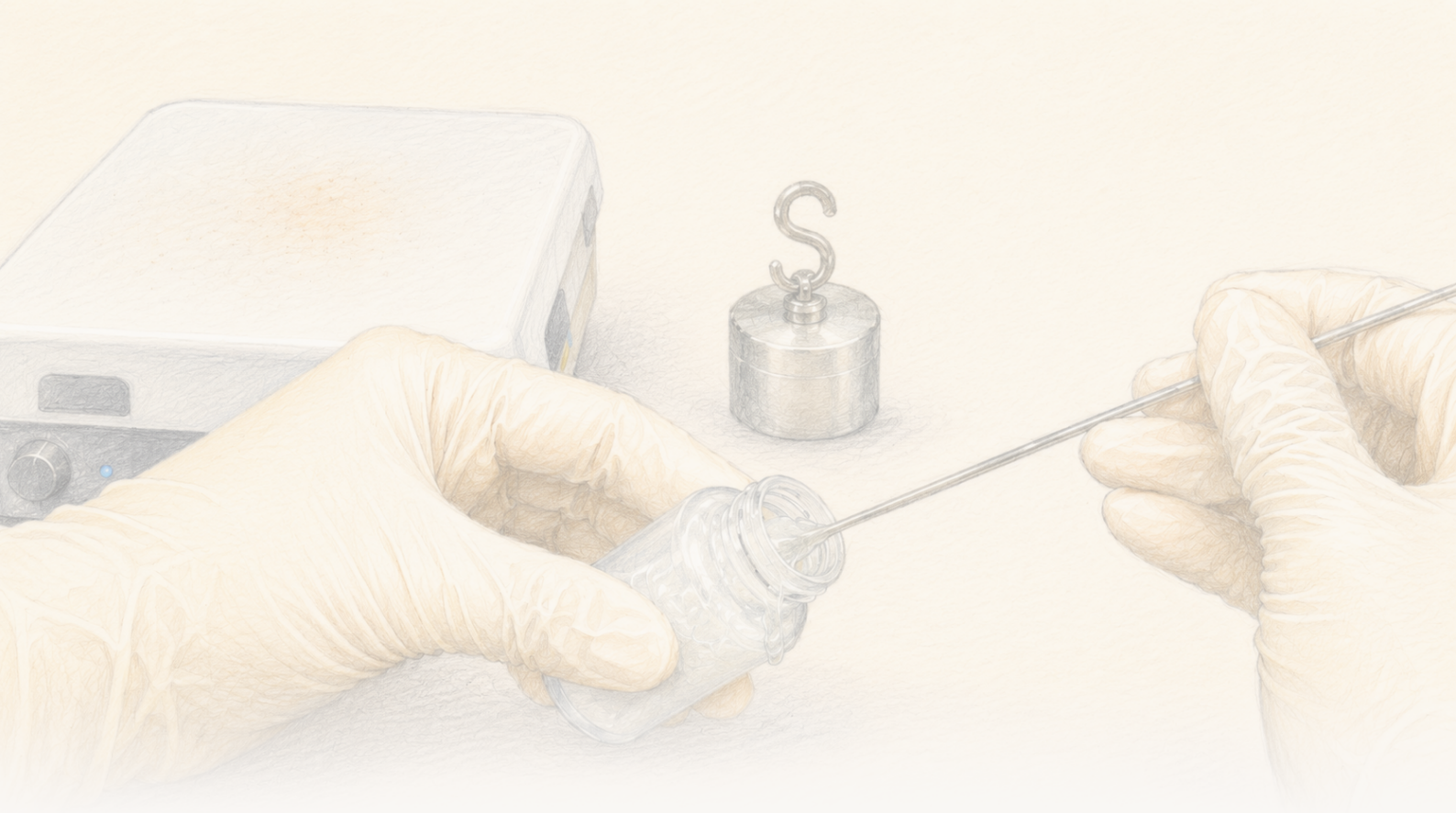


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Uma molécula pequena colou PTFE sem tratamento e depois saiu com uma lavagem de etanol

Um artigo da JACS relata adesivos de fosfato de fluoroéter coroa que unem o notoriamente inerte PTFE em testes laboratoriais de cisalhamento por sobreposição e ainda podem ser removidos com lavagem de etanol. CyclicFP-fmoc atingiu 1,3 MPa em PTFE sem tratamento, com falha coesiva dúctil, e uma variante relacionada chegou a 2,3 MPa. O mecanismo é apoiado por evidências espectroscópicas de interações flúor-flúor na interface com o PTFE, além de ligações de hidrogénio e empilhamento pi dentro do adesivo. É um resultado promissor em materiais, não ainda uma cola comercial, uma solução universal de reciclagem ou uma avaliação completa de segurança ambiental.

