

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE POLIPROPILENO PARA
OBTENÇÃO DE MOLHABILIDADE FOTO-REVERSÍVEL**

Lívia Cristina Gombar

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre – RS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Lívia Cristina Gombar

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE POLIPROPILENO PARA
OBTENÇÃO DE MOLHABILIDADE FOTO-REVERSÍVEL**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira
Orientador

Porto Alegre, Agosto de 2013

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Junho/2011) e (Agosto/2013), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Ricardo Vinicius Bof de Oliveira. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodenbusch

Prof. Dra Leliz Titoca Arenas

Prof. Dr. Ricardo V. Bof de Oliveira
Orientador

Lívia Cristina Gombar

Mestranda

Dedico este trabalho a minha mãe que nunca mediu esforços para eu pudesse chegar onde estou hoje, sempre me mostrando a importância de nunca desanimar e o quanto é importante seguir em frente não importando o tamanho dos obstáculos. Dedico também a meu irmão Thiago que mesmo longe sempre dedicou seu amor e preocupação por mim. Ao meu pai que mesmo não estando mais aqui, com certeza olha por mim. E a minha vó Julieta que nunca mediu esforços nas suas orações.

MUITO OBRIGADA POR TUDO!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pela oportunidade de realização do presente trabalho e confiança em mim depositada. Pela paciência e pela orientação nos momentos mais difíceis desta caminhada. A todos os momentos em que ele com uma palavra confortou ou deixou ainda mais nervosa, porém sempre mostrando o caminho para o aprendizado.

Ao Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel por abrir caminhos e oportunidade de realizar o mestrado sanduíche em Córdoba-Ar no projeto de colaboração e parceria realizado por ele e o grupo da Argentina não seria possível realizar esta grandiosa e fantástica viagem de realização profissional e pessoal. Obrigada pelo apoio, preocupação, conselhos, mas principalmente pela amizade.

Obrigada mais que ESPECIAL ao meu GRANDE AMIGO Felipe Kessler que além de amigo fez parte da construção deste trabalho, do sanduíche na Argentina, obrigada pelos puxões de orelha, pelos conselhos, pela paciência, compreensão, orientação e amizade acima de tudo. Um grande amigo, um irmão que a química me proporcionou.

A Prof^a. Dr. Miriam Strumia e todo o grupo de Polímeros da UNC-Argentina por terem me acolhido e com paciência me ensinaram no período em que estive com vocês HERMANOS, por todos os mates e viernes de postre, muchas gracias.

A Prof^a. Dr^a Leandra Franciscato Campo que me auxiliou na realização da modificação de parte de meus compostos. Também pela amizade, atenção e carinho, obrigada.

Agradeço também a minha amiga Gislene Zehetmeyer que por muitas vezes além de amiga, foi mãe, professora, ouvinte e conselheira. Que me ensinou a passar pelos momentos de dificuldades, de ansiedade e nervosismo. Obrigada por toda ajuda intelectual e espiritual. Obrigada por muitas vezes me aguentar quando nem eu mesma me suportei. Te levo no lado esquerdo do peito, minha irmã de coração!

Ao meu colega e amigo César Henrique Wanke, por todos os momentos de trabalho, dedicação e de ajuda quando eu achava que não conseguiria terminar o trabalho. Obrigada por me fazer rir quando eu era desespero.

Obrigada a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado, tanto com as orações, como com um ombro amigo, um grito de alerta ou um sopro intelectual. Valeu ao Paulo Macchi que no último minuto do segundo tempo apareceu pra dar uma mãozinha.

A todos os colegas do grupo LPA, nosso famoso K208A que de alguma forma me auxiliaram, no trabalho ou com sua amizade. Valeu, contem sempre comigo, cada cafezinho tomado, cada risada dada ou cada palavra trocada com todos foi muito válida, tanto os meninos quanto as meninas, uma grande experiência.

Gisele Rasia, Josiane Heyde, Andressa Seefeldt, Joice Scheibel obrigada, vocês são incríveis carregando vocês no coração. Meus dias com vocês são muito mais divertidos.

Agradeço a prof^aDr^a Fernanda Stedile e seu grupo pela ajuda na realização das análises de XPS.

Agradeço também a Prof.^aDr^a Raquel Mauler e alunos pelo auxílio e realização das análises de AFM.

A todos os professores do PPGQUI que me transmitiram seu conhecimento e deram a oportunidade de melhorar cada vez mais meus conhecimentos.

A minha amiga Tauane Sudbrack que foi minha primeira porta de entrada na UFRGS, a pessoa com que tive oportunidade de conhecer todos e tudo que hoje pode se tornar realidade, obrigada amiga, sinto muito a falta da convivência diária.

A todos que colaboraram de forma direta ou indireta na elaboração deste trabalho, e que por ventura eu possa ter esquecido de listar neste singelo porém sincero agradecimento.

Aos professores membros da Banca de avaliação deste trabalho por aceitar o convite e ajudar de alguma forma com suas valiosas contribuições,

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e todos os funcionários.

A CAPES pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 POLIPROPILENO	2
2.2 DERIVADO DE A-NAFTOL	3
2.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POLIMÉRICA E TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO	4
2.5 MOLHABILIDADE FOTO-REVERSÍVEL	10
3 OBJETIVOS	15
3.1 OBJETIVO GERAL.....	15
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4 METODOLOGIA	16
4.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	16
4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	16
4.3 TRATAMENTO COM ULTRAVIOLETA DE VÁCUO	17
4.4 FOTO-ENXERTIA DO ÁCIDO ACRÍLICO(AA).....	19
4.5 MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA ATÔMICA (ATRP)	20
4.6. ENXERTIA DO FOTOÁCIDO (5-AMINO-1-NAFTOL OU 5-ISOTIOCIANATO-1-NAFTOL).....	22
4.7 ÂNGULO DE CONTATO EM ÁGUA (WCA).....	26
4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR).....	28
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	28
4.10 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	29
4.11 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS DE RAIOS X (XPS).....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
6 CONCLUSÃO	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno.....	3
Figura 2. Para a estrutura do derivado de α -naftol, R- representa hidrogênio, e para as demais R-é representado pelos grupos amina ou isotiocianato, dependendo do tipo de reação ao qual foi submetido.	3
Figura 3: Esquema geral da reação de ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico, M^n é um metal de transição com estado de oxidação “n”, k ativ., é a constante de ativação, k desativ., é a constante de desativação e k_p é a constante de velocidade de polimerização.	8
Figura 4. Reação de foto-enxertia ativada pelo iniciador de benzofenona e luz UV, adaptado de Yang e colaboradores ^{60, 61}	9
Figura 5. Esquema ilustrativo das reações fotoquímicas e isomerização de (a) Grupo azobenzeno fotoisomerizando (trans-cis), (b) Grupo espiropirano, foto indução da clivagem fotoquímica da ligação C-Oe (c) grupo ácido cinâmico, fotodimerização.	11
Figura 6. Esquema da mudança de molhabilidade reversível da superfície frente a uma radiação UV próxima do visível, superfície hidrofóbica antes da radiação UV, após torna-se hidrofílica, ao cessar retorna ao estado hidrofóbico.	12
Figura 7. Estrutura do estilbeno Trans e Cis utilizado no trabalho de Driscoll e colaboradores ⁷¹	13
Figura 8. Representação do espiropirano SP e MC utilizado no trabalho de Anastasiadis e colaboradores ⁷³	14
Figura 9. Esquema da desprotonação do 1-naftol como acredita-se que procede frente a radiação $\lambda=254\text{nm}$	15
Figura 10. Curva de DSC da amostra de polipropileno (BOPP), com a 1ª e 2ª curva de aquecimento do material e a curva de resfriamento, utilizados para caracterizar o material.	32
Figura 11. (a) Esquema do sistema de utilizado para o tratamento via radiação ultravioleta de vácuo (VUV) e (b) foto do sistema.	18
Figura 12: Esquema da foto-enxertia de ácido acrílico a superfície de PP.	20
Figura 13. Reação de imobilização do iniciador benzofenonil 2-bromoisobuturato no polipropileno.....	21

Figura 14. Reação de polimerização radicalar por transferência atômica de metacrilato de glicidila a superfície de polipropileno.	22
Figura 15. Síntese do 5-isotiocianato-1-naftol apartir do 5-amino-1-naftol.	22
Figura 16. Espectro de ¹ H-RMN comprovando a conversão do amino para isotiocianato ao reagente modificado.	23
Figura 17. Espectro de infravermelho comprovando a conversão do amino para isotiocianato ao reagente modificado.	23
Figura 18. Reação de modificação de PP via radiação ultravioleta de vácuo (VUV) e posterior enxertia com 5-isotiocianato-1-naftol.	24
Figura 19. Reação de enxertia do 5-amino-1-naftol a superfície de polipropileno modificada via ATRP, onde foi inserido metacrilato de glicidila.	25
Figura 20. Reação de enxertia do 5-amino-1-naftol na superfície de PP enxertado com ácido acrílico.	26
Figura 21. Imagem dos equipamentos de medida de ângulo de contato utilizados neste trabalho, (a) equipamento utilizado no Brasil e (b) equipamento utilizado na Argentina.	28
Figura 22. Imagem do sistema adaptado para amenizar a evaporação da gota durante a medida de ângulo de contato das amostras.	33
Figura 23. Estudo da estabilidade do ângulo de contato em um período de 10 minutos em amostra de (a) PP _(coating) ativada via VUV com aplicação de NCS-Naftol sem irradiação UV e com irradiação e (b) PP _(BOPP) sem tratamento.	34
Figura 24. Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do polipropileno(BOPP) sem tratamento, PP com enxertia de ácido acrílico (PP-g1) e PP com enxertia de 5-amino-1-naftol (PP-g1-naftol 1,4).	36
Figura 25. Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do PP _(BOPP) sem tratamento, PP após imobilização do iniciador, PP com 0,1mg/mL de iniciador e gma (PP-gma0,1), PP com 10mg/mL de iniciador e gma (PP-gma10), PP com 50mg/mL de iniciador e gma(PP-gma50) e PP após polimerização do metacrilato de glicidila e posterior enxertia com 5-amino-1-naftol.	38
Figura 26. Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do PP _(BOPP) sem tratamento, PP após tratamento via VUV para inserção de O ₂ a superfície e após enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol.	39
Figura 27. Espectro <i>survey</i> das amostras (a) PP-g1-naftol 1,4, (b) PP-gma50-naftol e (c) PP-vuv-naftol.	41

Figura 28. Deconvolução do sinal C1s das amostras(a) PP-g1-naftol 1,4, (b) PP-gma50-naftol e (c) PP-vuv-naftol.	42
Figura 29. Deconvolução do sinal O1s das amostras (a) PP-g1-naftol 1,4, (b) PP-gma50-naftol e (c) PP-vuv-naftol.	44
Figura 30. Deconvolução do sinal N1s das amostras (a) PP-g1-naftol 1,4 e(b) PP-gma50-naftol.....	45
Figura 31. Micrografias de MEV dos filmes de PP sem tratamento e após os tratamentos de VUV, foto enxertia de ácido acrílico, ATRP para inserção de metacrilato de glicidila e posterior tratamento com fotoácido.	47
Figura 32. Imagens de AFM das amostras PP sem tratamento(a) e (b) e após os tratamentos de VUV, enxertia de ácido acrílico, ATRP para inserção de metacrilato de glicidila e posterior tratamento com derivado de α -naftol.....	49
Figura 33. Estudo de molhabilidadefoto-reversível da amostra (a) PP-VUV(BOPP)-naftol, (b)PP-g1-naftol-1, (c)PP-g1-naftol-1,4, (d)PP-gma0,1-naftol, (e)PP-gma10-naftol e (f)PP-gma50-naftol frente à radiação UV ($\lambda=254\text{nm}$) após 5 minutos e posterior período de 10 minutos da amostra no escuro, quatro ciclos de reversibilidade.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Concentração elementar superficial presentes nas amostras PP-g1-naftol1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.....	41
Tabela II: Análise do sinal C1s das amostras PP-g1-naftol 1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.	43
Tabela III: Análise do sinal O1s das amostras PP-g1-naftol 1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.	45
Tabela IV: Análise do sinal N1s das amostras PP-g1-naftol 1,4 e PP-gma50-naftol.....	46
Tabela V: Valores de rugosidade das amostras modificadas e do PP (BOPP) sem tratamento.	50
Tabela VI: Ângulos de contato referentes à modificação de PP via ATRP com posterior enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol e estudo da sua molhabilidade foto-reversível.	53

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA – Ácido Acrílico

ATRP – Polimerização radicalar por transferência atômica

BOPP – Polipropileno biorientado

FTIR-ATR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no módulo de refletância total atenuada

GMA – Metacrilato de Glicidila

h – Constante de Planck

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

nm – nanômetros

PAA- Poliacido acrílico

PGMA- Polimetacrilato de glicidila

PP – Polipropileno

PE- Poliestireno

PVC – Policloreto de vinila

SR – Síncrotron

UV- Ultravioleta

VUV – Ultravioleta de vácuo

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

WCA – Ângulo de Contato em Água

ν – Frequência

λ – comprimento de onda

ψ - função de onda

* - Indica um estado excitado

RESUMO

Neste trabalho foram modificados filmes de polipropileno biorientados (BOPP) e filmes de polipropileno (PP) produzidos via *spin coating*. Foi enxertada às superfícies uma molécula derivada de α -naftol, que quando excitada com radiação UV altera sua molhabilidade. Primeiramente estudaram-se filmes de PP produzidos via *spin coating*, os quais foram modificados via VUV e posterior enxertia de um fotoácido, onde foi estudado a molhabilidade foto-reversível da superfície modificada bem como a estabilidade do polipropileno. Em seguida BOPP foi modificado através de três técnicas diferentes, foto enxertia de ácido acrílico, VUV para inserir O₂ e ATRP para inserir metacrilato de glicidila (GMA) com a finalidade de enxertar o fotoácido, onde foi estudada sua morfologia, sua rugosidade, a estrutura química e a molhabilidade foto-reversível. Foi observado que a rugosidade dos filmes após os diferentes tratamentos aumentou e a morfologia dos filmes tornou a superfície menos homogênea em todos os casos. Através das técnicas de FTIR-ATR e de XPS foi possível identificar a presença da molécula derivada de α -naftol, na qual se observa molhabilidade foto-reversível. Esta molhabilidade foto-reversível foi verificada em todas as superfícies modificadas.

ABSTRACT

In this work were modified polypropylene films bioriented (BOPP) and polypropylene films (PP) produced by spin coating technique. A α -naphthol derived molecule was grafted onto the surface by UV radiation excitation suffering acid-based equilibrium, by modification of the surface free energy. At the first moment PP films produced by spin coating were studied, by VUV modification and subsequent grafting of the photo acid (5-isothiocyanate-1-naphthol). Those samples were studied the photo-reversible wettability of the surface modified as well as polypropylene stability. After that PP films bioriented (BOPP) were modified by photo grafting using acrylic acid, VUV, and ATRP to insert GMA, then was grafted to these films derived from α -naphthol. The morphology of the films were studied by evaluation of roughness. The chemical structure and photo-reversible wettability were evaluated also. It was observed that the surface roughness of the films increase after different treatments. The surface morphology of the samples becomes less homogeneous in all cases, which means a increase in the roughness. Using surface techniques (FTIR-ATR and XPS) was possible to identify the presence of the chemical groups derived from α -naphthol, which shows photo-reversible wettability. This photo-reversible wettability could be verified in all the modified surfaces, however it is more pronounced on modified surfaces via VUV and photo-grafting of acrylic acid with subsequent grafting of the photo acid, where the WCA values were more significant.

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros estão presentes na rotina diária dos seres humanos, seja ele na sua forma natural ou sintética. São materiais com propriedades físicas e químicas bastante diversificadas, podendo ter alta resistência térmica, mecânica, associado à maleabilidade e leveza.

A superfície do material é de suma importância para suas aplicações, quando utilizada para fins de interações superficiais. É através dela que ocorrem as interações com os demais sistemas. É fundamental conhecer as propriedades físico-químicas das superfícies poliméricas como adesividade, molhabilidade, biocompatibilidade, resistência térmica e mecânica para melhor desenvolver produtos e metodologias que utilizem ao máximo seu potencial¹⁻³.

São inúmeras as áreas que têm utilizado com êxito os polímeros com aplicações diretamente ligadas a superfícies, como adesivos, revestimentos protetivos, biomateriais, membranas, tecnologia de microeletrônica, embalagens bioativas.

Devido a estas inúmeras aplicações, muitos avanços têm ocorrido no tratamento de superfícies para alterar as suas propriedades superficiais sem alterar a composição da matriz polimérica, pois a grande maioria dos tratamentos são pouco abrasivos e incisivos a massa polimérica, e são diretamente ligados a inserção de grupamentos específicos diretamente à superfície.

Algumas destas técnicas são a descarga de corona⁴, plasma^{5,6}, enxertia por copolimerização⁷, foto-enxertia⁸, tratamento com luz ultravioleta (UV)⁹, tratamento com luz ultravioleta de vácuo (VUV)¹⁰ e enxertia via polimerização radicalar¹¹. Algumas destas técnicas podem ser escolhidas para modificar a superfície e inserir grupamentos específicos e ligar covalentemente outros reagentes a fim de estudar as propriedades dos mesmos, como o caso do derivado de α -naftol que foi inserido a superfícies modificadas neste trabalho.

A escolha da melhor metodologia para a modificação superficial é importante, pois cada uma das técnicas possuem suas características e influenciará diretamente nas propriedades do material final obtido, bem como a compatibilização e a ligação do mesmo ao reagente a ser enxertado por uma segunda etapa da de modificação. Devido a isto é de extrema importância entender a técnica a ser utilizada bem como os parâmetros a serem aplicadas as superfícies.

A funcionalização com reagentes fotossensíveis em superfícies poliméricas ainda é objeto de pesquisa, porém muitas moléculas fotossensíveis são bastante conhecidas, como o caso dos azobenzenos.

Podemos destacar o estudo feito por Jin e colaboradores¹², no qual modificou a superfície de um polímero natural (celulose) com uma molécula fotossensível e reversível, este que é um composto da família dos azobenzenos, possui uma propriedade de mudança conformacional cis-trans quando irradiada com a radiação UV e quando cessa essa irradiação retoma sua conformação original. Esta superfície inicialmente possuía uma condição superhidrofóbica, sem radiação UV, quando a superfície foi exposta a radiação UV ($\lambda = 365\text{nm}$) obteve-se uma condição super hidrofílica, após um período na ausência de qualquer luz a superfície retorna a sua condição super hidrofóbica.

Com objetivo de estudar a incorporação de um fotoácido a superfície de polipropileno, foram modificadas estas superfícies por diferentes técnicas para verificar qual a melhor técnica para compatibilizar este reagente fotossensível à superfície.

Onde foi verificado o quanto estas técnicas de modificação poderiam influenciar também na resposta ao composto fotoácido e sua molhabilidade frente à radiação UV e em seguida foram feitos estudos da sua molhabilidade com e sem a presença da radiação correspondente. Pois sabe-se que o composto escolhido quando excitado com radiação UV sofre um equilíbrio ácido-base em meio aquoso, liberando íons em solução. O que na superfície pode modificar o ângulo de contato devido a interação eletrostática deste composto quando excitado. Estudou-se para verificar o quanto este fenômeno poderia influenciar na molhabilidade da superfície, de que forma iria influenciar nos valores de WCA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais para o desenvolvimento e compreensão do trabalho. Também serão abordados as metodologias de modificação utilizadas neste trabalho e alguns trabalhos produzidos nesta área.

2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico da família das poliolefinas cristalino e de cadeia linear. É um polímero inerte e termicamente estável, possuindo uma temperatura de fusão bastante variável entre 120°C e 220°C^{13, 14}, dependendo da taticidade da cadeia, entre isotático, atático e sindiotático. Possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente

baixa, próxima a -13°C , o que possibilita sua aplicação em uma larga faixa de temperatura de trabalho¹⁵.

Sua fórmula estrutural da unidade de repetição é dada pela Figura 1, abaixo.

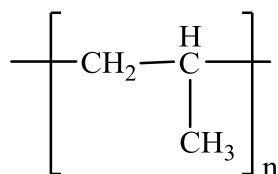


Figura 1. Fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno.

É um polímero apolar, hidrofóbico, de baixa rugosidade e adesividade¹⁶. sendo utilizado para uma gama muito grande de aplicações como na área médica¹⁷, na área alimentícia¹⁸, têxtil¹⁹ e automobilística²⁰.

2.2 Derivado de α -naftol

O α -naftol ou 1-naftol (quando $\text{R} = \text{H}$, na Figura 2) é um sólido cristalino, foi utilizado para o trabalho um derivado da estrutura original, o qual é chamado de 5-amino-1-naftol ou 5-isotiocianato-1-naftol, dependendo quem é o substituinte na posição R, como representado na Figura 2.

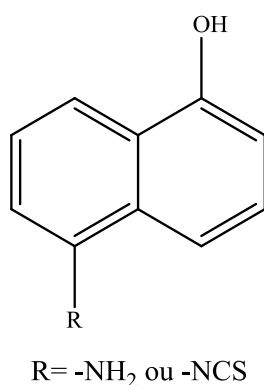


Figura 2. Na estrutura, quando R- representa hidrogênio é chamado de α -naftol e quando R-é representado pela grupos amina chama-se 5-amino-1-naftol e quando R- é isotiocianato chama-se 5-isotiocianato-1-naftol.

Sabe-se que quando em meio aquoso e expostos a radiação UV os compostos α e β – naftol sofrem dissociação, resultando em um equilíbrio ácido base com o meio, devido ao valor do seu pKa diminuir durante a foto excitação possuem características de fotoácidos²¹, onde se tornam íons. O trabalho de Panda, M. e colaboradores²², estuda o α e β -naftol

compatibilizado com Cu^{2+} através da dissociação do mesmo em água e microemulsões, onde verificaram que o 1-naftol ou α -naftol, quando irradiado ocorre total dissociação em água, diferente do 2-naftol ou β -naftol, que dissocia parcialmente.

2.3 Modificação de Superfície Polimérica e Técnicas de modificação

Com o passar dos anos e a necessidade de reutilização e ampliação do uso de muitos materiais poliméricos, cresceu muito a área de estudo de modificação de superfícies, pois assim consegue-se alterar sua característica de superfície sem alteração muitas vezes da sua característica de massa, ou seja, suas propriedades mecânicas, aumentando e melhorando assim suas aplicabilidades.

E foi devido a algumas características específicas do polipropileno, que é apolar, hidrofóbico e com baixa adesividade, que na grande maioria das aplicações faz-se necessário modificar sua superfície. Alterando assim sua molhabilidade, sua energia de superfície para que assim possa ser aplicado em áreas como a médica, na fabricação de membranas biocompatíveis²³, na alimentícia²⁴, em embalagens antimicrobianas²⁵, na automotiva, para a fabricação de pára-choques²⁶, que possuam maior adesão e molhabilidade para aplicação de pinturas, dentre inúmeras outras novas aplicações que vem surgindo conforme a necessidade.

Tendo como objetivo principal a modificação superficial do polímero, sem necessariamente alterar suas propriedades de massa, físicas e térmicas através de qualquer forma de ação e para qualquer fim, existem algumas limitações que devem ser respeitadas para este tipo de modificação, como²⁷:

- A espessura da superfície modificada é preferencialmente fina, para que não atinja a matriz polimérica, ou seja, não modifique as propriedades mecânicas do polímero, só as da superfície.
- Transparência do material. Tanto antes como após a modificação, principalmente nas aplicações óticas.
- Certa estabilidade da superfície modificada, onde se faz necessárias ligações covalentes e estáveis para que a modificação seja efetiva e de longa duração.
- Uma boa homogeneidade do tratamento, bem como a reprodutibilidade do processo a baixos custos e processos rápidos. Claro que esta visão geral e ideal é focada para aplicação industrial, muitas vezes não sendo tão aplicável para todos os processos e rigorosamente desta forma.

Visando a modificação das superfícies dos mesmos, tentando respeitar as limitações citadas acima, foi feita a modificação da superfície na qual fosse possível verificar a molhabilidade reversível, onde a molécula enxertada sobre a superfície possui uma característica de equilíbrio ácido-base quando irradiada com lâmpada UV entre 220 e 350nm e isso modifica a molhabilidade da superfície.

Com o intuito de estudar mudança de molhabilidade na superfície foram aplicados alguns tratamentos ao polipropileno. Estas modificações têm como principal objetivo, a alteração superficial do material, sem alteração da sua matriz.

Atualmente existem muitas técnicas que permitem a modificação das superfícies poliméricas, dentre as quais podemos citar os tratamentos de ultravioleta²⁸, ultravioleta de vácuo²⁹⁻³¹, Síncrotron³², plasma³³, corona³⁴, foto-enxertia³⁵, enxertia por meio químico^{36, 37} de uma forma geral.

