise determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes características: pouco volátil, pouco viscoso, não tóxico, ser estável e não atacar nem reagir com a superfície. Garantida estas condições, diz-se que um líquido molha o substrato, quando o ângulo de contato (θ), que forma entre o líquido com o sólido, é menor que 90° . Por conseguinte, se o ângulo de contato for maior que 90° , diz-se que o líquido não molha o sólido [46].

Os líquidos mais adequados para o estudo [1,46] levando em consideração a molhabilidade podem ser divididos em três categorias. Os exemplos de substâncias em cada categoria são:

a) polar: água

b) não-polar: diiodo metano (CH_2I_2), 1-bromo naftaleno, n-alcano (cadeias com mais de 5 átomos de carbono)

c) polaridade intermediária: etano diol, glicerol, dimetil sulfóxido, dimetil formamida.

Para se obter a energia superficial intrínseca dos sólidos deve-se usar vários líquidos, tendo sido propostos diversas aproximações empíricas [46,47].

Os tipos de interações que podem ocorrer entre o líquido e a superfície sólida podem ser de caráter químico ou de forças intermoleculares [46].

O ângulo de contato é uma grandeza que representa o efeito da soma das forças intermoleculares entre as moléculas do líquido e dos átomos da superfície do sólido envolvido.

Considerando que a gota esteja em equilíbrio sobre a superfície do sólido, temos que:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad \rightarrow \quad \gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

esta última conhecida como equação de Young (1).

O trabalho de adesão, W_a , o valor absoluto da energia de adesão de Gibbs, entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré (2) [48].

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Assim, combinando as equações (1) e (2) obtemos a equação de Young-Dupré (3), de maior precisão e facilidade de trabalho.

$$W_a = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (3)$$

Portanto, ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido [12]. Assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido – sólido igualam ou superam as forças de atração líquido – líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido – sólido é zero. Este é o caso limite quando não há a mínima adesão entre as duas fases [49].

Fowkes propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas, ou não-polares (γ^d) e interações não-dispersivas, ou polares (γ^p) [50].

Fowkes ainda afirmou que apenas as interações dispersivas eram importantes na interface e que as mesmas efetivamente contribuiriam para o trabalho de adesão, como apresentado pela média geométrica da energia dispersiva (4):

$$W_a = 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (4)$$

Assim, a equação de Young-Dupré (3) pode ser re-escrita como:

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (5)$$

Owens e Wendt [51], e Kaelbe [52] estenderam a equação (4) para uma forma mais geral:

$$W_a = 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_S^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (6)$$

que combinada com a equação (3) fornece:

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_S^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (7)$$

Esta última equação (7) é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido.

Baseando-se em uma média harmônica e adição de forças, Wu [7,8] propôs a equação (8) que pode ser aplicada com exatidão entre polímeros e entre um polímero e um líquido qualquer.

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = \frac{4 \cdot \gamma_S^d \cdot \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4 \cdot \gamma_S^p \cdot \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (8)$$

Neste trabalho a análise goniométrica foi utilizada para otimização dos processos de tratamento, através da análise dos ângulos de contato e respectivos trabalhos de adesão.

3.9.2 – Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X (ESCA)

Inicialmente, se pretendia trabalhar com a análise de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier), mas esta apresenta uma profundidade de amostragem de alguns micrometros. O tratamento por plasma é superficial, ou seja, age apenas em escala atômica, desta forma se optou por utilizar a análise de XPS, que apresenta uma profundidade de amostragem de alguns nanometros.

Dentre as técnicas espectroscópicas, a de fotoelétrons excitados por raios-X, XPS, também conhecida por Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) é uma das mais utilizadas [55,56,57]. É uma técnica analítica, não destrutiva, que fornece informações qualitativa e quantitativa da natureza química do material [55]. É usada para vários propósitos, entre eles está o estudo de superfícies. A técnica de XPS se tornou mais popular nas últimas décadas devido aos recentes avanços tecnológicos, tais como o desenvolvimento de instrumentação e de

“softwares” necessários para a obtenção e processamento dos dados e também, à ampliação do conhecimento dos princípios físicos envolvidos e da matemática envolvida [56], que levaram a uma análise e interpretação mais precisa dos dados experimentais. As análises por XPS necessitam que a superfície investigada esteja livre de gases adsorvidos, por isso o desenvolvimento de sistemas de ultra-alto vácuo (UHV) foi de grande importância.

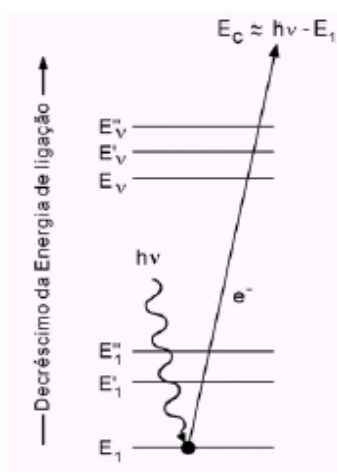


Figura 17 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico no processo de análise do XPS [57].

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 17.

A energia transportada por um fóton de raios-X é absorvida pelo átomo alvo, levando a origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas (cerne) do átomo.

A energia cinética do fotoelétron que deixa o átomo do alvo depende da energia do fóton incidente, e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein. No XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons como função de suas energias cinéticas.

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos [58], como mostra a Figura 18.



Figura 18 – Modelo da geração de um espectro foto-eletrônico [57].

Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de foto emissão são quantizados. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado. As energias de ligação não são somente específicas para cada elemento como também contêm informações químicas, pois os níveis de energia dos elétrons dependem fracamente do estado químico do átomo [56]. Estes deslocamentos químicos podem ser explicados assumindo que a atração do núcleo por um elétron interno é diminuída pela presença de outros elétrons. Quando um desses elétrons é removido, a carga efetiva sentida por um elétron interno é aumentada, ocorrendo assim um aumento nas energias de ligações [55].

Neste trabalho a técnica de análise XPS é utilizada com finalidade de se identificar os grupos nitrogenados formados na superfície após tratamento.

3.9.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

Um microscópio de força atômica é capaz de medir deslocamentos menores do que 1 nanômetro (1nm) [59,60,61]. Neste tipo de análise é medida a força que vem da interação entre os átomos da ponta com os átomos da superfície em estudo, como mostra a Figura 19.

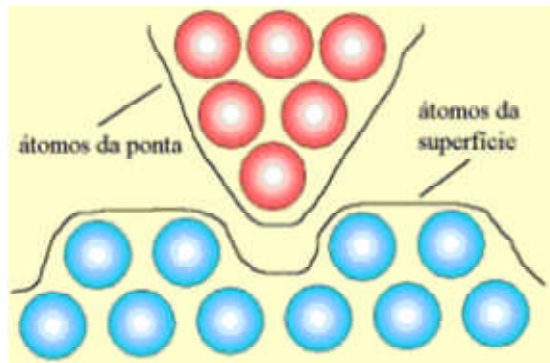


Figura 19 – Modelo esquemático da interação entre as partículas da ponta de análise e das partículas da superfície de interesse [59].

O princípio de funcionamento é simples, Figura 20. Um feixe laser incide sobre o espelho localizado sobre a ponta de análise, sendo que esta sofre ação da superfície, retornando ao sistema coordenadas pontuais (x,y,z), que quando somadas podem caracterizar a superfície quantitativamente (rugosidade, quantidade de partículas...) e qualitativamente, fornecendo uma imagem topográfica da superfície analisada.

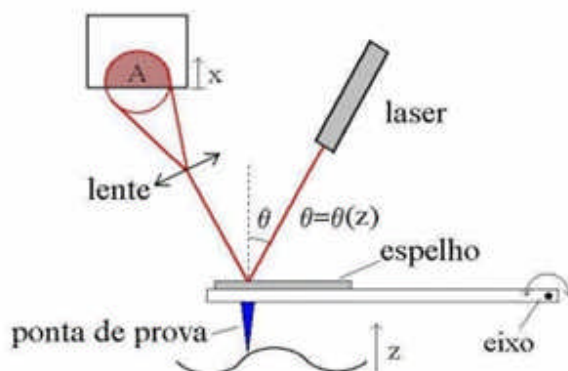


Figura 20 – Princípio de funcionamento do AFM [59].

Com esse tipo de microscopia se pode estudar a topografia e as propriedades mecânicas de superfícies tais como atrito rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. O conhecimento dessas propriedades é importante para o desenvolvimento tecnológico atual.

Existem três modos de análise no AFM:

- (a) modo de não-contato – o sistema é operado na região atrativa, onde o cantilever (suporte da ponta de análise) se enverga sobre a amostra, Figura 21(a) [62,63];
- (b) modo de não contato – o sistema é operado na região repulsiva, onde o cantilever se dobra de forma a se afastar da amostra, Figura 21(b) [62,64];

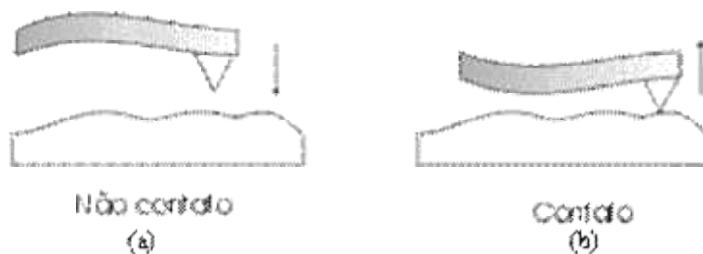


Figura 21 Interação ponta-amostra no modo de não contato (a) e no modo de contato(b) [62].

(c) modo de contato intermitente (dinâmico) – o cantilever é obrigado a oscilar a uma frequência próxima de sua frequência de ressonância enquanto é feita a varredura sobre a amostra, Figura 22 [62,64];

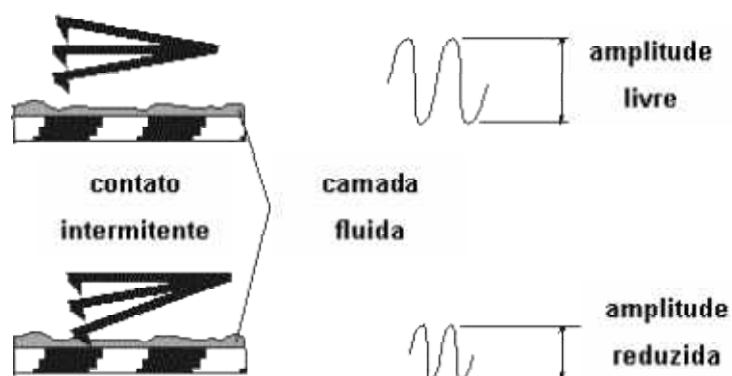


Figura 22 Interação ponta-amostra no modo de contato intermitente (dinâmico) [62].

Neste trabalho, através do AFM é possível analisar a modificação da superfície ocorrida após tratamento, como modificação da rugosidade superficial.

3.9.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV ou SEM, se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida... [65,66]. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características micro estruturais só possível de ser observado no MEV. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (imagem de elétrons retro espalhados), ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de SE (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou

região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (técnica de análise EDS) [65,66], como apresenta a Figura 23.

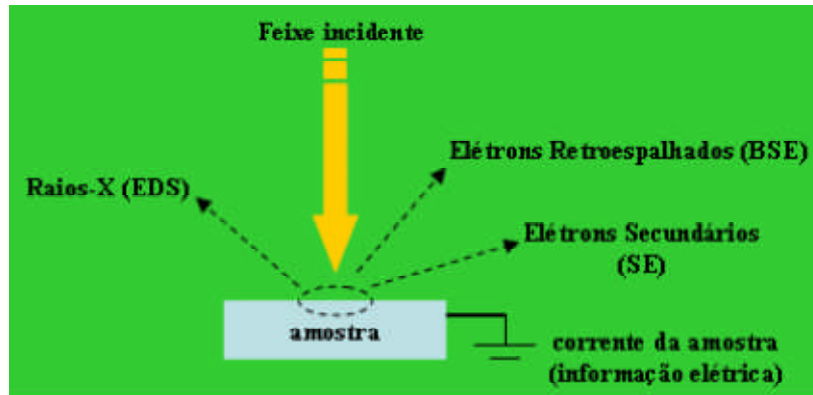


Figura 23 – Esquema de funcionamento das técnicas de microscopia eletrônica [66].

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, morfologia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra.

Neste trabalho a técnica de análise MEV é utilizada com a finalidade de se avaliar a morfologia da amostra antes e após tratamento com plasma. Esta técnica é utilizada como complementação da análise realizada por AFM.

3.9.5 – Teste de Tração

É realizado da mesma forma que o ensaio para análise das propriedades mecânicas, teste de tração (Capítulo 3.7.2) [44], mas neste caso, o provete é constituído de um sistema metal/borracha/adesivo/borracha/metal, Figura 24. Com esse tipo de ensaio, pode-se analisar as interfaces adesivas, e plotar uma curva tensão-deformação referente à adesão entre os respectivos materiais.

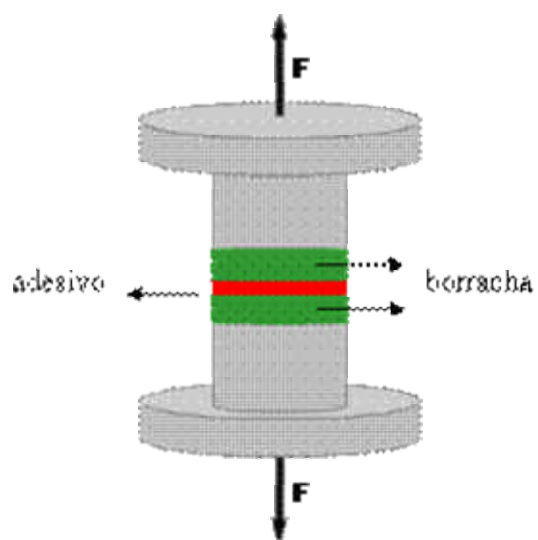


Figura 24 Corpo de prova para ensaio de tração, para análise de adesão [44].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Características da câmara utilizada durante o processo de tratamento

4.1.1 – Câmara com descarga RF usada durante o processo

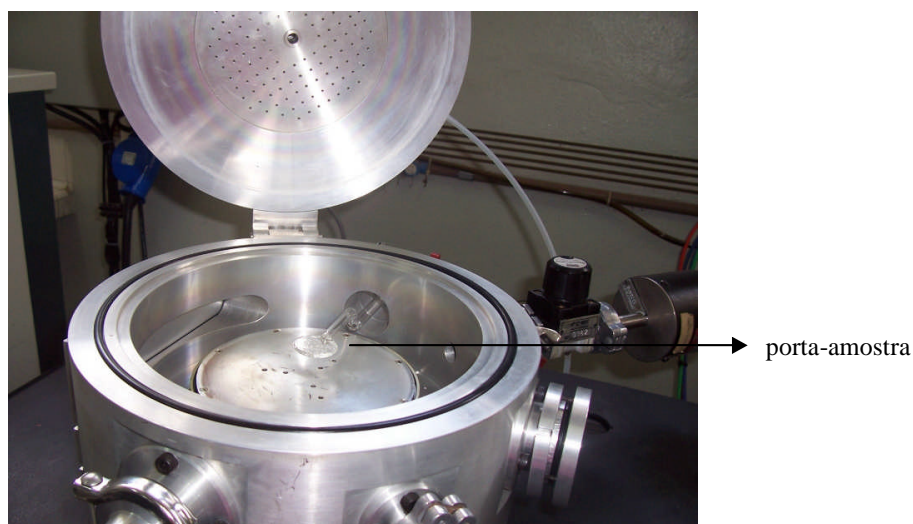


Figura 25 – Câmara com descarga RF usada durante o estudo.

A câmara de processo (Figura 25) foi confeccionada em alumínio e possui formato cilíndrico com diâmetro interno de 230 mm e altura de 130 mm. Ao redor da câmara existem 5 flanges com diâmetros de abertura padrões NW 40 e NW 16, que têm por objetivo suportar passadores elétricos e/ou rotativos, sensores de temperatura, medidores de pressão, entradas de gás, suporte da amostra (em vidro) [67].

Em estudos anteriores, a amostra era colocada diretamente sobre o catodo, mas desta forma a mesma sofre uma forte interação física, devido ao bombardeamento intenso de íons energéticos da bainha, o que pode causar ablação da superfície tratada. Desta forma, optou-se por colocar, entre os eletrodos, um suporte de vidro e sobre ele a amostra. Nesta situação, o impacto de íons é menor, reduzindo o efeito de ablação da superfície da amostra.

Durante o processo, o reator opera no modo RIE (reactive íon etching), aplicando-se um sinal de radiofrequência (13,56 MHz) entre a estrutura externa da câmara (aterrada) e um eletrodo localizado 50 mm abaixo da sua tampa superior. Este eletrodo possui 150 mm de diâmetro e é feito em cobre com a superfície em contato com o plasma revestido em alumínio.

4.1.2 – Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é constituído de uma bomba rotativa (E2M-80 – Edwards) acoplada a uma bomba Roots (EH500 – Edwards), com o qual é possível atingir uma pressão residual (de fundo) na câmara na ordem de 10^{-6} Torr. A pressão é monitorada com medidores de pressão do tipo membrana capacitiva (PR4000 – MKS).

4.1.3 – Sistema de injeção de gás

A injeção de gás ocorre pela flange superior onde é acoplado o controlador de fluxo de massa (MKS, modelo 1159B), que por sua vez é comandado através de uma central de controle (MKS, modelo 247C). Os gases usados nos experimentos foram o nitrogênio, o argônio e o hidrogênio.

4.1.4 – Sistema de refrigeração

O sistema de refrigeração usado (TE184 – Tecnal) teve por objetivo controlar a temperatura do eletrodo. O líquido refrigerante usado foi água que circula em um circuito fechado com capacidade máxima de bombeamento de 10litros/minuto. Durante os processos manteve-se a temperatura fixa em 20 °C.

4.2 Preparação das amostras

4.2.1 – Borracha EPDM

Foi preparada uma composição elastomérica do EPDM, partindo-se da formulação dada na Tabela 3, onde phr se refere à quantidade por cem partes de elastômero base.

Tabela 3 – Formulação do elastômero utilizado como amostra.

EPDM	100 phr
Negro de fumo	0,1 phr
Óleo parafínico	0,5 phr
ZnO	2 phr
Ácido Esteárico	0,5 phr
TMTD	0,5 phr
MBTS	0,5 phr
Enxofre	0,5 phr

Esta formulação foi preparada em misturador aberto de dois rolos e vulcanizada de acordo com as normas ASTM D-3182 e D-2084.

4.2.2 – Borracha NBR

Foi preparada uma composição elastomérica da NBR, partindo-se da formulação dada na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulação do elastômero NBR utilizado.

NBR (34% de acrilonitrila)	100 phr
DPF	3 phr
Unilene A-80	2 phr
WB 16	1 phr
Estearina	0,5 phr
Octamina	1 phr
ZnO	3 phr
MBTS	3 phr
TMTD	1 phr
S	1 phr
SiO ₂	10 phr
Negro de fumo	5 phr

Esta formulação foi preparada em misturador aberto de dois rolos e vulcanizada de acordo com as normas ASTM D-3182 e D-2084.

4.3 Técnicas de Análise das Propriedades de Elastômeros

4.3.1 – Propriedades Mecânicas

A análise foi realizada no equipamento Zwick modelo 1474, segundo as normas ASTM D412-98A para ensaios de tração e ASTM D2240-04 para ensaios de dureza. Os corpos de prova (400x10x2) mm foram colocados, entre as garras verticais (distância = 20 mm), onde foram tracionados. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (~22°C).