Written by Cinzia Vaglio · Cross-checked by Lucio Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Michele Renda and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

Paper: *Small-Molecule Adhesives with Strong and Ductile Adhesion to PTFE, Yet Allowing Easy Wipe-Off Removal*, Kohei Kikkawa, Abir Goswami, Kiyoshi Morishita, Hao Wang, Takashi Nakamura, and Takuzo Aida, Journal of the American Chemical Society 148, 29138-29145 (2026) · DOI: 10.1021/jacs.6c07886

O PTFE é difícil de colar por um motivo

O politetrafluoroetileno, mais conhecido como PTFE e vendido sob nomes comerciais como Teflon, é útil em parte porque não quer interagir. A sua energia superficial é baixa. Muitos líquidos formam gotas sobre ele. Muitos adesivos falham, a menos que a superfície seja atacada quimicamente, tornada áspera, tratada com plasma ou combinada com um primer especializado.

Essa resistência é excelente para revestimentos antiaderentes e peças quimicamente inertes. Ela vira um problema quando engenheiros querem unir PTFE a outra peça sem danificar permanentemente a superfície.

Um artigo do Journal of the American Chemical Society aborda o problema por uma direção incomum, usando um adesivo de moléculas pequenas. Kohei Kikkawa, Abir Goswami e colegas descrevem moléculas de fosfato de fluoroéter coroa capazes de aderir com força ao PTFE sem tratamento, deformar-se de maneira dúctil antes de falhar e depois ser removidas das placas de PTFE com uma lavagem de etanol.

A molécula principal se chama **CyclicFP-fmoc**. Em testes de cisalhamento por sobreposição, ela manteve unidas placas de PTFE sem tratamento com resistência adesiva de **1,3 ± 0,1 MPa** e trabalho de descolamento de **1300 N/m**. Como 1 MPa equivale a 1 newton por milímetro quadrado, a tensão máxima medida de 1,3 MPa representa a mesma pressão que aproximadamente o peso de uma maçã de 130 gramas agindo sobre cada milímetro quadrado. É uma analogia por unidade de área, não a força nem a geometria de contacto do corpo de prova. O trabalho de descolamento relatado, 1300 N/m, equivale a 1300 joules de energia de separação por metro quadrado. Como demonstração visual direta, não como classificação de carga de engenharia, o artigo mostra uma união de 7 cm^2 sustentando um peso de 8 kg. A união falhou dentro da camada adesiva, não na interface com o PTFE. Isso importa: significa que a interface não era o ponto fraco do teste.

Representação em lápis baseada na fotografia do artigo em que uma tira adesiva sustenta pesos suspensos — Figura 2, à esquerda. Não é a fotografia original, um desenho em escala nem um diagrama de capacidade de carga de engenharia.

AI-generated adaptation — The Clean Paper; source photograph: Kikkawa et al., JACS 2026, Figure 2 (left) Fair-use assertion

O resultado não significa que «o problema do PTFE foi resolvido». É um resultado controlado de laboratório em ciência dos materiais. Mas oferece um exemplo limpo de uma combinação difícil: adesão forte, falha dúctil e remoção por limpeza numa superfície famosa por resistir à colagem.

Porque é que resistência comum e remoção fácil costumam entrar em conflito

Adesivos geralmente fazem uma concessão. Colas poliméricas rígidas e reticuladas podem ser fortes, mas muitas vezes falham de repente e são difíceis de remover sem deixar resíduos. Adesivos mais macios, semelhantes a fitas, podem esticar-se e dissipar energia, mas normalmente sacrificam resistência.