Para uma maior compreensão das técnicas abordadas no presente trabalho, serão demonstrados aspectos gerais dos processos de tratamento superficial envolvidos na modificação do polipropileno através da modificação envolvendo VUV com inserção de oxigênio a superfície, bem como foto-enxerto, onde foi inserido o ácido acrílico através do foto iniciador benzofenona, enxertia química através da polimerização radicalar por transferência atômica para posterior enxertia química onde se fez o enxerto com 5-amino-1-naftol ou 5-isotiocianato-1-naftol.

2.4 Enxertia

Segundo Bhattacharya e Misra³⁸ enxertia é um método em que os monômeros, polímeros ou reagentes estão ligados covalentemente na cadeia do polímero (modificado), ou seja, se entende por qualquer reagente que está sendo enxertado na superfície de forma covalente.

Este tipo de processo é bastante conhecido na literatura. É uma técnica que utiliza reagentes para promover a enxertia de grupos químicos específicos na superfície de outra cadeia polimérica a ser modificada.

Segundo Hansson e colaboradores³⁶ podem ser classificados segundo os termos “enxerto de *-grafting from*” e “enxerto para *-grafting to*”. Onde a abordagem “enxerto para”, o monômero funcional reage com a cadeia principal do polímero para formar uma cadeia

enxertada na superfície, diferente do “enxerto de” onde é imobilizado um iniciador na superfície de alguma forma, e em seguida este por sua vez procede à polimerização.

O grande número de técnicas de enxertia permite que seja inserida uma gama de grupos funcionais a superfície, com diferentes propriedades ao polímero modificado, e para isso se pode abordar dentro da enxertia por diferentes técnicas, como a enxertia química que são principalmente feitas por via radical livre, polimerização “viva” e enxertia iônica.

2.4.1 Enxertia induzida por radiação

Este tipo de enxertia pode e é feito através de três tipos diferentes de radiação, a UV, a VUV e a SR (sincrotron). Porém será feita uma abordagem mais aprofundada VUV pois é a radiação utilizada neste trabalho. A modificação por radiação VUV recebe este nome, pois é irradiada com luz ultravioleta de vácuo, ou seja, compreendida entre $\lambda = 1$ e 200 nm ³⁰.

Este tipo de radiação tem características, como:

- Alta energia do fóton (6,2 eV a 200nm e 1239,8 eV a 1nm), torna a fotoquímica no VUV diferente da fotoquímica clássica, no qual esta energia do fóton é suficiente para quebrar qualquer ligação química, energias do fóton (10eV) onde $\lambda \leq 124\text{nm}$ são suficientes para ionizar a maioria das moléculas orgânicas, sendo muito semelhante a radiação ionizante (como por exemplo a radiação gama de ⁶⁰Co).

- O coeficiente de absorção grande da radiação VUV permite que intensidade muito alta seja absorvida em camadas superficiais das amostras irradiadas em período curto de tempo.

- Em baixas energias de fóton (8,4eV) predomina a eliminação de H₂ de alcanos lineares e em altas energias de fóton ocorrem eliminações de hidrogênios atômicos acompanhado da formação de radicais livres e quebra de ligações C-C que também se tornam significativas em alta energia de fóton porém predominantemente em casos de moléculas ramificadas.³¹

Algumas das principais mudanças químicas da superfície decorrentes da radiação são a quebra da cadeia principal, oxidação, degradação, reticulação e formação de produtos voláteis³⁹.

No qual alguns destes processos na grande maioria das vezes são indesejáveis, a foto degradação, leva a redução da massa molar do polímero e uma perda das propriedades mecânicas. Um alto grau de reticulação torna o polímero infusível e insolúvel.

As amostras dentro da câmara estão em condições de vácuo ou imerso em atmosferas de diferentes gases como ar, O₂, N₂, N₂O, CH₄, C₂H₄.⁴⁰

Quando o polímero é exposto ao gás oxigênio, inicialmente formam-se pequenas quantidades de peróxidos, após, ocorre a auto oxidação do mesmo. Neste tipo de atmosfera o polímero, além da oxidação, sofre degradação e reticulação. Formam-se produtos de baixo peso molecular contendo oxigênio, do tipo hidroxila, peróxido, carbonilas e aldeídos na superfície.⁴¹

Superfícies de polipropileno modificados por esta técnica são relatados por alguns autores para modificar sua hidrofobicidade⁴²⁻⁴⁴, dos quais podemos destacar o trabalho de Wanke, C. H. et al⁴⁵, que inseriu a superfície grupos O₂, modificando seu ângulo de contato de 98° para 58°, variou o tempo de exposição ao oxigênio, porém com 20 minutos, o ângulo se manteve no valor citado.

É importante ressaltar que todos os processos, UV, VUV e SR se dão a temperatura ambiente, e quase dispensável o uso de catalisadores, solventes poluentes ou de grande toxicidade. Tem como vantagens, a sua alta eficiência reacional, grau de pureza e homogeneidade no produto final. Tem como desvantagem o tempo de irradiação, que muitas vezes é elevado, podendo levar horas, dependendo da potência da fonte⁴⁶.

2.4.2 Enxertia por meio químico

Ela pode ocorrer segundo Bhattacharya e Misra³⁸, através de diferentes caminhos: Via radicais livres, via iônica e via polimerização “viva”.

a) Via radical livre: Utiliza agentes oxidantes, bem como ozônio e peróxidos e também radiação (UV-Vis, com ou sem o uso de foto sensibilizador ou foto-iniciador) para favorecer a formação dos radicais livres ao longo da polimerização ou da enxertia, favorecendo assim a formação das ligações covalentes.

b) Via iônica: Metais alcalinos suspensos em base de Lewis, organometálicos, alquil alumínio, catalisadores catiônicos (BF₃), dentre outros.

c) Via polimerização “viva”: É chamada de viva, pois ocorrem sucessivas adições de monômeros a cadeia de forma controlada, através de ativações e desativações das espécies, regidas por metais que estão se oxidando e reduzindo no meio propício para esta reação.

A polimerização “viva” foi utilizada para modificar o polipropileno neste trabalho, devido a isto será descrita em detalhes nesta seção.

A ATRP (polimerização radicalar por transferência atômica) é uma polimerização viva ou controlada, bastante utilizada para modificar superfícies. Tendo ela um controle da sua polimerização. Suas cadeias são polimerizadas de forma ordenada.

Na polimerização radicalar por transferência atômica não há transferência e terminação de cadeia. As cadeias estão crescendo de forma controlada, no qual o princípio desta polimerização radicalar é o equilíbrio dinâmico entre as espécies ativas e inativas (dormentes). A espécie dormente é um composto halogenado, os mais comuns são os bromados e os clorados, onde o radical livre formado é gerado por cisão homolítica da ligação carbono-halogênio, chamada de etapa de ativação^{47, 48}.

A ativação é promovida por um sal de um metal de transição, no qual se coordena com um ligante. O metal, no estado de oxidação M^{+n} por exemplo, (Cu(I)), se coordena com o halogênio e provoca a cisão. Com isso, a cadeia em crescimento passa a ter um radical livre, tornando-se uma espécie ativa, o metal sofre oxidação em uma unidade e o radical livre inicia a propagação provocando o crescimento da cadeia.

Quando a espécie ativa encontra o átomo do metal M^{n+1} por exemplo (Cu (II)), o crescimento é interrompido, no qual o sal oxidado é a espécie desativadora e torna a cadeia uma espécie dormente. Então o metal sofre uma redução, volta ao estado de oxidação M^n , também chamada de espécie ativadora. Na Figura 3 é feita descrita a reação genérica de polimerização por ATRP.⁴⁹

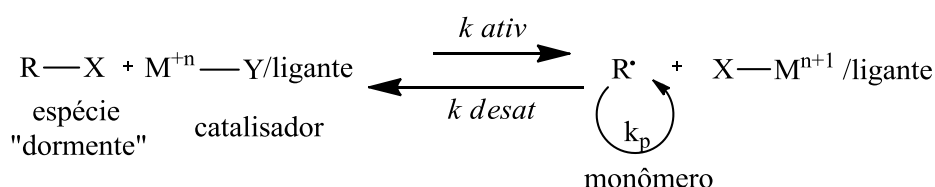


Figura 3: Esquema geral da reação de ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico, M^n é um metal de transição com estado de oxidação “n”, $k \text{ ativ.}$, é a constante de ativação, $k \text{ desativ.}$, é a constante de desativação e k_p é a constante de velocidade de polimerização.

2.4.3 Foto-Enxertia

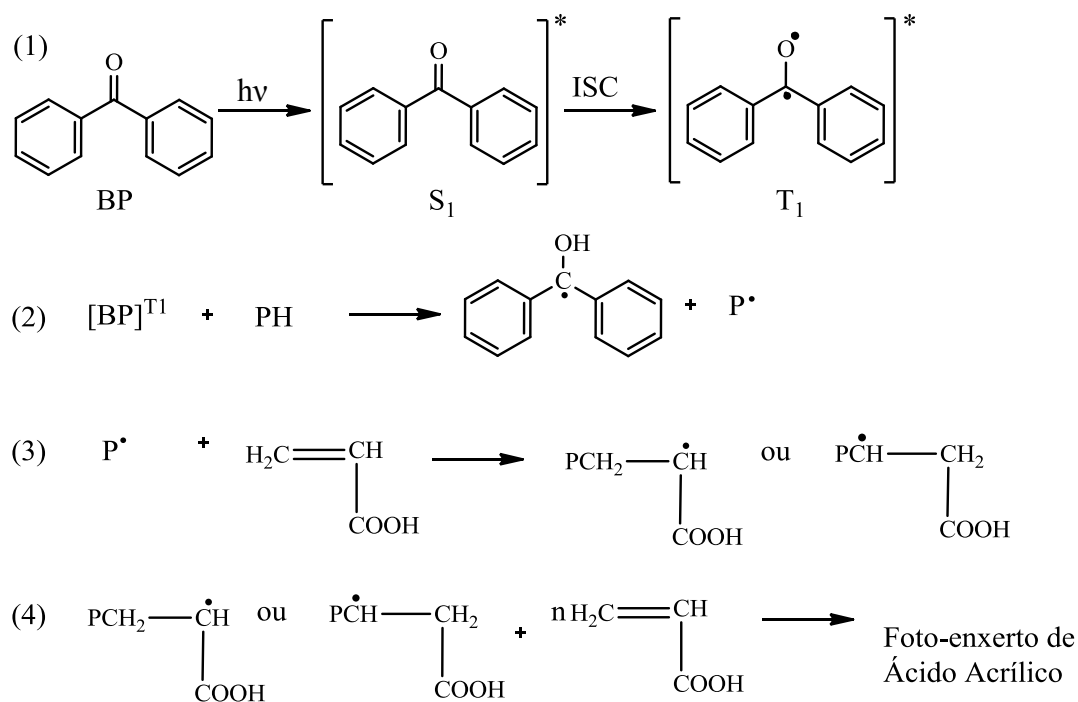
A foto-enxertia é uma técnica popularmente conhecida para a modificação da superfície de materiais poliméricos onde utiliza luz de determinado comprimento de onda para iniciar a polimerização de uma espécie monomérica, tendo outra cadeia como suporte. A fonte de energia mais utilizada para este tipo de reação é a luz UV, na qual a faixa de comprimento de onda mais utilizada é entre 200 e 380nm.^{47, 50}

Este tipo de modificação tem vantagens sobre outras técnicas por ser um método de rápida inserção dos grupamentos a superfície, bem como a distribuição das cadeias enxertadas se limita a superfície³⁸.

Geralmente é necessário utilizar um foto-iniciador para iniciar a foto enxertia do monômero à superfície, com poucas exceções onde ocorre foto enxertos auto iniciados.⁵¹⁻⁵³

Existem várias formas de iniciação da reação de foto-enxertia, das quais podemos citar os iniciadores redox^{54, 55}, iônico⁵⁶ e radicalar⁵⁰. O foto iniciador utilizado neste trabalho foi do tipo radicalar, no caso a benzofenona que absorve a luz UV em $\lambda=250$ e entre 340-360 nm^{57, 58}.

O mecanismo inicia com o foto-iniciador, como demonstrado na Figura 4 etapa (1), quando ele absorve luz UV no qual passa ao estado excitado (S_1), em seguida evolui para o estado triplete (T_1) e abstrai um hidrogênio da superfície, e assim é gerado na superfície um radical livre e inicia-se a polimerização^{47, 57, 59}.



onde, PH = superfície P* = Macroradical

(1)- excitação do iniciador, (2) - fotoredução, (3) - iniciação da polimerização

(4)- Propagação da polimerização.

Figura 4. Reação de foto-enxertia ativada pelo iniciador de benzofenona e luz UV, adaptado de Yang e colaboradores^{60, 61}.

Em seguida ocorrem as sucessivas reações de foto-enxertia na superfície como descritas na Figura 4, etapa (3) onde pode ocorrer a abstração do hidrogênio do monômero enxertado.

Devido a isto que as reações de enxertia são aleatórias a superfície, crescendo de forma pouco ordenada.

Além disto, este método convencional de foto-enxertia tem algumas desvantagens em relação a outras técnicas de foto-polimerização, pois a polimerização por enxertia adiciona os monômeros aleatoriamente ao polímero que está enxertando e também pode ser acompanhada por homopolimerização do monômero, ramificação e/ou reticulação das cadeias enxertadas e ainda degradação do substrato ^{47, 62}.

Através desta técnica de modificação, destaca-se o trabalho realizado por Costamagna e colaboradores⁵⁰ no qual enxertou ácido acrílico à superfície de polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) e poliestireno (PE) atingindo altos níveis de enxerto, após ligou agentes antifúngicos e estudando a nova superfície, no qual atingiram propriedades antifúngicas para mais de trinta e cinco dias.

Outra observação que os autores⁵⁰ fizeram é que ao utilizar solventes mais polares, como a água, isso favoreceu a formação de domínios cristalinos maiores nas superfícies de PP e de PE, e um pouco menores em PVC, onde utilizou a acetona como solvente, destaca também a necessidade de utilizar solventes polares, pois não interagem com a superfície e sim com o monômero, fazendo com que a enxertia seja na nova cadeia em formação e não na massa do polímero (suporte), assim a modificação fica somente na superfície.

Outro trabalho que se pode destacar é o trabalho de Takahashi e colaboradores⁶³ onde modificaram a adesividade de diversas poliolefinas, dentre as quais o PP, através da foto-enxertia de ácido acrílico à superfície, para posterior adesão de revestimento de carbono amorfo (DLC), os autores observaram que ocorreram boa aderência entre os polímeros testados e o DLC após a foto-enxertia.

Observa-se que a metodologia de foto-enxertia de ácido acrílico em superfície de polipropileno é bastante estudada, com diversas finalidades, sendo um estudo bastante amplo e difundido, o que ajudou bastante para dar continuidade aos estudos com as superfícies modificadas neste trabalho.

2.5 Molhabilidade foto-reversível

Ganharam grande interesse na última década, os polímeros de respostas a estímulos devido às suas propriedades comutáveis. Entre eles, polímeros com molhabilidade ajustável

com estímulos externos. Os quais têm muitas aplicações potenciais em biomedicina, biotecnologia, como sensores, microfluidos e tecidos.

A molhabilidade de uma superfície de polímero pode ser controlada de forma reversível por vários métodos, tais como o estímulo de calor⁶⁴, de pH⁶⁵, campo elétrico⁶⁶ ou de luz⁶⁷. As superfícies modificadas neste trabalho foram as estudadas através do estímulo de luz.

Existem vários tipos de compostos baseados em seus grupos fotoativos, tal como azobenzenos, espiropirano e cinamatos como representado na Figura 5 e suas mudanças estruturais conforme expostos a luz⁶⁸. Sob foto-irradiação, a conformação química destes grupos sofrem alterações entre os dois estados, com o qual a polaridade molecular e energia livre de superfície variam, levando a uma transição da molhabilidade. Embora microestruturas seja importante na fabricação de superfícies e da sua molhabilidade original, a alteração da sua composição química é a chave essencial para perceber sensível mudança de superfície com molhabilidade controlável.

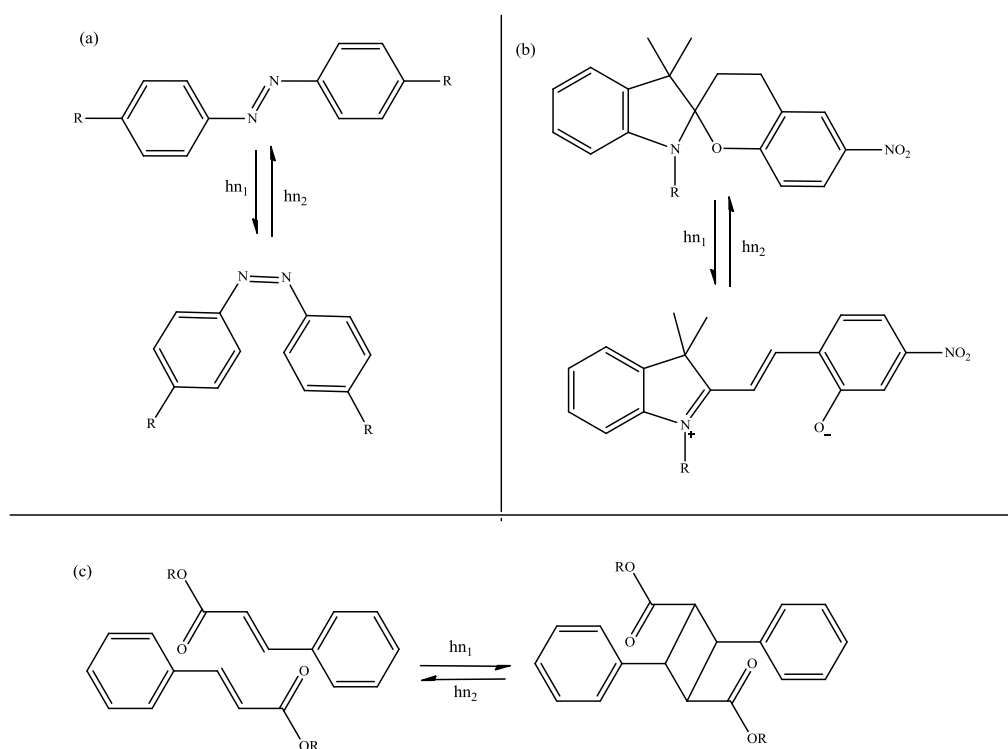


Figura 5. Esquema ilustrativo das reações fotoquímicas e isomerização de (a) Grupo azobenzeno fotoisomerizando (trans-cis), (b) Grupo espiropirano, foto indução da clivagem fotoquímica da ligação C-Oe (c) grupo ácido cinâmico, fotodimerização.

Superfícies com molhabilidade fotossensível ou foto-reversível são aquelas em que possuem características hidrofílicas ou hidrofóbicas e com aplicação de radiação UV mudam essas características iniciais⁶⁹. Para que esta seja reversível, ao cessar a aplicação da radiação a molhabilidade deverá retornar a condição inicial ou próxima desta, porém cada molécula

tem um período para retomar ao seu estado original. Para que estas superfícies tenham estas propriedades, são aplicados reagentes com características específicas, que sejam fotossensíveis, como o caso dos derivados de azobenzenos⁷⁰, ou ainda os derivados de estilbenos⁷¹, ou ainda como os fotoácidos, que é o caso do α e β -naftol⁷², dentre outros.

Este comportamento é ilustrado na Figura 6, porém o esquema é uma representação visual do comportamento, podendo ocorrer o oposto, de uma superfície hidrofílica para uma hidrofóbica, como também pode ocorrer um decréscimo de graus no valor de ângulo de contato, bem como um acréscimo no valor de ângulo de contato. O esquema é apenas uma representação visual para que se possa entender o que é uma molhabilidade reversível, sendo aquela que muda seu valor e retorna a condição inicial ou próxima dela.

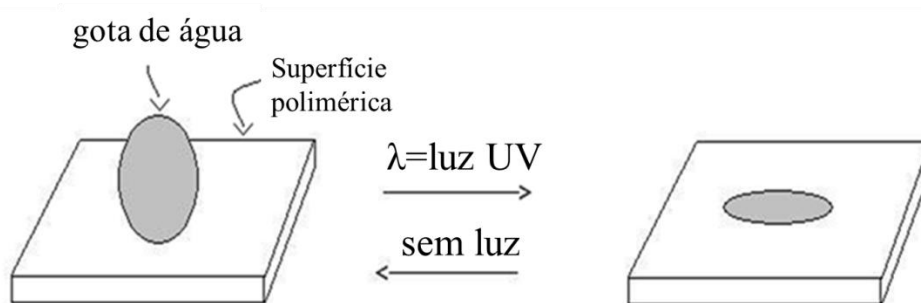


Figura 6. Esquema da mudança de molhabilidade reversível da superfície frente a uma radiação UV próxima do visível, superfície hidrofóbica antes da radiação UV, após torna-se hidrofílica, ao cessar retorna ao estado hidrofóbico.

Neste contexto, Driscoll e colaboradores⁷¹ utilizaram estilbeno (Figura 7) na conformação cis e trans em superfícies de ouro para estudar a sua foto reversibilidade frente à radiação UV, conseguindo demonstrar a molhabilidade reversível e irreversível conforme a forma de montagem das multicamadas. Quando a molécula está na conformação cis possui valores de WCA entre 70° e 65°, na conformação trans WCA entre 45° e 48°.

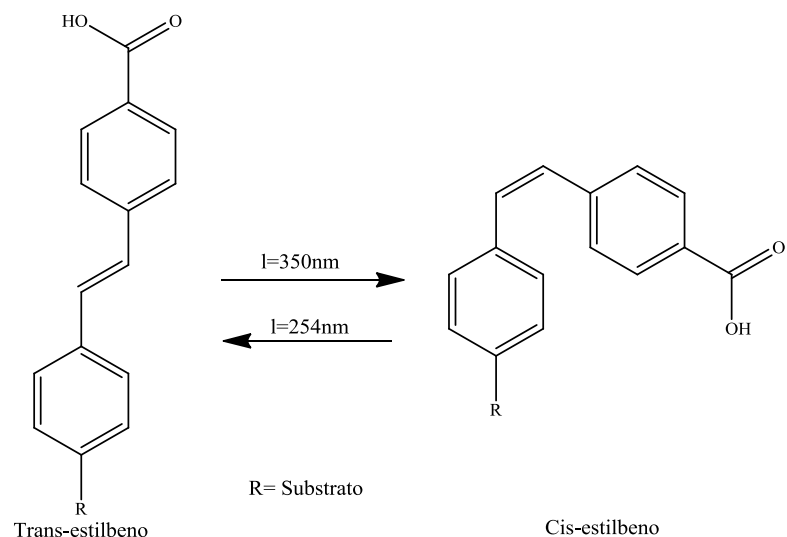


Figura 7. Estrutura do estilbeno Trans e Cis utilizado no trabalho de Driscoll e colaboradores⁷¹.

Anastasiadis e colaboradores⁷³ também pesquisaram a molhabilidade foto-reversível em superfícies poliméricas do copolímero randômico Polietilmetacrilato-co-polimetilacrilato (PEMA-co-PMA), e como fotossensível utilizaram reagentes da família dos espiropiranos, os quais afirmam ter encontrado uma hidrofiliidade mais acentuada com a mudança isomérica da molécula devido à radiação UV, onde ocorre a clivagem da ligação C-O do anel na conformação SP (espiropirano), mudando para o estereoisômero MC (merocianina), sendo esta isomerização reversível, conforme representado na Figura 8.

A molhabilidade foto-reversível de derivados de azobenzenos foi estudada em superfícies de aminopropildimetoxisilano (APDMS) conforme Pei e colaboradores⁷⁰ através de monocamada, na qual a superfície é bastante hidrofílica e mediante a radiação ultravioleta esta se torna menos hidrofílica. Após a suspensão da luz ultravioleta a superfície retorna a condição inicial.