4.3.2 – Propriedades Térmicas

Foram realizadas caracterizações das amostras quanto ao perfil de decomposição térmica, através da Análise Termo-gravimétrica (TG) e temperatura de transição vítrea e calor específico, através da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que permitiram determinar o comportamento da borracha EPDM quando submetida a diferentes condições de trabalho, principalmente ao aquecimento, tanto durante a etapa do tratamento com plasma quanto à etapa que inclui o ciclo de cura do liner e do combustível sólido.

- (1) TG: a amostra foi picada e aquecida a 10°C/min até 550°C, em cadinho de alumina, sob atmosfera de nitrogênio (100ml/min), para queima da borracha, mantida por 1min em isoterma (isotrack) para troca do gás nitrogênio para ar sintético, e aquecida até 800°C para queima do negro de fumo. Foram feitas duplicatas.
- (2) DSC: transição vítrea → a amostra foi pesada em panela de alumínio para sólidos e prensada parcialmente para não deformar a panela, resfriada (RCS) até -80°C, mantida por 10min nesta temperatura, e aquecida na razão e aquecimento de 20°C/min até 40°C,

mantida por 10min, resfriada e aquecida utilizando o mesmo método. No cálculo da temperatura média da Tg, foram utilizados os valores do segundo aquecimento; calor específico → foi feita uma corrida de correção com a safira na mesma condição de análise. Este fator de correção obtido pela razão entre o calor observado e o valor tabelado é inserido na tabela de calibração, desta forma, após a análise é obtida a curva do calor específico em função da temperatura.

4.4 Técnica de caracterização do reator de plasma

4.4.1 – Espectrometria de massa

Foi realizada a análise do sistema (espectrômetro de massa + reator RIE) antes e durante o tratamento com fim de verificar alterações químicas na composição do plasma.

O espectrômetro foi operado em aproximadamente 10^{-5} Torr, enquanto que o reator foi operado em aproximadamente 10^{-1} Torr. A análise foi feita apenas após estabilização da pressão e do fluxo das linhas de gás, quando realizada durante o tratamento.

Para análise, as espécies do plasma são conduzidas até o espectrômetro através de um tubo de deriva.

4.5 Metodologia usada no tratamento

A fim de otimizar as condições do processo de tratamento com plasma da borracha EPDM, foram acompanhadas as alterações do ângulo de contato da superfície das amostras vulcanizadas, em diferentes condições de tratamento.

A fim de investigar a influência dos parâmetros do tratamento sobre as modificações superficiais, as amostras foram divididas em cinco (5) grupos, para cada processo utilizado, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 Condições do plasma RIE usado no tratamento das amostras vulcanizadas de EPDM.

	Mistura de gases	N ₂ /Ar e N ₂ /H ₂ /Ar
Grupo	Parâmetro	Faixa
G1	Porcentagem de Ar na mistura (%)	0 - 100
G2	Tempo de tratamento (min)	1 - 20
G3	Potência de RF (W)	20 - 200
G4	Pressão do sistema (mTorr)	70 - 1000
G4	Fluxo total de gás (sccm)	3 - 60

No primeiro grupo, foi estudada a influência da composição do gás (N₂, Ar, H₂) usado na geração do plasma, variação das razões de fluxo, escolhidos em função da capacidade do equipamento e facilidade operacional. No segundo, foi estudada a influência do tempo de exposição da amostra ao plasma, tempo de tratamento. No terceiro, foi estudada a influência da potência de tratamento. No quarto, foram avaliadas as influências da pressão total e do fluxo total de gás durante o tratamento.

4.6 Técnica de análise de superfície de polímeros

4.6.1 – Goniometria

Os ângulos de contato estático foram medidos, à temperatura ambiente, utilizando um sistema goniométrico através do método da tangente. Os resultados foram obtidos a partir do depósito de água deionizada e de di-iodo metano sobre a superfície da borracha. Para cada amostra foram feitas 7 medições, e calculada a média e respectivo desvio. Estes valores foram obtidos em condições ambiente, 24 horas após tratamento com plasma. Estes testes foram realizados no AQI/IAE/CTA – São José dos Campos, SP.

No presente trabalho utilizou-se um aparelho com sistema analisador de imagens acoplado, que permite efetuar determinações de ângulos de contato automaticamente. O software

para determinação do ângulo de contato utiliza-se de análise matemática avançada, ajustando os dados do perfil da gota a um polinômio do quinto grau.

O software utilizado possibilita também o cálculo direto da tensão superficial de líquidos e sólidos, da energia superficial de sólidos e do trabalho de adesão desde que se forneçam todas as especificações das condições dos ensaios realizados.

4.6.2 – Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X

As análises por técnica de XPS foram realizadas por meio de um equipamento VG Microtech Modelo ESCA 3000 (do laboratório LSI/UFPR – Curitiba/PR) para a faixa de 0-1100eV [68]. A amostra foi colocada em uma câmara de alto vácuo onde os raios-X com energia conhecida são focalizados sobre a amostra que emite elétrons característicos das espécies químicas presentes na superfície da amostra. As concentrações das espécies químicas foram determinadas em função da energia de ligação.

Os elementos químicos analisados na superfície da borracha, antes e após o tratamento, foram o C1s, o N1s e o O1s, cujas energias de ligação são: 290, 405 e 538eV, respectivamente. Através da deconvolução gráfica relativa ao estado oxidado destes elementos, foi possível quantificar e qualificar as ligações C-H, C-C, C-N, C-O, presentes na superfície. É importante ressaltar que a quantificação das espécies químicas presentes na superfície, para esta situação, não é relevante, pois as análises foram realizadas após 20h do tratamento, tempo suficiente para que ocorra degradação da superfície tratada por oxidação.

4.6.3 – Microscopia de Força Atômica

O equipamento usado foi o SPM-9500J3, fabricado pela Shimadzu, através da técnica de contato dinâmico (intermitente), como mostra a Figura 22. As amostras foram analisadas logo após tratamento.

Esta técnica possibilitou obter imagens topográficas tridimensionais da superfície das borrachas tratadas fornecendo dados sobre sua rugosidade média. Isto foi possível, porque a haste oscila na direção z.

As variações na frequência de ressonância da haste são utilizadas como medidas de mudanças no gradiente de força, que reflete as alterações na interação entre a agulha e a amostra, ou seja, na topografia da amostra.

4.6.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi empregada a fim de se obter informações sobre o aspecto estrutural e morfológico da superfície da borracha, utilizando-se um MEV, do INPE – São José dos Campos/SP. As amostras foram analisadas logo após tratamento.

Foram obtidas micrografias por meio de mapeamentos de imagens por EDS sobre a superfície da borracha, esta com um filme de ouro de aproximadamente 2nm depositado sobre a superfície, com um grau de aumento de 1000, 5000 e 10000 vezes.

4.6.5 – Teste de Tração

O teste de tração normal foi realizado para as diferentes borrachas estudadas, utilizando-se adesivo a base de epóxi e liner de poliuretano, segundo Tabela 6.

Tabela 6 - Corpos de prova utilizados para o teste de adesão.

Borracha	Adesivo
EPDM sem tratamento	epoxi
EPDM sem tratamento	liner de poliuretano
EPDM tratado com plasma de N ₂ /Ar	epoxi
EPDM tratado com plasma de N ₂ /Ar	liner de poliuretano
EPDM tratado com plasma de N ₂ /H ₂ /Ar	epoxi
EPDM tratado com plasma de N ₂ /H ₂ /Ar	liner de poliuretano
NBR sem tratamento	epoxi
NBR sem tratamento	liner de poliuretano

Inicialmente, foi realizado tratamento superficial da base metálica, por meio de jateamento com granalha, desengorduramento e posterior, aplicação do primer “Chemlok 205” a fim de proteger a superfície metálica e promover a adesão da borracha vulcanizada sobre esta superfície por meio do uso de um adesivo de cura rápida Super Bonder®.

Após 48 hr foi realizado tratamento com plasma de N₂/Ar e com plasma de N₂/H₂/Ar, segundo tabela x, e imediatamente após, foi aplicado o adesivo:

- Adesivo epoxi 2025: foi aplicado com auxílio de uma espátula sobre a superfície da borracha, em dois corpos de mesmas condições. As superfícies foram unidas com auxílio de um dispositivo metálico, que permitiu que o corpo de prova fosse levemente pressionado até estar totalmente curado. A cura completa ocorreu à temperatura ambiente por 7 dias.
- Liner de poliuretano: foi aplicado com auxílio de uma espátula sobre a superfície da borracha, em dois corpos de mesmas condições. As superfícies foram unidas com auxílio de um dispositivo, que permitiu que o corpo de prova fosse levemente pressionado até

estar totalmente curado. O processo de cura ocorreu após manter o corpo de prova em estufa à 60°C por 24h e, depois por mais 6 dias à temperatura ambiente.

Os corpos de prova, Figura 24, foram submetidos a ensaio de tração normal à temperatura ambiente, através de um Dinamômetro ZWICK modelo 1474 à velocidade de deslocamento de 2mm/min. Registrou-se a tensão aplicada em função do deslocamento até que ocorresse o rompimento do corpo de prova nas interfaces Adesivo / Borracha ou Borracha / Metal, segundo norma ASTM D897. Estes testes foram realizados no AQI/IAE/CTA – São José dos Campos/SP.

Através destes testes é possível simular os esforços e as condições de esforço a que a junta adesiva poderá suportar durante o trabalho a que se destina e acompanhar a influência do tratamento de plasma sobre a adesão das superfícies tratadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram usados plasmas de nitrogênio, argônio, hidrogênio e mistura dos mesmos obtidos em descarga RF, em reator operando no modo RIE para promover a ativação da superfície da borracha com o objetivo de melhorar a característica da adesão da interface desse material com o liner epoxídico ou o combustível sólido usado em foguetes.

A fim de entender a influência do plasma sobre a superfície da borracha vulcanizada EPDM variou-se a percentagem de nitrogênio, de argônio, e de hidrogênio, o tempo de tratamento, a potência da descarga, o fluxo total de gás utilizado e a pressão na câmara durante tratamento com plasma, conforme apresentado anteriormente na Tabela 5. Os efeitos químicos e físicos, deste tratamento a plasma, foram qualificados e quantificados por meio das diversas técnicas de caracterização utilizadas.

5.1 Reator RIE

O reator foi caracterizado através de análise por espectrometria de massa antes e durante os tratamentos, para averiguação de possíveis mudanças químicas (composição) da atmosfera do plasma.

A partir do espectro do gás residual presente na câmara antes do tratamento, Figura 26, é possível identificar a presença de: H₂O (1^a ionização em 18u, 2^a ionização em 17u e 3^a ionização em 16u); H₂ (1^a ionização em 2u); CO₂ (1^a ionização em 42u e 2^a ionização em 28u); N₂ (1^a ionização em 28u e 2^a ionização em 14u) e CO (1^a ionização em 28u e 2^a ionização em 12u).

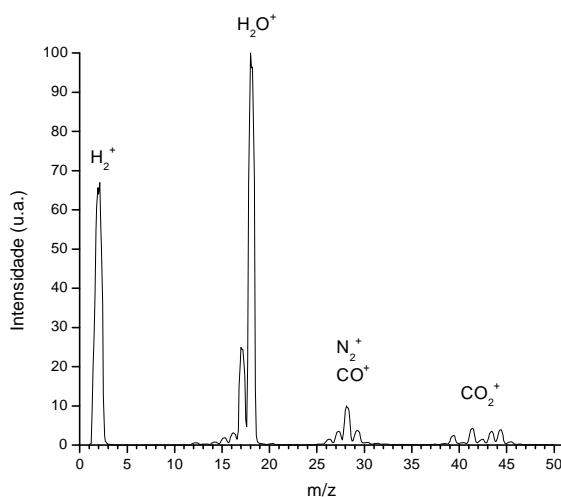


Figura 26 – Espectro de massa do sistema antes do tratamento.

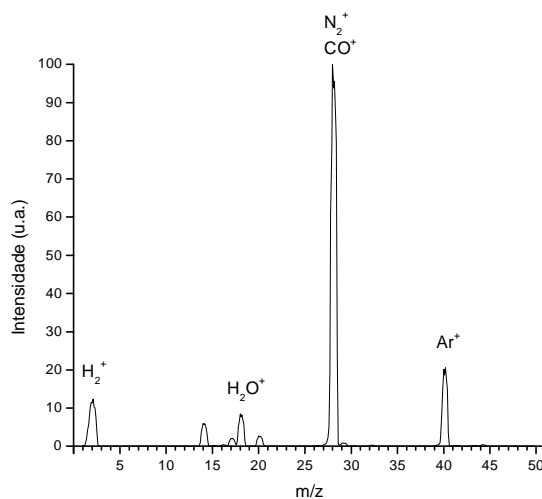


Figura 27 – Espectro de massa do sistema com plasma de N_2/Ar e amostra de EPDM, em condições de trabalho de 50W, 150mTorr, 60scm e 5:1 (N_2/Ar).

Para a primeira situação de tratamento, plasma de N_2/Ar , Figura 27, é possível identificar a presença de: H_2O (1ª ionização em 18u, 2ª ionização em 17u e 3ª ionização em 16u);

H₂ (1ª ionização em 2u); CO (1ª ionização em 28u e 2ª ionização em 12u); N₂ (1ª ionização em 28u e 2ª ionização em 14u) e Ar (1ª ionização em 40u e 2ª ionização em 20u).

Comparando-se com o sistema antes da injeção do gás e geração do plasma, Figura 26, é perceptível uma diminuição de H₂O e H₂ no sistema, presença de Ar (injetado pelo sistema de gás), aumento de N₂ (injetado pelo sistema de gás) e diminuição do carbono no plasma (diminuição do CO e ‘desaparecimento’ do CO₂). Para uma massa atômica de 28u, poderíamos também ter grupos (CN), mas através deste tipo de análise não é possível se afirmar tal condição.

Para a segunda situação de tratamento, plasma de N₂/H₂/Ar, Figura 28, é possível identificar a presença de: H₂O (1ª ionização em 18u, 2ª ionização em 17u e 3ª ionização em 16u); H₂ (1ª ionização em 2u); N₂ (1ª ionização em 28u e 2ª ionização em 14u) e Ar (1ª ionização em 40u e 2ª ionização em 20u).

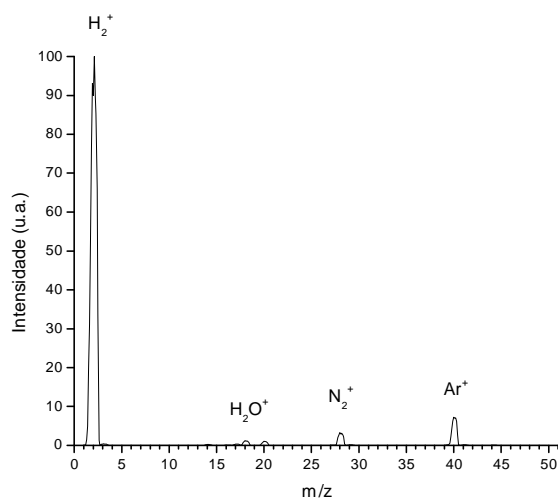


Figura 28 – Espectro de massa do sistema com plasma de N₂/H₂/Ar e amostra de EPDM, em condições de trabalho de 50W, 150mTorr, 60scm e 1:3:2 (N₂/H₂/Ar).

Comparando-se à situação antes da injeção de gás e geração do plasma, Figura 26, é perceptível uma grande diminuição de H₂O no sistema, grande aumento de H₂ (injetado na

câmara pelo sistema), presença de Ar e N₂ (injetados pelo sistema de gás), e diminuição do carbono no plasma ('desaparecimento' do CO e CO₂). Se feita uma comparação entre as duas situações de tratamento, nesta há uma relativa diminuição da H₂O e compostos à base de carbono presentes no sistema. Pode-se dizer também que há um predomínio dos elementos relativos aos gases injetados pelo sistema de injeção de gás (geradores do plasma).

5.2 Borracha EPDM

5.2.1 – Propriedades do Elastômero

Com o intuito de qualificar a borracha vulcanizada EPDM sob o ponto de vista da aplicação aeroespacial foi realizado um estudo do perfil de vulcanização ideal, através da curva reométrica, assim como as caracterizações físico-químicas, que permitiram determinar o seu comportamento mecânico e térmico.

5.2.1.1 Curva Reométrica do EPDM

Após incorporação dos aditivos no polímero base, foi efetuada análise reométrica, Figura 29 e Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros da análise reométrica.

Chart Motor	24 min
Range Sel.	100
Arc ±	3°
Temp.	155°C

Através da curva reométrica do EPDM foi verificado que a vulcanização completa da borracha é obtida à temperatura de (155±1)°C, durante 10 minutos. Estas condições foram usadas para vulcanização e moldagem à pressão de (10,00±0,01)Mpa, dos corpos de provas (cdp) a

serem usados no estudo da variação das propriedades induzidas pela sua exposição ao plasma, que é o objetivo principal deste trabalho.

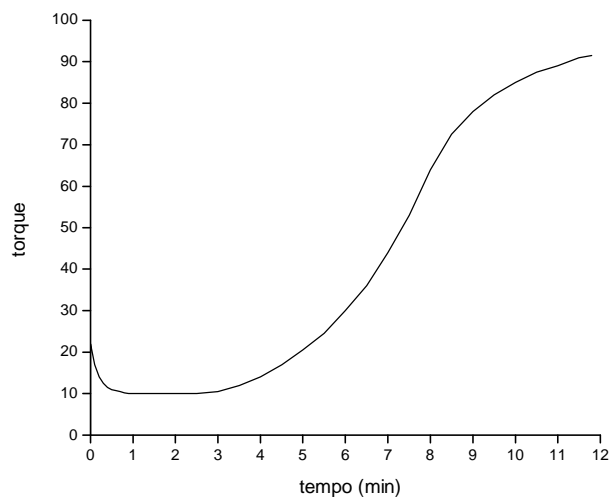


Figura 29 Curva reométrica do EPDM.

5.2.1.2 Propriedades Mecânicas

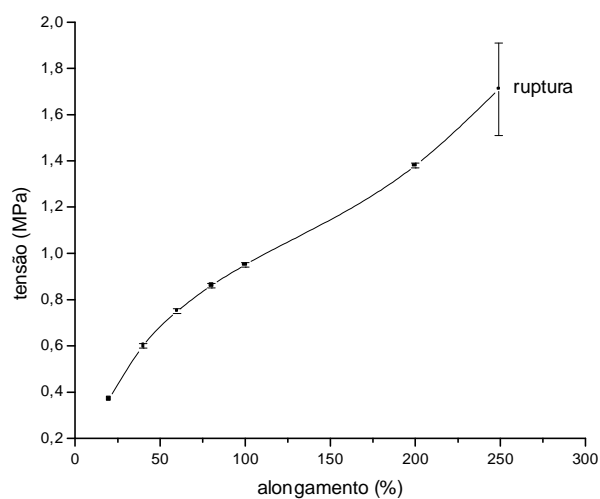


Figura 30 – Curva obtida no ensaio de tração x alongamento do EPDM.

O resultados, Figura 30, tração de 1,71 MPa e alongamento de 249%, mostram que a resistência à tração e o alongamento na ruptura da borracha são superiores ao do liner (tração de 1,2-1,3 MPa, alongamento de 120-150%) e do propelente (tração de 0,6-0,7 MPa, alongamento de 40-60%). Este fato permite dizer que se ocorrer alguma falha estrutural durante o lançamento de um foguete, é muito provável que seja proveniente do propelente, do liner ou das interfaces destes componentes.

5.2.1.3 Propriedades Térmicas

TG

Os valores percentuais de perda de massa e os intervalos de temperatura onde eles ocorrem, assim como os valores do resíduo, são apresentados na Figura 31.