A compensação é molecular. Resistência exige transferência eficiente de tensões. Ductilidade exige movimento, reorganização e dissipação de energia. Remoção fácil exige ligações que possam se

romper sem destruir o substrato. Esses requisitos puxam em direções diferentes.

Adesivos de moléculas pequenas são atraentes porque, em princípio, podem ser removíveis e recicláveis. Eles não formam as longas redes poliméricas entrelaçadas que tornam muitas colas convencionais tenazes. Essa também é sua fraqueza: sem entrelaçamento, moléculas pequenas costumam ter dificuldade para oferecer adesão dúctil e de alta resistência.

O artigo da JACS tenta substituir o entrelaçamento de polímeros por uma pilha de interações não covalentes reversíveis. A molécula combina uma região fluorada de fosfato de éter coroa com um grupo fmoc ligado por uretano. Em termos simples, seu anel fluorado pode interagir com a superfície rica em flúor do PTFE, seus grupos uretano podem formar ligações de hidrogénio com moléculas adesivas vizinhas e seus grupos fluorenila planos podem empilhar-se. O objetivo do projeto não é uma ligação mágica isolada, mas um conjunto de interações fracas e reversíveis capazes de cooperar:

- interações flúor-flúor perto do PTFE;
- ligações de hidrogénio entre moléculas adesivas;
- empilhamento pi-pi entre grupos fluorenila;
- e mobilidade molecular suficiente para aliviar a tensão em vez de rachar imediatamente.

O que mostrou o principal teste com PTFE

Os autores colocaram CyclicFP-fmoc entre placas de PTFE que não haviam sido tratadas superficialmente nem limpas, aqueceram o adesivo e deixaram as placas à temperatura ambiente por 10 minutos antes do teste.

Para a medição quantitativa, usaram cisalhamento por sobreposição. As placas de PTFE unidas com CyclicFP-fmoc alcançaram tensão de tração de **1,3 ± 0,1 MPa**, expressa como média ± desvio-padrão de três medições. Aplicar o adesivo a cerca de **50 C** com um secador de cabelo produziu um valor semelhante, **1,1 ± 0,1 MPa**, portanto ele não dependia exclusivamente de fusão em alta temperatura.

Os autores compararam esses valores com adesivos comerciais epóxi, acrílicos, de silicone e de uretano no mesmo arranjo de cisalhamento por sobreposição em PTFE. Os controlos alcançaram aproximadamente **0,1 a 0,7 MPa**, em comparação com **1,3 ± 0,1 MPa** para CyclicFP-fmoc. Essa comparação no mesmo substrato e com o mesmo método informa mais do que colocar num ranking valores de MPa obtidos com materiais e geometrias de ensaio diferentes.