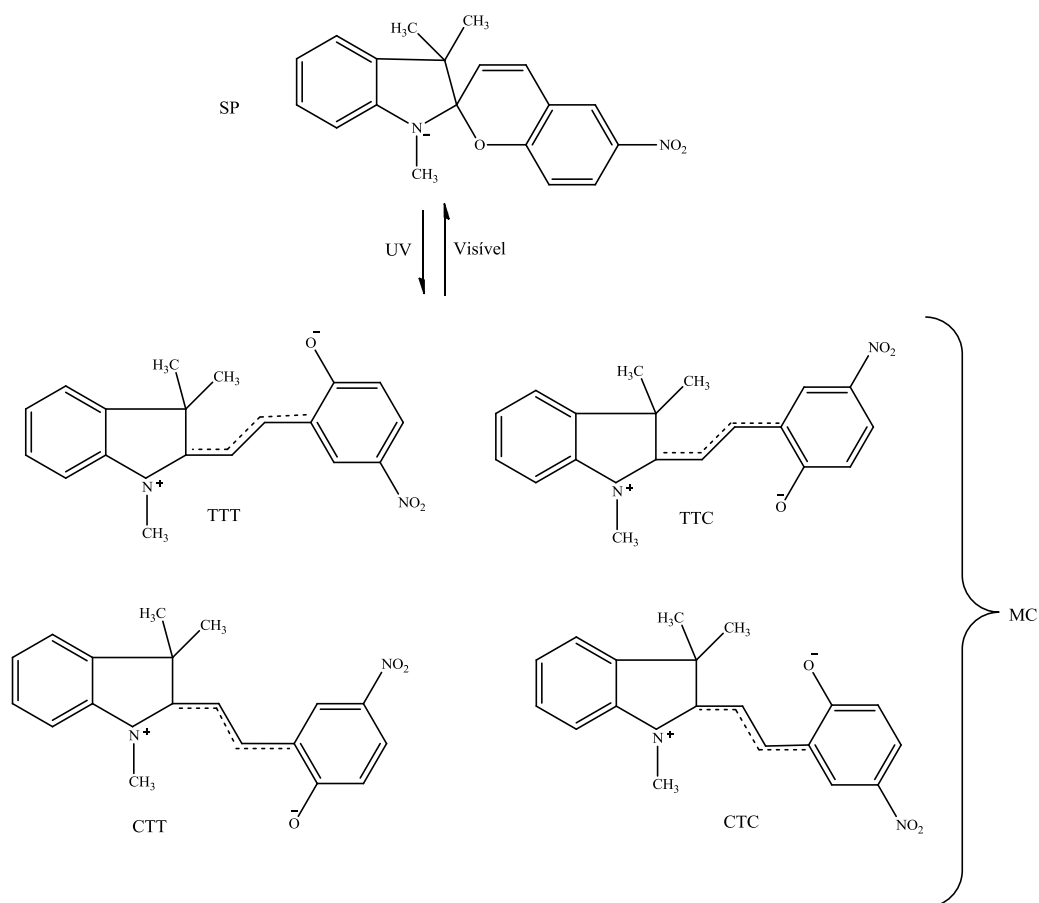


Figura 8. Representação do espiropirano SP e MC utilizado no trabalho de Anastasiadis e colaboradores⁷³.

Outro trabalho que estudou a modificação das superfícies poliméricas foi a pesquisa de Feng e colaboradores⁷⁴, que usaram copolímero contendo moléculas fotossensíveis de azobenzeno produzidos pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB). O processo reversível de foto isomerização dos filmes induzidos por luz é observado pelo espectro de UV-vis, microscopia de força atômica e microscopia de força de atrito.

Os filmes passam por mudanças reversíveis de molhabilidade com irradiação de luz UV e visível, que são diretamente confirmadas por medição de ângulos de contato, os filmes não passam por um estado diretamente hidrofílico, mas com a aplicação da radiação UV possui um decréscimo de 11° no seu ângulo de contato com a superfície, o que segundo o artigo já demonstra uma diferença na molhabilidade da superfície.

Neste trabalho estão sendo modificadas superfícies de polipropileno (PP) por diferentes técnicas, gerando grupos funcionais que possam ser utilizados para reações de enxertia com derivado de α -naftol como fotoácido. Para este fim foram utilizados derivados de α -naftol que ao absorverem luz sofrem excitação se tornando ácidos fortes⁷⁵, pois em meio aquoso desprotonam, estabelecendo um equilíbrio iônico^{76, 77}, conforme a Figura 9. No estado

fundamental o β -naftol possui valores de pKa de 9,5 e no estado excitado possui pKa* de 3,1⁷⁸, bem como o α -naftol possui pKa de 9,4 e no estado excitado pKa* 1,86^{72, 79}.

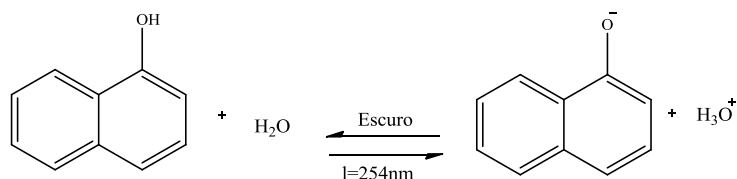


Figura 9. Esquema da desprotonação do 1-naftol como acredita-se que procede frente a radiação $\lambda=254\text{nm}$.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Modificar superfícies poliméricas por diferentes técnicas para posterior inserção de um fotoácido gerando a característica de molhabilidade foto-reversível.

3.2 Objetivos Específicos

- Modificar filmes de polipropileno através de radiação VUV em presença de O₂, por foto-enxertia ou por enxertia química via ATRP para posterior enxertia de um fotoácido derivado do α -naftol;
- Investigar a morfologia dos filmes produzidos através de microscopia de força atômica (AFM) e varredura (MEV), verificando a mudança de rugosidade e morfologia do filme original.
- Avaliar as modificações químicas, morfológicas e de molhabilidade dos filmes tratados através técnicas espectroscópicas, e de medidas de ângulo de contato com água (WCA).
- Avaliar a molhabilidade dos filmes tratados frente à irradiação de luz UV ($\lambda = 254\text{ nm}$) para verificação da molhabilidade foto-reversível.

4 METODOLOGIA

No capítulo que segue, é feita a descrição da metodologia empregada para a preparação das amostras e também o tratamento das superfícies, bem como uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas para analisar as mudanças na superfície obtidas neste trabalho.

4.1 Preparação dos filmes

Primeiramente foi utilizado o polímero polipropileno esfera (PP) não comercial (M_w : 80.000 g/mol) Braskem, as amostras foram depositadas via *spin-coating* em superfícies de silício de orientação 1x1, com tamanho aproximado de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Para realizar a solução foi utilizado o solvente Xileno (P.A) –F.Maia. A concentração do polímero foi de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aquecida a 135°C , sob agitação. Após solubilização, foram depositadas gotas a superfície com uma pipeta Pasteur ambientada a cerca de 35°C com Xileno.

A placa de silício já posta sob o equipamento de *spin-coating* foi pré-aquecida com soprador de ar quente por 30 segundos, em seguida com a pipeta ambientada foi depositada a primeira gota na placa, que gira com rotação de 2000 rpm aproximadamente, após alguns segundos deposita-se outra gota e assim até formar um filme fino e homogêneo. O *spin-coating* utilizado é um equipamento montado pelo grupo LAFOS, localizado no Instituto de Química da UFRGS. Após este processo foi medido a espessura do filme entre 400 e 500 nm (Perfilômetro Ambios, XP- 2, agulha com $0,2 \mu\text{m}$ de diâmetro).

Em um segundo momento do trabalho foi modificado filme de PP comercial de espessura entre 40 e $60 \mu\text{m}$, fornecido pela UNC – Universidade Nacional de Córdoba, Argentina, que os obteve da indústria Converflex S.A.. Os filmes foram limpos com acetona P.A. por 5 minutos em ultrassom para remover qualquer impureza.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica baseia-se na variação de energia (entalpia) das variações químicas e ou físicas do material, fornecendo valores de temperaturas relativos a fusão (T_m), e a cristalização (T_c), Temperatura de transição vítrea (T_g), da variação da entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) que estão relacionados com a quantidade de energia do material.

A medida de Calorimetria Diferencial de Varredura foram realizadas no equipamento DSC Q2000 V24.4 TA Instruments, utilizando atmosfera de nitrogênio. Para realizar a análise

foi utilizado aproximadamente 9,0 mg de amostra na forma de filme. Para caracterização da amostra foram procedidas três corridas, na qual a primeira corrida de aquecimento iniciou-se em -30°C até 200°C, em seguida o material foi resfriado até -30°C. O ciclo foi de aquecimento foi repetido. Todas as corridas foram conduzidas a uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. O equipamento utilizado está localizado no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS.

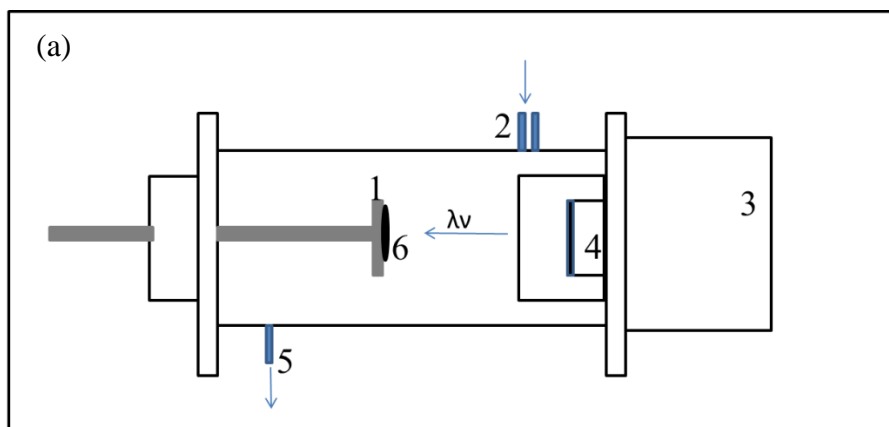
A partir dessas medidas foram avaliadas a temperatura de fusão (T_m), a entalpia de fusão do material, pela primeira e segunda curvas de aquecimento, a temperatura de cristalização (T_c) e a entalpia de cristalização (ΔH_c) pelo resfriamento. O grau de cristalinidade (X_c) do material foi determinado pela seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (1)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão do material (J g⁻¹), w é a fração de amostra do PP (no caso = 1) e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PP cristalino puro (190 J g⁻¹)⁸⁰.

4.3 Tratamento com Ultravioleta de Vácuo

Esta modificação foi feita no laboratório LAFOS, localizado no instituto de Química, UFRGS. O tratamento é feito nas amostras preparadas via *spin-coating* e foi realizado no Ultravioleta de Vácuo (VUV), utilizando uma lâmpada de deutério (140 W, $\lambda = 115 - 400$ nm, com $\lambda_p = 165$ nm). No equipamento utilizado, pode ser variada a distância da amostra em relação à lâmpada, os gases (O₂ e/ou N₂) e o tempo de tratamento da amostra.



- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1 – Porta Amostra | 4 – Lâmpada |
| 2 – Entrada de gases | 5 – Saída de gases |
| 3 – Reator da lâmpada | 6 – Amostra |

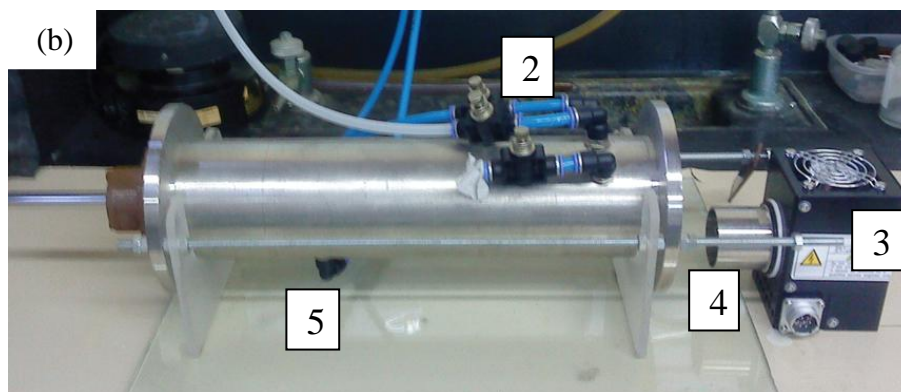


Figura 10. (a) Esquema do sistema de utilizado para o tratamento via radiação ultravioleta de vácuo (VUV) e (b) foto do sistema.

Por estudos feitos previamente por outros usuários no equipamento, sabe-se que a distância (amostra-janela da lâmpada) de máxima intensidade de radiação é de 2,66 cm, é nesta distância a modificação é mais eficiente. Todas as amostras permaneceram nesta distância em relação à janela. O tempo de irradiação utilizado até o presente estudo é de 20 minutos de exposição das amostras em O₂.

Na Figura 10 é feito um esquema representativo do sistema utilizado, no qual é descrito abaixo o procedimento que foi realizado da seguinte forma:

- Inserir a amostra na câmara,
- sem ligar a lâmpada fazer uma purga de N₂, White Martins 99,99%, por 5 minutos, para saída de ar da câmara,
- reduzir o fluxo de N₂, fechar a saída, deixar preencher a câmara e fechar a entrada,

- ligar a lâmpada, deixar estabilizar por 2 minutos, contar 15 minutos para que ocorra a irradiação da amostra,
- desligar a lâmpada, fazer uma purga de O₂, White Martins 99,99%, por 5 minutos para retirar o N₂,
- diminuir o fluxo de O₂, fechar a saída e deixar preencher a câmara,
- fechar a entrada de O₂ e deixar 20 minutos a amostra reagir o O₂,
- decorrido este tempo, retirar a amostra e proceder a caracterização.

Os filmes produzidos através da técnica e produzidos por *spin-coating* foram denominados como PP-VUV_(coating) e os filmes produzidos com o BOPP são chamados de PP-VUV_(BOPP) após a inserção do O₂ a superfície.

4.4 Foto-enxertia do Ácido Acrílico(AA)

A realização desta modificação foi feita no Laboratório de Polímeros, departamento de Química Orgânica, Universidade Nacional de Córdoba – UNC-Argentina.

Para a modificação via enxertia de ácido acrílico, foi utilizada uma caixa escura, utilizando uma lâmpada NNI 40/20 de amalgama de índio $\lambda = 254\text{nm}$, 12 W de potência.

Primeiramente foram cortadas amostras de filmes, com 8 cm de diâmetro, em seguida foram limpas com acetona em ultrassom por 5 minutos. Após secas e limpas as amostras foram devidamente identificadas e pesadas.

Após, foi preparada uma solução 0,2 mol L⁻¹ de Benzonfenona, Saft-Supply 99%, em ácido acrílico, Sigma-Aldrich 99%, e agregado o mesmo volume de *água miliQ* da qual foi preparada a solução.

Para a enxertia, foi adicionada uma quantidade de solução em uma placa de petry, em seguida colocou-se a superfície sob o lado a ser modificado, de forma que estivesse coberto homogeneamente e não espessa a superfície de PP, em contato com a solução, como representado na Figura 11.

Em seguida ligou-se a lâmpada ainda com a amostra coberta e deixou estabilizar por 2 minutos, após isto as amostras foram irradiadas por um período de 15, 30, 60, 120 e 240 segundos. Após este período a lâmpada foi desligada, a amostra foi retirada e mergulhada em uma solução de hidróxido de sódio, Cicarelli 97%, com pH = 12, para neutralizar os grupos que não reagiram. Em seguida foram lavadas com *água miliQ*. Após, foram deixadas secar e

pesadas para estimar a porcentagem de enxertia. A fórmula para estimar a porcentagem de enxertia é dada por

$$\%E = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

onde M_i é a massa inicial do polímero, M_f é a massa após a enxertia. Após a modificação e pesagem obtiveram-se espectros de absorção na região do infravermelho (ATR-FTIR) para caracterizar as amostras. Os filmes tratados por esta técnica foram nomeados como PP-g.

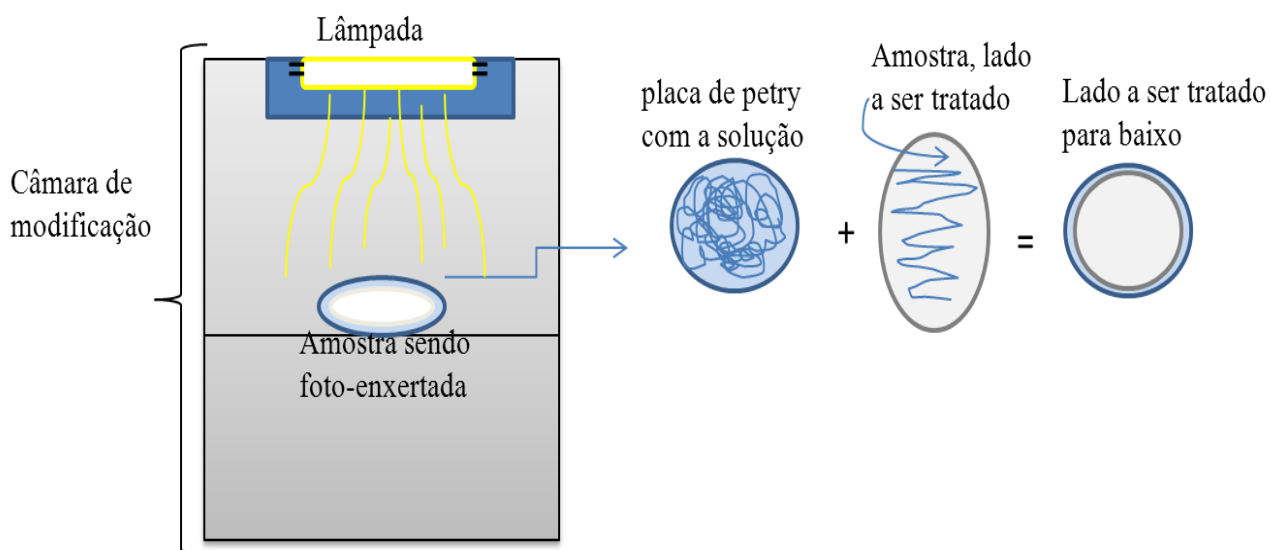


Figura 11: Esquema da foto-enxertia de ácido acrílico a superfície de PP.

4.5 Modificação Química por Polimerização Radicalar por Transferência Atômica (ATRP)

Para esta técnica de modificação foram utilizadas a mesma caixa escura e a mesma lâmpada descrita na seção 4.4. onde é descrita a modificação com ácido acrílico. Foram cortados filmes de PP com diâmetro de 5 cm, foram limpas com acetona em ultrassom por 5 minutos e deixadas secar. Para a ATRP utilizamos um iniciador (benzofenonil-2-bromoisobutirato), e imobilizado conforme rota na Figura 12, seguindo a literatura de Huang, J. e colaboradores.⁴⁸

Após secagem do filme, adiciona-se via *spin-coating* (rotação de 2000 rpm por um minuto) o iniciador da reação, benzenfenonil 2-bromoisobutirato (BPBriBu), nas concentrações de 0,1, 10 e 50 mg/mL.

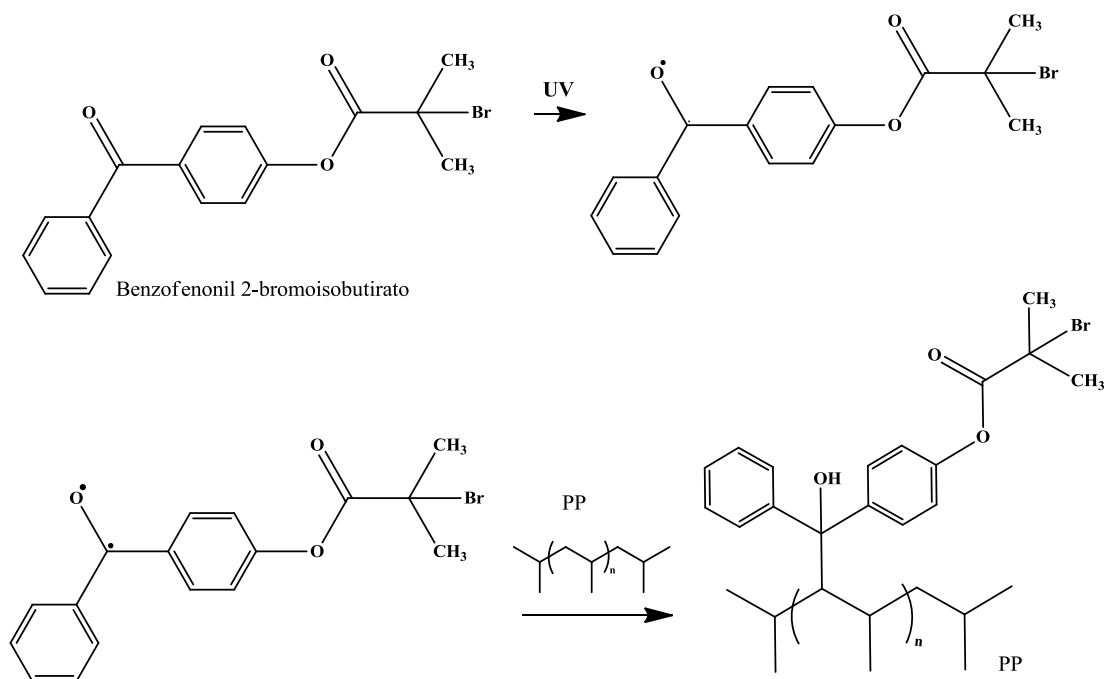


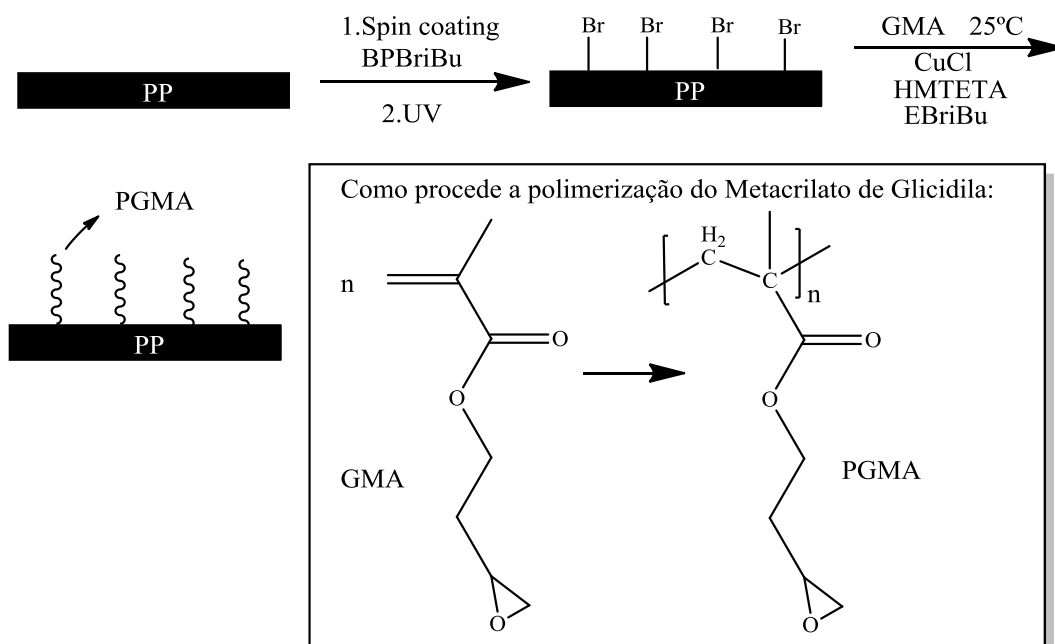
Figura 12. Reação de imobilização do iniciador benzofenonil 2-bromoisobutirato no polipropileno.

Em seguida, as amostras foram colocadas na câmara para serem irradiadas por 2 minutos. Antes de iniciar a irradiação, a amostra foi coberta por 2 minutos para que a lâmpada se estabilize, a lâmpada utilizada descrita na seção 4.4. Após este período foi desligada a lâmpada e retirou-se a amostra. As mesmas foram limpas com diclorometano, Cicarelli P.A., utilizando soxhlet por 6 horas.

Após este período as amostras foram colocadas, separadamente, em balão de reação, no qual agregou-se 15mL (0,6 mol) de metacrilato de glicidila, Sigma-Aldrich 97%, 20 μ L (0,36mmol) de 1,1,4,7,10,10-hexametiltriêntilтетрамина (HMTETA), Sigma-Aldrich 97%, e 10 μ L (0,3mmol) de etil 2-bromoisobutirato (EBriBu), Sigma-Aldrich 98%. Este sistema sob agitação foi congelado a vácuo por duas vezes, com o objetivo de retirar gases presentes na reação, em seguida foi agregado aproximadamente 0,005g (0,3mmol) de catalisador CuCl(I), sob atmosfera de nitrogênio. HMTETA e CuCl(I), atuam como sistema catalítico da reação.

Deixou-se reagir por 24 horas. Após a reação, a amostra foi retirada e lavada utilizando um soxhlet com diclorometano por 6 horas. Os filmes modificados por esta técnica foram nomeados conforme a concentração de iniciador, PP-gma0,1 contendo 0,1 mg/mL, PP-gma10 contendo 10 mg/mL e PP-gma50 contendo 50 mg/mL.

A reação de polimerização radicalar por transferência atômica de metacrilato de glicidila procede como na Figura 13.



GMA = Metacrilato de glicidila e PGMA = Polimetacrilato de glicidila

Figura 13. Reação de polimerização radicalar por transferência atômica de metacrilato de glicidila a superfície de polipropileno.

4.6. Enxertia do fotoácido (5-amino-1-naftol ou 5-isotiocianato-1-naftol).

Após os tratamentos anteriores (VUV, enxertia de AA e via ATRP), as amostras foram enxertadas com o composto 5- amino-1-naftol ou 5-isotiocianato-1-naftol. O 5-isotiocianato-1-naftol foi obtido através da síntese apresentada na Figura 14.