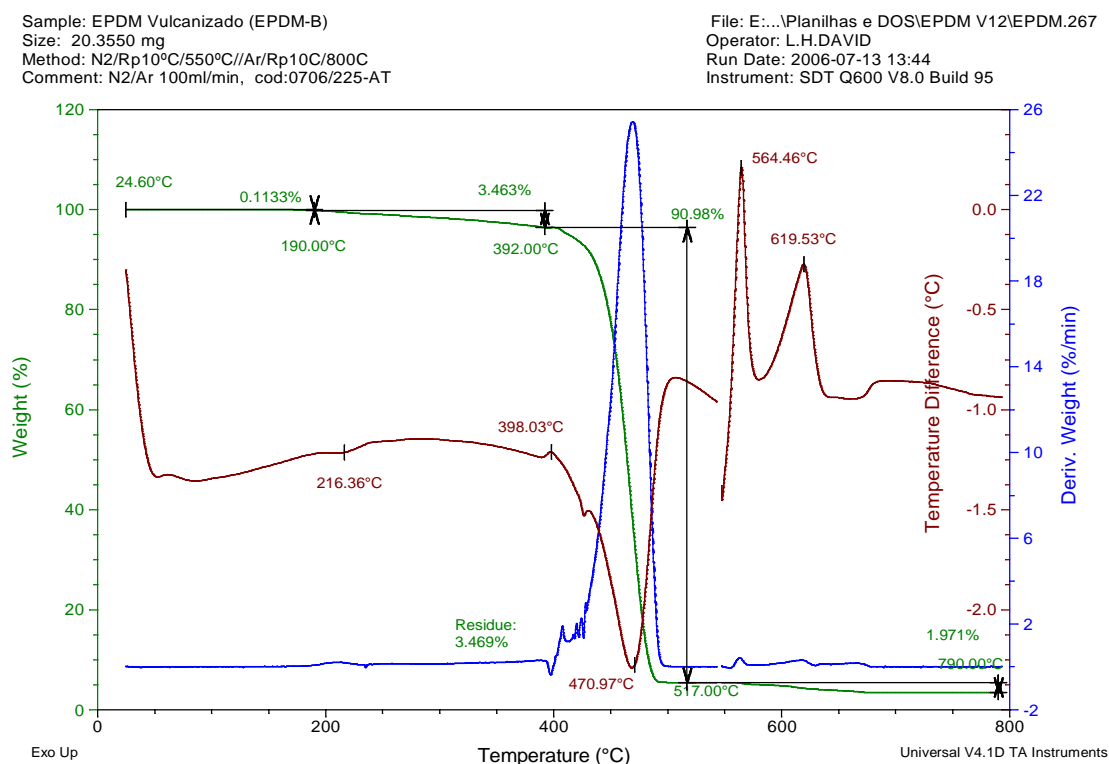


Figura 31 – Curva TG do EPDM.

Os valores médios e desvio padrão de perda de massa (curva em verde), foram: $(3,46 \pm 0,01)\%$ no intervalo $(190/392^\circ\text{C})$, provável eliminação de voláteis, $(91,1 \pm 0,1)\%$ no intervalo $(392/517^\circ\text{C})$, devido a decomposição do polímero e $(1,96 \pm 0,02)\%$ no intervalo $(517/800^\circ\text{C})$, relativo ao teor de negro de fumo, com resíduo de $(3,38 \pm 0,09)\%$ em 800°C . É interessante observar que após a troca de gás para ar, a perda de massa na realidade ocorre e três pequenas etapas, com picos correspondentes nas curvas DTG (curva em azul) e DTA (curva em vermelho), indicando processos exotérmicos. No entanto, foram consideradas apenas como um única etapa.

DSC

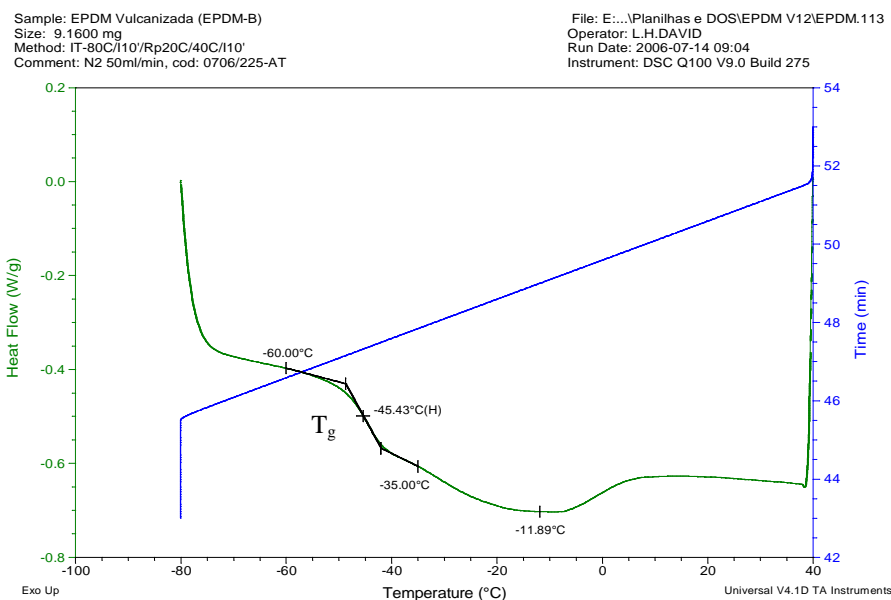


Figura 32 – Curva DSC do EPDM.

Na curva obtida, Figura 32, pode ser observada a temperatura de transição vítrea (T_g), evidenciada por um desnível endotérmico (para baixo) na linha de base. A temperatura T_g foi determinada pela temperatura a meia altura do desnível (H), no segundo aquecimento, e o valor

médio obtido foi $(-45,6 \pm 0,2)^\circ\text{C}$, ou seja, ocorre na região esperada para EPDM $(-40$ a $-60^\circ\text{C})$. A temperatura T_g de EPDM depende da composição do copolímero e de tratamentos térmicos sofridos pela amostra, como por exemplo: condições de obtenção e processamento.

A região da T_g é seguida por uma endoterma larga, com temperatura de pico igual a $(-11,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, que não foi alterada pelo segundo aquecimento. EPDM pode também, apresentar cristalização cuja endoterma de fusão pode coincidir com a região da T_g , resultando curvas térmicas complexas, cuja forma e temperatura refletem variações na microestrutura do copolímero.

Os valores médios de Calor Específico (C_p), $(1,92 \pm 0,06) \text{ J/g}^\circ\text{C}$ e os respectivos desvios padrão das amostras de EPDM foram obtidos para faixa de temperatura de 10°C a 100°C , em intervalos de 5°C , como apresentam a Tabela 8 e as Figuras 33 e 34.

Tabela 8 – Valores de C_p obtidos para o EPDM.

Temperatura $^\circ\text{C}$	Calor específico $\text{J}/(\text{g}^\circ\text{C})$				
	Cp amostra 1	Cp amostra 2	Cp amostra 3	média	desvio padrão
10	1,87	1,86	1,82	1,86	0,03
15	1,87	1,85	1,81	1,85	0,03
20	1,87	1,86	1,82	1,85	0,03
25	1,87	1,86	1,82	1,86	0,03
30	1,88	1,87	1,83	1,87	0,03
35	1,89	1,88	1,84	1,87	0,02
40	1,89	1,89	1,85	1,88	0,02
45	1,89	1,90	1,86	1,89	0,02
50	1,90	1,92	1,88	1,90	0,02
55	1,92	1,93	1,89	1,92	0,02
60	1,93	1,94	1,90	1,93	0,02
65	1,95	1,95	1,91	1,94	0,02
70	1,97	1,97	1,93	1,96	0,02
75	1,98	1,98	1,94	1,97	0,02
80	1,99	1,98	1,94	1,98	0,03
85	2,00	1,99	1,95	1,99	0,03
90	2,01	2,00	1,96	1,99	0,03
95	2,01	2,01	1,96	2,00	0,03
100	2,03	2,02	1,97	2,01	0,03

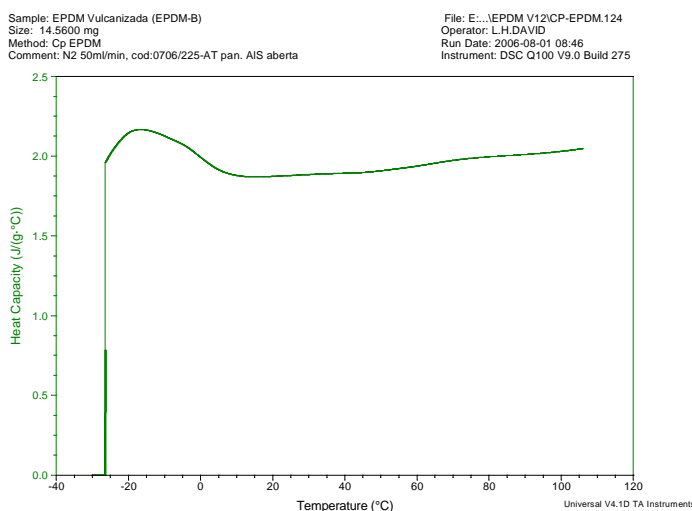


Figura 33 – Curva DSC do EPDM para cálculo do Cp.

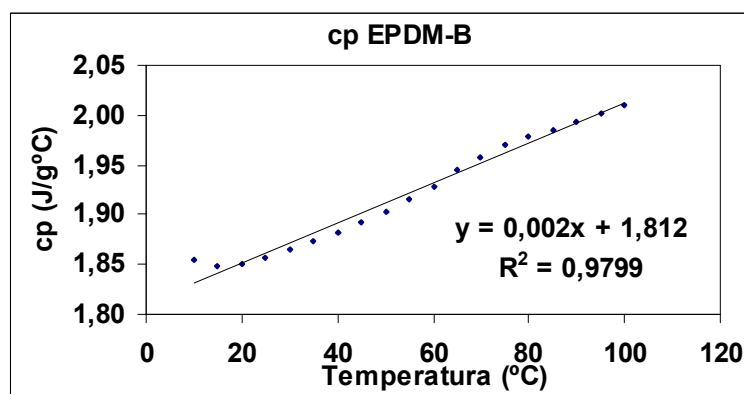


Figura 34 – curva dos valores médios de Cp para o EPDM.

Através desta análise térmica, é possível afirmar que o tratamento via plasma não degradará a amostras, já que, em nosso caso, o mesmo atinge temperatura média máxima de ~100°C, valor inferior ao primeiro pico de degradação do EPDM apresentado pelo estudo.

5.2.2 – Goniometria

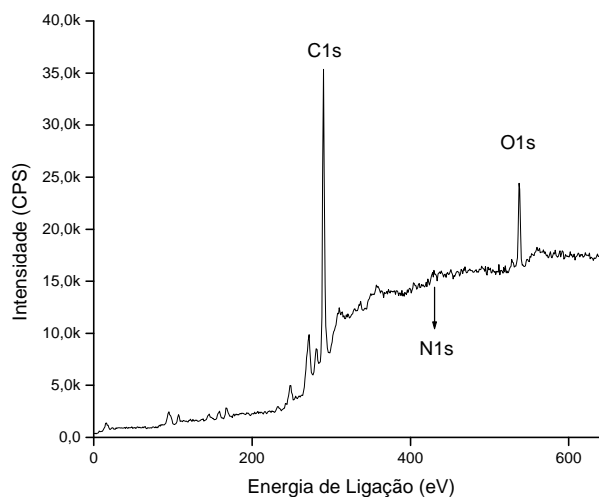
Através da análise goniométrica, foi possível qualificar a superfície sob o ponto de vista da energia superficial e trabalho de adesão, estudando sua característica polar/apolar, Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros da análise goniométrica do EPDM.

Ângulo de contato com água (°)	102,6±1,0
Ângulo de contato com diiodometano (°)	60,7±0,4
Energia de superfície (método harmônico) (dyn/cm)	31,1±0,3
Energia de superfície (método geométrico) (dyn/cm)	27,86±0,24
Trabalho de adesão com água (mJ/m ²)	56,9±1,8
Trabalho de adesão com diiodometano (mJ/m ²)	75,7±0,5

O EPDM apresenta características hidrofóbicas, com alto valor de ângulo de contato (~103°).

5.2.3 – XPS

**Figura 35** Espectro de XPS da amostra padrão de EPDM.

É apresentada a curva obtida por XPS para a amostra padrão de EPDM, Figura 35. A amostra é composta basicamente por carbono (88%) e possui em sua estrutura também oxigênio

(8%) e nitrogênio (2%) devido ao armazenamento em condições atmosféricas. É possível notar também a presença de Zn na composição (1%), carga colocada durante a preparação da borracha.

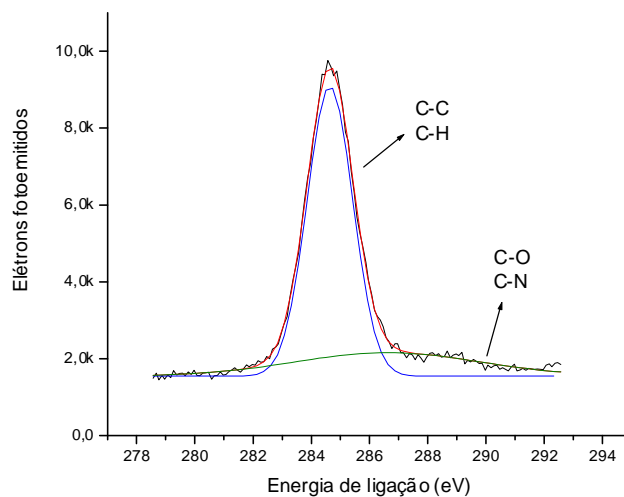


Figura 36 Deconvolução para o pico C1s.

A partir da deconvolução do pico referente às absorções do carbono, Figura 36, conclui-se que a amostra é composta basicamente por ligações do tipo C-H e C-C, além de poucas ligações do tipo C-O e C-N provenientes de possível migração de aditivos do *'bulk'* e oxidação superficial.

5.2.4 – AFM

Através da análise por AFM, foi possível qualificar a superfície sob o ponto de vista físico, ou seja, analisando-se o quão rugosa é a superfície, Figura 37.

Têm-se uma superfície com distribuição de picos praticamente homogênea, sendo os mesmos arredondados e iguais, fato que está relacionado aos tipos de ligação presentes no material, neste caso ligações do tipo C-H e C-C.

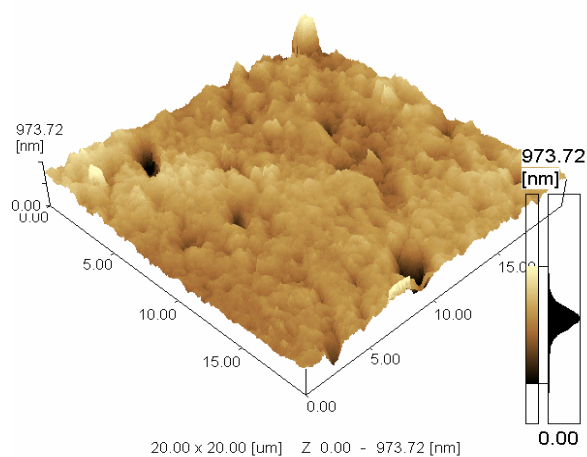
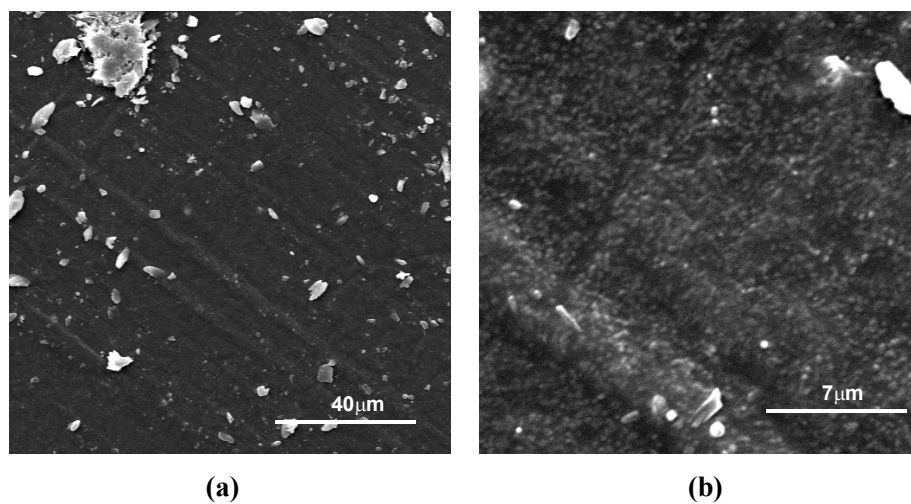


Figura 37 Topografia superficial da amostra de borracha EPDM (RMS = 113nm).

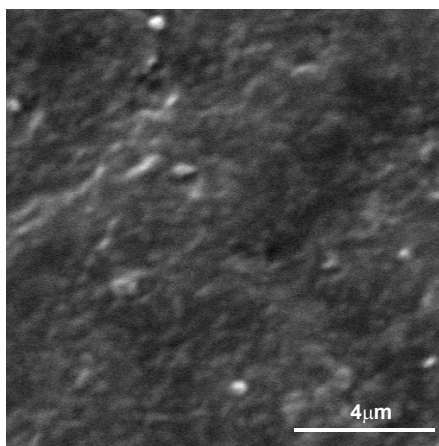
5.2.5 – MEV

A fim de obter informações à respeito da morfologia da borracha EPDM padrão, foram feitas micrografias com aumento de 1000, 5000 e 10000 vezes, Figura 38.



(a)

(b)



(c)

Figura 38 Micrografias do EPDM padrão com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.

É possível notar que a superfície não é uniforme, apresentando alguns ‘clusters’ (partículas maiores de borracha dispersas sobre a superfície), também percebidos na análise por AFM apresentados anteriormente, quando vista com um aumento de 1000 vezes. Quando ampliada em 5000 vezes aparenta ser mais homogênea, apresentando grupos nodulares na superfície.

5.3 Borracha NBR

5.3.1 – Goniometria

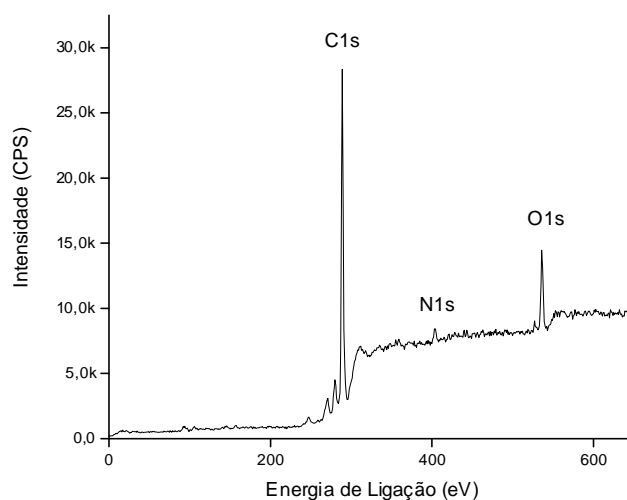
Através da análise goniométrica, foi possível qualificar a superfície sob o ponto de vista da energia superficial e trabalho de adesão, estudando sua característica polar/apolar, Tabela 10. Se comparada ao EPDM, apresenta um menor valor de ângulo de contato, o que permite concluir que a NBR é mais hidrofílica, o que pode ser justificado pela presença de grupos polares na estrutura, como mostrado anteriormente na Figura 10.

Tabela 10 – Parâmetros da análise goniométrica do NBR.