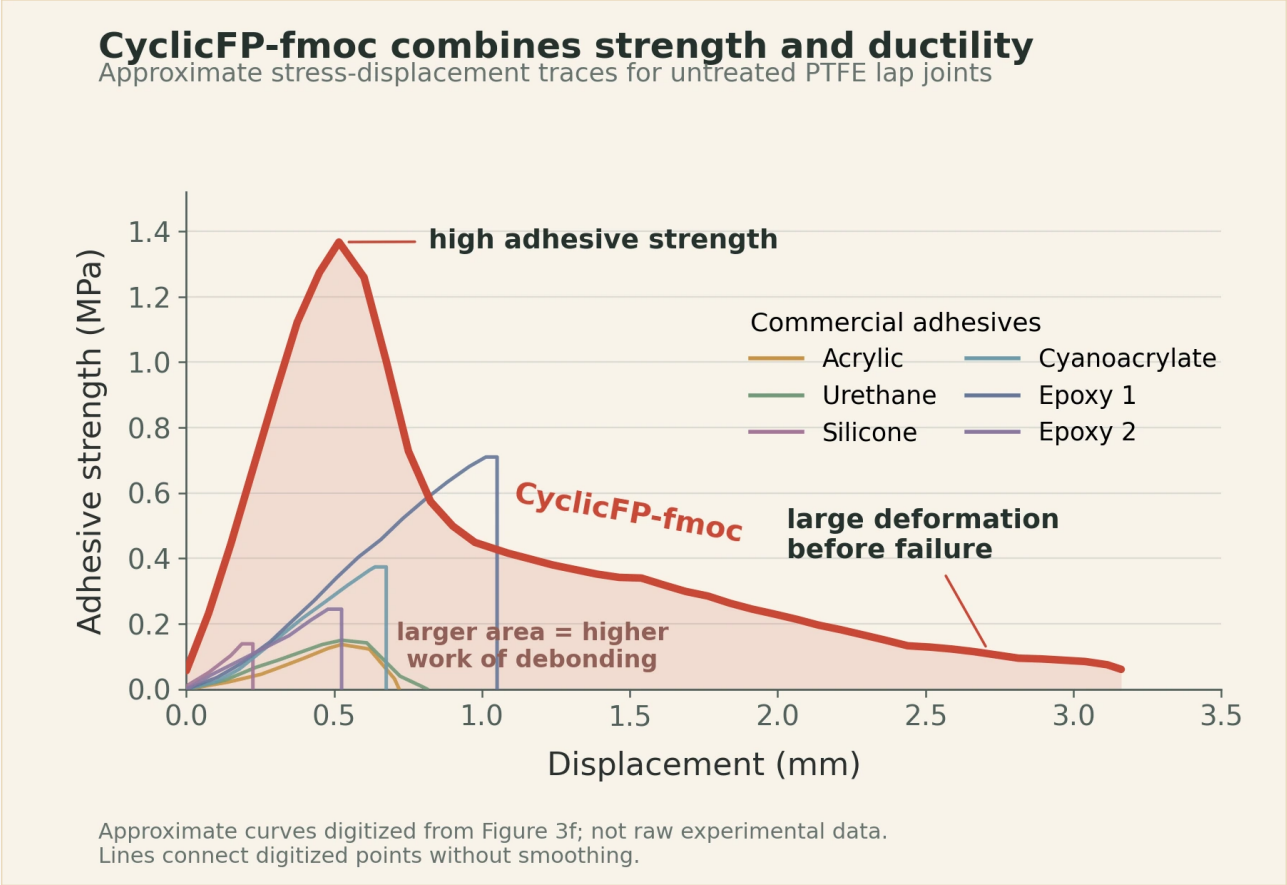
O valor permaneceu semelhante após armazenamento. Depois de 30 dias em condições ambientais, a resistência adesiva era de **1,3 ± 0,2 MPa**. Após separar as placas à força, sobrepô-las novamente e reaquecê-las, a resistência foi de **1,2 ± 0,2 MPa**. Mesmo depois de repetir esse ciclo dez vezes, ela continuava em aproximadamente **1,3 ± 0,3 MPa**.

A melhor variante não foi a molécula principal. Uma molécula relacionada com três grupos fmoc, **CyclicFP-fmoc3**, atingiu **2,3 ± 0,2 MPa** em PTFE. O artigo ainda concentra boa parte da atenção em CyclicFP-fmoc porque ela oferece a combinação completa de resistência, ductilidade, evidência mecanística e remoção por lavagem.

A ductilidade é a outra metade da afirmação

A resistência sozinha não bastaria. Um adesivo frágil pode atingir uma tensão máxima alta e depois falhar de uma vez. A afirmação mais distintiva do artigo é que CyclicFP-fmoc também se comporta de maneira dúctil.

Nas curvas de cisalhamento por sobreposição, CyclicFP-fmoc atingiu sua tensão máxima e depois perdeu tensão gradualmente enquanto o deslocamento continuava. Os adesivos comerciais testados no artigo se comportaram mais como uniões frágeis: a falha ocorreu pouco depois da tensão máxima.



CyclicFP-fmoc combina um pico elevado de tensão com uma longa cauda após o pico; a área sombreada é um guia editorial para o seu maior trabalho de descolamento. Curvas aproximadas digitalizadas a partir da Figura 3f; não são dados experimentais brutos.

Chart by The Clean Paper; approximate values digitized from Kikkawa et al., JACS 2026, Figure 3f (source figure not relicensed) CC BY 4.0

Os autores quantificaram a área sob essa curva tensão-deslocamento como trabalho de descolamento. CyclicFP-fmoc apresentou **1300 N/m** em PTFE. Os adesivos comerciais testados ficaram entre **26 e 314 N/m**.