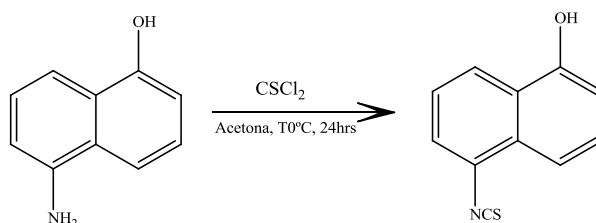


Figura 14. Síntese do 5-isotiocianato-1-naftol apartir do 5-amino1-naftol.

Nesta reação, 5-amino-1-naftol (0,5g, 3,05 mmol), Sigma-Aldrich, foi dissolvido em acetona P.A. (50 mL) e gotejado com um funil de adição ao tiossogênio (CSCI₂, 0,35g, 3,05mmol), Sigma-Aldrich, dissolvido em 10 mL de acetona P.A.. Após total adição do 5-amino-1-naftol foi retirado o banho de gelo e deixado reagir por 24 horas. Passado o tempo de reação, filtrou-se a reação e evaporou-se o solvente. Rendimento global da reação de 51%.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) Figura 15 e o espectro de infravermelho (FTIR-ATR) Figura 16 mostram quem o grupo amino (-NH₂) foi substituído pelo grupo isotiocianato (-NCS).

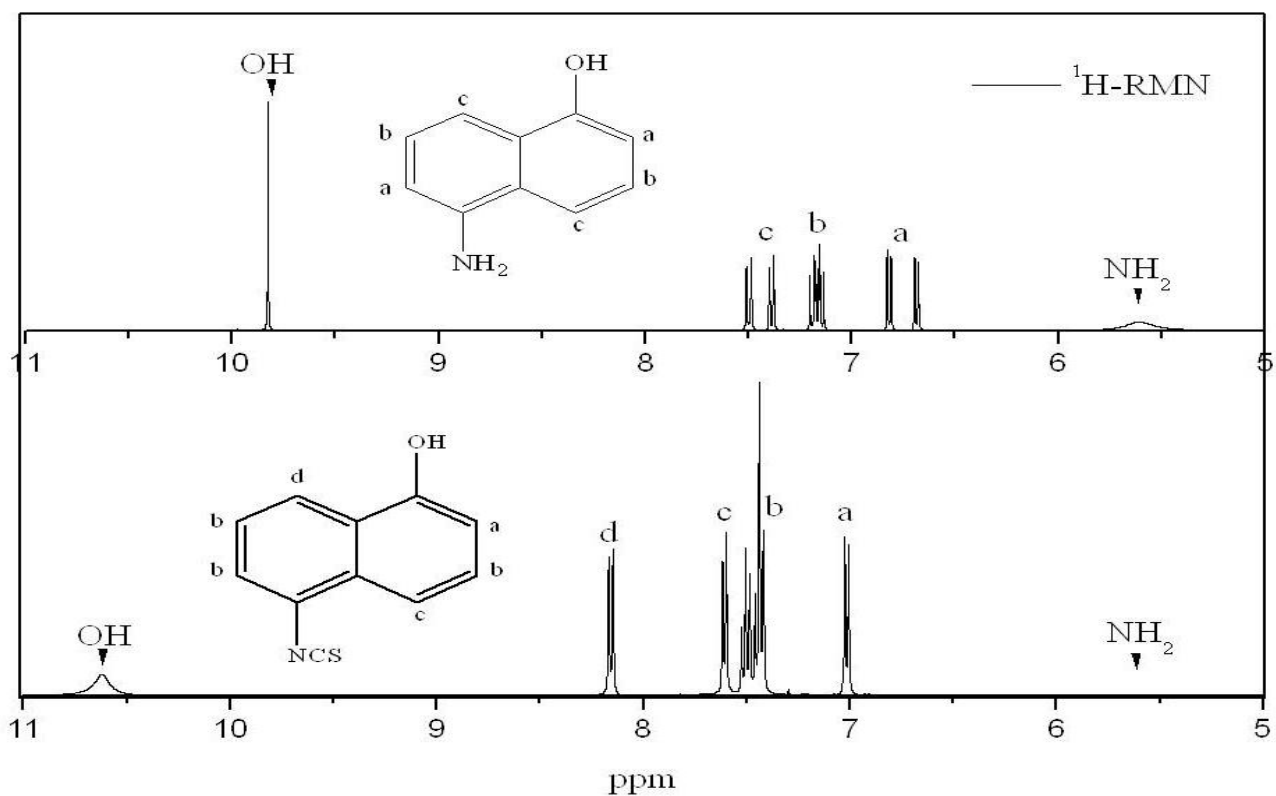


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN comprovando a conversão do amino para isotiocianato ao reagente modificado.

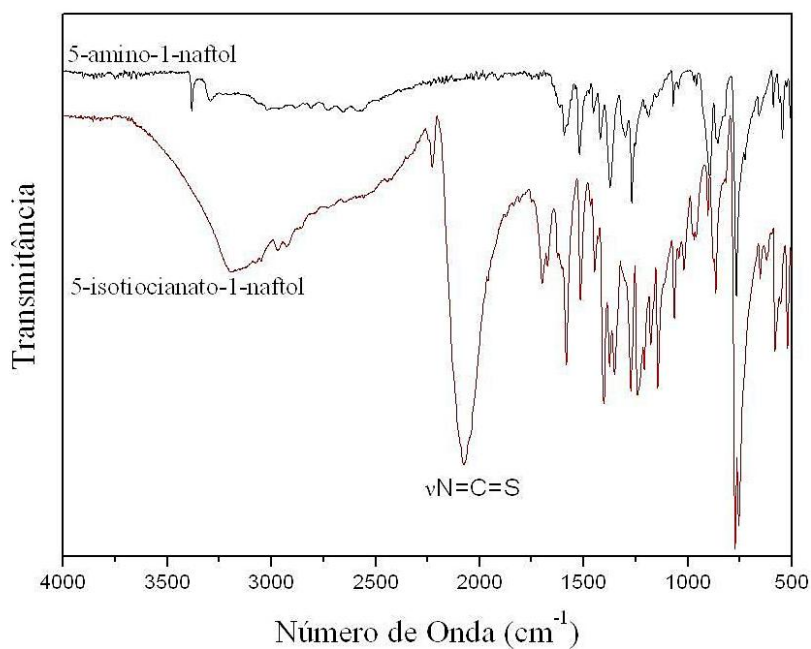


Figura 16. Espectro de infravermelho demonstrando a conversão do grupo amino para isotiocianato ao reagente modificado.

As amostras modificadas pela técnica de VUV foram colocadas em uma solução de 5-isotiocianato-1-naftol e acetona P.A. com uma concentração molar de $6,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por 24 horas a temperatura de 50°C , e foram nomeadas de PP-VUV_(coating)-naftol, quando caracterizadas as amostras produzidas via *spin-coating* ou PP-VUV_(BOPP)-naftol quando caracterizadas as amostras que modificaram o filme de PP biorientado. A reação de modificação via VUV e enxertia com 5-isotiocianato-1-naftol esta demonstrada na Figura 17.

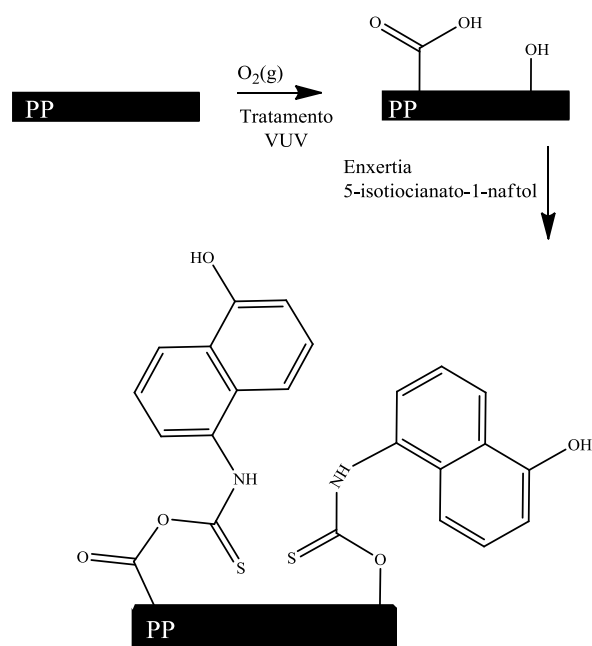


Figura 17. Reação de modificação de PP via radiação ultravioleta de vácuo (VUV) e posterior enxertia com 5-isotiocianato-1-naftol.

As amostras modificadas pelas técnicas de foto-enxertia de ácido acrílico e de ATRP foram colocadas em solução de 5-amino-1-naftol. As amostras modificadas por ATRP não foi possível determinar a quantidade exata de metacrilato de glicidila inserido à superfície e foram utilizadas as mesmas concentrações de 5-amino-1-naftol que utilizadas para as amostras modificadas via VUV, ou seja $6,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Foram nomeadas como PP-gma0,1-naftol, PP-gma10-naftol e PP-gma50-naftol, no qual não foi variada a concentração de 5-amino-1-naftol. A reação de enxertia das superfícies modificadas por ATRP, onde foi inserido metacrilato de glicidila e posterior enxertia do 5-amino-1-naftol estão demonstradas na Figura 18.

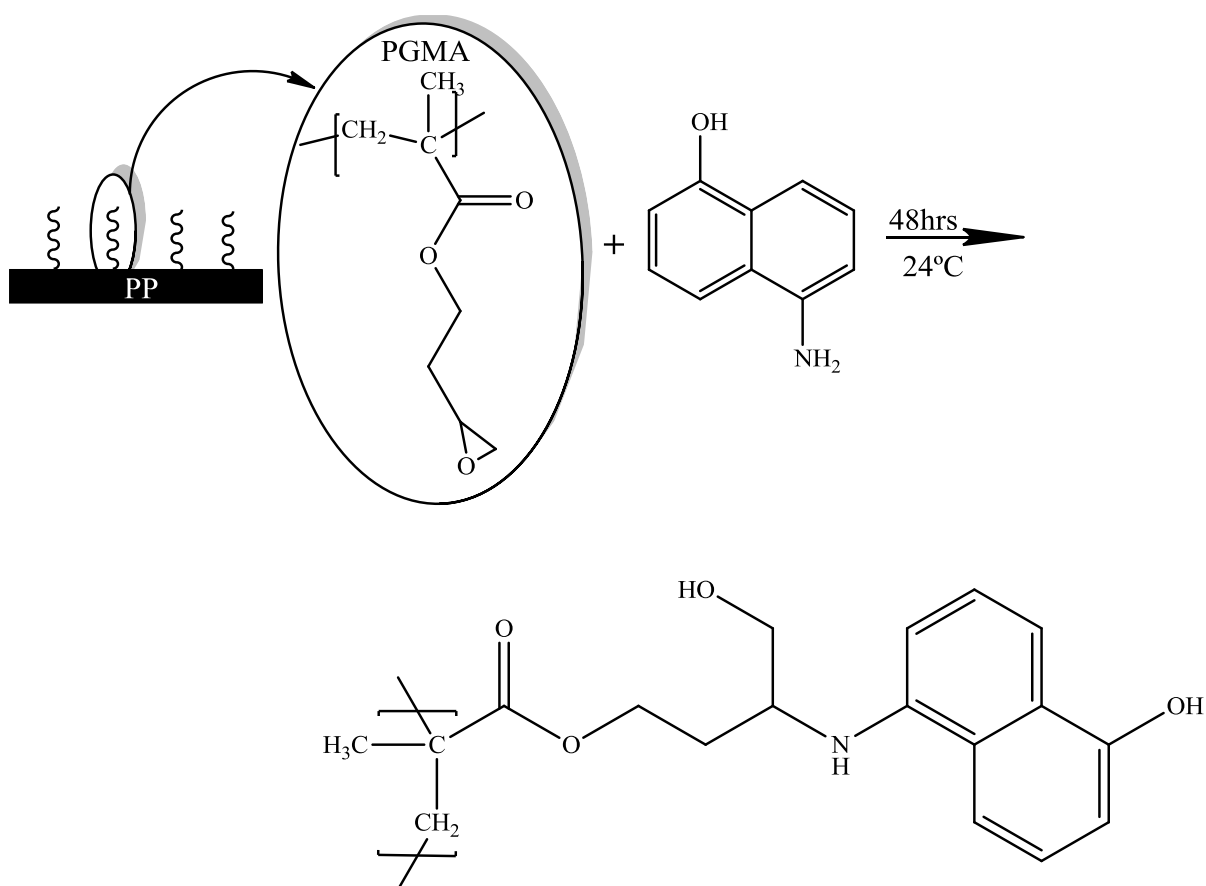


Figura 18. Reação de enxertia do 5-amino-1-naftol a superfície de polipropileno modificada via ATRP, onde foi inserido metacrilato de glicidila.

Para as amostras enxertadas com ácido acrílico foi possível determinar por titulometria de neutralização a concentração real de ácido acrílico enxertado na superfície. Para uma amostra com enxertia de 5,50% encontra-se na superfície $1,346 \times 10^{-6}$ moles de grupos ácidos, no qual foram testadas duas concentrações diferentes de 5-amino-1-naftol, da qual 1:1 (grupos ácidos: 5-amino-1-naftol) e 1:1,4 (grupos ácidos: 5-amino-1-naftol), para verificar se ocorria alguma diferença nas amostras. Como agente de acoplamento foi utilizado 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), na relação molar 1: 1,1 (grupos ácidos: EDC),

As reações acima descritas procederam da seguinte forma:

- Em um erlenmeyer foi colocada à superfície com o lado tratado para cima,
- Em banho de gelo agregou se 2,5 mL de água *miliQ* contendo EDC, deixando 30 minutos resfriar,
- Após este período agregou se 2,5 mL de etanol contendo 5-amino-1-naftol,
- Em seguida foi retirado o banho de gelo e deixado 48 horas agitando.

A reação genérica de modificação das superfícies enxertadas está demonstrada na Figura 19.

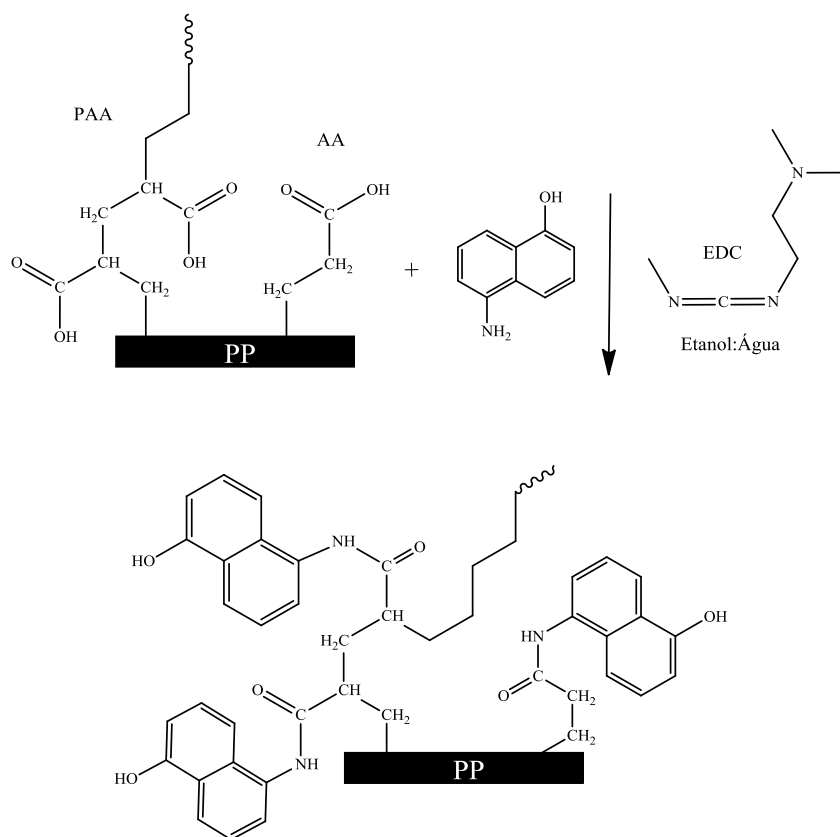


Figura 19. Reação de enxertia do 5-amino-1-naftol na superfície de PP enxertado com ácido acrílico.

Após este procedimento foram feitas três lavagens com etanol em ultrassom por 15 minutos para limpar a superfície, e retirar o que não reagiu. As superfícies foram nomeadas conforme a concentração de 5-amino-1-naftol posto reagir com a superfície enxertada com ácido acrílico.

As superfícies foram nomeadas de acordo com a relação das concentrações utilizadas de grupos ácidos da superfície e de 5-amino-1-naftol, ou seja quando 1:1 de ácido:5-amino-1-naftol, dá-se o nome de PP-g1-naftol 1 e quando a relação das concentrações de grupos ácidos e 5-amino-1-naftol é 1:1,4 dá se o nome de PP-g1-naftol 1,4. As amostras produzidas foram caracterizadas.

4.7 Ângulo de Contato em água (WCA)

Esta técnica consiste em medir a mudança de molhabilidade da superfície frente aos diferentes tratamentos realizados na superfície. O ângulo de contato é utilizado para caracterizar a molhabilidade. Esta propriedade de superfície está diretamente relacionada com

as interações físico-químicas entre o sólido e o líquido, e pode ser alterada ou por mudanças químicas (energia livre), ou por mudanças físicas (topografia) ou ambas.

Existem várias técnicas de medidas para determinar o ângulo de contato. Para este trabalho foi utilizada a técnica de *gota séssil*. Que basicamente consiste em colocar uma gota de um líquido de energia de superfície conhecida sobre o sólido de forma estática e, em seguida, capturar a imagem da gota formada, determinando o ângulo de contato. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a superfície do substrato e a linha tangente do ponto de contato entre a gota e a superfície.

Para medir o ângulo de contato das amostras foram feitas em duas etapas, como foi utilizado um reagente fotoácido, que sofre excitação eletrônica frente à radiação UV, foram feitas medidas na mesma gota sem a presença da radiação e com a presença de radiação de $\lambda=254\text{nm}$. Na superfície em que se deposita a gota, mede-se o ângulo de contato. Em seguida liga-se a lâmpada sobre a gota e faz-se outra medida da gota. Foram tomadas medidas em triplicada sobre a superfície em pontos diferentes da amostra verificando assim a molhabilidade da superfície e também a resposta da superfície a exposição da lâmpada UV ($\lambda=254\text{nm}$).

Em uma segunda análise foram feitas medidas de ângulo de contato em um mesmo ponto da superfície sem a presença de irradiação e em seguida foi feita a irradiação da amostra com uma lâmpada UV (254nm – 4W), a uma distância de 3 cm da amostra, por períodos de 5 minutos e feita a medida do ângulo de contato. Após este período a amostra foi colocada no escuro por 10 minutos e novamente foi feita a medida de ângulo de contato desta amostra no mesmo ponto. Foram feitos quatro ciclos de medidas e quatro medidas na mesma amostra, para verificar a reversibilidade da molhabilidade da amostra.

Para realizar o estudo de molhabilidade reversível das amostras, foi utilizado o aparelho DSA30S, Marca Kruss, localizado no LFNano, UFRGS. As primeiras análises de ângulo de contato e mudança de molhabilidade frente à radiação UV das amostras enxertadas com ácido acrílico e via ATRP foram caracterizadas em um equipamento montado e adaptado pelo grupo de polímeros da UNC no qual os ângulos de contato foram captados através de *software* da câmera e em seguida interpretados pelo *Surftens*. O equipamento está localizado no laboratório de Físico-Química da Universidade Nacional de Córdoba – UNC – Argentina. Ao retornar ao Brasil os estudos de molhabilidade foto-reversível estudado em ciclos de luz UV e escuro foram feitos todos no equipamento representado na Figura 20(a).

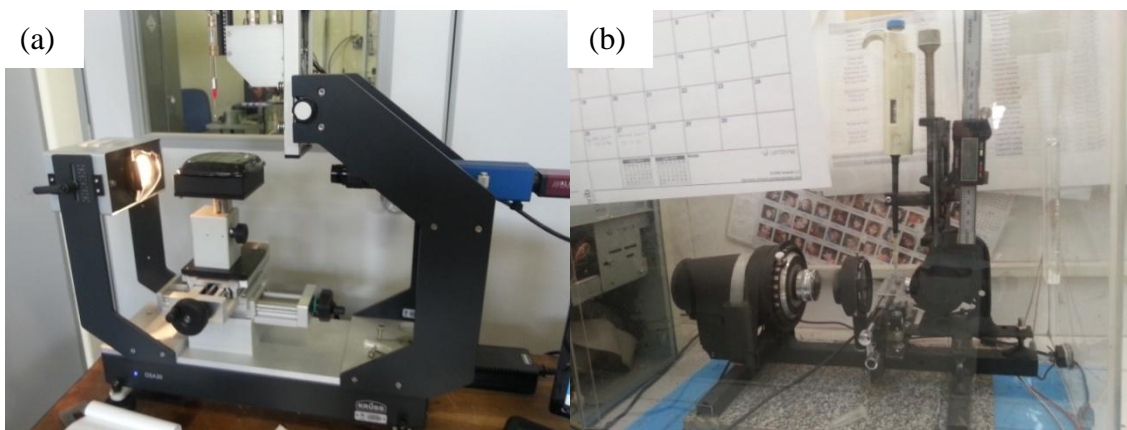


Figura 20. Imagem dos equipamentos de medida de ângulo de contato utilizados neste trabalho, (a) equipamento utilizado no Brasil e (b) equipamento utilizado na Argentina.

4.8 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Através da espectroscopia vibracional é possível identificar e determinar grupos funcionais, bem como conformações e estruturas moleculares. A técnica baseia-se em incidir radiação eletromagnética sobre a amostra, esta por sua vez absorve energia em determinado comprimento de onda, desta forma os átomos ou grupos de átomos vibram deformando suas ligações. Esta diferença registrada entre a energia incidida e a emitida resulta no espectro de infravermelho, onde cada átomo ou grupo de átomos tem suas bandas e picos de vibrações e estiramentos característicos.

O acessório ATR é utilizado para espectros de polímeros na forma de filmes, folhas planas, chapa plana, líquido ou solução, no qual devem estar em contato com a superfície do cristal, de ZnSe, ZnS, KRS-5, Ge ou safira. Além do cristal, o aparelho possui dois espelhos planos, um orienta o feixe infravermelho que incide no cristal e o outro que orienta o feixe que sai para o detector.

Neste trabalho utilizou-se para caracterizar o material produzido na UFRGS o espectrômetro Alpha-P da Bruker de módulo de ATR com prisma de diamante. Os espectros foram obtidos com corridas de 24 scans, com resolução espectral de 4cm^{-1} . O espectro de infravermelho utilizado na UNC, Córdoba – Ar é espectrômetro Nicolet Avatar 360, no módulo ATR. Os espectros foram obtidos com corridas de 24 scans, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica permite a informação estrutural e química de diversas amostras. Consistindo basicamente de uma coluna com uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobina de

varredura operando sob vácuo. O feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, na qual interage com a amostra, parte são coletadas por seu detector e produzindo uma imagem de elétrons retroespalhados ou também podem emitir elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários. Também há irradiação de raios X, estes que são detectados para análise química.

As amostras necessitam de revestimentos condutores, como a maioria dos polímeros, são não condutores, necessitamos metalizar a amostra. A amostra é montada sobre um suporte condutor, tais como fitas de carbono e a superfície é revestida com um filme condutor para que não ocorra o acúmulo de carga negativa.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, Carl Zeiss Inc., modelo EVO 50, equipado com detector de elétrons secundários, (Everhart Torhnley Detector – ETD), do Centro de Microscopia Eletrônica, com voltagem de aceleração de 5kV, as amostras foram metalizadas em Au.

4.10 Microscopia de Força Atômica

Tendo como objetivo determinar a rugosidade das superfícies e também a topografia das amostras, foram realizadas análises por Microscopia de Força Atômica (AFM).

Existem modos diferentes de operação do equipamento de Microscopia de varredura por sonda, no qual o modo STM (*Scanning Tunneling microscopy*) é utilizado para materiais condutores e semicondutores e o modo AFM (*atomic force microscopy*) é utilizado para qualquer tipo de material, incluindo os isolantes.

O AFM trabalha de forma análoga às agulhas dos toca-discos. No espaço da agulha, localiza-se o cantilever, sendo uma haste flexível, com uma ponta de poucos microns. Durante o período que precede a varredura, é utilizado um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre o cantilever e reflete em um sensor de quatro quadrantes. Este sensor permite que o sistema se mantenha alinhado e controlado em relação à amostra e a posição do cantilever de forma a manter as condições de varredura e permitir a obtenção da imagem.

Durante a análise, forças de atração ou repulsão podem atuar, variando de acordo com a distância entre o cantilever e a amostra. As forças atrativas tem origem em fatores químicos ou físicos, por outro lado as forças repulsivas devem-se à interação coulombiana.