Ângulo de contato com água (°)	89,1±0,5
Ângulo de contato com diiodo metano (°)	62,7±0,8
Energia de superfície (método harmônico) (dyn/cm)	35,2±0,3
Energia de superfície (método geométrico) (dyn/cm)	28,4±0,3
Trabalho de adesão com água (mJ/m ²)	73,9±0,9
Trabalho de adesão com diiodo metano (mJ/m ²)	74,1±0,9

5.3.2 – XPS

É apresentada a curva obtida por XPS para a amostra padrão de NBR, Figura 39. A amostra é composta basicamente por carbono (88%) e nitrogênio (3%), e possui em sua estrutura também oxigênio (8%) devido ao armazenamento em condições atmosféricas. É possível notar também a presença de Zn na composição (0,5%), carga colocada durante a preparação da borracha.

**Figura 39** Espectro de ESCA da amostra padrão de NBR.

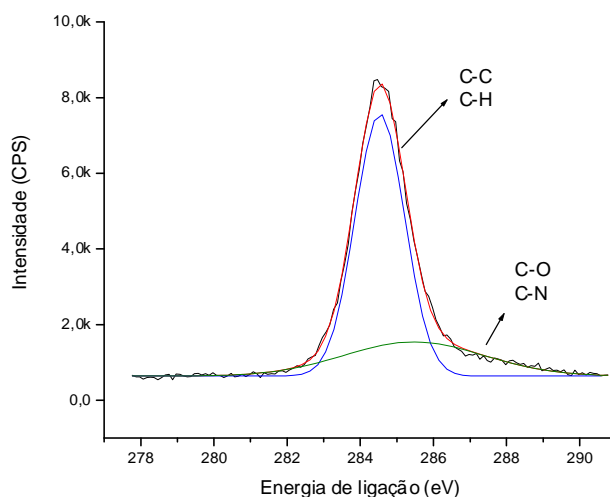


Figura 40 Deconvolução para o pico C1s.

A partir da deconvolução do pico referente às absorções do carbono, Figura 40, conclui-se que a amostra é composta basicamente por ligações do tipo C-H, C-N e C-C, além de poucas ligações do tipo C-O provenientes de possível oxidação superficial.

5.3.3 – AFM

Através da análise por AFM, foi possível qualificar a superfície sob o ponto de vista físico, ou seja, analisando-se o quão rugosa é a superfície, Figura 41.

Pode-se perceber uma superfície com distribuição não tão homogênea de picos, devido às diferenças de tamanhos das estruturas que compõe a borracha (acrilonitrila e butadieno). Os picos, diferentemente da borracha EPDM, são pontiagudos, provavelmente devido à presença de ligações do tipo C-N.

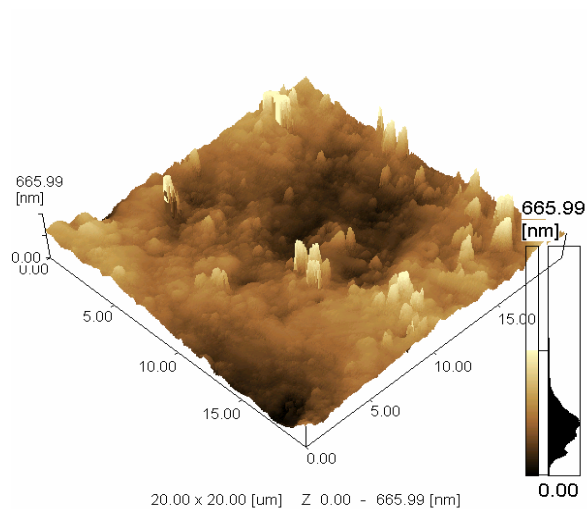
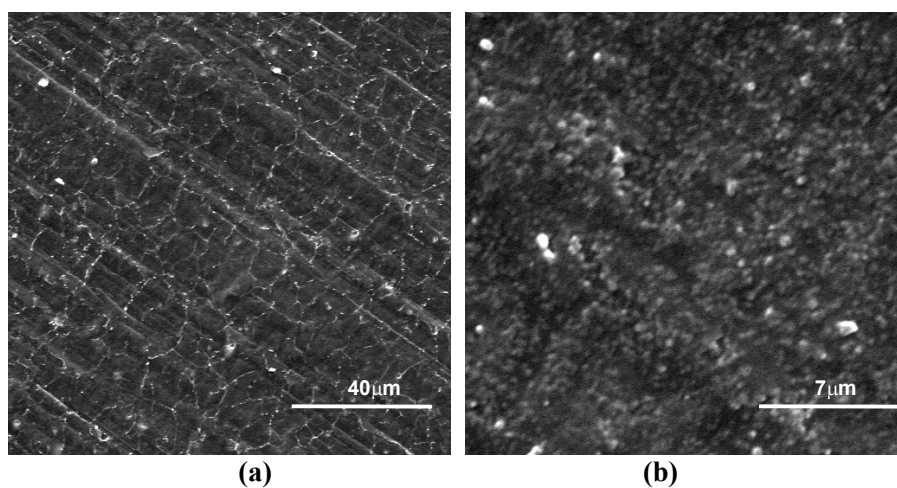
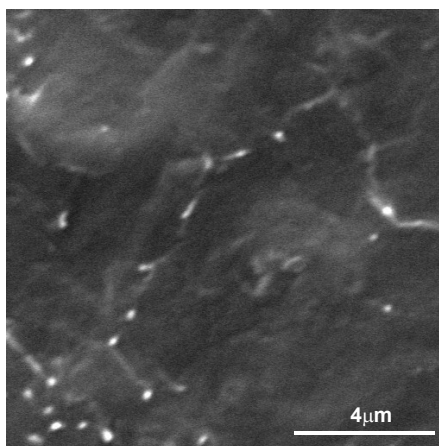


Figura 41 Topografia superficial da amostra de borracha NBR (RMS = 103nm).

5.3.4 – MEV

A fim de obter informações à respeito da morfologia da borracha NBR padrão, foram feitas microfotografias com aumento de 1000, 5000 e 10000 vezes, Figura 42.





(c)

Figura 42 - Micrografias do EPDM padrão com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.

É possível notar que a superfície é mais uniforme do que a do EPDM e não apresenta 'clusters'. Quando vista com um aumento de 1000 vezes são visíveis contornos na superfície, que poderiam estar relacionados à uma certa cristalinidade polimérica, assim como 'contornos de grão' em metais, provavelmente devido às ligações do tipo C-N. Quando ampliada em 5000 vezes apresenta grupos nodulares na superfície.

5.4 Tratamento do EPDM em plasma RF de nitrogênio e argônio

5.4.1 –Goniometria

5.4.1.1 G1 Efeito da composição do gás (N_2/Ar)

A influência da composição do gás foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-estabelecidos como, pressão de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm, tempo de tratamento de 10 min e potência de trabalho de 50W. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados obtidos após tratamento com variação da razão de mistura.

Percentagem de Ar na mistura N ₂ /Ar (%)	$\Theta_{\text{água}} (^{\circ})$	$\Theta_{\text{di-iodometano}} (^{\circ})$	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
0	88,7±0,6	60,4±1,6	29,6±0,7	36,2±0,6	74,5±0,8	75,9±1,2
17	54,1±1,3	44,02±0,23	50,9±0,8	58,6±0,7	115,5±1,4	87,3±0,1
33	65,8±1,1	56,5±1,6	40,7±0,8	48,2±0,8	102,6±1,3	78,8±1,2
50	91,1±0,8	73,5±0,6	30,7±0,4	23,4±0,3	71,4±1,0	65,2±0,5
67	75,2±0,4	61,8±1,2	34,0±0,4	41,7±0,5	91,3±0,5	74,8±0,9
83	54,7±1,0	54,7±1,1	48,0±0,7	54,8±0,7	114,9±1,1	80,1±0,8
100	65,8±1,4	61,2±1,9	39,4±0,9	46,7±0,9	102,6±1,6	75,3±1,4

A Figura 43 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus a percentagem de Ar na mistura de do gás.

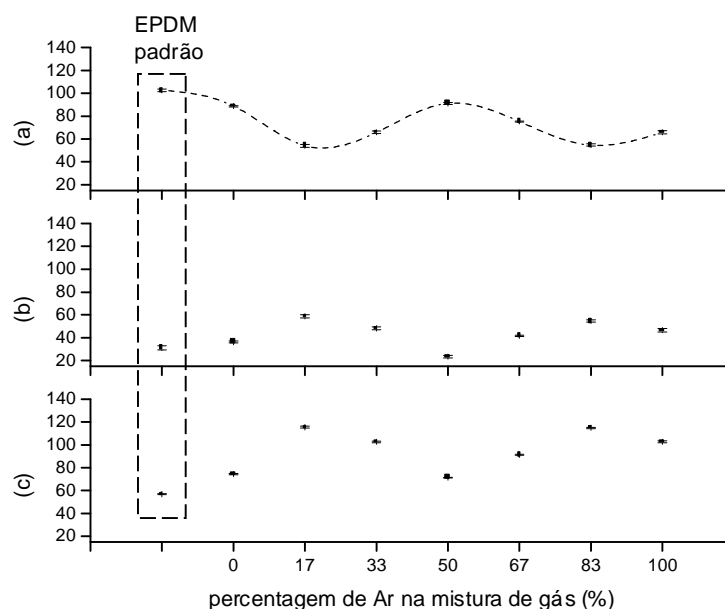


Figura 43 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m²), medidos com água, versus a percentagem de Ar na mistura de gás (%).

Pode-se observar nas figuras acima, a diminuição do ângulo de contato e o conseqüente aumento da energia de superfície e do trabalho de adesão, como resultado do tratamento à

plasma, em relação à superfície da amostra não tratada. Estes efeitos podem ser associados a formação de grupos químicos superficiais que favorecem uma melhoria na molhabilidade da superfície de borracha.

O perfil de variação dos parâmetros observados indica que ocorre, em uma primeira fase de tratamento (com nitrogênio puro), um aumento significativo da energia de superfície, até que a mesma alcance seu ápice. Há uma região onde a energia de superfície tem uma queda acentuada, apenas não se tornando menor que a da superfície não tratada. Esta queda pode ser justificada pelo fato de que a modificação química (inserção de grupo polares) causada pelo N_2 , é compensada pela modificação física (*sputtering*) causada por impacto de íons de Ar. Após este valor, pode-se verificar novamente um significativo aumento da energia de superfície, onde ela alcança um novo ápice, levemente menos acentuado que o primeiro. Este resultado indica que o gás Ar presente no gás de trabalho é necessário para que ocorra um tratamento significativo. Mas, para tratamento com argônio puro, ocorre um decréscimo dessa energia de superfície, pois é necessária a presença do nitrogênio para que as reações superficiais ocorram (inserção de novos grupos funcionais polares).

A partir destes resultados, são encontradas duas situações ótimas de tratamento, situação que pode ser explicada pela complexa química do plasma, devido ao número grande de parâmetros envolvidos e da estrutura química apresentada pela amostra, Figura 6 (estrutura EPDM). Uma situação particular onde foi observado fato semelhante, é o processo de nitrocarbonização para variadas concentrações de $N_2/H_2/CH_4$ onde ocorre formação de amônia e radicais CH_x na fase gasosa durante o tratamento [69,70]. Estes estudos mostram que a formação da amônia na fase gás apresenta um máximo para uma mistura rica em nitrogênio (~75% de N_2), posteriores diminuições, e um novo aumento, causando um máximo em uma mistura rica em hidrogênio (~75% de H_2). Sabe-se que quando um polímero é submetido ao plasma, um grande

número de radicais CHx estarão presentes na fase gás por degradação da superfície do polímero, devido à ação do impacto iônico, e eletrônico, e à radiação UV [71]. A presença de CHx em nossa situação de tratamento com plasma de Ar/N₂ produzirá uma mistura similar àquela usada no processo de nitro-carbonização e então na formação possível de amônia e de radicais NHx, que são muito eficientes na criação de grupos polares nitrogenados superficiais.

Para dar continuidade ao processo de otimização, foi escolhida a primeira situação, mistura N₂/Ar com 83% de N₂, por ser levemente mais eficiente frente à análise goniométrica, e frente ao custo do processo ser inferior, já que faz uso de uma maior quantidade de N₂ do que de Ar.

5.4.1.2 G2 Efeito do tempo de tratamento

A influência do tempo de tratamento foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-estabelecidos como, pressão de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm, mistura N₂/Ar com 83% de N₂ e potência de trabalho de 50W. Os dados obtidos através de análise goniométrica, 24h após tratamento, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de tratamento.

Tempo de tratamento (min)	$\Theta_{\text{água}}$ (°)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ (°)	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
1	74,0±0,7	58,3±2,4	43,5±0,9	35,8±0,9	92,9±0,9	77,5±1,8
5	83,0±1,5	62,3±1,2	37,9±0,8	30,5±0,7	81,6±1,9	74,4±0,9
10	54,1±1,3	44,02±0,23	50,9±0,8	58,6±0,7	115,5±1,4	87,33±0,14
15	76,3±1,5	67,0±1,1	39,5±0,8	31,9±0,8	90,1±1,8	70,6±1,9
20	84,5±2,7	64,8±1,1	36,4±1,2	29,0±1,1	79±3	72,4±0,9

As Figura 44 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus o tempo de tratamento.

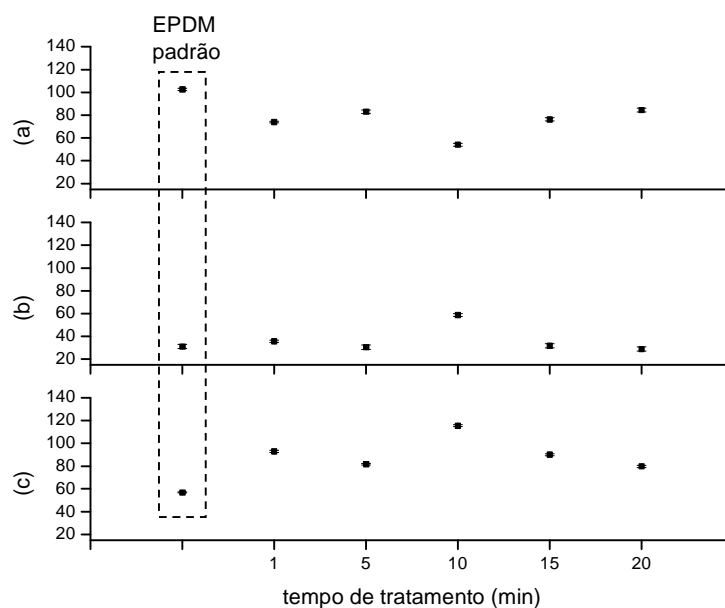


Figura 44 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de tratamento (min).

Após o tratamento é perceptível a redução do ângulo de contato, que se deve, provavelmente à formação de sítios ativos na superfície assim como de uma maior densidade de ligações cruzadas.

Para um pequeno tempo de tratamento, são criados mais sítios ativos que grupos funcionais, o que não torna a modificação tão efetiva e deixa a superfície mais propícia à oxidação (envelhecimento). Para um tempo de tratamento muito longo, começa a ocorrer a degradação da camada de grupos funcionais formada, o que novamente não torna o tratamento efetivo. Desta forma é perceptível que há um tempo ótimo de tratamento, longo o suficiente para que ocorra a ativação da superfície e curto o suficiente para que não se degrade a superfície ativada, que corresponde ao ápice da curva. Tempo ótimo de tratamento de 10 minutos.

5.4.1.3 G3 Efeito da potência de trabalho

A influência da potência de trabalho foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-estabelecidos como, pressão de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm, mistura N₂/Ar com 83% de N₂ e tempo de tratamento de 10min. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados obtidos após tratamento com variação da potência de trabalho.

Potência de trabalho (W)	$\Theta_{\text{água}}$ (°)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ (°)	ES _{geométrica} (mJ/m ²)	ES _{harmônica} (mJ/m ²)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
20	72±7	58±3	36±4	44±4	95±9	77,3±2,9
40	61±3	57,1±2,6	43,5±2,1	50,6±1,9	108±3	78,4±1,9
50	54,1±1,3	44,02±0,23	50,9±0,8	58,6±0,7	115,5±1,4	87,33±0,14
60	89±3	72±3	24,6±1,9	31,9±2,0	73±5	66,7±2,8
80	89,4±0,9	66±7	27±3	33,8±2,7	73,6±1,1	71±6
100	117,8±2,3	63,9±2,9	27,6±2,1	*	38,8±2,6	73,1±2,3
150	109±4	57,4±1,0	30,4±0,9	*	48±3	78,2±0,8
200	100,7±0,8	62,5±0,4	26,82±0,23	31,0±0,3	59,3±1,0	74,3±0,3

A Figura 45 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus a potência de RF.

Assim, como apresentado anteriormente, após tratamento podemos observar uma redução significativa do ângulo de contato, o que nos permite afirmar que o tratamento é eficiente na formação de grupos polares e aumento da densidade de ligações cruzadas.

Ocorre a ativação da superfície com o aumento da potência de trabalho, até a curva atingir um máximo, após, a elevação da potência ocasiona um aumento da temperatura do meio, o que começa a prejudicar as propriedades da borracha. Para altas potências, a temperatura do meio fica próximo à 80°C e a superfície ativada começa a degradar, tornando o processo menos eficaz. Deduzimos então, uma potência ótima de trabalho, de 50W.

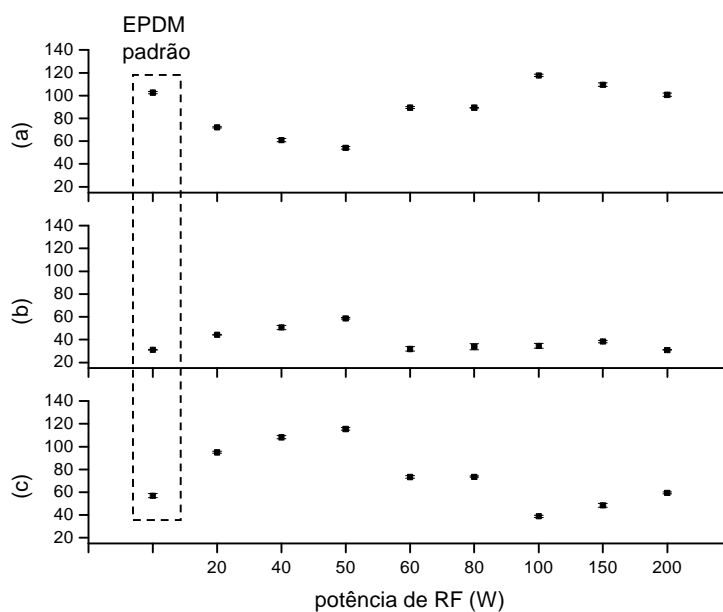


Figura 45 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus a potência de RF (W).

5.4.1.4 G4 Efeito da pressão do sistema e do fluxo total de gás

A influência da pressão do sistema e do fluxo total de gás foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-otimizados como, potência de trabalho de 50W, mistura N_2/Ar com 83% de N_2 , fluxo total de gás de 9sccm e tempo de tratamento de 10min. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados obtidos após tratamento com variação da pressão do sistema.

Pressão do sistema (mTorr)	$\Theta_{\text{água}}$ ($^{\circ}$)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ ($^{\circ}$)	$\text{ES}_{\text{geométrica}}$ (mJ/m^2)	$\text{ES}_{\text{harmônica}}$ (mJ/m^2)	$\text{W}_{\text{água}}$ (mJ/m^2)	$\text{W}_{\text{di-iodometano}}$ (mJ/m^2)
70	69,5±0,7	35,5±1,3	45,8±0,5	53,9±0,6	98,3±0,9	92,2±0,7
100	63,9±1,3	35,00±0,04	48,3±0,6	56,7±0,7	104,8±1,5	92,41±0,02
150	68,4±1,3	34,83±0,16	46,5±0,5	54,7±0,6	99,6±1,5	92,50±0,02
200	66,8±1,0	34,4±1,5	47,2±0,6	55,6±0,7	101,5±1,2	92,7±0,8
500	82,5±0,9	39,0±1,0	40,6±0,4	46,9±0,5	82,2±1,2	90,3±0,6

A Figura 46 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus a pressão do sistema.