O modo de falha combina com essa interpretação. As uniões de PTFE com CyclicFP-fmoc falharam de maneira coesiva, dentro do próprio adesivo. Isso implica que o adesivo conseguia dissipar energia ao deformar-se internamente, enquanto a interface com o PTFE permanecia mais forte do que a camada adesiva em volume nesses testes.

As experiências de relaxamento de tensão acrescentam a escala temporal molecular. A 20 C, o tempo de relaxamento característico foi de **60 ms**, e a análise de Arrhenius produziu uma energia de ativação de **33,8 kJ/mol**. Em termos simples, a camada adesiva pode reorganizar-se suficientemente depressa para suavizar uma concentração súbita de tensão, em vez de se comportar como um sólido frágil e estático.

Porque é que os autores acreditam que o flúor importa

O PTFE é composto por ligações carbono-flúor. CyclicFP-fmoc contém grupos fluorados de éter coroa. Os autores argumentam que as **interações F-F** ajudam o adesivo a ligar-se ao PTFE, enquanto outras interações ajudam a camada adesiva a permanecer coesa e se deformar.

Vários experiências de controlo apontam nessa direção. Quando os átomos de flúor de CyclicFP-fmoc foram substituídos por hidrogénio, o CyclicP-fmoc resultante se ligou ao PTFE com muito menos força, cerca de **0,1 ± 0,0 MPa**. Um fosfato de fluoroéter linear, AcyclicFP-fmoc, atingiu apenas **0,3 ± 0,1 MPa**. Variantes sem unidades de empilhamento pi ou sem unidades de ligação de hidrogénio também tiveram desempenho pior.

O artigo usa então espectroscopia e estrutura cristalina para sustentar esse quadro de interações. num cristal de CyclicFP-fmoc, os átomos de flúor de moléculas vizinhas ficam separados por **2,49 a 2,91 ångströms**, menos do que a soma de van der Waals de **2,94 ångströms** para dois átomos de flúor. FT-IR e RMN de temperatura variável apoiam ligações de hidrogénio, interações F-F e empilhamento pi-pi dentro do adesivo amorfo.

De forma mais direta para o PTFE, os espectros de **RMN MAS de 19F** no estado sólido se deslocam quando CyclicFP-fmoc é misturada com nanopartículas de PTFE ou filmes finos de PTFE. O controlo não fluorado não produz o mesmo deslocamento. Isso é evidência, não apenas um esquema de projeto, de que as partes fluoradas do adesivo interagem com o PTFE.

Ainda assim, não se deve simplificar a história para «ligações F-F resolvem o PTFE». O próprio modelo do artigo tem várias camadas: as interações F-F na interface ajudam na adesão ao PTFE, enquanto as ligações de hidrogénio e o empilhamento pi-pi contribuem para coesão e ductilidade dentro do adesivo.

A remoção com uma lavagem é real, mas delimitada

O resultado de remoção é o gancho prático. Os autores lavaram com etanol placas de PTFE já separadas e relatam a remoção completa de CyclicFP-fmoc, sem resíduos, na sua demonstração. Também recuperaram o adesivo e o reutilizaram repetidamente, mantendo resistência adesiva de aproximadamente **1,2 ± 0,1 MPa** nos testes de reutilização.

Isso importa porque adesivos fortes convencionais costumam ser difíceis de remover de forma limpa. Uma cola capaz de segurar PTFE e depois sair com uma lavagem seria útil para reparo, desmontagem

e reutilização.

Mas o limite importa. O artigo testa amostras controladas, não todas as superfícies industriais contaminadas, uniões envelhecidas, exposições a solventes ou condições de envelhecimento de longo prazo. Remover o adesivo de placas de PTFE com etanol não equivale a demonstrar um processo completo de reciclagem para conjuntos fabricados com muitos materiais.

O artigo também afirma que CyclicFP-fmoc não é uma «substância química eterna» do tipo PFAS. Essa afirmação não deve ser ampliada até se tornar uma avaliação completa de risco ambiental. Persistência, toxicidade, escala de fabricação, vias de liberação e regulação são questões separadas.