As superfícies modificadas por ATRP e enxertia de AA e também a amostra de PP biorientado (BOPP) utilizaram as seguintes condições: As imagens obtidas utilizaram

ponteiras de silício (8 nm de diâmetro) com uma constante de mola nominal de $0,07 \text{ N M}^{-1}$ e frequência de ressonância de $0,3\text{Hz}$, na resolução $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. O programa utilizado para processar os dados foi o NanoScope Analysis, no qual foram utilizadas as representações em 3D, geradas a partir das imagens obtidas por esta técnica. Neste trabalho foi utilizado o equipamento Nomre, Innova, marca Bruker (Veeco), localizado no laboratório CEMETRO, UTN, Córdoba – Ar. Para a amostra de BOPP modificada por VUV foi utilizado o equipamento AFM 5500, Agilent Technologies, no qual as imagens obtidas utilizaram a ponteira NSG01 da NT-MDT, com uma constante de mola nominal de 1 N M^{-1} e frequência de ressonância de 146kHz , na resolução $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, localizado no instituto de Química, UFRGS.

4.11 Espectroscopiade Fotoelétrons Excitados de Raios X (XPS)

Nesta análise é possível verificar a composição química da superfície e para isto a amostra é submetida a condições de ultra alto vácuo, na qual a amostra é irradiada com fótons de raios-X. O fóton de raios-X irá interagir diretamente com elétrons da camada interna dos átomos, transferindo energia para o elétron. O fotoelétron é expulso da eletrosfera para fora da superfície da amostra, pois tem energia suficiente para isto, e então é feito o registro pelo detector. A energia cinética (E_k) do foto elétron é determinada pela diferença da energia do fóton de raios-X ($h\nu$), a energia de ligação (E_b) do elétron da camada interna e sua função trabalho do espectrômetro (ω), regem a equação do efeito fotoelétrico de Einstein, onde

$$E_k = h\nu - E_b - \omega \quad (3)$$

Os dados do XPS foram obtidos utilizando o analisador hemisférico de sete *channeltrons* (Omicron) com uma fonte de excitação Mg K α ($h\nu=1253.6\text{eV}$), com passo de energia de 50eV para os espectros totais (*surveys*), enquanto que os espectros de sinais específicos (C1s, O1s, N1s) foram registrados com passo de energia de 20eV . O equipamento se encontra no laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (LAFIS – IF/UFRGS). Os espectros *survey* e os sinais de C1s, O1s, e N1s, foram analisados pelo “*software*” CasaXPS[®]. No qual o sinal de C1s, 285 eV foi usado como referência para calibração dos espectros XPS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho com as análises dos mesmos. Tais resultados referem-se às modificações feitas em filmes de polipropileno preparados via *spin-coating* e filmes de polipropileno biorientados (BOPP) conforme metodologia descrita na seção 4.

O plano inicial de trabalho foi modificar filmes de polipropileno preparados através da técnica de *spin-coating*, porém ao longo da realização deste trabalho surgiram algumas dificuldades na manipulação dos mesmos, pois a técnica de modificação proposta inicialmente para modificação dos filmes era através de VUV, onde a superfície teria inicialmente contato com gases e posterior enxertia com 5-isotiocianato-1-naftol.

Porém durante a realização das técnicas de ATRP para inserção de metacrilato de glicidila e foto-enxertia de ácido acrílico, os filmes produzidos através de *spin-coating*, foram sendo removidos do silício (superfície onde foram depositados), pois as técnicas são em solução, ou seja o filme está em contato direto com líquido, isto fazia com que o filme fosse removido do silício. O que obrigou a repensar a utilização dos mesmos, onde a alternativa foi utilizar outro tipo de filmes de polipropileno.

Então, durante as modificações realizadas no mestrado sanduíche, e como alternativa foram substituídos os filmes fabricados via *spin-coating* pelos filmes de BOPP, que são utilizados por alguns integrantes do grupo de polímeros da Argentina. A partir de então foram realizadas todas as técnicas de modificação com o filme BOPP e da mesma forma com a técnica de VUV e devidamente caracterizados para que se tivesse um padrão de uso dos filmes.

Primeiramente foi caracterizado o filme de polipropileno biorientado utilizado para modificações por DSC para melhor esclarecimento do tipo de material que estava sendo utilizado. O filme de Polipropileno é um homopolímero do qual uma camada é extrusada de forma axial e outra camada de forma transversal, sendo chamado de polipropileno biorientado ou BOPP e cedido pela indústria Converflex S.A., Córdoba, AR com espessura entre 40 e 60 μm .

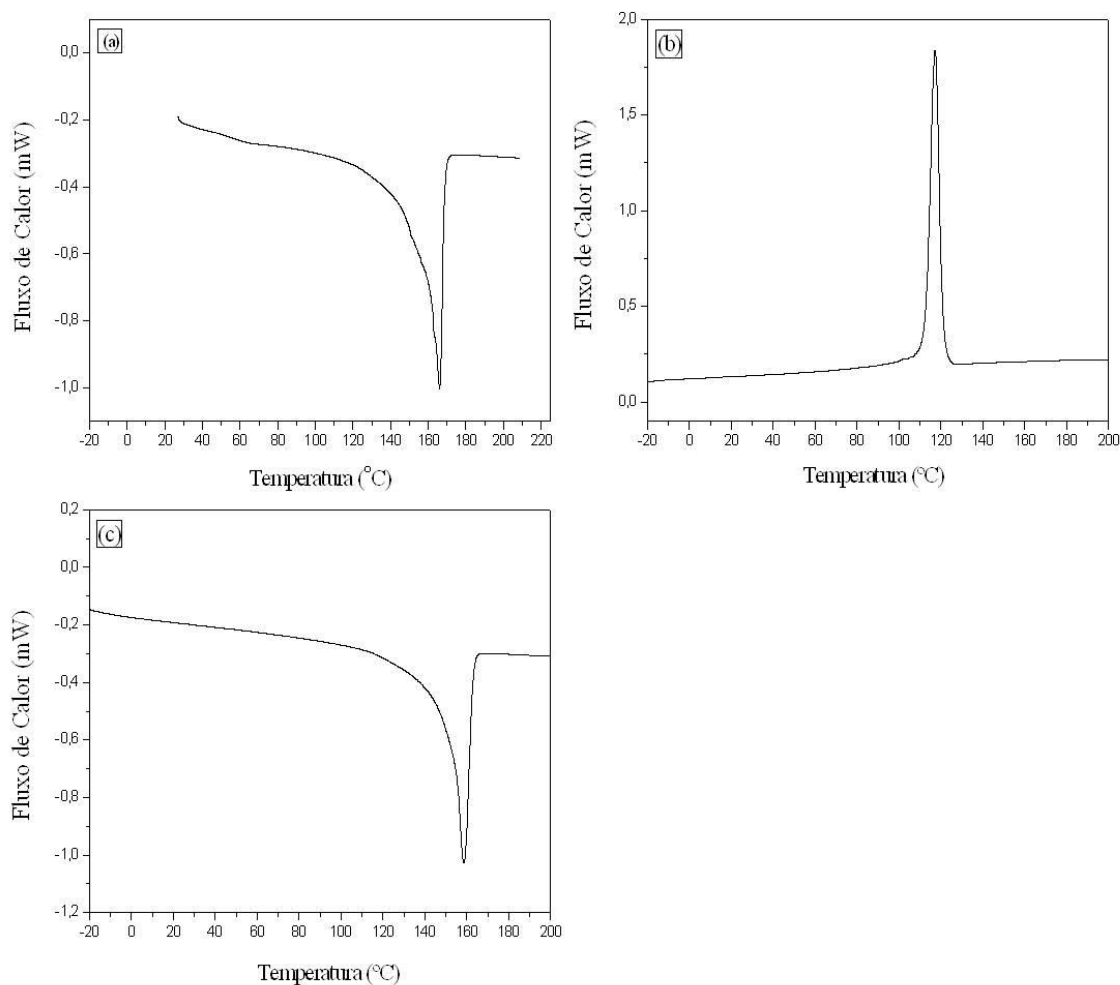


Figura 21. Curva de DSC da amostra de polipropileno (BOPP), com (a) e (c) a 1ª e 2ª curva de aquecimento do material respectivamente e (b) a curva de resfriamento, utilizados para caracterizar o material.

De acordo com a primeira curva de aquecimento o material obteve um grau de cristalinidade (X_c) de 30%, curva (a). A temperatura de fusão (T_m) foi obtida a partir da segunda curva de aquecimento, com valor de 166° C, curva (c) e a de cristalinidade (T_c) foi obtida na curva de resfriamento com valor de 117°C, curva (b). Na segunda curva de aquecimento o grau de cristalinidade (X_c) é de 25%, curva (c) e na curva de resfriamento podemos verificar a entalpia de cristalinidade (ΔH_c) 54 Jg⁻¹, curva (b) conforme a Figura 21 respectivamente.

São discutidos os dados obtidos através dos filmes de polipropileno produzidos via *spin-coating*. Primeiramente buscou-se entender como se comporta a molhabilidade dos filmes de polipropileno sem tratamento e também após seu tratamento com o VUV e o 5-isotiocianato-1-naftol.

A Figura 22(a) representa estudo na superfície de PP_(coating) ativada via VUV e com 5-isotiocianato-1-naftol e a (b) o mesmo estudo na superfície de PP sem tratamento, onde os gráficos representam WCA (°) versus tempo, no qual foi estudado a estabilidade da superfície frente a sua molhabilidade, sem irradiação e com irradiação da lâmpada UV ($\lambda=254\text{nm}$).

Com este estudo buscou-se entender a estabilidade da molhabilidade da superfície não modificadas e com radiação UV. Também buscou-se entender e estudar a resposta da molhabilidade da superfície após o tratamento com VUV e o 5-isotiocianato-1-naftol, onde foram feitos testes a superfície com radiação UV e sem. Verificando assim se quando a superfície era tratada com o 5-isotiocianato-1-naftol o decréscimo de ângulo de contato era do reagente enxertado que respondia a irradiação da lâmpada UV ou se era apenas evaporação e adequação da gota a superfície.

Como pode-se perceber na Figura 22(a) a gota sem radiação UV se manteve estável por aproximadamente cinco minutos, após este período pode-se atribuir o decaimento no WCA(°) a evaporação da gota, pois o local onde é medido o ângulo de contato não possui controle de pressão, temperatura e umidade, mesmo que estes parâmetros foram melhor controlados através de um sistema adaptado como mostrado na Figura 23.

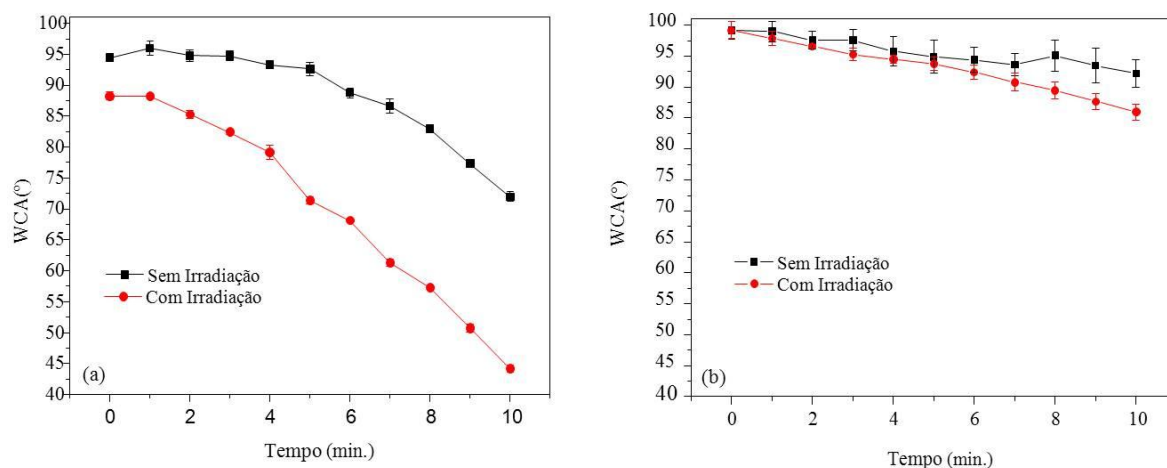


Figura 22. Estudo da estabilidade do ângulo de contato em um período de 10 minutos em amostra de (a) PP_(coating) ativada via VUV com aplicação de NCS-Naftol sem irradiação UV e com irradiação e (b) PP_(BOPP) sem tratamento.

O mesmo foi feito com uma gota sobre a superfície, porém sob a influência da radiação UV e verificou-se um decréscimo no ângulo de contato após o primeiro minuto, ou seja, a molhabilidade tem influência no tempo de irradiação, porém é descartado após um período maior que cinco minutos, pois sabemos que ocorre influência da evaporação da gota.

Na Figura 22(b), foi feito o mesmo estudo que em Figura 22(a), porém, em uma superfície de PP sem tratamento algum, para que possa verificar que não ocorre nenhuma influência acentuada de decréscimo de WCA com a irradiação da lâmpada.

Observando as curvas pretas em ambos os gráficos, pode-se observar que para a amostra de PP sem tratamento a estabilidade da superfície é maior que no estudo com a superfície modificada, ou seja, o tratamento em si já interfere na estabilidade da superfície em relação à molhabilidade da mesma, até mesmo sem influência da irradiação da lâmpada UV ($\lambda=254\text{nm}$). Porém o decréscimo do valor de WCA é mais acentuado quando irradiada com a luz UV.

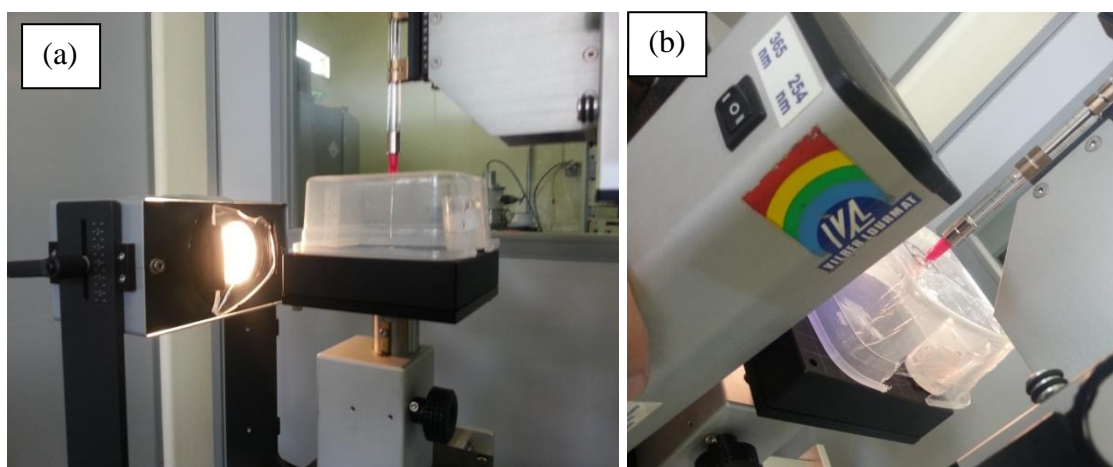


Figura 23. Imagem do sistema adaptado para amenizar a evaporação da gota durante a medida de ângulo de contato das amostras, sem irradiação (a) e com irradiação (b).

Observa-se também que a irradiação não influencia a molhabilidade desta amostra sem tratamento, o que também pode ser um indicativo que o tratamento foi efetivo e que ele responde positivamente à irradiação da amostra, como esperado para este trabalho.

Pode-se verificar que ocorrem dois fenômenos na Figura 22(a), que são o de molhabilidade fotoinduzida e também o de evaporação, mais acentuado após um período maior que cinco minutos, já em (b) ocorre somente o fenômeno de evaporação pois não há um declínio acentuado quando a amostra é exposta a irradiação, diferente do que acontece na amostra tratada. Ou seja, isto pode estar ligado, ao fenômeno de foto excitação da molécula enxertada a superfície, a qual em solução aquosa faz equilíbrio ácido-base, onde os íons (H_3O^+) e (OH^-) podem estar influenciando nesta mudança dos valores de WCA, através das forças de atração e repulsão das moléculas, estas interações eletrostáticas que não existiam antes da excitação podem alterar os valores de WCA como mostrado.

Não foram encontrados trabalhos que fizeram o mesmo estudo em superfícies de polipropileno, porém verificou-se que Jin C. e colaboradores⁸¹ modificaram papel filtro (celulose) com uma monocamada de um derivado de azobenzeno que é uma molécula com isômero geométrico, o qual possui propriedades fotossensíveis frente à irradiação UV ($\lambda=365\text{nm}$), mudando sua conformação geométrica de trans para cis.

Onde os autores estudaram o tempo de exposição à lâmpada versus o decaimento do ângulo de contato neste período, e verificaram que em períodos entre 0 e 14 horas de estudo o WCA(°) caiu de 140° para aproximadamente 20°, e que para um período de 8 horas este valor era praticamente entre 120° e 100°, os maiores decréscimos foram após 8 horas de exposição a lâmpada. E a reversibilidade da molécula no escuro foi estudada por períodos de 7 dias, após o primeiro dia ocorreu o maior valor de reversibilidade, onde o WCA(°) retornou de 20° para 100°, após o primeiro dia levou 6 dias gradativamente para retornar de 100° a 140°⁸¹.

O valor do ângulo de contato (WCA) na amostra antes do tratamento de VUV é de aproximadamente $99^\circ \pm 4^\circ$. No caso da amostra tratada com 20 minutos de exposição em O₂, obteve-se um ângulo de $67^\circ \pm 6^\circ$. Com a superfície após enxertia do 5-isotiocianato-1-naftol o valor sem incidência de luz UV é $87 \pm 5^\circ$ e com a incidência de luz o valor é $82 \pm 6^\circ$.

Pôde-se perceber que o ângulo de contato após o tratamento com VUV tornou a amostra mais hidrofílica, o que realmente indica a enxertia de O₂ na superfície, no qual pode ser comparada com o trabalho de Wanke e colaboradores⁴⁵ que trataram a superfície de PP injetado através da técnica de plasma ou VUV, por um período de 0 a 60 minutos em exposição de oxigênio.

Observaram que o melhor tratamento era de 20 minutos, no qual o valor de WCA do PP era de 98° e após o tratamento atingiu um valor de 58°. Valores bastante semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Após o enxerto com o 5-isotiocianato-1-naftol, pôde-se perceber que ocorre uma mudança no valor de WCA após a irradiação UV, no qual o valor decai em alguns graus do seu ângulo sem irradiação, o que deve estar interligado ao fato de que a molécula enxertada a superfície quando foto excitação liberar íons hidrônio em meio aquoso, formando um equilíbrio ácido-base, podendo estar alterando o WCA da superfície.

Após a discussão dos dados obtidos com os filmes produzidos via *spin coating*, são apresentados os dados produzidos com o filme de polipropileno biorientado, nomeado como BOPP, nos quais foram modificados através de três técnicas diferentes e em seguida

enxertados com 5-isotiocianato-1-naftol (modificados via VUV) ou 5-amino-1-naftol (modificados via ATRP ou foto-enxertia) como descrito anteriormente na metodologia.

Nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho de polipropileno (BOPP) sem tratamento e após os tratamentos de foto enxertia de ácido acrílico, polimerização radicalar por transferência atômica para inserção de glicidil metacrilato e de ultravioleta de vácuo para inserção de oxigênio.

Após estes tratamentos é procedida a enxertia do 5-amino-1-naftol a superfícies modificadas demonstrando as diferentes bandas características que podem ser observadas após cada tratamento.

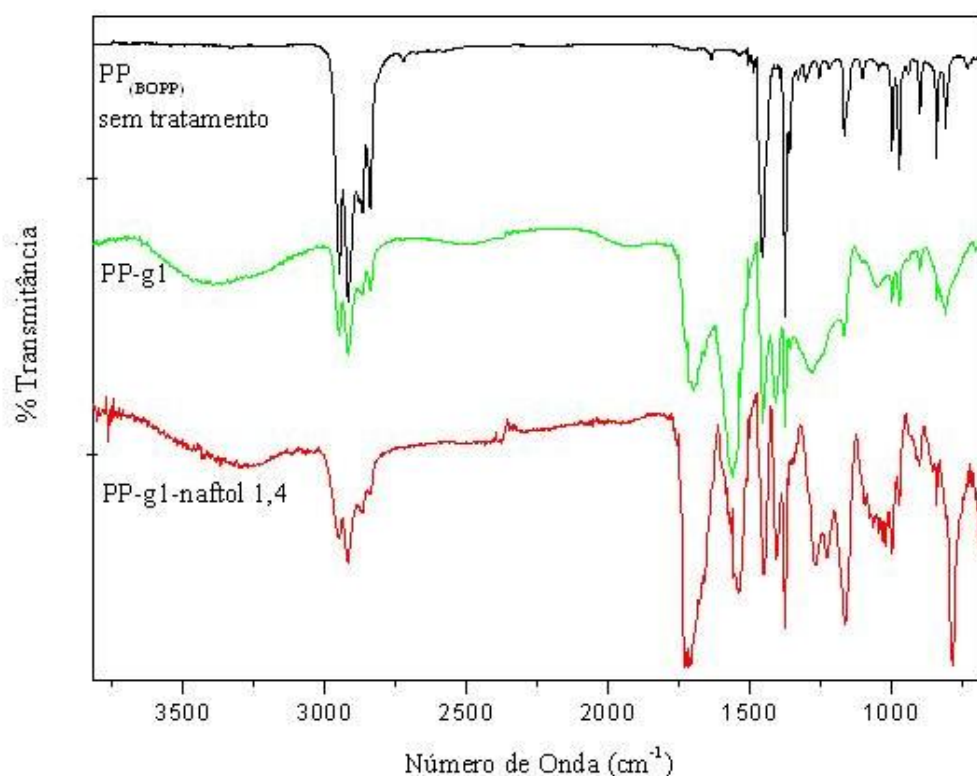


Figura 24. Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do polipropileno(BOPP) sem tratamento, PP com enxertia de ácido acrílico (PP-g1) e PP com enxertia de 5-amino-1-naftol (PP-g1-naftol 1,4).

A Figura 24 apresenta o espectro de infravermelho (ATR-FTIR) do polipropileno (BOPP) sem tratamento, PP(BOPP) após foto enxertia de ácido acrílico o terceiro espectro após foto enxertia de ácido acrílico e posterior enxertia do 5-amino-1-naftol (fotoácido).

Primeiramente é descrito o espectro e as bandas características do polipropileno, onde em 2952, 2919 e 2838 cm⁻¹ estão presentes as bandas de absorção do estiramento C-H (ν C-H), 2720 cm⁻¹ localiza-se a banda de absorção de C-H e do estiramento CH₃, 1456 cm⁻¹ localiza-

se a banda de absorção de CH_3 assimétrico, em 1376 cm^{-1} banda de absorção de CH_3 simétrico.

Em 1165 cm^{-1} a banda de absorção característica da vibração de carbono terciário e em $974, 841$ e 808 cm^{-1} as bandas características de deformação fora do plano de C-H ⁸². Após uma descrição breve do espectro do polipropileno podemos caracterizar as modificações feitas a superfície do mesmo.

Observa-se que após foto enxertia com o ácido acrílico, no espectro correspondente a amostra PP-g1 podemos perceber a presença da banda de absorção em 1712 cm^{-1} , correspondente a carboxila de ácidos carboxílicos ($\nu\text{C=OOH}$)⁸³ e em 1557 cm^{-1} correspondente a carboxilato ($\nu\text{C=OO}^-$)⁸³, o que indica a enxertia de ácido acrílico na superfície de polipropileno.

Resultados semelhantes podem ser encontrados por Witono e colaboradores⁸⁴, onde atribuem a banda em 1700 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) para carbonila após enxertia de poliácido acrílico em amido.

Após a enxertia do 5-amino-1-naftol foi possível verificar uma mudança na região entre 1300 e 1130 cm^{-1} , onde havia uma banda larga, caracterizando o estiramento C-O , após a reação com o 5-amino-1-naftol ocorreu uma modificação nesta região, onde ocorreu o aparecimento de uma banda em 1162 cm^{-1} que pode ser do estiramento de C-N , que não estava presente no espectro antes da reação.

A banda que mais demonstra a mudança é a banda de estiramento de amida próximo a 1650 cm^{-1} , onde pode-se perceber que não ocorreu o desaparecimento da carbonila, porém um alargamento do sinal, se somando com o sinal da amida. Comprovando a enxertia do grupo 5-amino-1-naftol.

A Figura 25 mostra o espectro infravermelho do filme de polipropileno sem tratamento, do filme de polipropileno com o iniciador benzofenonil 2-bromoisobutirato e os filmes após o tratamento com a técnica de polimerização radicalar por transferência atômica para inserção de metacrilato de glicidila e também após a enxertia do 5-amino-1-naftol.