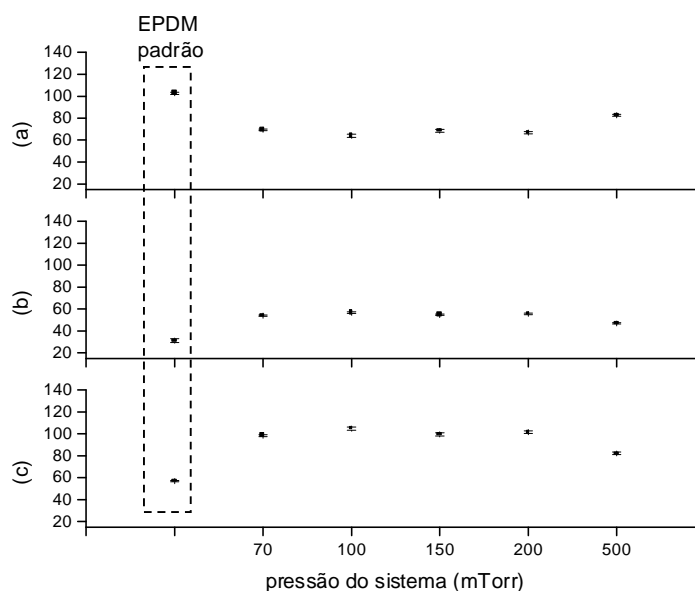


Figura 46 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus a pressão do sistema (mTorr).

A partir da curva é possível notar que a variação da pressão, para um mesmo fluxo de gás, não interfere diretamente nos resultados finais do tratamento. A partir desta observação pode-se pensar em um possível tratamento de ativação superficial em pressão atmosférica ou sub-atmosférica, o que reduziria os custos de operação e facilitaria o tratamento de diferentes geometrias, assim como a possibilidade de se fazer um scale-up do processo.

5.4.1.5 Efeito do envelhecimento

O efeito de envelhecimento foi estudado frente à variação da temperatura de armazenagem.

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 5:1 (N₂/Ar).

Primeiramente as amostras foram analisadas quando armazenadas à temperatura ambiente (22°C). Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para T≅22°C.

Tempo de envelhecimento (h)	Θ _{água} (graus)	Θ _{di-iodometano} (graus)	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
1:00	24,8±0,5	29,6±0,7	69,6±0,2	76,79±0,25	138,88±0,26	94,97±0,29
2:00	37,1±0,8	33,7±1,0	62,9±0,7	70,5±0,8	130,9±0,9	93,1±0,8
3:30	46,7±0,2	31,7±1,0	58,12±0,25	66,4±0,3	122,75±0,18	94,0±0,5
5:00	48,0±1,2	34,4±1,1	56,8±0,9	64,9±0,9	121,5±1,4	92,7±0,7
6:30	54,1±1,3	44,02±0,23	50,9±0,8	58,6±0,7	115,5±1,4	87,33±0,14
24:00	54,8±1,1	34,4±1,0	53,1±0,6	61,5±0,7	114,8±1,1	92,7±0,5

Depois, então, as amostras foram analisadas quando armazenadas à baixa temperatura (-1,5°C). Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 16.

Tabela 16 Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para

T=-1,5°C.

Tempo de envelhecimento (h)	Θ _{água} (graus)	Θ _{di-iodometano} (graus)	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
1:00	34,1±0,7	25,1±0,3	66,0±0,3	74,2±0,3	133,1±0,5	96,79±0,11
2:00	40,0±1,4	28,51±0,09	43,71±0,03	26,9±1,8	128±3	95,44±0,04
3:30	44,3±1,2	26,76±0,05	60,4±0,9	68,9±0,8	124,9±1,4	96,16±0,25
5:00	47±3	27,3±0,9	58,7±2,6	67,4±2,3	122,2±2,6	95,9±0,4
6:30	49,1±2,0	30,3±1,3	57,1±1,7	65,6±1,7	120±3	94,7±0,9
24:00	52,6±1,7	31,9±1,3	48,6±1,1	63,4±0,9	115,7±0,7	90,4±0,6

A Figura 47 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T \cong 22^\circ\text{C}$.

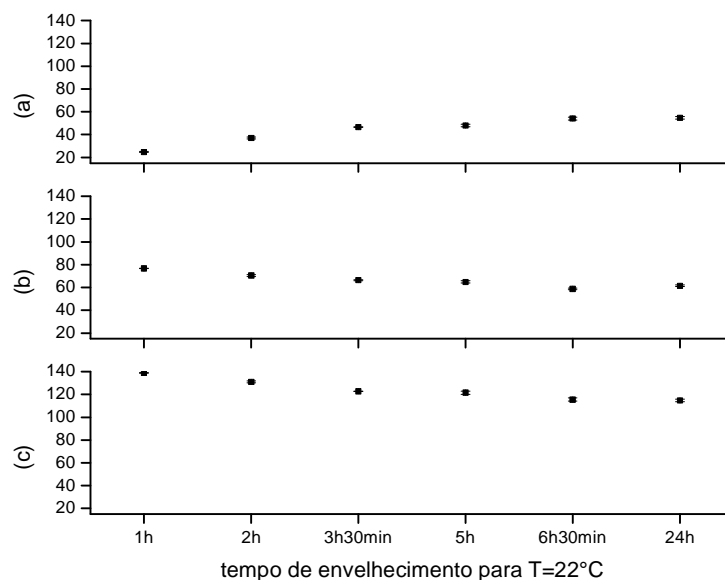


Figura 47 – Variação do (a) ângulo de contato ($^\circ$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T \cong 22^\circ\text{C}$.

Podemos observar que as propriedades de superfícies (aumento do ângulo de contato) são deterioradas mais rapidamente à medida que as amostras são envelhecidas em temperaturas mais elevadas. A significativa melhora obtida com o tratamento superficial em descarga de N_2/Ar é praticamente perdida após armazenagem à temperaturas muito superiores à temperatura ambiente, devido à reação dos radicais criados na superfície durante o tratamento com o ar (ex. oxidação acelerada) e da migração de aditivos presentes na formulação da borracha.

A Figura 48 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T = -1,5^\circ\text{C}$.

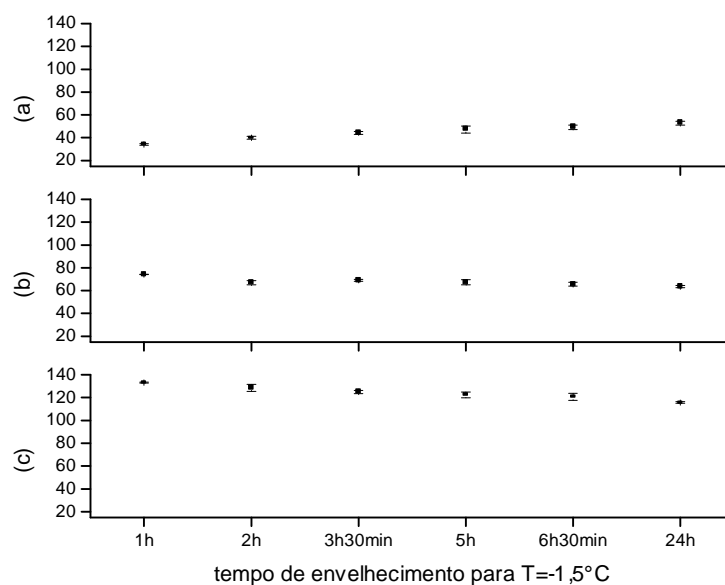


Figura 48– Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T=-1,5^{\circ}\text{C}$.

Para temperatura em torno de -1.5°C , as reações dos radicais criados na superfície durante o tratamento a plasma de N_2/Ar com o ar são bastante reduzidas, além disso, as cadeias poliméricas também apresentam uma mobilidade bastante reduzida, reduzindo a migração de aditivos para a superfície e consequentemente a reação destes com a superfície.

No caso de envelhecimento a temperatura ambiente, as amostras apresentaram uma degradação das propriedades de superfície praticamente idêntica ao caso das amostras envelhecidas a temperatura de -1.5°C .

5.4.2 – XPS

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 5:1 (N_2/Ar).

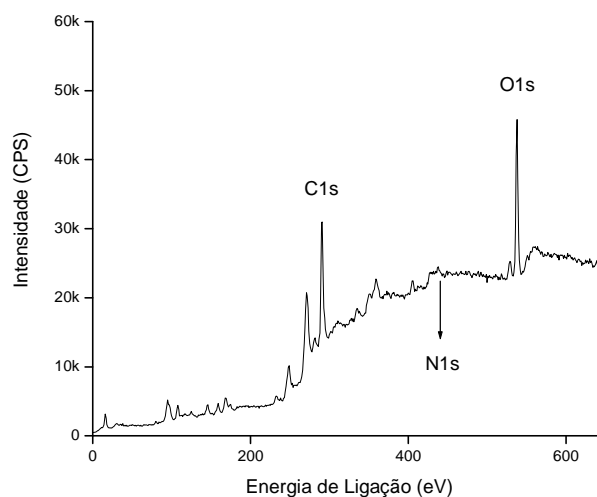


Figura 49 Espectro obtido por ESCA da amostra de EPDM tratada com plasma de N_2/Ar .

Dos resultados obtidos, Figura 49, foi possível analisar qualitativa e quantitativamente a superfície da borracha tratada com plasma de N_2/Ar nas condições ótimas.

Após o tratamento, tendo como referência de comparação o espectro obtido para o EPDM antes do tratamento (Figura 35), ocorre um aumento da concentração de nitrogênio (3%) e de oxigênio (25%) na superfície. O oxigênio é incorporado principalmente devido à oxidação, de sítios ativos não reagidos que permanecem na superfície, quando a amostra entra em contato com o ambiente logo após tratamento, mas pode também ser incorporado durante o tratamento devido à presença de O_2 e H_2O no gás residual da câmara de plasma.

A partir da deconvolução do pico referente às absorções do carbono, Figura 50, conclui-se que a amostra é composta basicamente por ligações do tipo C-H, C-N e C-C, além de poucas ligações do tipo C-O provenientes de possível oxidação superficial.

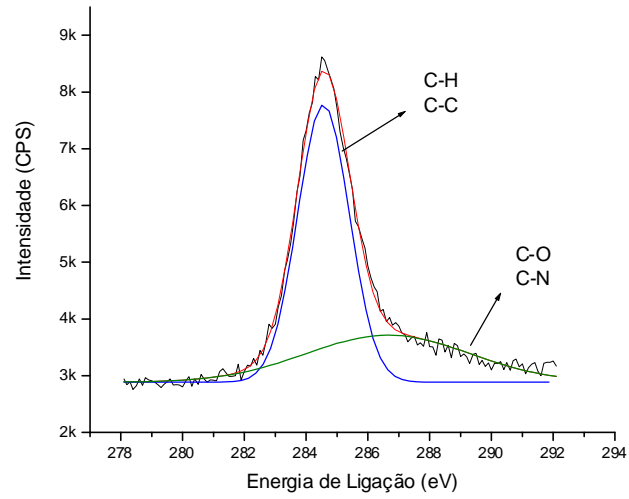


Figura 50 Deconvolução para o pico C1s.

5.4.3 – AFM

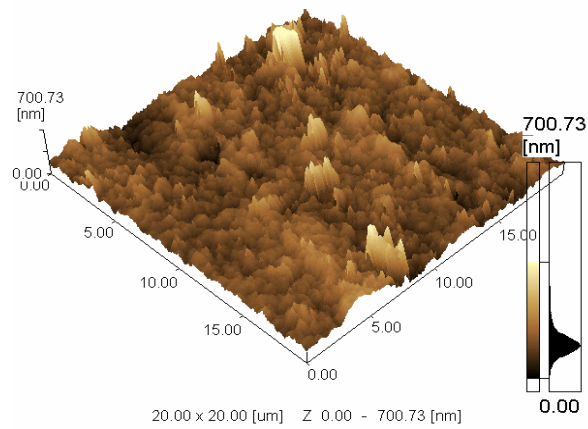


Figura 51 Topografia superficial da amostra de borracha EPDM tratado com plasma de N_2/Ar (RMS = 76nm).

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 5:1 (N₂/Ar).

Através da análise por AFM, foi possível qualificar a superfície sob o ponto de vista físico, ou seja, analisando-se o quão rugosa é a superfície, Figura 51.

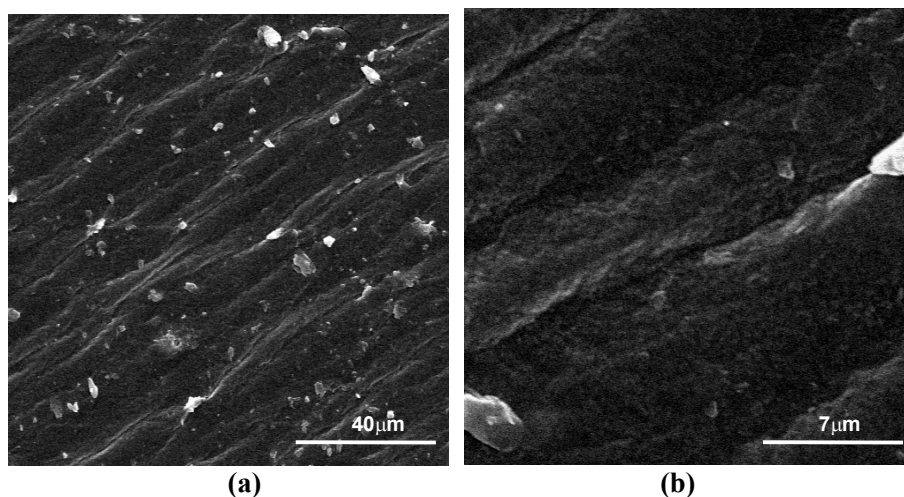
Percebe-se que a superfície, após tratamento, se tornou mais lisa, tendo sua rugosidade reduzida em 32%, o que pode não interferir diretamente na adesão, se a mesma for preferencialmente química (quimissorção).

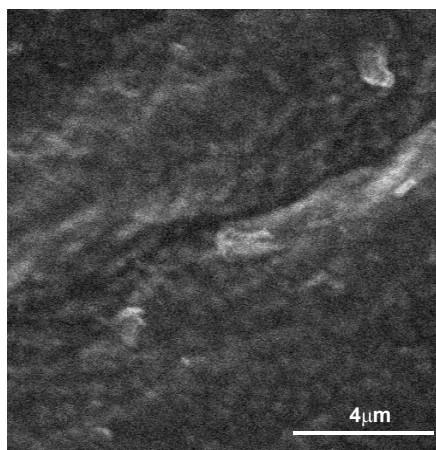
Os picos se tornam mais pontiagudos, assim como na amostra de NBR, Figura 41, característica das ligações C-N.

5.4.4 – MEV

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 5:1 (N₂/Ar).

A fim de obter informações à respeito da morfologia da borracha EPDM padrão, foram feitas micrografias com aumento de 1000, 5000 e 10000 vezes, Figura 52.





(c)

Figura 52 Micrografias com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.

É possível notar que a superfície não é uniforme, apresentando ainda alguns ‘clusters’ após tratamento, quando vista com um aumento de 1000 vezes. É possível notar também que começam a aparecer alguns contornos, semelhantes aos encontrados nas micrografias do NBR padrão, Figura 42.

5.5 Tratamento do EPDM em plasma RF de nitrogênio, hidrogênio e argônio

5.5.1 – Goniometria

5.5.1.1 *G1 Efeito da composição do gás (N₂/H₂/Ar)*

Tabela 17 – Resultados obtidos após tratamento com variação da razão de mistura.

Percentagem de Ar na mistura N ₂ /H ₂ /Ar (%)	$\Theta_{\text{água}}$ (°)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ (°)	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
0	51,69±0,17	37,2±0,8	54,08±0,21	62,15±0,27	117,93±0,26	91,3±0,7
17	47,8±1,5	36,5±1,1	56,5±0,9	64,4±0,8	121,7±1,4	91,6±0,6
33	32,5±1,5	26,3±1,8	66,6±0,8	74,6±0,8	134,2±1,0	96,3±0,7
50	35,1±2,9	28,7±1,3	64,9±1,5	72,8±1,3	132,4±2,1	95,3±0,5
67	36,7±1,7	29,8±1,4	63,9±0,9	71,8±0,9	131,1±1,3	94,9±0,6
83	52,1±1,6	32,6±2,1	54,9±0,9	63,4±1,0	117,5±1,6	93,6±1,0
100	65,8±1,4	61,2±1,9	39,4±0,9	46,7±0,9	102,6±1,6	75,2±1,4

A influência da composição do gás foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-estabelecidos como, pressão de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm, tempo de tratamento de 10min, razão de mistura N₂/H₂ fixa em 1:3, de forma a simular uma entrada de NH₃, e potência de trabalho de 50W. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 17.

A Figuras 53 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus a percentagem de Ar na mistura de gás.

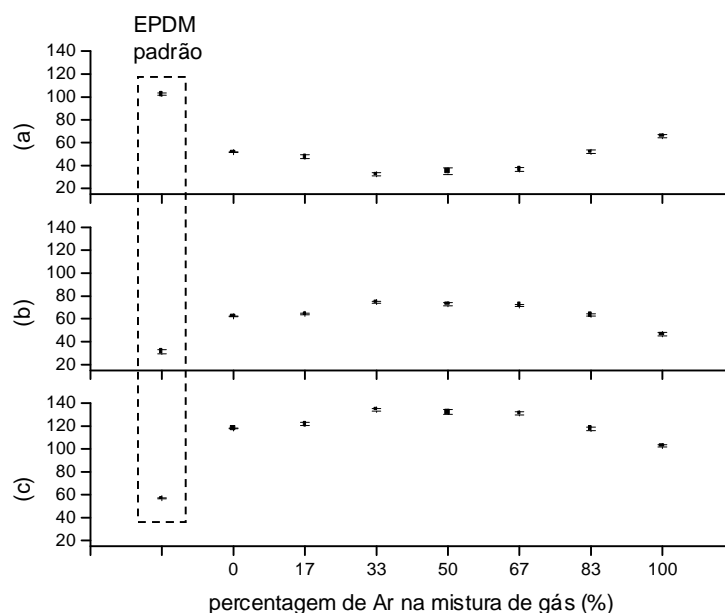


Figura 53 – Variação do (a) ângulo de contato (°), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m²), medidos com água, versus a percentagem de Ar na mistura de gás.

Uma grande quantidade de N₂/H₂ (razão de mistura de 3:1) propicia um aumento do trabalho de adesão, devido à criação de grupos polares (C-N) na superfície. Por outro lado, uma grande quantidade de Ar também é interessante, pois abstrai mais H₂ da superfície pela presença de seus meta-estáveis na fase gasosa, facilitando as reações durante o tratamento, assim como

rearranja a superfície, aumentando a densidade de ligações cruzadas. Entretanto, a mistura de N_2/H_2 (razão de mistura de 3:1) com Ar é que oferece a situação ideal de tratamento, pois alterna limpeza e reação, propiciando um aumento de 145% no valor de trabalho de adesão.

Para esta situação, onde se presume a existência de amônia e radicais CH_x no plasma, não ocorre o mesmo fenômeno oscilatório observado para o tratamento com plasma de N_2/Ar , sendo observada apenas uma situação ótima de tratamento [71].