O que isto não demonstra

- **Não** mostra um produto adesivo pronto para o mercado.
- **Não** demonstra que agora o PTFE possa ser colado de forma fiável em qualquer ambiente industrial sem preparação da superfície.
- **Não** demonstra que a remoção com etanol funcione igualmente bem em todos os substratos, estados de superfície ou uniões envelhecidas.
- **Não** demonstra que as interações F-F expliquem sozinhas a adesão. O mecanismo do artigo combina F-F, ligações de hidrogénio e empilhamento pi-pi.
- **Não** mostra um fluxo completo de reciclagem de plásticos.
- **Não** estabelece um perfil completo de segurança ambiental ou toxicológica das moléculas adesivas.
- **Não** significa que adesivos comerciais sejam piores em geral. As comparações são específicas dos materiais e do arranjo de cisalhamento por sobreposição em PTFE testados no artigo.

Até que ponto é sólido o resultado?

Para um artigo de materiais de laboratório, o resultado é sólido porque os autores fazem mais do que relatar um número alto. Eles testam resistência, ductilidade, durabilidade durante 30 dias, tolerância à água, readesão repetida, remoção com etanol, variantes moleculares e evidência espectroscópica das interações propostas.

A combinação mais convincente é o modo de falha junto com os controlos. Se a interface com o PTFE tivesse falhado primeiro, a afirmação seria mais fraca. Em vez disso, a união falha dentro da camada adesiva. E quando a estrutura cíclica fluorada é removida ou modificada, a adesão ao PTFE cai fortemente.

As perguntas restantes dizem respeito à escala e ao caso de uso. Testes de cisalhamento por sobreposição são padronizados e úteis, mas uniões reais sofrem descascamento, impactos, fadiga, contaminação, ciclos de temperatura e contacto entre materiais diferentes. Uma molécula que funciona muito bem entre placas controladas de laboratório ainda tem de se tornar uma formulação, um

processo e um conjunto de dados de durabilidade antes de se tornar um adesivo de engenharia.

Porque é que isso importa

O PTFE ocupa uma fronteira incómoda dos materiais. A sua inércia é a característica que o torna valioso, e essa mesma característica dificulta integrá-lo a conjuntos reparáveis ou recicláveis.

Este artigo oferece uma rota quimicamente específica, não baseada em força bruta. Em vez de tornar áspera ou atacar quimicamente a superfície do PTFE, ele projeta uma molécula pequena capaz de interagir com essa superfície enquanto mantém uma camada adesiva dúctil e reversível.

Se essa lógica de projeto puder ser generalizada, ela poderá ajudar a criar adesivos mais fáceis de remover e reutilizar sem abrir mão de todo o desempenho mecânico. Essa é a promessa real: não uma molécula como cola acabada, mas uma estratégia molecular para adesão forte, dúctil e desmontável.

Resumo claro

Kikkawa, Goswami e colegas descrevem pequenas moléculas de fosfato de fluoroéter coroa como adesivos para PTFE e outros substratos. A molécula principal, CyclicFP-fmoc, uniu placas de PTFE sem tratamento com 1,3 ± 0,1 MPa em testes de cisalhamento por sobreposição, falhou de forma coesiva em vez de na interface com o PTFE, apresentou trabalho de descolamento de 1300 N/m, manteve o desempenho após armazenamento e readesão repetida e pôde ser removida de placas de PTFE com uma lavagem de etanol. Uma variante relacionada atingiu 2,3 ± 0,2 MPa. Espectroscopia e moléculas de controlo apoiam um mecanismo no qual interações F-F ajudam na interface com o PTFE, enquanto ligações de hidrogénio e empilhamento pi-pi ajudam a camada adesiva a dissipar tensões. O resultado é uma demonstração laboratorial promissora de adesão forte, dúctil e removível ao PTFE, mas ainda não uma cola comercial, uma solução universal de reciclagem ou uma avaliação completa de segurança ambiental.

Fontes

Kikkawa et al., Small-Molecule Adhesives with Strong and Ductile Adhesion to PTFE, Yet Allowing Easy Wipe-Off Removal, Journal of the American Chemical Society 148, 29138-29145 (2026)
https://doi.org/10.1021/jacs.6c07886