É possível verificar do espectro do polipropileno sem tratamento para o espectro tomado após a imobilização do iniciador que não há aparecimento de nenhuma banda característica da inserção do iniciador.

Para os filmes após o tratamento da técnica de ATRP, onde é feita a polimerização de metacrilato de glicidila, pode-se observar a presença de um pico localizado no espectro entre

1729 e 1733 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), que corresponde à banda de absorção da carbonila do éster do GMA⁴⁸.

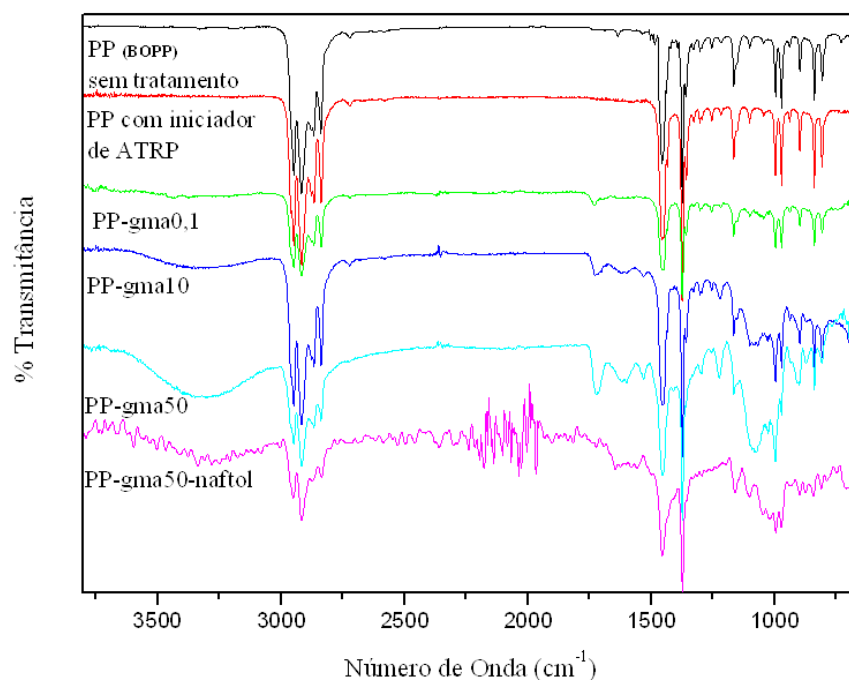


Figura 25. Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do PP (BOPP) sem tratamento, PP após imobilização do iniciador, PP com 0,1mg/mL de iniciador e gma (PP-gma0,1), PP com 10mg/mL de iniciador e gma (PP-gma10), PP com 50mg/mL de iniciador e gma (PP-gma50) e PP após polimerização do metacrilato de glicidila e posterior enxertia com 5-amino-1-naftol.

Também é possível verificar que ocorreu um aparecimento de banda de hidroxila (νOH), o que nos leva a crer que o grupamento epóxi do GMA durante a reação sofreu a abertura do anel, ou seja não é possível fazer o acompanhamento da inserção do GMA pela banda característica de GMA, do grupo epóxi.

A banda característica ($\nu\text{C}=\text{O}$), que corresponde à banda de absorção da carbonila do éster foi relatada por Daneshvar e colaboradores⁸⁵ que enxertaram metacrilato de glicidila em polietileno de média densidade e demonstraram através da técnica de FTIR-ATR o aparecimento da banda de éster característica do GMA, mesmo composto polimerizado neste trabalho.

Mesmo não sendo um método preciso, fez-se relações de bandas de absorção, utilizando a banda de GMA ($1729 - 1733 \text{ cm}^{-1}$) e relacionando com uma banda característica de PP (1443 cm^{-1}), conforme a equação abaixo. Esta banda foi escolhida pois apresenta um único pico. Esta análise foi feita para determinar a taxa de crescimento de cadeia com a concentração de iniciador depositado na superfície.

$$GMA = \frac{C_{GMA}}{C_{CC}} \quad (4)$$

onde C_{GMA} e C_{CC} são a área das bandas de transmissão de $(1729 - 1733 \text{ cm}^{-1})$ e (1443 cm^{-1}) , respectivamente.

A relação destas bandas apresenta os seguintes valores: 0,0918, 0,138 e 0,490, correspondente às amostras PP-gma0,1, PP-gma10 e PP-gma50, respectivamente. Analisando estes valores, observa-se que a relação entre o GMA e a concentração de iniciador é direta, ou seja, quanto maior a concentração de iniciador, maior a concentração de GMA na superfície.

Após o tratamento com o 5-amino-1-naftol foi possível verificar uma pequena mudança no espectro de FTIR-ATR PP-gma50-naftol, onde a banda em 1648 cm^{-1} pode corresponder a banda de amina ($-\text{NH}_2$), bem como um deslocamento da banda próxima a 3300 cm^{-1} , podendo indicar a presença do grupo amina⁸⁶.

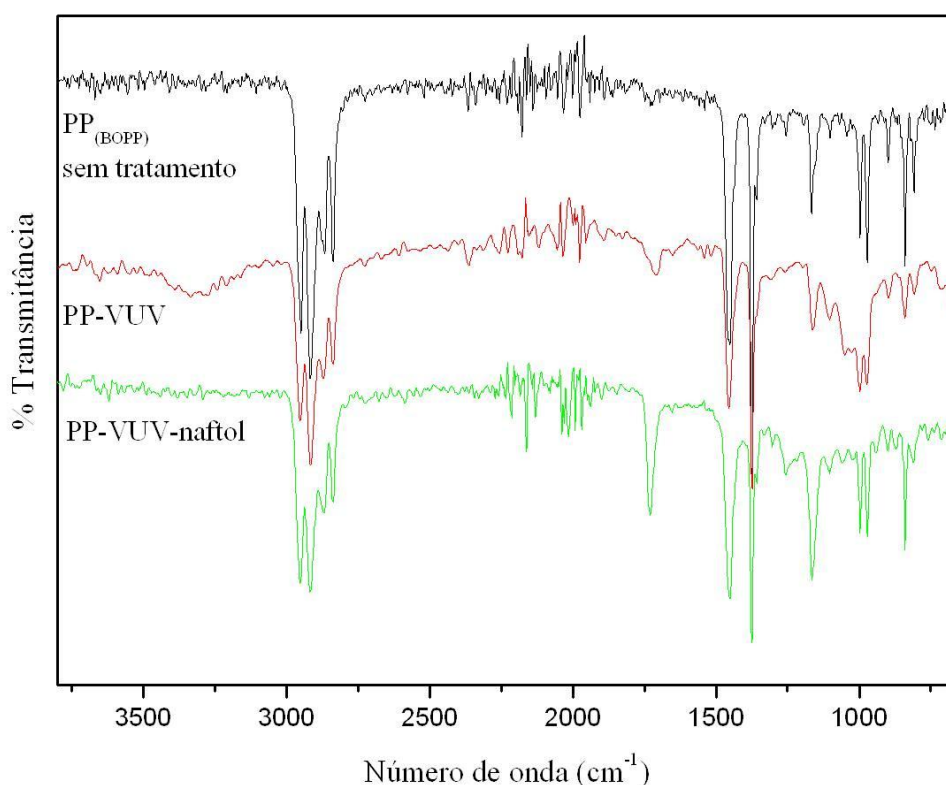


Figura 26. Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do PP_(BOPP) sem tratamento, PP após tratamento via VUV para inserção de O₂ a superfície e após enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol.

A Figura 26 apresenta o espectro de infravermelho, onde se observa o espectro de PP sem tratamento, PP após tratamento via VUV com inserção de O₂ e após tratamento com 5-isotiocianato-1-naftol. Onde observa-se no espectro correspondente a amostra após tratamento com oxigênio (PP-VUV) a presença de bandas de absorção em 1721 cm⁻¹ e em 3200 cm⁻¹ correspondente a carbonila de ácidos carboxílicos (νC=O) e de hidroxila (νO-H)⁸⁷, bem como duas bandas entre 1300 e 1100 cm⁻¹ correspondente a ésteres e aproximadamente 1120 cm⁻¹ de éter, que são grupos gerados através deste tratamento.

Após a enxertia com o 5-isotiocianato-1-naftol, ocorreu o aparecimento da banda em 1258 cm⁻¹, correspondente a estiramento (νC-N)⁸⁸, bem como a banda em 1160 cm⁻¹ corresponde a éter (νCO-C-)⁸⁸ aumentou de intensidade, ou seja, após o enxerto ocorre a mudança de um maior número de grupos éteres como demonstrados na metodologia como deveria proceder a reação.

O trabalho de Wanke e colaboradores⁸⁹ modificaram PP através de plasma inserindo oxigênio a superfície e posterior tratamento de enxertia de POSS-NCS (Sisquioxano poliédrico oligomérico, modificado como no presente trabalho onde possui isotiocianato ligado ao composto), através de FTIR-ATR, comprovaram a ligação covalente do isotiocianato a superfície modificada pois ocorreu o aparecimento de bandas características do POSS (νSi-O-Si) e o não aparecimento da banda de isotiocianato (-N=C=S), que por sua vez, após reacionar se transforma em uma amida (-NH-CO=S).

Tendo em vista uma maior compreensão dos dados anteriores e para confirmar a modificação química realizada na superfície foram realizadas análises de XPS, nas superfícies PP-g1-naftol1,4, PP-gma50-naftol e PP-VUV-naftol. Foram escolhidas as superfícies com maior quantidade de iniciador de ATRP, onde a possibilidade de enxerto 5-amino-1-naftol pode ser maior e também a amostra foto-enxertada com ácido acrílico, onde foi adicionado maior quantidade de 5-amino-1-naftol.

A Figura 27 apresenta os espectros de *survey* para as amostras PP-vuv-naftol, PP-gma50-naftol e PP-g1-naftol 1,4.

Ambos *surveys* mostram a presença de N1s, elemento que compõe o grupo (-NH₂) presente no composto 5-amino-1-naftol decorrente do tratamento realizado nas superfícies foto enxertadas de PP-g1-naftol 1,4 e enxertadas via ATRP de PP-gma50-naftol e também no isotiocianato (-NCS), presente no 5-isotiocianato-1-naftol enxertado em PP-vuv-naftol modificado via VUV, indicando a presença do composto 5-isotiocianato-1-naftol, como esperado.

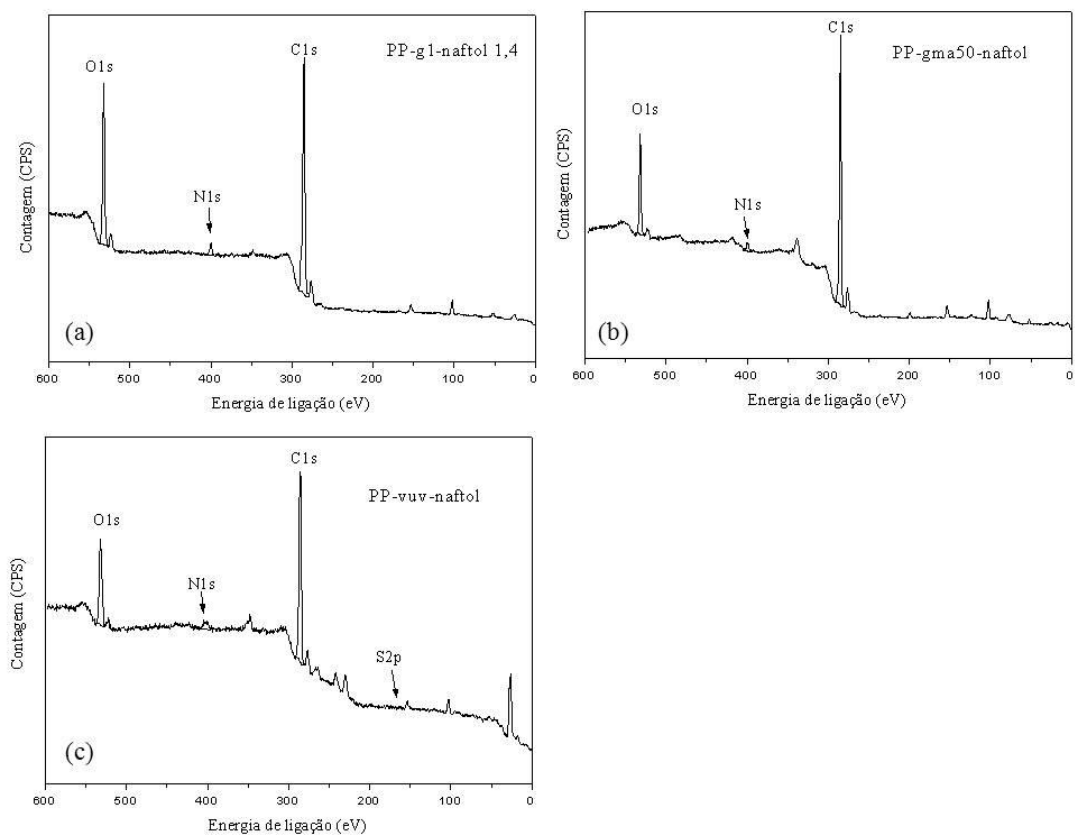


Figura 27. Espectro *survey* das amostras (a) PP-g1-naftol 1,4, (b) PP-gma50-naftol e (c) PP-vuv-naftol.

Na forma de tabela estão demonstradas as concentrações dos elementos presentes em ambas às amostras analisadas no *survey*, Tabela I.

Tabela I: Concentração elemental superficial presentes nas amostras PP-g1-naftol1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.

Amostra	Elemento		
	C	O	N
PP-g1-naftol 1,4	79,75	18,05	2,19
PP-gma50-naftol	86,3	11,1	2,57
PP-VUV-naftol	81,2	14,86	3,93

A presença do elemento N1s nas amostras é crucial para comprovação da presença do composto na estrutura das superfícies modificadas, pois sem que se pudesse comprovar a

presença dos mesmos, seria impossível dizer que a mudança de molhabilidade dos filmes apresentados mais adiante no presente trabalho, era decorrente do fenômeno de molhabilidade reversível estudado no trabalho com as moléculas derivadas do composto de α -naftol.

Foram analisadas amostras representativas de cada grupo, pois como se pode observar em PP-g1-naftol 1,4a intensidade do sinal do N1s é de aproximadamente 2,2% de nitrogênio, o que seria ainda mais baixo em PP-g1-naftol 1.

Da mesma forma PP-gma50-naftol a intensidade de N1s é aproximadamente de 2,6%, o que seria ainda mais baixo para as demais amostras, devido a isto foram escolhidas as amostras que de certa forma poderiam possuir maior quantidade para representar e comprovar a reação de enxertia do composto na categoria.

A deconvolução do sinal C1s das amostras PP-g1-naftol 1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol estão representadas na Figura 28, a qual indica a contribuição de elétrons referentes à ligação do nitrogênio com o carbono (C-N) juntamente com carbono ligado a hidroxila (C-OH) respectivamente em 285,8, 286,7 e 286,4 eV.

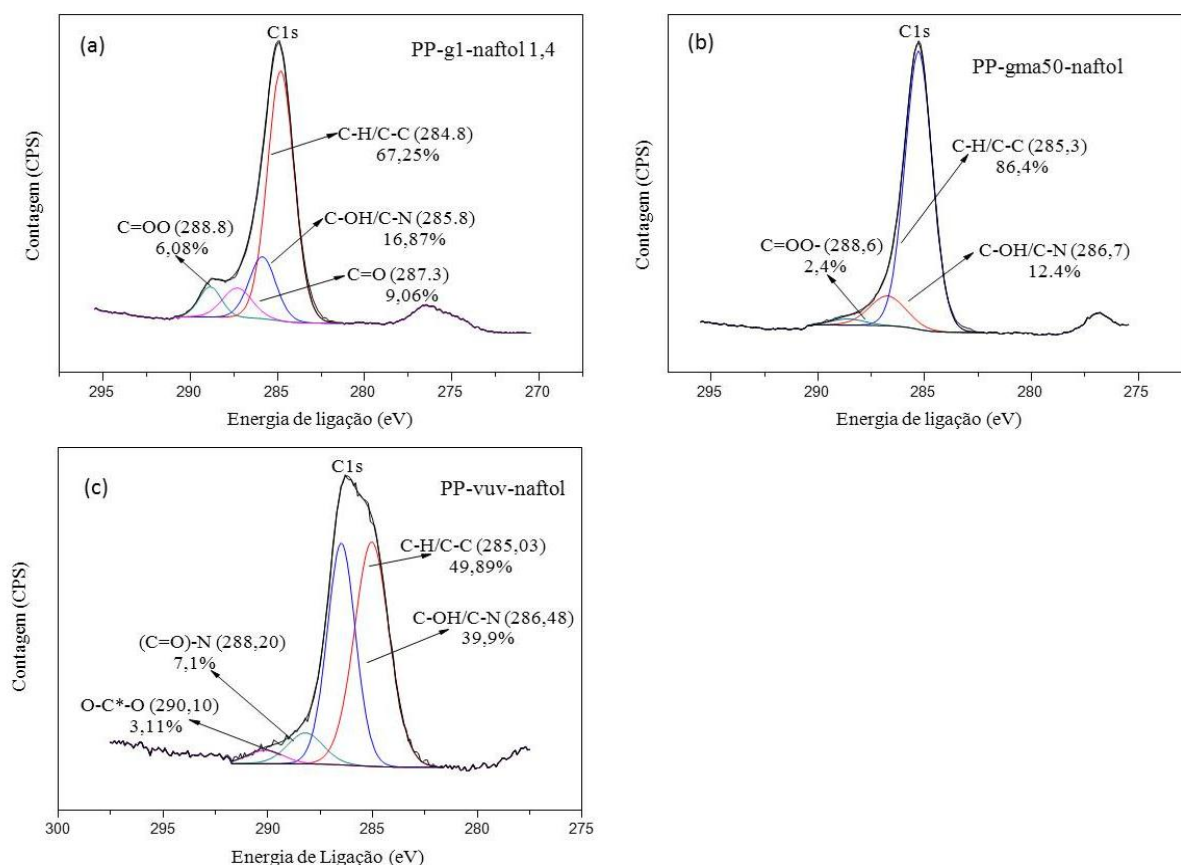


Figura 28. Deconvolução do sinal C1s das amostras(a) PP-g1-naftol 1,4, (b) PP-gma50-naftol e (c) PP-vuv-naftol.

Para a superfície de PP-vuv-naftol ainda há uma contribuição da ligação (C=O)-N em 288,20 eV confirmando a estrutura de grupo inserido na superfície⁹⁰⁻⁹³. Na Tabela II estão apresentados os sinais de C1s das amostras PP-g1-naftol 1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.

Através desta técnica pode se confirmar os dados produzidos no trabalho, os quais não são ficam claros pela técnica de infravermelho, pois não aparecem picos característicos do reagente enxertado a superfície, como no exemplo de ATRP onde pouco foi percebido.

Através do XPS pôde-se perceber a presença de 12,4% de uma mistura de C-OH /C-N que confirma que o composto está presente na superfície PP-gma50- α .

O mesmo ocorre para as demais superfícies analisadas, embora que já tenha ficado claro através do infravermelho que o composto estava presente nas superfícies foto enxertada com ácido acrílico, chamadas de PP-g1-naftol 1 e PP-g1-naftol 1,4.

Tabela II: Análise do sinal C1s das amostras PP-g1-naftol 1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.

Amostra	Elemento	Posição(eV)	Assinatura	% de Área
PP-g1-naftol 1,4	C1s	284,80	C-H/C-C ⁹²	67,25
		285,85	C-OH/C-N ^{90, 91}	16,87
		287,30	N-C=O ^{91, 92}	9,06
		288,84	C=OO ⁹³	6,80
PP-gma50-naftol	C1s	285,30	C-H/C-C ⁹³	85,44
		286,75	C-OH/C-N ⁹²	12,14
		288,60	COO éster ⁹⁴	2,41
PP-VUV-naftol	C1s	285,03	C-H/C-C ⁹⁰	49,89
		286,48	C-OH/C-N ^{30, 93}	39,94
		288,20	(C=O)NH ⁹⁵	7,1
		290,10	C=O ⁹⁶	3,11

Já na Figura 29 são apresentados os sinais da deconvolução dos O1s das amostras.

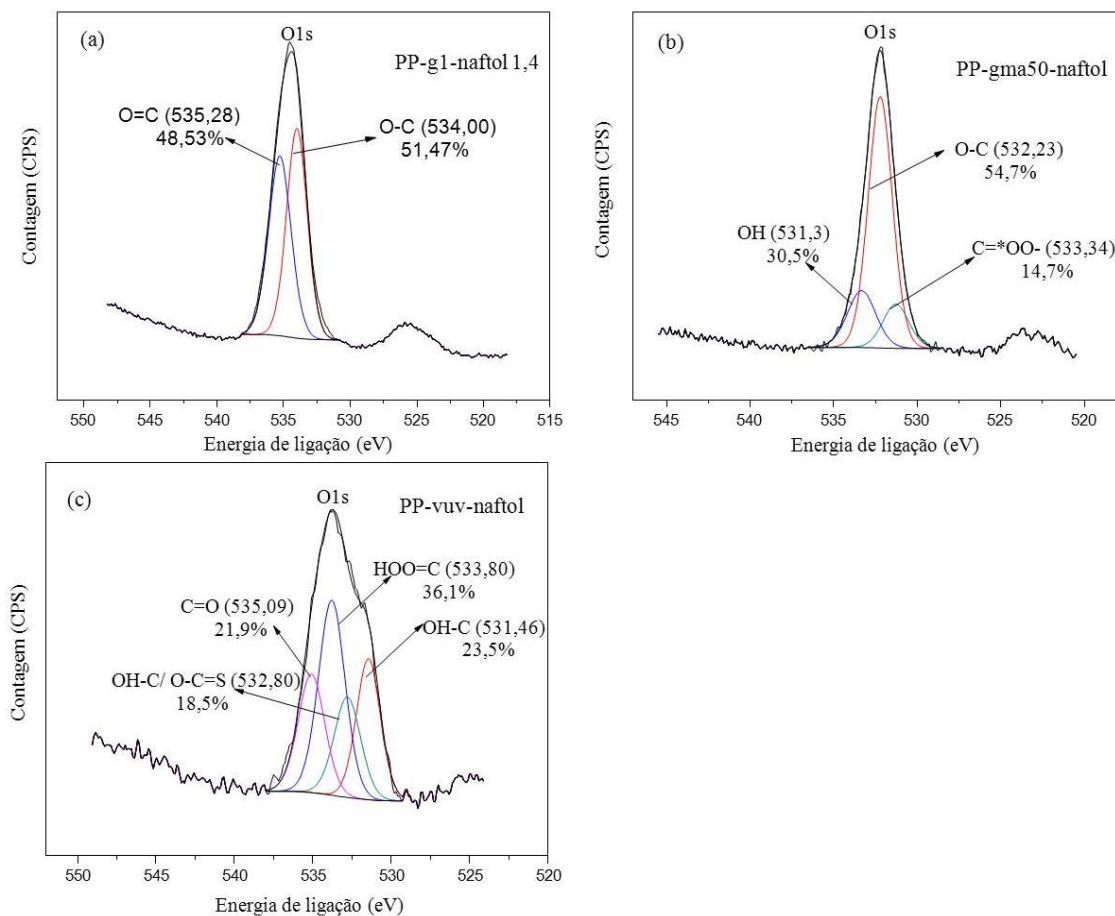


Figura 29. Deconvolução do sinal O1s das amostras (a) PP-g1-naftol 1,4, (b) PP-gma50-naftol e (c) PP-vuv-naftol.

Onde foi possível verificar as ligações do oxigênio com os demais elementos presentes na estrutura da modificação. E estão apresentadas na Tabela III as assinaturas das amostras PP-g1-naftol 1,4 representando O-C e O=C, a amostra PP-gma50-naftol com assinaturas de OH, O-C e COO, e a amostra PP-VUV-naftol com assinaturas de OH-C, OH-C ou O-C=S, HO-C/O=C-N e C=O, elucidando as estruturas inseridas no PP modificado.

Tabela III: Análise do sinal O1s das amostras PP-g1-naftol 1,4, PP-gma50-naftol e PP-vuv-naftol.

Amostra	Elemento	Posição(eV)	Assinatura	% de Área
PP-g1-naftol 1,4	O1s	534,00	O-C	51,47
		535,28	O=C	48,53
PP-gma50-naftol	O1s	531,29	OH ⁹⁷	30,51
		532,23	O-C	54,75
		533,34	COO ⁹⁷	14,72
PP-VUV-naftol	O1s	531,46	OH-C ⁹⁸	23,51
		532,80	OH-C/O-C=S ⁹⁷	18,52
		533,80	HQ-O=C/ O=C- N ⁹⁸	36,10
		535,09	C=O	21,85

São apresentados na Figura 30 os dados de XPS do N1s, juntamente com as análises do sinal de N1s na Tabela IV das amostras PP-g1-naftol 1,4 e PP-gma50-naftol.