Foi possível observar que o tratamento foi mais efetivo para a situação de mistura $N_2/H_2/Ar$ com 67% de N_2/H_2 e 33% de Ar.

Se comparado ao tratamento com plasma de N_2/Ar , este processo é mais efetivo, devido à presença de H_2 no meio, que facilita a ionização dos gases presentes e acelera a reação da superfície com os íons do plasma.

5.5.1.2 G2 Efeito do tempo de tratamento

A influência do tempo de tratamento foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-estabelecidos como, pressão de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm, mistura $N_2/H_2/Ar$ com 33% de Ar (razão N_2/H_2 fixa em 1:3) e potência de trabalho de 50W. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados na tabela 18.

Tabela 18 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de tratamento.

Tempo de tratamento (min)	$\Theta_{\text{água}}$ (°)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ (°)	$ES_{\text{geométrica}}$ (dyn/cm)	$ES_{\text{harmônica}}$ (dyn/cm)	$W_{\text{água}}$ (mJ/m ²)	$W_{\text{di-iodometano}}$ (mJ/m ²)
1	61,1±0,9	36,1±0,9	49,3±0,5	57,8±0,6	107,9±1,1	91,8±0,5
5	42,3±0,6	32,6±0,8	60,4±0,4	68,3±0,4	126,7±0,5	93,6±0,4
10	32,5±1,5	26,3±1,8	66,6±0,8	74,6±0,8	134,2±1,0	96,3±0,7
15	43,4±1,8	27,7±1,0	60,7±0,9	69,1±0,9	125,6±1,6	95,8±0,4
20	39,9±0,9	29,0±0,8	62,3±0,5	70,5±0,5	128,6±0,7	95,2±0,3

A Figura 54 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus o tempo de tratamento.

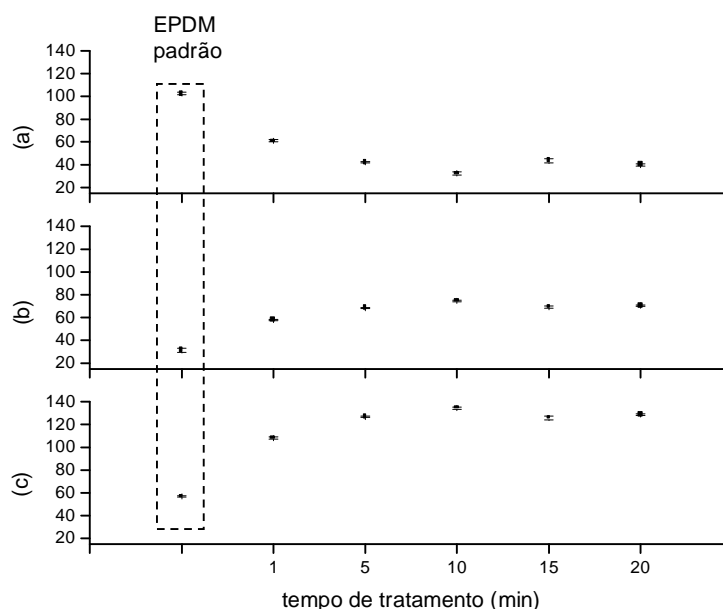


Figura 54 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m^2), medidos com água, versus o tempo de tratamento (min).

O comportamento do tratamento frente ao tempo de exposição da amostra ao plasma é semelhante ao anterior, sendo possível observar um aumento do trabalho de adesão com o tempo de exposição, até ocorrer uma saturação de novos grupos funcionais na superfície. A partir deste momento começa a ocorrer ablação na superfície tratada, com conseqüente diminuição do trabalho de adesão.

Desta forma é perceptível que há um tempo ótimo de tratamento, longo o suficiente para que ocorra a ativação da superfície e curto o suficiente para que não se degrade a superfície ativada, que corresponde ao ápice da curva. Tempo ótimo de tratamento de 10 minutos.

5.5.1.3 G3 Efeito da potência de trabalho

A influência da potência de trabalho foi estudada para descarga RF com parâmetros pré-estabelecidos como, pressão de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm, mistura N₂/H₂/Ar com 33% de Ar (razão N₂/H₂ fixa em 1:3) e tempo de tratamento de 10min. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados obtidos após tratamento com variação da potência de trabalho.

Potência de trabalho (W)	$\Theta_{\text{água}}$ (°)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ (°)	ES _{geométrica} (mJ/m ²)	ES _{harmônica} (mJ/m ²)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
20	55,6±1,9	37,1±0,7	61,9±1,0	60,2±0,9	113,9±2,0	91,3±0,4
40	49,2±0,9	31,24±0,03	56,8±0,5	65,3±0,5	120,4±0,9	94,23±0,01
50	32,5±1,5	26,3±1,8	66,6±0,8	74,6±0,8	134,2±1,0	96,3±0,7
60	44,2±0,9	32,9±2,9	59,2±0,8	67,2±0,9	124,9±0,8	93,4±1,4
80	41,7±1,3	29,3±1,4	61,3±0,7	69,5±0,7	127,2±1,1	95,1±0,6
100	49,9±1,3	31,0±1,4	56,5±0,8	64,9±0,8	119,6±1,3	94,3±0,6
150	73,5±0,5	36,2±0,9	44,1±0,4	51,9±0,4	93,5±0,6	91,8±0,5
200	88±6	43,3±2,4	37,9±0,9	43,3±1,8	76±8	87,8±1,4

A Figura 55 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus a potência de trabalho.

Ocorre a ativação da superfície com o aumento da potência de trabalho, até a curva atingir um máximo, após a qual a elevação da potência ocasiona um aumento da temperatura do meio, o que começa a prejudicar as propriedades da borracha. Para altas potências, a temperatura do meio fica próximo à 80°C e assim propicia a perda de grupos formados e inativação de sítios ativos, tornando o processo menos eficaz.

Temos então, uma potência ótima de trabalho, de 50W.

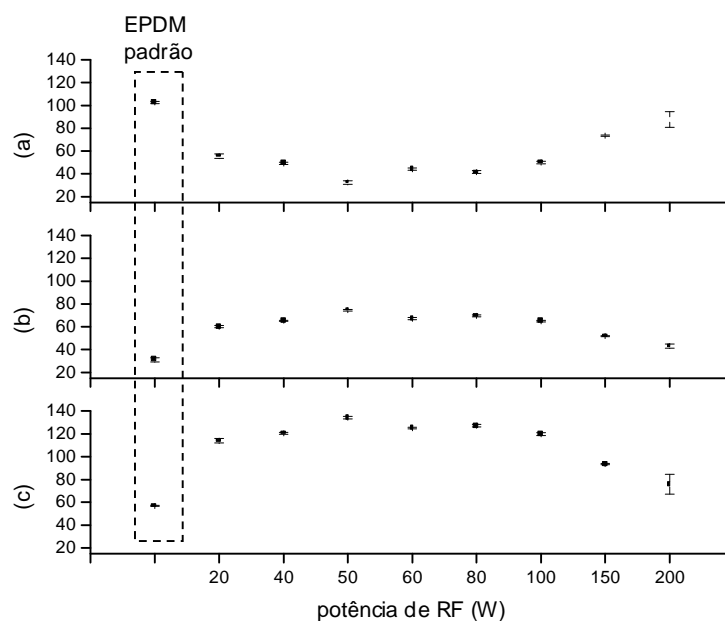


Figura 55 – Variação do (a) ângulo de contato (°), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/m²), medidos com água, versus a potência de RF (W).

5.5.1.4 G4 Efeito da pressão do sistema e do fluxo total de gás

A influência da pressão do sistema e do fluxo total de gás foram estudadas para descarga RF com parâmetros pré-otimizados como, potência de trabalho de 50W, mistura N₂/H₂/Ar com 33% de Ar (razão N₂/H₂ fixa em 1:3), fluxo total de gás de 9sccm e tempo de tratamento de 10min. Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados obtidos após tratamento com variação da pressão do sistema.

Pressão do sistema (mTorr)	$\Theta_{\text{água}}$ (°)	$\Theta_{\text{di-iodometano}}$ (°)	$ES_{\text{geométrica}}$ (mJ/m ²)	$ES_{\text{harmônica}}$ (mJ/m ²)	$W_{\text{água}}$ (mJ/m ²)	$W_{\text{di-iodometano}}$ (mJ/m ²)
70	46,9±1,7	35,1±1,3	57,2±1,0	65,2±0,9	122,5±1,6	92,3±0,6
100	50,4±1,9	33,8±1,3	55,6±1,1	63,9±1,0	119,2±1,8	93,0±0,6
150	53,6±0,7	37,8±1,9	52,8±0,6	60,9±0,7	115,9±0,7	90,9±1,0
200	43,2±2,7	31,6±0,1	60,0±1,5	68,1±1,3	125,8±2,3	94,05±0,05
500	52,9±1,7	33,6±0,9	54,3±0,9	62,7±0,8	116,7±1,7	93,1±0,4

A Figura 56 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus a pressão do sistema.

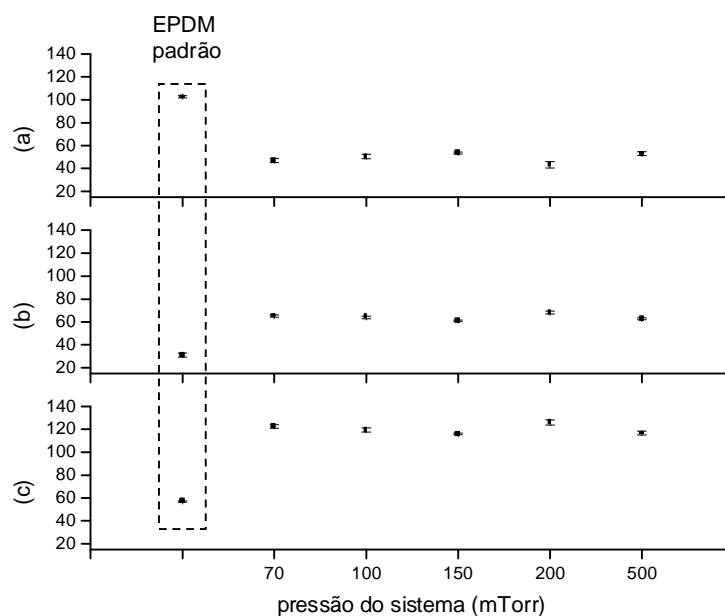


Figura 56 – Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/cm^2), medidos com água, versus a pressão do sistema (mTorr).

Foi estudada a influência da pressão do sistema e do fluxo de gás no tratamento. O equipamento utilizado tem limites que não permitem o tratamento com baixos fluxos e altas pressões, próximas à atmosférica, tornando o meio instável.

Frente à variação da pressão para um mesmo fluxo de gás, não foi observada uma significativa variação do valor final do ângulo de contato.

Desta forma, considerou-se como situação ótima, um fluxo total de gás de 60sccm e pressão do sistema de 150mTorr.

5.5.1.5 Efeito do envelhecimento

O efeito de envelhecimento foi estudado frente à variação da temperatura de armazenagem.

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 1:3:2 (N₂/H₂/Ar).

Primeiramente as amostras foram analisadas quando armazenadas à temperatura ambiente (22°C). Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para T=22°C.

Tempo de envelhecimento (h)	Θ _{água} (graus)	Θ _{di-iodometano} (graus)	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
1:00	27,4±0,6	26,9±2,5	68,8±0,5	76,5±0,7	137,4±0,4	96,1±0,9
2:00	29,4±1,6	28,0±0,5	67,8±0,8	75,4±0,6	136,2±0,9	95,64±0,22
3:30	32,5±1,6	29,6±0,5	66,1±0,8	73,7±0,7	134,2±1,1	94,98±0,23
5:00	40,2±2,5	32,4±1,8	61,5±1,4	69,4±1,3	128,4±2,1	93,7±0,7
6:30	37,7±1,4	29,3±0,3	63,4±0,7	71,4±0,7	130,4±1,1	95,09±0,15
24:00	32,5±1,5	26,3±1,8	66,6±0,8	74,6±0,8	134,2±1,0	96,3±0,7

Tabela 22 Resultados obtidos após tratamento com variação do tempo de envelhecimento para =-1,5°C.

Tempo de envelhecimento (h)	Θ _{água} (graus)	Θ _{di-iodometano} (graus)	ES _{geométrica} (dyn/cm)	ES _{harmônica} (dyn/cm)	W _{água} (mJ/m ²)	W _{di-iodometano} (mJ/m ²)
1:00	33,0±0,8	26,7±0,4	66,3±0,4	74,2±0,3	133,8±0,5	96,18±0,17
2:00	41,4±1,9	25,0±2,6	62,3±1,1	70,9±1,1	127,4±1,6	96,8±0,9
3:30	36,3±2,7	32,4±1,5	63,6±1,4	71,2±1,3	131,5±2,0	93,7±0,7
5:00	39,5±1,1	28,8±2,1	62,6±0,7	70,7±0,8	128,9±0,9	95,3±0,9
6:30	45,2±1,7	32,6±1,9	58,7±1,0	66,8±1,0	124,0±1,5	93,6±0,9
24:00	47,7±0,9	28,5±0,8	68,9±0,5	64,8±0,6	114,0±1,7	93,24±0,21

Depois, então, as amostras foram analisadas quando armazenadas à baixa temperatura (-1,5°C). Os dados obtidos através de análise goniométrica são apresentados Tabela 22.

A Figura 57 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para T=22°C.

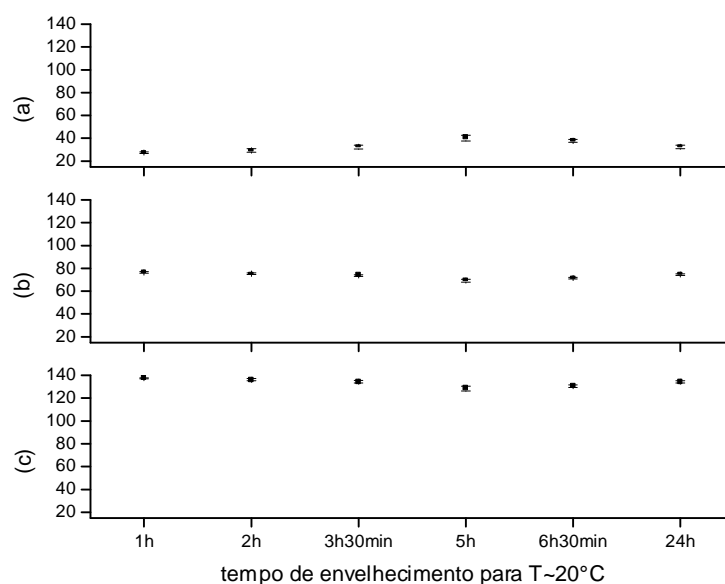


Figura 57 – Variação do (a) ângulo de contato (°), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/cm²), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para T=22°C.

A Figura 58 apresenta o comportamento do ângulo de contato, da energia de superfície e do trabalho de adesão, medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para T=-1,5°C.

Pode-se observar que o comportamento das perdas das propriedades superficiais em razão do envelhecimento das amostras tratadas em um plasma de N₂/H₂/Ar é semelhante ao caso das amostras tratadas com plasma de N₂/Ar.

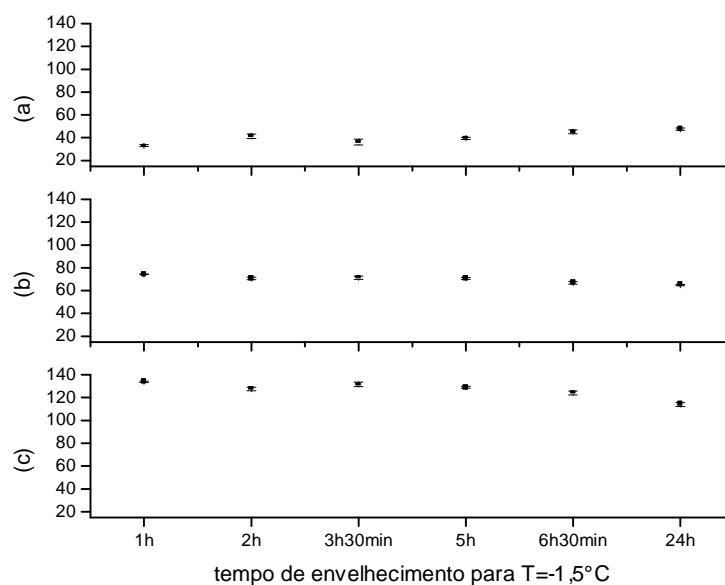


Figura 58– Variação do (a) ângulo de contato ($^{\circ}$), (b) energia de superfície (dyn/cm) e (c) trabalho de adesão (mJ/cm^2), medidos com água, versus o tempo de envelhecimento para $T=-1,5^{\circ}\text{C}$.

Como já era esperado, o aumento da temperatura favorece a migração dos aditivos presentes na borracha, desativando a superfície. Para baixas temperaturas, ocorre condensação de água na superfície do material desativando-o.

Desta forma, o armazenamento ideal é em condições atmosféricas, sendo interessante que a colagem do liner/propelente ocorra logo após tratamento, para que seja aproveitada a condição do ápice de tratamento.

5.5.2 – XPS

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 1:3:2 ($\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$).

Dos resultados obtidos, Figura 59, foi possível analisar qualitativamente a superfície da borracha tratada com plasma de $N_2/H_2/Ar$.

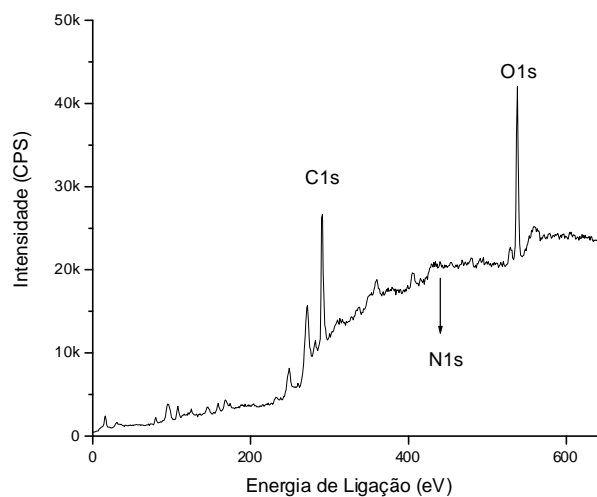


Figura 59 - Espectro obtido por ESCA da amostra de EPDM tratada com plasma de $N_2/H_2/Ar$.

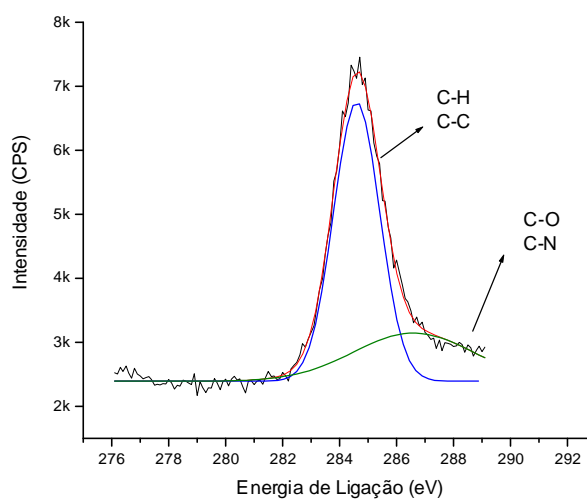


Figura 60 Deconvolução do pico C1s.

Após o tratamento ocorre um aumento da concentração de nitrogênio (5%) e de oxigênio (26%) na superfície, em relação à amostra padrão, Figura 35. O oxigênio é incorporado

principalmente devido à oxidação, de sítios ativos não reagidos que permanecem na superfície, quando a amostra entra em contato com o ambiente logo após tratamento.

A partir da deconvolução do pico referente às absorções do carbono, Figura 60, conclui-se que a amostra é composta basicamente por ligações do tipo C-H, C-N e C-C, além de poucas ligações do tipo C-O provenientes de possível oxidação superficial.

5.5.3 – AFM

Através da análise por AFM, foi possível qualificar a superfície sob o ponto de vista físico, ou seja, analisando-se o quão rugosa é a superfície.

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 1:3:2 (N₂/H₂/Ar).

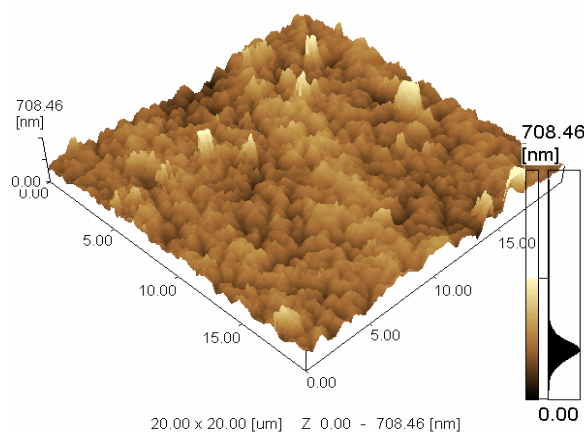


Figura 61 Topografia superficial da amostra de borracha EPDM tratado com plasma de N₂/H₂/Ar (RMS = 77nm).

Após tratamento, a superfície se torna mais lisa, Figura 61, apresentando picos mais pontiagudos, característicos das ligações C-N. Pode-se notar também que a dispersão de picos na superfície se torna mais homogênea, como apresentado também na análise de MEV, a seguir.

5.5.4 – MEV

A fim de obter informações à respeito da morfologia da borracha EPDM padrão, foram feitas micrografias com aumento de 1000, 5000 e 10000 vezes, Figura 62.

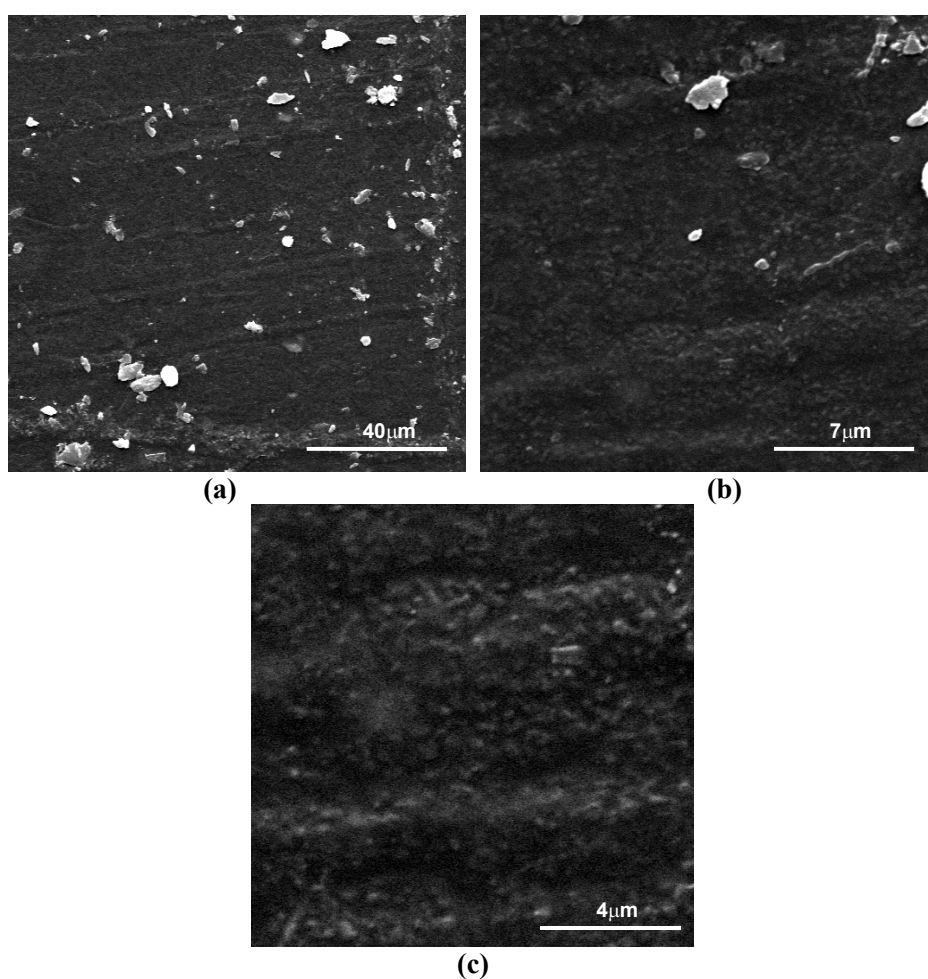


Figura 62 Micrografias com aumento de (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10000 vezes.

Para este estudo, as amostras foram tratadas na condição encontrada como ideal: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 1:3:2 (N₂/H₂/Ar).

É possível notar que a superfície se torna mais uniforme após tratamento, ainda apresentando alguns 'clusters' quando vista com um aumento de 1000 vezes. São perceptíveis alguns contornos devido à presença de ligações do tipo C-N, como observado para o NBR, Figura 42. Para um aumento de 10000 vezes é possível se verificar uma dispersão homogênea de partículas.

5.6 Teste de Tração

Através do teste de tração normal, foi possível qualificar a superfície quanto às suas propriedades adesivas, ou seja, analisando-se a tensão máxima suportada quando unida à um adesivo.

Na Figura 63 e Tabela 23 são apresentados os dados obtidos para a adesão entre borracha e adesivo epoxi.

Tabela 23 Resultados do teste de tração normal para o adesivo epoxi.

Borracha	Carga Máxima Suportada (N)	Tensão Máxima Suportada (MPa)	Tipo de Falha / Local
EPDM sem tratamento	(340±20)	(0,60±0,03)	falha adesiva adesivo/borracha
EPDM tratado com plasma de N ₂ /Ar*	(829±41)	(1,25±0,06)	falha adesiva adesivo/borracha
EPDM tratado com plasma de N ₂ /H ₂ /Ar**	(952±48)	(1,44±0,07)	falha adesiva adesivo/borracha
NBR sem tratamento	(494±25)	(0,75±0,04)	falha adesiva adesivo/borracha

* condições de tratamento: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 5:1 (N₂/Ar)

** condições de tratamento: potência de RF de 50W, pressão do sistema de 150mTorr, tempo de tratamento de 10min, fluxo de gás de 60sccm e razão de mistura de 1:3:2 (N₂/H₂/Ar)

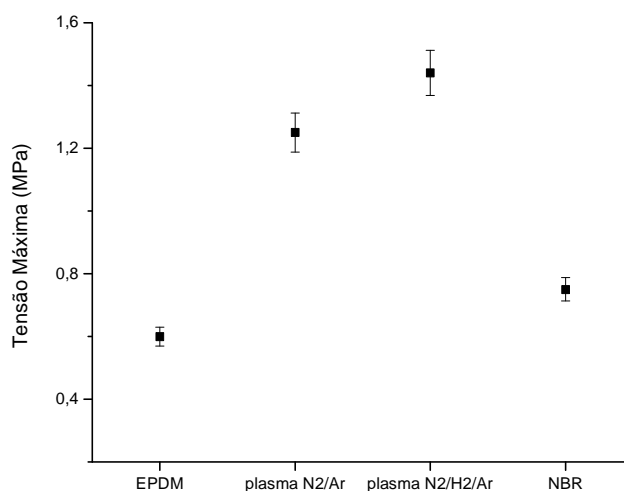


Figura 63 Resistência à tração com adesivo epoxi.

Os valores obtidos permitem concluir que as amostras tratadas quando submetidas ao ensaio de tração normal (ensaio de adesão) tem seu valor de resistência à tração aumentada em relação à amostra sem tratamento, apresentando mais elevado grau de adesão que a borracha NBR que se tem como referência.

Pode-se também concluir que existe uma forte relação entre os grupos polares formados durante o tratamento com plasma e a intensidade da interface adesiva, por meio da adesão química promovida entre os grupos funcionais do adesivo epoxi, Figura 64, e os novos grupos superficiais da borracha (C-O, O-H, C-N e N-H).

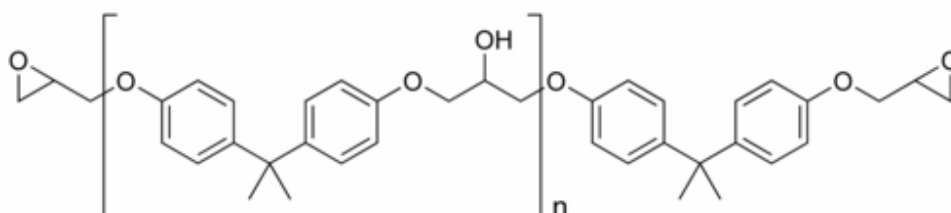


Figura 64 Estrutura química do adesivo epoxi.

Sendo, neste caso, a resistência à tração normal aumentada em 108% para o tratamento com plasma de N₂/Ar e 140% para o tratamento com plasma de N₂/H₂/Ar, em relação ao material sem tratamento.

O tratamento com plasma de N₂/H₂/Ar promove uma aumento mais significativo das propriedades adesivas superficiais, devido à maior eficiência de reação, situação já discutida anteriormente na discussão da análise goniométrica.

Na Figura 65 e Tabela 24 são apresentados os dados obtidos para a adesão entre borracha e o liner de poliuretano.

Tabela 24 Resultados do teste de tração normal para o liner de poliuretano.

Borracha	Carga Máxima Suportada (N)	Tensão Máxima Suportada (MPa)	Tipo de Falha / Local
EPDM sem tratamento	(393±20)	(0,59±0,03)	falha adesiva adesivo/borracha
EPDM tratado com plasma de N ₂ /Ar	(497±25)	(0,76±0,04)	falha adesiva adesivo/borracha
EPDM tratado com plasma de N ₂ /H ₂ /Ar	(518±26)	(0,78±0,04)	falha adesiva adesivo/borracha
NBR sem tratamento	(569±28)	(0,86±0,04)	falha adesiva adesivo/borracha

Para esta situação, não se tem uma melhora tão pronunciada na resistência à tração, aumento de 29% para o tratamento com plasma de N₂/Ar e de 32% para o tratamento com plasma de N₂/H₂/Ar da resistência à tração em relação à borracha sem tratamento, mas é uma melhora significativa, já que a mesma se aproxima da situação de referência, borracha NBR.

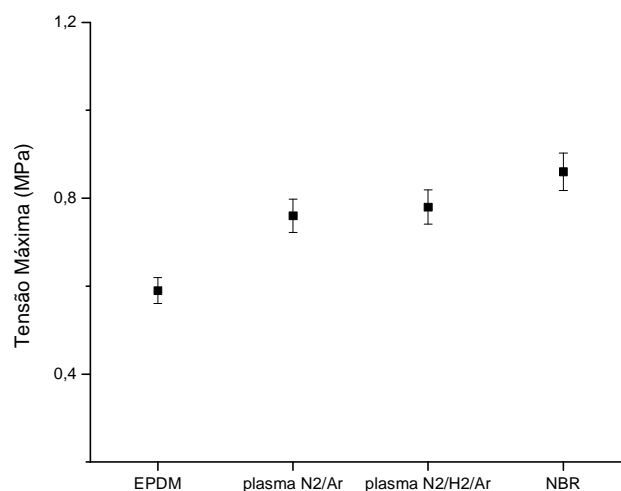


Figura 65 Resistência à tração com liner de poliuretano.

A adesão com liner de poliuretano é função da compatibilidade entre a superfície a ser colada (aderente) e os radicais uretânicos presentes no liner (adesivo), Figura 66. A formação dos grupos nitrogenados, após tratamento com plasma, tende a favorecer a interação adesivo/aderente, devido à alta compatibilidade química do adesivo com grupos nitrogenados. Desta forma, diferentemente do que ocorre com o adesivo à base de epoxi, não há diferença significativa entre os dois tipos de tratamento, plasma de N₂/Ar e plasma de N₂/H₂/Ar, para a adesão com o liner de poliuretano, já que os grupos funcionais formados após os tratamentos são de mesma natureza (C-N e N-H).

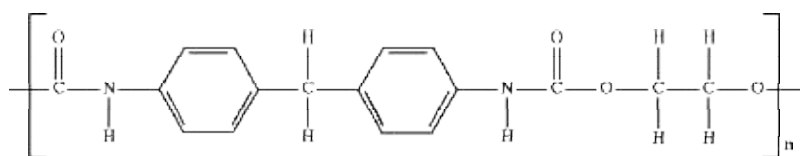


Figura 66 Estrutura química do adesivo à base de poliuretano.

Os resultados, desta forma, confirmam a incorporação de grupos polares, oxigenados e nitrogenados, na superfície do EPDM.

Estes resultados são de fundamental importância para os setores onde se pretende aplicar a borracha EPDM modificada, em especial ao setor espacial, onde a borracha EPDM modificada com plasma pode vir a substituir a borracha NBR, atualmente utilizada como proteção térmica flexível de motores-foguete à propelente sólido.

6 CONCLUSÕES

- Foi escolhido o elastômero EPDM para realização deste trabalho, por se tratar de um elastômero de grande interesse em aplicação na indústria aeroespacial, principalmente como proteções térmicas de propulsores a combustíveis sólidos, devido às suas propriedades térmicas e mecânicas.
- O tratamento com plasma de N_2/Ar e $N_2/H_2/Ar$ é um processo alternativo e promissor de tratamento de superfície que melhora a adesividade deste material a outros substratos, tornando-o adequado para aplicações industriais.
- O tratamento com mistura de nitrogênio e hidrogênio, como observado, se assemelha ao tratamento com amônia (NH_3), muito utilizado para tratamento superficial de materiais orgânicos. Desta forma, pode-se vir a substituir a amônia por uma mistura ponderada de nitrogênio e hidrogênio, viabilizando aplicações desta tecnologia, pela simplicidade do processo, não mais tóxico.
- A análise do sistema (reator RIE + espectrômetro) antes do tratamento, apresentou como composição do sistema H_2O (umidade do ar), N_2 , H_2 , CO e CO_2 . Após injeção de N_2 e Ar no sistema, colocação da amostra e geração do plasma, ocorre uma redução da quantidade de H_2O e CO_2 no sistema. Na situação de tratamento com injeção de N_2 , H_2 e Ar , ocorre também uma redução da quantidade de H_2O no sistema, sendo esta mais acentuada que a anterior, e uma total redução da quantidade de carbono no sistema (CO e CO_2).
- A partir da curva reométrica, pode-se concluir que a total vulcanização da borracha ocorre à $(155 \pm 1)^\circ C$ após 20 minutos.

- As curvas de comportamento térmico do EPDM apresentaram uma degradação inicial a partir de 190°C, o que permite afirmar que o tratamento por plasma frio não afeta as propriedades do material, apenas modificando a sua superfície.
- Esperava-se após o tratamento uma significativa redução do ângulo de contato e conseqüente aumento do trabalho de adesão (e energia de superfície), e esta situação foi observada. Durante a otimização do processo pode-se observar:
 - Porcentagem de Ar na mistura: uma maior quantidade de Ar é interessante para que ocorra maior abstração de H₂ da superfície, com conseqüente aumento dos sítios ativos propícios à reação, assim como para que ocorram rearranjos e formação de ligações cruzadas. Por outro lado, uma maior quantidade de N₂ ou N₂/H₂ é interessante, para que mais grupos funcionais polares sejam criados na superfície. Desta forma, há uma situação ótima de mistura, sendo de 5:1 no caso de plasma de N₂ e Ar e de 2:1 no caso de plasma de N₂/H₂ (razão de mistura de 1:3) e Ar. O tratamento mais efetivo ocorreu com plasma de N₂/H₂/Ar, pois o mesmo possui H₂ que favorece a ionização do meio, facilitando e propiciando um maior rendimento reacional.
 - Tempo de tratamento: foi observado que para um pequeno tempo de tratamento, o rendimento é baixo e permanece na superfície uma quantidade significativa de sítios ativos não reagidos, propícios à oxidação. Para grandes tempos de tratamento, ocorre saturação da superfície e a mesma começa a perder os novos grupos formados por ablação.
 - Potência de RF: baixas potências não propiciam uma suficiente ionização dos gases, baixando o rendimento reacional. Por outro lado, altas potências elevam a

temperatura do meio, volatilizando alguns grupos formados, baixando também o rendimento reacional.

- Pressão do sistema e fluxo de gás: há uma relação direta entre os dois parâmetros, o que permitiu uma análise conjunta. Faz-se necessário um maior fluxo para que haja íons suficientes no meio para propiciar a reação, mas por outro lado necessita-se de uma baixa pressão para favorecer a geração do plasma e ionização dos gases sem grande elevação da temperatura. Desta forma, optou-se por trabalhar com valores médios, bastante citados na literatura.
 - Para o tratamento com plasma de N_2/Ar , tivemos um melhor resultado com os seguintes parâmetros de tratamento: potência de RF de 50W, tempo de tratamento de 10min, pressão do sistema de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm e razão de mistura (N_2/Ar) de 5:1.
 - Para o tratamento com plasma de $N_2/H_2/Ar$, tivemos um melhor resultado com os seguintes parâmetros de tratamento: potência de RF de 50W, tempo de tratamento de 10min, pressão do sistema de 150mTorr, fluxo total de gás de 60sccm e razão de mistura ($[N_2/H_2]/Ar$) de 2:1, lembrando que a mistura N_2/H_2 tem uma razão de mistura de 1:3.
- A análise química obtida a partir dos espectros de ESCA, permitiu a observação da incorporação de nitrogênio na superfície, devido à formação de C-N, e incorporação de oxigênio na superfície, devido à oxidação dos sítios ativos não reagidos.
- Frente à rugosidade, se obteve uma grande variação. Após tratamento as amostras se apresentaram mais lisas, com redução de 33% e 31%, respectivamente para os tratamentos com plasma de N_2/Ar e $N_2/H_2/Ar$. Os picos se tornaram mais pontiagudos, anteriormente

eram arredondados devido à presença de ligações do tipo C-H e C-C, devido à presença de ligações do tipo C-N. Pode-se observar também que as amostras se tornaram mais homogêneas, com uma menor dispersão de picos.

- A morfologia da borracha EPDM se difere bastante da morfologia da borracha NBR. A borracha EPDM apresenta ‘clusters’ dispersos na superfície e uma não ideal homogeneidade na dispersão das partículas, por outro lado, a borracha NBR apresenta contornos, semelhantes aos ‘contornos de grão’ em metais, e uma mais homogênea dispersão das partículas. Após tratamento, é possível observar que as amostras tendem a apresentar contornos, semelhantes aos da borracha NBR, provavelmente devido à presença de ligações do tipo C-N, e a quantidade de ‘clusters’ dispersos na superfície tende a diminuir.
- Este processo se apresenta ideal para tratamento da superfície da borracha EPDM, visando substituição da borracha NBR nas aplicações aeroespaciais, não afetando suas propriedades térmicas e mecânicas de volume.
- De acordo com os resultados de resistência à tração normal (adesão), tem-se que as superfícies tratadas tiveram suas características adesivas melhoradas, apresentando uma melhora superior à 100% na adesão ao adesivo epóxi e de ~30% na adesão ao liner de poliuretano.
- Os resultados confirmam, de modo prático, que a incorporação de grupos nitrogenados na superfície da borracha EPDM, confirmados experimentalmente, contribuem significativamente na adesão com adesivo a base de epóxi e que, apesar da presença destes grupos não apresentarem elevado nível de aderência quando usado adesivo a base de poliuretano, este valor fica próximo ao valor da borracha nitrílica.