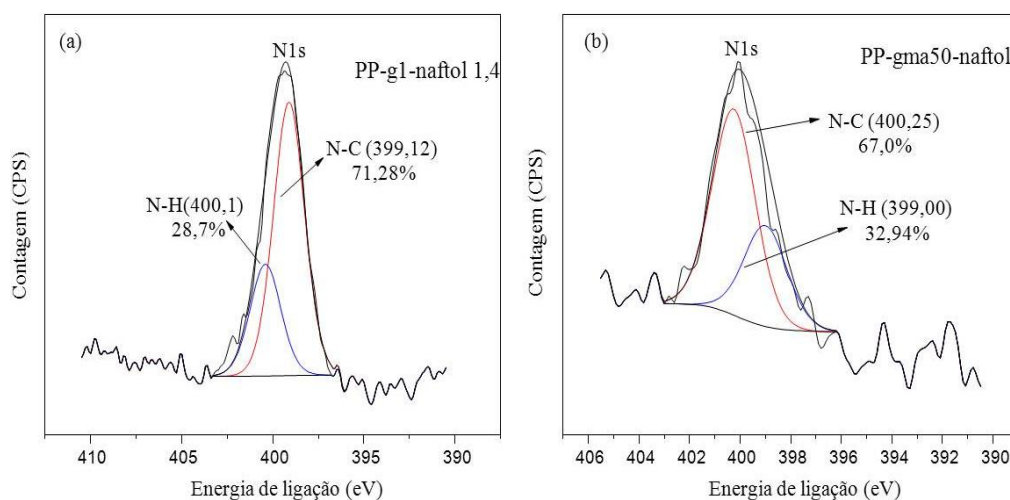


Figura 30. Deconvolução do sinal N1s das amostras (a) PP-g1-naftol 1,4 e(b) PP-gma50-naftol.

Já para a amostra PP-vuv-naftol com o passar do tempo de análise não conseguiu-se detectar a região de N1s, ou seja, é possível que devido a intensidade e energia dos fótons de raios-X a amostra tenha sofrido uma degradação e por ser uma modificação tão superficial e sensível, não se conseguiu mais detectar o composto.

Porém é visível que o sinal de N1s está presente no survey e se pode identificar nas energias de ligação a presença do mesmo no C1s.

Tabela IV: Análise do sinal N1s das amostras PP-g1-naftol 1,4 e PP-gma50-naftol.

Amostra	Elemento	Posição (eV)	Assinatura	% de Área
PP-g1-naftol 1,4	N1s	399,12	N-C	71,28
		400,12	N-H ⁹⁹	28,71
PP-gma50-naftol	N1s	399,00	N-H	32,94
		400,25	N-C ⁹³	67,05

Na Figura 31, é possível verificar a morfologia das amostras. Primeiramente é representada a amostra do PP_(BOPP) sem tratamento, em seguida estão representadas as amostras tratadas via VUV e com 5-isotiocianato-1-naftol, após as amostras tratadas pela enxertia de ácido acrílico e 5-amino-1-naftol e após estão as amostras tratamento via ATRP e 5-amino-1-naftol.

Visualiza-se nas micrografias de PP_(BOPP) sem tratamento uma superfície homogênea, com alguns pontos brancos, podendo ser algum aditivo que possui no PP ou impureza. Em seguida a amostra de PP-VUV-naftol, a qual parece com partes em camadas, como se houvesse um depósito em partes, ou declives, em camadas.

As amostras PP-g1-naftol 1 e PP-g1-naftol 1,4 tratadas com ácido acrílico e 5-amino-1-naftol tem aparência de rugosa, PP-g1-naftol 1,4 mais que a outra. As amostras de PP-gma0,1-naftol, PP-gma10-naftol e PP-gma50-naftol aparentam uma maior aspereza que a de PP sem tratamento, onde os pontos parecem maiores que na amostra sem tratamento.

O comportamento esperado era de que a superfície de PP sem tratamento fosse mais homogênea do que quando comparada com as superfícies tratadas, pois sabemos que o PP é hidrofóbico e de baixa rugosidade, se espera uma superfície de baixa rugosidade, homogênea, o que influencia na sua morfologia¹⁶.

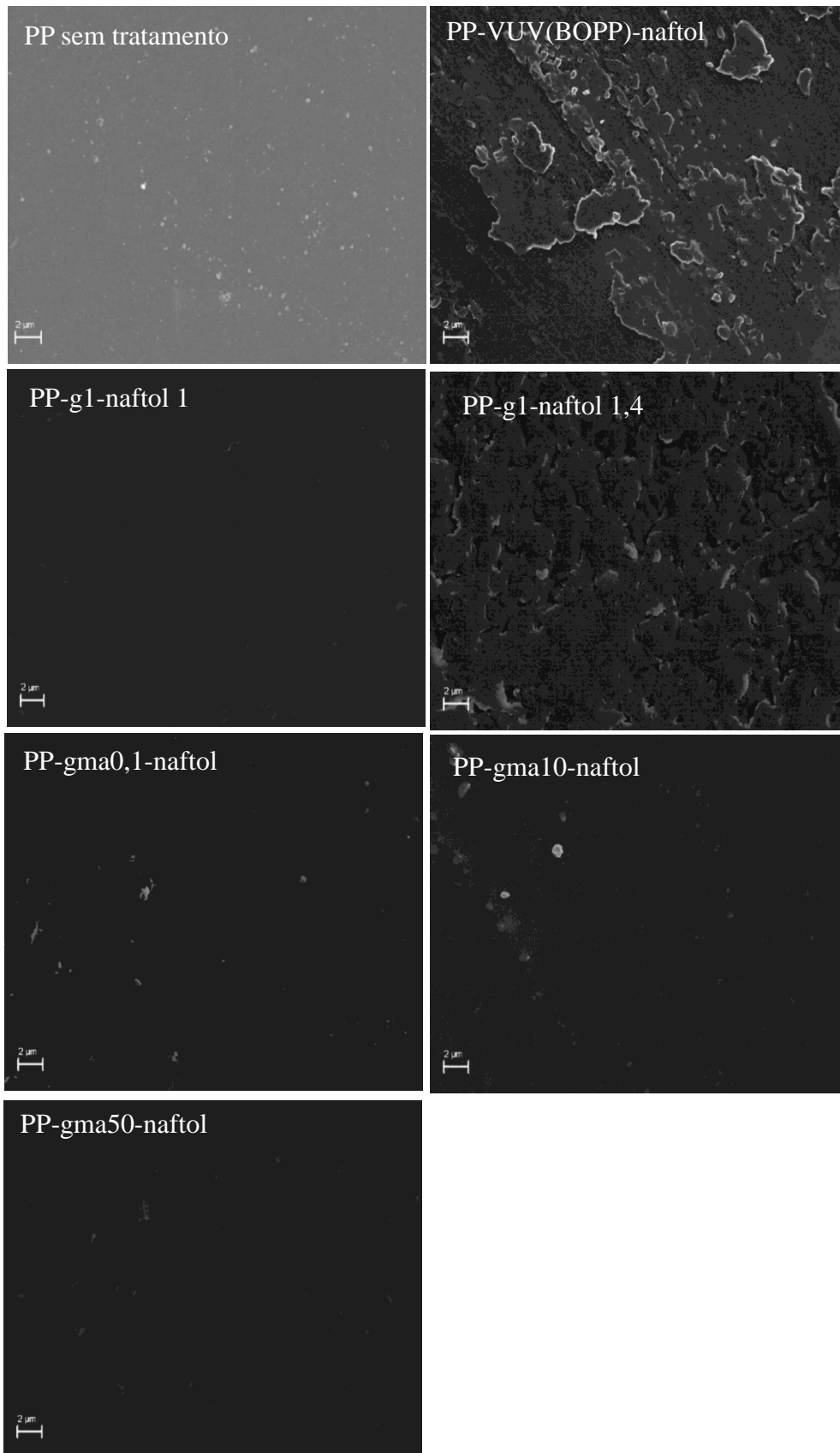


Figura 31. Micrografias de MEV dos filmes de PP sem tratamento e após os tratamentos de VUV, foto enxertia de ácido acrílico, ATRP para inserção de metacrilato de glicidila e posterior tratamento com fotoácido.

O que se pode observar é que as superfícies PP-VUV_(BOPP)-naftol e a PP-g1-naftol 1,4 que são respectivamente superfícies tratadas com VUV e foto enxertada de ácido acrílico são as que a morfologia se modificou mais, PP-g1-naftol 1 também foi tratada com ácido acrílico, porém o tratamento adicional com 5-amino-1-naftol está em menor proporção em relação ao ácido acrílico, o que pode ter influenciado na morfologia do filme.

Acredita-se que esta mudança morfológica mais marcante dos filmes PP-VUV_(BOPP)-naftol e PP-g1-naftol 1,4 está atrelada diretamente aos tratamentos de VUV e de foto enxertia, nos quais estão expostos a lâmpada VUV e UV respectivamente, o qual podem não só estar modificando as superfícies, mas também degradando as mesmas³¹.

Este comportamento não foi verificado tão acentuado em PP-g1-naftol 1 acredita-se devido ao tratamento com o ácido acrílico ser um tratamento chamado de polimerização aleatória e pode ser que o enxerto com ácido acrílico justamente na parte onde foi tratada como PP-g1-naftol 1 não foi tão abrasivo.

Devido a isto pode ser que não foi verificado grande mudança morfológica quanto no filme de PP-g1-naftol 1,4 ou ainda pode ser que este fenômeno morfológico está associado diretamente a reação do 5-amino-1-naftol que está em maior proporção a superfície e alterou em maiores proporções a superfície de PP-g1-naftol 1,4 do que a de PP-g1-naftol 1.

Já em PP-VUV_(BOPP)-naftol pode estar ligado aos dois fatores, tanto ao tratamento via VUV e também ao 5-isotiocianato-1-naftol. Nas demais superfícies não pode ser observado esta mudança morfológica mais acentuada talvez, pois o tratamento via radicalar (ATRP) não é um tratamento tão abrasivo a superfície quanto os demais.

Este tratamento é um tratamento controlado, onde se as cadeias são adicionadas de forma ordenada e sequencial a superfície, não atacando a superfície e sim fazendo com que seu crescimento de cadeia se dê ao longo do monômero que está sendo enxertado. Após a análise morfológica dos filmes tratados são apresentados os dados de análise de rugosidade das amostras.

A rugosidade das amostras foram obtidas a partir de imagens 20 µm por 20 µm. A Figura 32 mostra a representação em 3D, das imagens obtidas por AFM, para as amostras não tratadas (BOPP sem tratamento). As quais foram analisadas com duas ponteiros diferentes, para verificar a equivalência da técnica com diferentes especificações pois não foram encontradas ponteiros equivalentes as utilizadas no mestrado sanduíche.

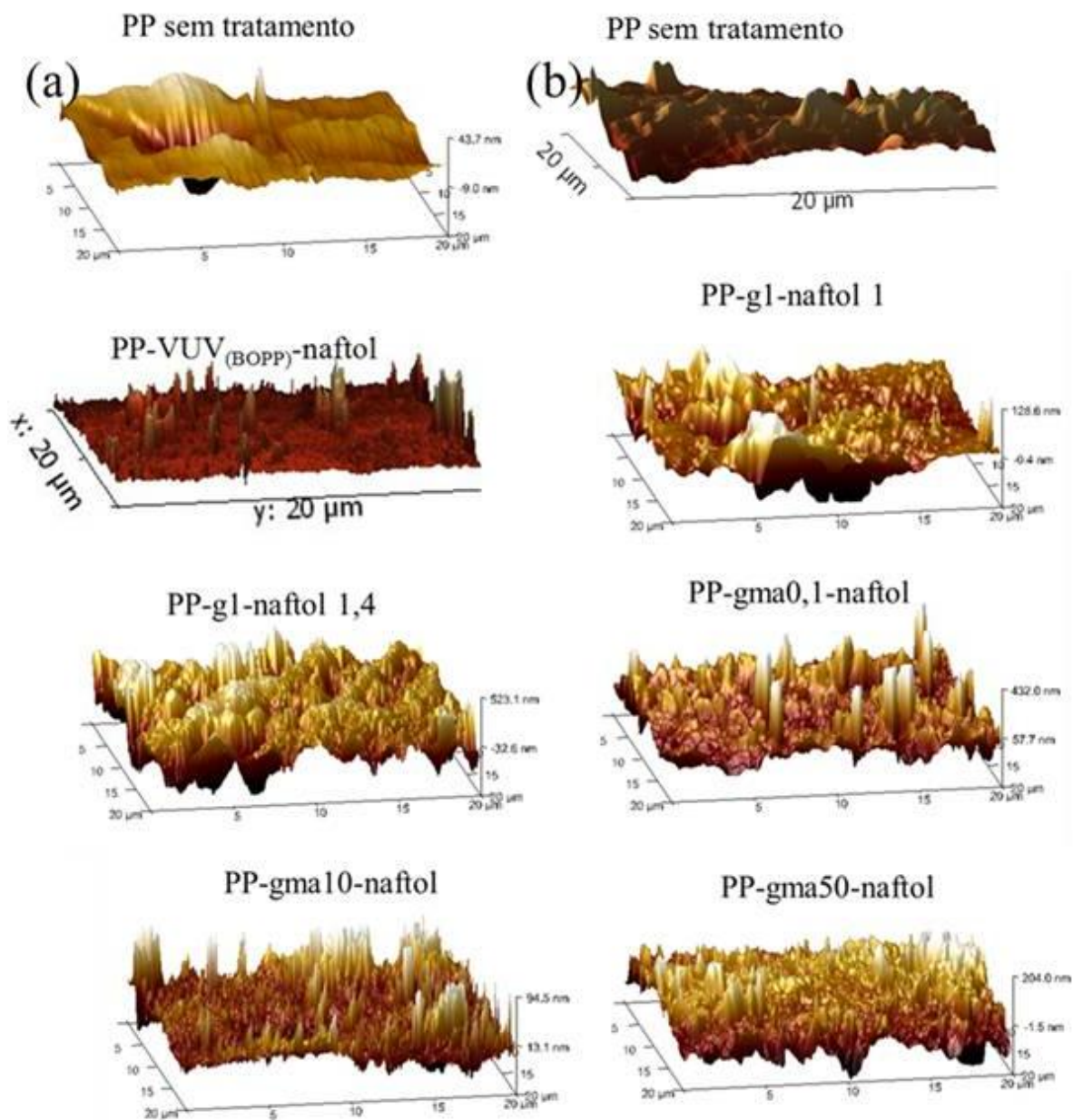


Figura 32. Imagens de AFM das amostras PP sem tratamento(a) e (b) e após os tratamentos de VUV, enxertia de ácido acrílico, ATRP para inserção de metacrilato de glicidila e posterior tratamento com 5-isotiocianato-1-naftol ou 5-amino-1-naftol..

A amostra PP-VUV_(BOPP)-naftol, produzida na UFRGS, foi analisada com ponteira e especificações iguais a da imagem PP_{BOPP} sem tratamento (b) e as demais amostras analisadas com a mesma ponteira e especificações iguais a de PP_{BOPP} sem tratamento (a) produzidas no mestrado sanduíche como descrito na metodologia.

A amostras se equivalem para serem comparadas pois os valores das medidas feitas através do método de AFM com as duas ponteiros diferentes para o PP_{BOPP} sem tratamento estão na mesma ordem de grandeza.

Tabela V: Valores de rugosidade das amostras modificadas e do PP (BOPP) sem tratamento.

Amostra	Rugosidade (nm)
PP sem tratamento (a)Argentina	4
PP sem tratamento (b)Brasil	8
PP-VUV(BOPP)-naftol	65
PP-g1-naftol1	21
PP-g1-naftol1,4	103
PP-gma0,1-naftol	47
PP-gma10-naftol	11
PP-gma50-naftol	27

Pode-se observar que a imagem de PP_{BOPP} sem tratamento (a) obteve-se uma rugosidade de 4 nm e a imagem PP_{BOPP} sem tratamento (b) encontrou-se uma rugosidade de 8 nm, na mesma ordem de grandeza que a outra. Em função disso foi possível comparar as demais amostras como demonstradas na Tabela V.

A amostra tratada via VUV onde é feita a inserção de O₂ e posterior enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol, chamada de PP-VUV-naftol, possui R_{rms} de 65 nm e poucos picos, para as amostras enxertadas com ácido acrílico e posterior enxertia de 5-amino-1-naftol, chamadas de PP-g1-naftol1 e PP-g1-naftol 1,4 possuem R_{rms} de 21 nm e 103 nm respectivamente, as quais possuem visualmente um número maior de picos.

As amostras tratadas por ATRP inserindo metacrilato de glicidila e posterior enxertia de 5-amino-1-naftol, denominadas respectivamente de PP-gma0,1-naftol, PP-gma10-naftol e PP-gma50-naftol, possuem valores de R_{rms} de 47, 11 e 27 nm respectivamente e são mais homogêneas que as demais amostras, possuindo menor quantidade de picos, na qual a amostra PP-gma10-naftol aparentemente é a que possui maior quantidade de picos dentre as três.

O que se pode observar das amostras tratadas pelas diferentes métodos é que a maior rugosidade é da amostra enxertada com ácido acrílico e com maior quantidade de 5-amino-1-naftol.

A amostra tratada pelo método de VUV possui uma rugosidade que decaí em quase a metade do valor encontrado para PP-g1-naftol1,4 e próximo a este valor a amostra PP-gma0,1-naftol, onde possui a menor concentração de iniciador de ATRP e as demais amostras possuem rugosidade muito semelhantes.

Em princípio era esperada uma rugosidade alta para amostras enxertadas com ácido acrílico, devido a ser uma polimerização aleatória e enxertar cadeias de ácido acrílico de forma desordenada ao polipropileno, fazendo com que assim a amostra fosse bastante rugosa.

No trabalho de Kumari e Colaboradores¹⁰⁰ modificaram o filme de polipropileno com copolímero de N-isopropilacrilamida/ácido acrílico o qual foi enxertado por irradiação de alta energia, no qual o grau de enxerto foi entre 4 e 10 % , onde os autores puderam observar que a rugosidade da amostra de PP sem tratamento era de 3,6 nm. Valor próximo do encontrado para a amostra de PP estudada na presente dissertação, e após 9,5% de grau de enxerto do copolímero a rugosidade do material passou a ser de 10 nm.

Porém pode-se demonstrar que as rugosidades são alteradas pelos tratamentos e que o enxerto de ácido acrílico é inferior neste trabalho e mais abrasivo a superfície, alterando mais a superfície, bem como 5-amino-1-naftol também pode estar incrementando a rugosidade da superfície.

Foram feitas imagens em diferentes pontos das amostras e foi possível observar que nas superfícies modificadas via ATRP, quanto maior era a quantidade de iniciador, mais regular eram as superfícies, uma vez que a análise em regiões diferentes indica que o valor R_{rms} não varia muito na amostra PP-gma50-naftol. Isso pode ser um indicativo de que a enxertia de 5-amino-1-naftol também foi mais efetiva nesta amostra.

Por ser uma polimerização controlada, é possível observar que sua rugosidade também pode estar sendo influenciada devido ao crescimento ordenado das cadeias, no qual é refletido nos valores baixos de R_{rms} , inclusive em relação aos valores de R_{rms} obtidos pelas outras técnicas de modificação estudadas neste trabalho.

Já para as amostras de PP-g1-naftol 1 e PP-g1-naftol 1,4 estes valores de R_{rms} obtidos são bastante variáveis nas regiões da amostra, podendo ser justificado devido a polimerização ser aleatória à superfície. Bem como na superfície tratada pela radiação VUV, onde pode-se verificar através das micrografias uma grande diferença na morfologia da superfície, sendo bastante irregulares.

Polipropileno biorientados foram modificados pela técnica de descarga de corona com vapor de ácido acrílico por Kalapat e Amornsakchai¹⁰¹ no qual a rugosidade inicial do polímero era de 5,44 nm após exposição ao ar obtiveram uma rugosidade de 24,49 nm e também PP com exposição de vapor de ácido acrílico, obtendo rugosidades de 34,68 nm.

Podemos observar que a rugosidade dos filmes sem tratamentos encontradas por Kalapat e Amornsakchai¹⁰¹ é muito semelhante da encontrada neste trabalho e após tratamento com

vapor de ácido acrílico as rugosidades não são iguais, isto pode estar atrelado aos diferentes sistemas de tratamentos e as mudanças físicas que cada um pode ocasionar.

Também foram feitos estudos para verificar a molhabilidade da superfícies dos filmes, confirmando assim se os tratamentos sugeridos nas superfícies foram efetivos. O valor para o ângulo de contato (WCA) do PP sem tratamento é de $99 \pm 2^\circ$, após enxertia com ácido acrílico este ângulo cai para $50 \pm 1^\circ$, e após a enxertia do 5-amino-1-naftol o ângulo de contato PP-g1-naftol1 é de $81 \pm 4^\circ$ e com a presença de luz este ângulo é de $73 \pm 5^\circ$.

O mesmo é feito para a amostra PP-g1-naftol1,4, no qual o ângulo de contato é de $84 \pm 4^\circ$ e com presença de luz é de $76 \pm 5^\circ$. O comportamento no WCA antes e após o tratamento com ácido acrílico, no qual ocorreu uma diminuição de aproximadamente 50% do valor, onde aumentou a molhabilidade também é demonstrado no trabalho de Balart e colaboradores¹⁰² que com exposição de 30 segundos com a lâmpada, obteve uma redução semelhante de WCA, de 50% do valor inicial.

Porém após o tratamento com o 5-amino-1-naftol ocorreu um incremento no ângulo de contato o que pode estar atrelado a molécula que possui uma menor polaridade em relação ao poli(ácido acrílico) enxertado na etapa anterior, bastante polar, devido os grupamentos carboxílicos.

Com a incidência de luz ocorre um decaimento no WCA que acredita-se pode ser atribuído ao equilíbrio ácido-base que ocorre com a molécula frente a radiação. Este equilíbrio ácido-base é estudado em alguns trabalhos com diferentes aplicabilidades, bem como o estudo da modificação do pH de derivados do α -naftol para reações catalisadas por ácidos como no trabalho de Nunes e colaboradores⁷⁵ e também no trabalho de Mironczyk e colaboradores¹⁰³.

Os WCA da superfície de polipropileno em tratamento é de $99 \pm 2^\circ$ e para as amostra após a enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol os ângulos de contatos estão apresentados na Tabela VI.

Como se pode perceber na Tabela VI, os ângulos de contato estão com valores com aproximadamente 20° ou menos abaixo do valor de WCA de PP sem tratamento. Após a irradiação das amostras com a lâmpada UV ($\lambda=254\text{nm}$) ocorreu um decaimento de poucos graus para todas as amostras.

A maior queda no ângulo de contato está na amostra PP-gma50-naftol, o que pode ter influência na melhor enxertia de 5-amino-1-naftol, pois é a superfície que possui maior

enxertia de metacrilato de glicidila, demonstrada pelos cálculos de concentração de GMA a enxertados a superfície.

Tabela VI: Ângulos de contato referentes à modificação de PP via ATRP com posterior enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol e estudo da sua molhabilidade foto-reversível.

Amostra	WCA(°)	
	Sem irradiação	Com irradiação*
PP-gma0,1-naftol	84 ± 3°	80 ± 3°
PP-gma10-naftol	80 ± 6°	78 ± 7°
PP-gma50-naftol	83 ± 11°	77 ± 7°

*irradiação de 30 s e $\lambda = 254$ nm.

Huang e colaboradores⁴⁸ modificaram por ATRP o polipropileno e estudaram o efeito de um antibacteriano de *Escherichia Colli*, durante o estudo foram investigados os valores de ângulo de contato no qual o PP sem tratamento tinha valores de 100° e após ATRP este ângulo decaí para valores próximos a 60°, bastante diferentes dos encontrados neste trabalho. Porém como já relatado anteriormente a molécula estudada no trabalho é diferente da citada neste estudo, ocorre um equilíbrio ácido-base quando irradiada¹⁰³ e isto pode estar influenciando na mudança dos valores de WCA da superfície.

Após ter feito o estudo da molhabilidade da superfície e verificar que responde a irradiação UV ($\lambda=254$ nm), foi estudado a reversibilidade da superfície, a qual objetiva-se em verificar se a molhabilidade da superfície retorna a valores próximos ou não do valor inicial após um período frente à irradiação da lâmpada UV.

As superfícies de PP (BOPP) tratadas através de VUV com tempos de 20 minutos de exposição ao O₂ tem um WCA de 66 ± 4°, após o tratamento com o 5-isotiocianato-1-naftol este valor aumentou para 82 ± 2° e com a irradiação da lâmpada UV 69 ± 4°.

O valor de WCA para a amostra de PP utilizada no trabalho de Wanke e colaboradores⁴⁵, onde modificaram através de radiação VUV inserindo O₂ à superfície por alguns períodos de exposição ao gás foram um pouco menores que os encontrados neste trabalho, onde encontrou 58° para amostra exposta com 20 minutos ao oxigênio. Após a modificação com o 5-isotiocianato-1-naftol (fotoácido), não foi encontrado na literatura nenhum trabalho semelhante.

Na Figura 33 são apresentados gráficos das amostras modificadas via VUV, enxertia de ácido acrílico, ATRP de GMA com posterior enxertia de 5-isotiocianato-1-naftol para a

amostra modificada via VUV e 5-amino-1-naftol para as demais amostras, respectivamente. No qual foi estudado a molhabilidade foto-reversível da superfície frente à radiação UV (254nm), com exposição de 5 minutos a lâmpada e posterior período de 10 minutos no escuro, no qual foram estudados quatro ciclos em cada amostra.

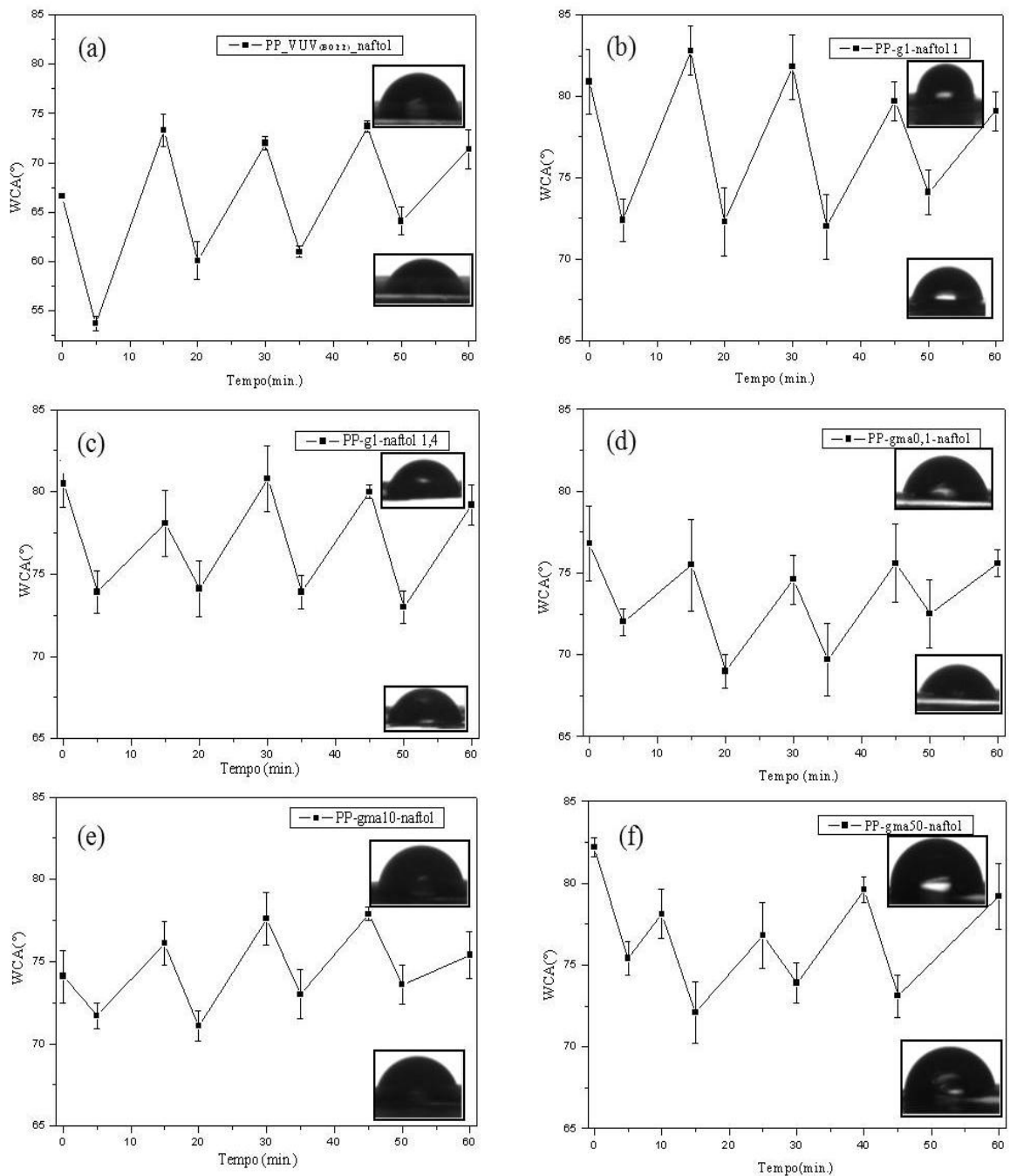


Figura 33. Estudo de molhabilidade foto-reversível da amostra (a) PP-VUV(BOPP)-naftol, (b) PP-g1-naftol-1, (c) PP-g1-naftol-1,4, (d) PP-gma0,1-naftol, (e) PP-gma10-naftol e (f) PP-gma50-naftol frente à radiação UV ($\lambda=254\text{nm}$) após 5 minutos e posterior período de 10 minutos da amostra no escuro, quatro ciclos de reversibilidade.

Pôde-se observar que as amostras possuem uma mudança de molhabilidade frente à irradiação, quando colocadas no escuro às amostras retornam a valores próximos aos iniciais, muitas amostras tomam valores até maiores que os iniciais. Todas as amostras demonstraram uma mudança no valor de WCA frente à irradiação com a lâmpada UV umas tem uma melhor resposta a lâmpada que outras este fenômeno pode estar atrelado diretamente a melhor enxertia deste à superfície, ou seja, melhor compatibilidade da enxertia do fotoácido com o tratamento anterior.

Pode também estar atrelada com a quantidade que foi enxertada a superfície, pois como podemos observar nas superfícies que foram analisadas por XPS, a intensidade de N1s foi diferente nas amostras, em ambas foram baixas, porém diferentes, ressaltando que as amostras analisadas pela técnica foram as que deveria ter maior quantidade do composto. Talvez fosse necessário desenvolver uma superfície que possuísse maior quantidade.

Porém as melhores respostas a irradiação são as superfícies de PP-VUV(BOPP)-naftol, PP-g1-naftol 1 e PP-g1-naftol 1,4 acredita-se que este fato pode estar ligado a melhor enxertia do fotoácido a superfície do que nas superfícies que foram tratadas via ATRP, talvez o GMA não seja um bom reagente para inserir o fotoácido.

O fenômeno de foto reversibilidade é estudado com diferentes moléculas fotossensíveis¹⁰⁴ no qual faz o mesmo estudo de molhabilidade à superfície. Onde são estudadas moléculas derivadas de azobenzenos, bem como estilbeno e outras moléculas citadas anteriormente.

Verificando assim que ocorreram as modificações propostas no presente trabalho, sendo comprovadas pelas diferentes técnicas as quais foram propostas. É possível confirmar a mudança física e química as superfícies mesmo sem a presença de radiação UV e frente à radiação UV também foi verificada uma mudança na molhabilidade das superfícies propostas ao longo do desenvolvimento do trabalho, umas mais significativas que outras.

As superfícies PP-VUV(BOPP)-naftol, PP-g1-naftol 1 e PP-g1-naftol 1,4 obtiveram valores de WCA mais significativos que as demais amostras, pois se observarmos os desvios padrões das amostras PP-gma01,-naftol, . PP-gma10,-naftol e PP-gma50,-naftol alguns ângulos de contato não sofrem variação se for observado os valores do erro, o que não é observado para as demais amostras.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram modificadas superfícies de polipropileno por três diferentes técnicas, enxertando um composto com características fotoácidas (5-isotiocianato-1-naftol ou 5-amino-1-naftol) à superfície, verificando sua modificação e estudando a sua molhabilidade foto-reversível. Foi possível verificar algumas mudanças nos filmes avaliados pelas técnicas de infravermelho, bem como a mudança morfológica, sendo que foi observada a mudança da característica do filme antes e após os tratamentos. Foi verificada a rugosidade dos filmes antes e após os tratamentos, no qual ocorreu um aumento significativo de rugosidade em todas as amostras. Porém, a maior mudança de rugosidade está nos filmes modificados via foto-enxertia de ácido acrílico onde quando mudou-se a concentração do fotoácido a rugosidade aumentou significativamente. Adicionalmente a isto foram feitos estudos de acompanhamento para verificar durante as etapas a mudança da molhabilidade e verificar a efetiva mudança da característica da superfície e dos tratamentos. Observando que os tratamentos tornaram a superfície mais hidrofílica que a inicial, exceto através da técnica de ATRP, onde se adicionou um composto menos polar, o GMA. Possivelmente, não foi um bom agente para enxertar o 5-amino-1-naftol, ou ainda era pouca a concentração do mesmo na reação. Através da técnica de XPS se pode confirmar que o fotoácido estava presente em todas as superfícies analisadas, o que elucida as metodologias aplicadas, podendo assim verificar que a molhabilidade estudada era do composto em questão. Foi possível verificar a molhabilidade foto-reversível em todas as superfícies. Porém nas superfícies modificadas via ATRP a resposta da molhabilidade foto-reversível apresentou valores menores na diferença entre comportamento sem e com radiação UV. Portanto, foi possível verificar a molhabilidade foto-reversível em todas as superfícies, porém devido aos diferentes tratamentos feitos anteriormente ao enxerto com o fotoácido, é visível que estes tratamentos influenciam na compatibilização do mesmo a superfície e também nos WCA e nas diferenças de valores dos WCA sem e com irradiação. As superfícies de PP-VUV-naftol, PP-g1-naftol 1 e PP-g1-naftol 1,4 foram as que responderam melhor a esta reversibilidade do que as superfícies PP-gma0,1-naftol, PP-gma10-naftol e PPgma50-naftol, isto pode estar ligado ao tipo de técnica utilizada e ao composto usado para enxertar o composto foto-reversível. Portanto, é possível afirmar que foi possível fabricar superfícies com molhabilidade foto-reversível através das três técnicas de modificações propostas, mesmo que elas não respondam de forma homogênea e regular.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yuan, L.; Yu, Q.; Li, D.; Chen, H.; *Macromol. Biosci.* **2011**, 11, 1031-1040.
2. Aguilar, J.; Mendizábal, E.; Nuño-Donlucas, S. M.; Arellano, M.; Puig, J. E.; Rabelero, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 1669-1674.
3. Lee, J.-W.; Son, S.-M.; Hong, S.-I.; *J. F. Eng.* 2008, 86, 484-493.
4. Carradò, A.; Sokolova, O.; Donnio, B.; Palkowski, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 3709-3715.
5. Chiper, A.; Borcia, G.; *Plasma Chem. Plasma Process.* **2013**, 33, 553-568.
6. Karahaliloglu, Z.; Demirbilek, M.; Sam, M.; Erol-Demirbilek, M.; Saglam, N.; Denkbaz, E. B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 1904-1912.
7. Kaur, I.; Sharma, N.; Kumari, V.; *Fiber. Polym.* **2013**, 14, 507-517.
8. Li, G.; He, G.; Zheng, Y.; Wang, X.; Wang, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 1951-1959.
9. Kessler, F.; Kuhn, S.; Radtke, C.; Weibel, D. E.; *Polym. Int.* **2013**, 62, 310-318.
10. Lapshin, R. V.; Alekhin, A. P.; Kirilenko, A. G.; Odintsov, S. L.; Krotkov, V. A.; *J. Synch. Investig.* **2010**, 4, 1-11.
11. Ibrahim, K. A.; Al-Muhtaseb, A. H.; Prucker, O.; Ruhe, J.; *J. Polym. Res.* **2013**, 20.
12. Jin, C. F.; Yan, R. S.; Huang, J. G.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17519-17525.
13. Supaphol, P.; Lin, J.-S.; *Polymer* **2001**, 42, 9617-9626.
14. Wang, C.; Zhang, Z.; Ding, Q.; Jiang, J.; Li, G.; Mai, K.; *Thermochim. Acta* **2013**, 559, 17-22.
15. Rosário, F.; Pachekoski, W. M.; Silveira, A. P. J.; Casarin, S. A.; Santos, S. F. d.; Júnior, H. S.; *Polímeros* **2011**, 21, 90-97.
16. Pandiyaraj, K. N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Gao, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 3965-3971.
17. Dolce, C. J.; Keller, J. E.; Stefanidis, D.; Walters, K. C.; Heath, J. J.; Lincourt, A. L.; Norton, H. J.; Kercher, K. W.; Heniford, B. T.; *Surgical Innovation* **2012**, 19, 295-300.
18. Ozcalik, O.; Tihminlioglu, F.; *J. F. Eng.* **2013**, 114, 505-513.
19. Bivainyte, A.; Mikučioniene, D.; Kerpauskas, P.; *Medziagotyra* **2012**, 18, 167-171.
20. Hufenbach, W.; Böhm, R.; Thieme, M.; Winkler, A.; Mäder, E.; Rausch, J.; Schade, M.; *Mater. Des.* **2011**, 32, 1468-1476.

21. Shimizu, T.; Yoshino, R.; Ishiuchi, S.-i.; Hashimoto, K.; Miyazaki, M.; Fujii, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 557, 19-25.
22. Panda, M.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B.; *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* **1995**, 90, 69-73
23. McCullough, E. J.; Yadavalli, V. K.; *J. Mater. Process. Technol.* **2013**, 213, 947-954.
24. Siracusa, V.; Blanco, I.; Romani, S.; Tylewicz, U.; Rocculi, P.; Dalla Rosa, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, E390-E401.
25. Rzanek-Boroch, Z.; Dziadczyk, P.; Czajkowska, D.; Krawczyk, K.; Fabianowski, W.; *Eur. Phys. J.-Appl. Phys* **2013**, 61, 24316-p1.
26. Jung, C. K.; Bae, I. S.; Lee, S. B.; Cho, J. H.; Shin, E. S.; Choi, S. C.; Boo, J. H.; *Thin Solid Films* **2006**, 506-507, 316-322.
27. Guillet, J.; Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules. Cambridge University Press: 1985; p 1-364.
28. Mansourpanah, Y.; Momeni Habili, E.; *J. Membr. Sci.* **2013**, 430, 158-166.
29. Sato, S.; Ono, M.; Yamauchi, J.; Kanehashi, S.; Ito, H.; Matsumoto, S.; Iwai, Y.; Matsumoto, H.; Nagai, K.; *Desalination* **2012**, 287, 290-300.
30. Girard-Lauriault, P. L.; Illgen, R.; Ruiz, J. C.; Wertheimer, M. R.; Unger, W. E. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 8448-8454.
31. Skurat, V.; *Nucl. Instr. and Meth. in Phy. Res. B* **2003**, 208, 27-34.
32. Fujii, K.; Sekitani, T.; Tanaka, K.; Yamamoto, S.; Okudaira, K. K.; Harada, Y.; Ueno, N.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88-91, 837-842.
33. Oliveira, F. R.; Fernandes, M.; Carneiro, N.; Souto, A. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 2638-2647.
34. Labay, C.; Canal, C.; García-Celma, M. J.; *Plasma Chem Plasma Process* **2010**, 30, 885-896.
35. Yamada, K.; Yamagami, S.; Naohara, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 2614-2625.
36. Hansson, S.; Trouillet, V.; Tischer, T.; Goldmann, A. S.; Carlmark, A.; Barner-Kowollik, C.; Malmstrom, E.; *Biomacromolecules* **2013**, 14, 64-74.
37. Wu, X. M.; Wang, L. L.; Wang, Y.; Gu, J. S.; Yu, H. Y.; *J. Membr. Sci.* **2012**, 421, 60-68.
38. Bhattacharya, A.; Misra, B. N.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 767-814.
39. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H.; *Surf. Sci. Rep.* **1996**, 24, 1-54.
40. Truica-Marasescu, F.; Pham, S.; Wertheimer, M. R.; *Nucl. Instr. and Meth. in Phy. Res. B* **2007**, 265, 31-36.

41. Weibel, D. E.; Michels, A. F.; Horowitz, F.; da Silva Cavaleiro, R.; da Silva Mota, G. V.; *Thin Solid Films* **2009**, 517, 5489-5495.
42. Ziari, Z.; Bellel, A.; Sahli, S.; Segui, Y.; Raynaud, P.; *Prog. Org. Coat.* **2008**, 61, 326-332.
43. Wu, S. S.; Ran, Q. P.; Shen, J.; *J Thermoplast Compos* **2010**, 23, 149-159.
44. Wilken, R.; Holländer, A.; Behnisch, J.; *Plasma and Polymers* **2002**, 7, 185-205.
45. Wanke, C. H.; Barbosa, L. G.; Hübner, J. V. M.; Horowitz, F.; Mauler, R. S.; Oliveira, R. V. B. d.; *Polímeros* **2012**, 22, 158-163.
46. He, D. M.; Susanto, H.; Ulbricht, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 62-98.
47. Deng, J.; Wang, L.; Liu, L.; Yang, W.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 156-193.
48. Huang, J.; Murata, H.; Koepsel, R. R.; Russell, A. J.; Matyjaszewski, K.; *Biomacromolecules* **2007**, 8, 1396-1399.
49. Matyjaszewski, K.; *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 206-220.
50. Costamagna, V.; Wunderlin, D.; Larrañaga, M.; Mondragon, I.; Strumia, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 2254-2263.
51. Steenackers, M.; Kuller, A.; Stoycheva, S.; Grunze, M.; Jordan, R.; *Langmuir* **2009**, 25, 2225-2231.
52. Wang, H. L.; Brown, H. R.; *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1095-1099.
53. Seifert, M.; Koch, A. H. R.; Deubel, F.; Simmet, T.; Hess, L. H.; Stutzmann, M.; Jordan, R.; Garrido, J. A.; Sharp, I. D.; *Chem. Mat.* **2013**, 25, 466-470.
54. Satoh, M.; Shirai, K.; Saitoh, H.; Yamauchi, T.; Tsubokawa, N.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 600-606.
55. Maji, T. K.; Banerjee, A. N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 2187-2193.
56. Lin, O. H.; Kumar, R. N.; Rozman, H. D.; Azemi, M.; Noor, M.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, 59, 57-69.
57. Rånby, B.; Yang, W. T.; Tretinnikov, O.; *Nucl. Instr. and Meth. in Phy. Res. B* **1999**, 151, 301-305.
58. Gu, Q.; Jia, Z.; Zhen, T.; *Desalination* **2013**, 317, 175-183.
59. Zhao, A.; Li, Z.; Wang, H.; *Polymer* **2010**, 51, 2099-2105.
60. Yang, W.; Rånby, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 545-555.
61. Yang, W.; Rånby, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 533-543.
62. Janorkar, A. V.; Metters, A. T.; Hirt, D. E.; *Macromolecules* **2004**, 37, 9151-9159.
63. Takahashi, J.; Hotta, A.; *Diamond Relat. Mater.* **2012**, 26, 55-59.
64. Yang, S.; Jin, X.; Liu, K.; Jiang, L.; *Particuology* **2013**, 11, 361-370.

65. Karaman, M.; Çabuk, N.; *Thin Solid Films* **2012**, 520, 6484-6488.
66. Wang, X.; Kharitonov, A. B.; Katz, E.; Willner, I.; *Chem. Commun.* **2003**, 0, 1542-1543.
67. Florea, L.; Diamond, D.; Benito-Lopez, F.; *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 1148-1159.
68. Wang, S.; Song, Y.; Jiang, L.; *J. Photoch. Photobio. C: Photoch.Rev.* **2007**, 8, 18-29.
69. Malm, J.; Sahramo, E.; Karppinen, M.; Ras, R. H. A.; *Chem. Mat.* **2010**, 22, 3349-3352.
70. Pei, X.; Fernandes, A.; Mathy, B.; Laloyaux, X.; Nysten, B.; Riant, O.; Jonas, A. M.; *Langmuir* **2011**, 27, 9403-9412.
71. Driscoll, P. F.; Purohit, N.; Wanichacheva, N.; Lambert, C. R.; McGimpsey, W. G.; *Langmuir* **2007**, 23, 13181-13187.
72. Premont-Schwarz, M.; Barak, T.; Pines, D.; Nibbering, E. T. J.; Pines, E.; *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 4594-4603.
73. Anastasiadis, S. H.; Lygeraki, M. I.; Athanassiou, A.; Farsari, M.; Pisignano, D.; *J. Adhes. Sci. Technol.* **2008**, 22, 1853-1868.
74. Petrov, J. G.; Brezesinski, G.; Krasteva, N.; Möhwald, H.; *Langmuir* **2001**, 17, 4581-4592.
75. Nunes, R. M. D.; Pineiro, M.; Arnaut, L. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9456-9462.
76. Solntsev, K. M.; Il'ichev, Y. V.; Demyashkevich, A. B.; Kuzmin, M. G.; *J. Photoch. Photobio. A: Chem* **1994**, 78, 39-48.
77. Ray, K.; Nakahara, H.; *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* **2005**, 173, 75-80.
78. Rohatgi-Mukherjee, K. K.; *Fundamentals Of Photochemistry* 4, 110.
79. Cruces Blanco, C.; Garcia Sanchez, F.; *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* **1988**, 42, 357-373.
80. Amash, A.; Zugenmaier, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 1143-1154.
81. Jin, C.; Yan, R.; Huang, J.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17519-17525.
82. Butylina, S.; Hyvärinen, M.; Kärki, T.; *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 337-345.
83. Pavia, D. L.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J.; *Editora Cengage Learning,-Tradução da Quarta Edição Americana* **2010**, pg. 62.
84. Witono, J. R.; Marsman, J. H.; Noordergraaf, I.-W.; Heeres, H. J.; Janssen, L. P. B. M.; *Carbohydr. Res.* **2013**, 370, 38-45.
85. Daneshvar, M.; Kamali, H.; Masoomi, M.; Ghaziaskar, H. S.; *J Supercrit Fluids* **2012**, 70, 119-125.

86. Kowalczyk, I.; Katrusiak, A.; Komasa, A.; Szafran, M.; *J. Mol. Struct.* **2011**, 994, 13-20.
87. Kim, Y.-J.; Taniguchi, Y.; Murase, K.; Taguchi, Y.; Sugimura, H.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 3648-3654.
88. Ingle Jr, J. D.; Crouch, S. R.; **1988**, 421.
89. Wanke, C. H.; Feijó, J. L.; Barbosa, L. G.; Campo, L. F.; de Oliveira, R. V. B.; Horowitz, F.; *Polymer* **2011**, 52, 1797-1802.
90. Jofre-Reche, J. A.; Martín-Martínez, J. M.; *Int. J. Adhe.* **2013**, 43, 42-53.
91. Peng, Q.; Li, Y.; He, X.; Lv, H.; Hu, P.; Shang, Y.; Wang, C.; Wang, R.; Sritharan, T.; Du, S.; *Comp. Sci. Tech.* **2013**, 74, 37-42.
92. Pelagade, S. M.; Singh, N. L.; Qureshi, A.; Rane, R. S.; Mukherjee, S.; Deshpande, U. P.; Ganesan, V.; Shripathi, T.; *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2012**, 289, 34-38.
93. Song, S.-J.; Jung, K. W.; Cho, M. D.; Yang, E. J.; Sim, H. J.; Kim, M.-Y.; Jang, H.-G.; Seo, G.; Cho, D. L.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, 429-430, 85-91.
94. Salem, T.; Pleul, D.; Nitschke, M.; Müller, M.; Simon, F.; *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 264, 286-296.
95. Massia, S. P.; Stark, J.; *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, 56, 390-399.
96. Miura, Y.; Yamauchi, T.; Sato, H.; Fukuda, T.; *Thin Solid Films* **2008**, 516, 2443-2449.
97. Trapani, A.; De Giglio, E.; Cafagna, D.; Denora, N.; Agrimi, G.; Cassano, T.; Gaetani, S.; Cuomo, V.; Trapani, G.; *Int. J. Pharm.* **2011**, 419, 296-307.
98. Bigot, S.; Louarn, G.; Kébir, N.; Burel, F.; *Appl. Surf. Sci.*
99. Williams, E. H.; Davydov, A. V.; Motayed, A.; Sundaresan, S. G.; Bocchini, P.; Richter, L. J.; Stan, G.; Steffens, K.; Zangmeister, R.; Schreifels, J. A.; Rao, M. V.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 6056-6063.
100. Kumari, M.; Gupta, B.; Ikram, S.; *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, 81, 1729-1735.
101. Kalapat, N.; Amornsakchai, T.; *Surf. Coat. Technol.* **2012**, 207, 594-601.
102. Balart, J.; Fombuena, V.; Balart, R.; España, J. M.; Navarro, R.; Fenollar, O.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 3256-3264.
103. Mirończuk, A.; Jankowski, A.; Chyla, A.; Ozyhar, A.; Dobryszycski, P.; *J. Phys. Chem* **2004**, 108, 5308-5314
104. Coelho, P. J.; Castro, M. C. R.; Raposo, M. M. M.; *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* **2013**, 259, 59-65.