- Levando-se em consideração os resultados apresentados, o EPDM tratado está qualificado para substituir a borracha NBR em aplicações aeroespaciais, como proteções térmicas flexíveis de mísseis e foguetes.

7 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Estudar a influência de descarga do tipo microondas (MO) e descarga atmosférica sobre a superfície da borracha EPDM vulcanizada em meio reacional gerado por plasma de gases oxidantes e/ou inertes;
- Estudar a possibilidade de se vulcanizar e tratar superficialmente, e simultaneamente, a borracha EPDM em reator à plasma;
- Estudar a possibilidade de se tratar a borracha EPDM sobre o eletrodo (maior ablação) e em seguida suspensa no plasma (maior reação);
- Promover o tratamento de superfície do EPDM em formato de tubos cilíndricos em escala piloto, objetivando futura aplicação em sistemas reais para utilização aeroespacial;
- Estudar o tratamento de outros elastômeros e polímeros de potencial interesse;
- Estudar e propor um mecanismo que explique a cinética do tratamento com plasma sobre a superfície elastomérica e a cinética de adesão da superfície ativada à outros materiais orgânicos.

8 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

8.1 Artigos

- **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi. Surface Modification of EPDM in r.f. plasma: Process Optimization and Surface Characterization, **Physica Status Solidi (a)**, artigo aceito para publicação.
- **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi. Rapid surface modification of EPDM with oxygen and nitrogen plasmas: comparative study, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, artigo aceito para publicação.
- **Joana Heller Moraes**, Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Marcos Massi e Wido Schreiner. Activation of Rubber to Reach High Surface Energy through Plasma Treatment, artigo a ser submetido para publicação.

8.2 Apresentações em Conferências Científicas

- Participação no I Encontro de Verão de Física do ITA, São José dos Campos, Brasil, 2006, com o trabalho “*Estudo comparativo da modificação superficial do EPDM através de plasma de O₂/Ar e de plasma de N₂/Ar*”, cujos autores foram **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello e Argemiro Soares da Silva Sobrinho.

- Participação no 5th German Brazilian Workshop on Applied Surface Science, Mangaratiba, Brasil, 2006, com o trabalho “*Surface Modification of EPDM in r.f. plasma: Process Optimization and Surface Characterization*”, cujos autores foram **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi.
- Participação no IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM, Recife, Brasil, 2006, com o trabalho “*Study and characterization of a period of safe application of vulcanized rubber EPDM previously treated with plasma to O₂/Ar and N₂/Ar*”, cujos autores foram **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi.
- Participação no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Santos, Brasil, 2006, com o trabalho “*Modificação Superficial de Borrachas usadas na Indústria Aeroespacial por meio da Tecnologia de Plasma Frio*”, cujos autores foram **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello e Argemiro Soares da Silva Sobrinho.
- Participação no 14th International School of Condensed Matter Physics – ISCMP, Varna, Bulgária, 2006, com o trabalho “*Rapid surface modification of EPDM with oxygen and nitrogen plasmas: comparative study*”, cujos autores foram **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi.
- Participação no V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, Florianópolis, Brasil, 2006, com o trabalho “*Activation of the rubber surface to reach high superficial energy through plasma treatment*”, cujos autores foram **Joana Heller**

Moraes, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi.

- Participação no 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006, com o trabalho “*Modificação Superficial de Borracha EPDM por Plasma: Estudo Comparativo sobre a Ação de Diferentes Gases*”, cujos autores foram **Joana Heller Moraes**, Homero Santiago Maciel, Jorge Carlos Narciso Dutra, Sandra Aparecida Coelho de Mello, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Marcos Massi.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. N. DUTRA, 'Modificação da Superfície de Borracha EPDM Tratada por meio de Processos a Plasma Frio', 2002. Tese (Doutorado), UNICAMP.
- [2] A. M. SPOOL, 'Studies of Adhesion by secondary ion mass spectrometry', IBM J. Res. Develop., v.38, n.4, p.391, 1994.
- [3] J. R. BROWN and Z. MATHYS, 'Plasma surface modification of advanced organic fibres: Part V. Effects on the mechanical properties of aramid/phenolic composites', J. of Materials Science, v.32, p. 2599, 1997.
- [4] S. PAULUSSEN, R. REGO, O. GOOSSENS, D. VANGENEUGDEN and K. ROSE, 'Plasma polymerization of hybrid organic-inorganic monomers in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge', Surf. Coat. Technol., v.200, p. 672, 2004.
- [5] A. V. KONDYURIN, 'Interrupted plasma treatment of EPDM-40 rubber', Journal of Appl. Polymer Science, v.48, p.1417, 1993.
- [6] M. MASSI, R. D. MANSANO, H. S. MACIEL, C. OTANI, P. VERDONCK and L. N. B. M. NISHIOKA, 'Effects of plasma etching on DLC films', Thin Solid Film, v.343, p.381, 1999.
- [7] R. D. MANSANO, P. VERDONCK, H. S. MACIEL and M. MASSI, 'Anisotropic inductively coupled plasma etching of silicon with pure SF₆', Thin Solid Film, v.343, p.378, 1999.

- [8] MASSI, M., 'Formação e Caracterização de Plasma Duplo com Geração do Plasma Fonte por Acoplamento Indutivo de RF', 1994. Tese (Mestrado).
- [9] E. P. EVERAERT, R. C. CHATELIER, H. C. VAN DER MEI and H. J. BUSSCHER, 'A quantitative model for the surface restructuring of repeatedly plasma treated silicone rubber', *Plasmas and Polymers*, v.2, n.1, p.41, 1997.
- [10] S. HAN, Y. LEE, H. KIM, G. KIM, J. LEE, J. YOON and G. KIM, 'Polymer surface modification by plasma source ion implantation', *Surface and Coating Technology*, v.93, p.261, 1997.
- [11] M. M. PASTOR-BLAS, J. G. DILLARD and J. M. MARTINS-MARTINEZ, 'Surface characterization of synthetic vulcanized rubber treated with oxygen plasma', *Surface and Interface Analyses*, v.26, p.385, 1998.
- [12] D. K. OWENS and R. C. WENDT, 'Estimation of the surface free energy of polymers', *J. Appl. Polymer Science*, v.13, p.1741, 1969.
- [13] C. M. CHAN, T. M. KO, and H. HIRAOKA, 'Polymer surface modification by plasmas and photons', *Surface Science Reports*, v.24, p.1, 1996.
- [14] COLTRO, L. and ATVARAS, T. D. Z., 'Determinação da área superficial de filmes poliméricos por Espectroscopia de Fluorescência', *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 1993.
- [15] E. F. CASTRO VIDAURRE, C. A. ACHETE, F. GALLO, D. GARCIA, R. SIMÃO and A. C. HABERT, 'Surface modification of polymeric materials by plasma treatment', *Mat. Res.*, v.5, n.1, 2002.

- [16] R. D'AGOSTINO, F. CRAMAROSSA , V. COLAPRICO and R. D'ETTOLE, 'Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CH₄-H₂, CF₄-C₂F₄, C₂F₆-H₂, C₃F₈-H₂', J. Appl. Physic, v.54, p.1284, 1983.
- [17] R. D'AGOSTINO, F. CRAMAROSSA and F. FRACASSI, 'Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers', Edited by R. d'Agostino, Academic Press, New York, p.95, 1990.
- [18] L. MASCIA and Z. ZANG, 'Internal surface interactions in the plasma treatment of fine bore fluoropolymer tubings', Applied Surface Science, v.93, p.1, 1996.
- [19] H. INOUE, A. MATSUMORO, K. MATSUKAWA, A. UEDA and S. NAGAI, 'Surface characteristics of polydimethylsiloxane – poly(methyl methacrylate) block copolymers and their PMMA blends', J. Appl. Polymer Science, v.41, p.1815, 1990.
- [20] M. R. WERTHEIMER and H. P. SCHREIBER, 'Surface property modification of aromatic polyamides by microwave plasmas', J. Appl. Polymer Science, v.26, p.2087, 1981.
- [21] J. A. PÉREZ-MARTÍNEZ, R. PEÑA-EGUILUZ, R. LÓPPEZ-CALLEJAS, A. MERCADO-CABRERA, R. A. VALENCIA, S. R. BAROCIO, J. S. BENÍTEZ-READ and J. O. PACHECO-SOTELO, 'An RF microplasma facility development for medical applications', Surf. Coat. Technol., 2006 (article in press).
- [22] A. FRIDMAN and L. A. KENNEDY, 'Plasma Physics and Engineering', Taylor and Francis Books, New York, 2004.
- [23] J. CURCHOD, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des polymers, IFOCA, octobre, 1994.

- [24] M. MINAGAWA, 'Surface Modification Processing of Synthetic Rubbers by Ultraviolet Irradiation and Sputter Ion Etching Treatment', 1996.
- [25] S. SAIOT, M. YOSHIKAWA and K. NAITO, 'Plasma modification of the inner surface of a rubber hose', *Thin Solid Films*, v.316, p.165, 1998.
- [26] R. S. PESSOA, 'Investigações em plasma reativo gerado em descarga de catodo oco plano', 2005. Tese (Mestrado).
- [27] G. E. MORFILL, H. M. THOMAS, U. KONOPKA, H. ROTHERMEL, M. ZUZIC, A. IVLEV and J. GOREE, 'Condensed plasmas under microgravity', *Phys. Rev. Letters*, v.83, p.1598, 1999.
- [28] T. AUMANN, D. THEIRICH and J. ENGEMANN, 'Rapid surface modification of polyethylene in microwave and r.f.-plasmas: comparative study', *Surface and Coatings Technology*, p.142, p.169, 2001.
- [29] C. V. SPELLER, 'Teoria do plasma e espectrometria de massa', Dep. Engenharia Mecânica, UFSC, 1999.
- [30] T. T. CHAU, K. C. KAO, G. BLANK and F. MADRID, 'Microwave plasmas for low-temperature dry sterilization', *Biomaterials*, v.17, n.13, 1996.
- [31] B. J. PARK, K. TAKATORI, M. H. LEE, D. W. HAN, Y. I. WOO, H. J. SON, J. K. KIM, K. H. CHUNG, S. O. HYUN and J. C. PARK, '*Escherichia Coli* sterilization and lipopolysaccharide inactivation using microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure', *Surf. Coat. Technol.*, 2006 (article in press).
- [32] F. TESSAROLO, I. CAOLA, G. NOLLO, R. ANTOLINI, G. M. GUARRERA and P. CACIAGLI, 'Efficiency in endotoxin removal by a reprocessing protocol for electrophysiology

catheters based on hydrogen peroxide plasma sterilization', *Int. J. Hyg. Environm. Health*, vol.209, p. 557, 2006.

[33] M. MOISAN, C. BARBEAU, R. CLAUDE, C. M. FERREIRA, J. MARGOT and J. PARASZCZAK, 'Radio frequency or microwave plasma reactors? Factors determining the optimum frequency of operation', *J. Vac. Sci. Technol.*, vol.B9 (1), p.8, 1991.

[34] A. NIHLSTRAND, T. HJERTBERG and K. JOHANSSON, 'Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 1. Bulk and surface characterization', *Polymer*, v.38, n.14, p.3581, 1997.

[35] A. NIHLSTRAND, T. HJERTBERG and K. JOHANSSON, 'Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 2. Lacquer adhesion and locus of failure', *Polymer*, v.38, n.14, p.3591, 1997.

[36] K. L. MITTAL and A. PIZZI, 'Adhesion Promotion Techniques – Cap. Plasma Treatment of Polymers to Improve Adhesion', Edited by K. L. Mittal and A. Pizzi, 1999.

[37] E. B.MANO, 'Introdução a Polímeros', Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1988.

[38] J. M. M. MARTINEZ, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante, Alicante, España, 1998.

[39] J. A. S. HOLANDA, 'A influência do tipo e da quantidade de carga nas propriedades mecânicas de elastômeros usados como isolantes térmicos em motores-foguete', 2004. Dissertação (Mestrado), ITA.

[40] R. J. RATWAY and C. M. BALIK, 'Surface modification of nitrile rubber by plasma polymerization', *Plasmas and Polymers*, v.3, n.2, 1998.

[41] AGA Brasil – <http://www.aga.com.br>, 2006.

- [42] M. C. GONÇALVES, 'Caracterização Química e Térmica de Materiais', DEMAT/IST, 2002.
- [43] M. L. MEDINA-VIVANCO, O. MENDIETA, P. J. A. SOBRAL, M. D. HUBINGER, 'Calorimetria Diferencial de Varredura', II CICP, Peru, 2004.
- [44] W. F. SMITH, 'Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais', Ed. McGraw-Hill, 1998.
- [45] R. CHANG, 'Basic Principles of Spectroscopy', p.149, McGraw-Hill, Inc., 1971.
- [46] T. RABOCKAL, 'Físico-Química de Superfícies', Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, cap.3, 1979.
- [47] M. L. A. HOLLEBEN, C. I. W. CALCAGNO and R. S. MAULER, 'Hydrogenation methods of polydienes', Química Nova, v.22, n.2, p.218, 1999.
- [48] K. X. MA, C. H. HO, F. ZHU and T. S. CHUNG, 'Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide', Thin Solid Films, v.371, p.140, 2000.
- [49] S. WU, 'Adhesion and Adsorption of Polymers', Polymers Science and Technology, Edited by L. H. Lee, 12A, Prentice Hall, New York, 1980.
- [50] F. M. FOWKES, Ind. Eng. Chem., vol. 56, 40, 1964.
- [51] D. K. OWENS and R. C. WENDT, 'Estimation of the surface free energy of polymers', J. Appl. Polym. Sci, vol.13, p.1741, 1969.
- [52] D. H. KAELEBE, J. Adhes., vol. 2, p. 50, 1970.
- [53] S. WU, J. Polym. Sci. Part C, vol. 34, p.19, 1971.

- [54] S. WU, 'Adhesion and Adsorption of Polymers, Polymers Science and Technology', Plenum Press, NY, vol. 12A, 1980.
- [55] L. PAULING, 'The Nature of the Chemical Bond', p.485, Cornell University Press, 1960.
- [56] P. M. MORSE, 'Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels', Phys. Rev., v.34, p.57, 1929.
- [57] R. CHANG, 'Basic Principles of Spectroscopy', p.149, McGraw-Hill, Inc., 1971.
- [58] D. F. EGGERS, 'Physical Chemistry', p.160, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [59] D. A. BONNELL and B. D. HUEY, 'Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory Techniques and Applications', 2nded, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [60] A. M. CHIORCEA and A. M. OLIVEIRA-BRETT, 'ASI-NATO on Scanning Probe Microscopy Characterization', Nanofabrication and Device Application of Functional Materials, 2004.
- [61] R. WIESENDANGER, 'Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications', Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994.
- [62] S. I. ZANETTE, 'Funcionamento de um Microscópio de Força Atômica', DCP/Centro Brasileiro de Pesquisas Física, MCT, 1997.
- [63] J. C. SLATER, 'Quantum Theory of Molecules and Solids', Ed. McGraw-Hill, 1963.
- [64] C. BUSTAMENTE and D. KELLER, 'Exploring the nanoworld with atomic force microscopy', Physics Today, vol. December, p. 32, 1995.
- [65] F. SCHREIBER, 'Thiol-based Self-Assembled Monolayers Structure, Encyclopedia of Materials Science and Technology', Elsevier, Oxford, 2001.

- [66] A. M. MALISKA, 'Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise', 2003.
- [67] R. D. MANSANO, P. VERDONCK and H. S. MACIEL, 'Anisotropic reactive ion etching in silicon, using a graphite electrode', *Sens. Actuators A*, v.65, p.180, 1998.
- [68] G. BEAMSON and D. BRIGGS, 'High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA3000 Database', John Wiley, NY, 1992.
- [69] M. TOUVELLE, J. L. M. LICEA and M. VENUGOPALAN, 'Plasma chemical synthesis. II. Effect of wall surface on the synthesis of ammonia', *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, v.17, p.101, 1987.
- [70] A. S. DA SILVA SOBRINHO, H. R. T. SILVA, P. EGERT, A. CASARIL and C. V. SELLER, Proceedings of the 16th ISPC, Taormina, Italy, 2003.
- [71] M. R. WERTHEIMER, A. C. FOZA and A. HOLLANDER, 'Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of HUV radiation', *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B*, v.151, p.65, 1999.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TM	2. DATA 04 de dezembro de 2006	3. DOCUMENTO N° CTA/ITA-IEF/TM-009/2006	4. N° DE PÁGINAS 137
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Ativação superficial do elastômero EPDM via tecnologia de plasma			
6. AUTOR(ES): Joana Heller Moraes			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental – ITA/IEF			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Modificação superficial; 2. Plasma frio; 3. RF; 4. EPDM; 5. Proteção flexível motor-foguete			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Tratamento de superfícies; Elastômeros vulcanizados; Plasmas frios; Adesão; Ativação de energia; Proteção térmica; Motores foguetes; Ensaio de materiais; Engenharia de materiais; Engenharia química			
10. APRESENTAÇÃO: <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">X Nacional Internacional</div> ITA, São José dos Campos, 2006 - 137 páginas.			
11. RESUMO: A aplicação de materiais poliméricos na indústria aeroespacial tem destacada relevância, principalmente as borrachas altamente carregadas que podem ser usadas como proteções térmicas de câmaras propulsoras de mísseis e foguetes a propelente sólido. Entretanto, um desafio tecnológico para sua aplicação que ainda persiste, é a adesão satisfatória entre a borracha e os materiais poliméricos usados como adesivos (liner de poliuretano) ou propelentes sólidos (combustíveis de foguetes). A escolha da borracha vulcanizada a base de etileno-propileno-dieno monômero (EPDM) se deve à capacidade de incorporar elevada quantidade de cargas ablativas associadas a boas propriedades mecânicas e de processamento, além de queimar liberando produtos de natureza atóxica, o que viabiliza sua aplicação em sistemas bélicos e espaciais. Por outro lado, sua natureza apolar não permite obter bom nível de adesão entre ao liner ou ao propelente sólido, ambos a base de poliuretano (PU). A fim de resolver esse problema, o tratamento por plasma frio é considerado um processo muito atrativo para melhorar esta adesão, por ser um processo rápido de ativação da superfície, eficiente e ecologicamente sustentável. Neste trabalho, o processo de ativação da superfície do EPDM é realizado em um reator tipo RIE (reactive ion etching) operando a 13,56 MHz com gás de N ₂ , Ar e misturas N ₂ /Ar e N ₂ /H ₂ /Ar, em diferentes condições de pressão, potência de RF (rádio frequência), tempo de exposição, fluxo e composição da entrada de gás (proporção entre N ₂ e Ar e proporção entre N ₂ , H ₂ e Ar). Para investigar a influência dos parâmetros na modificação da superfície da borracha, as amostras foram analisadas por técnicas de Goniometria, Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-x (XPS), Teste de Tração Normal, Análises Térmicas e Análise das Propriedades Mecânicas. Os resultados mostram que o processo assistido à plasma favorece a formação de novos grupos funcionais polares que aumentam a energia e diminuir a rugosidade da superfície, realçando as características adesivas da borracha. Conclui-se que o tratamento da borracha vulcanizada EPDM com plasma de N ₂ /Ar e N ₂ /H ₂ /Ar tende a ser um processo promissor e alternativo no tratamento de superfícies para ampliação da adesividade deste material e substituição da borracha nitrílica vulcanizada (NBR) em consideradas aplicações. Esse efeito é produzido como resultado de múltiplas ações superficiais que o plasma produz (homogeneização e diminuição da rugosidade, ativação superficial e limpeza de superfície).			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () CONFIDENCIAL () SECRETO			

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)