Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

TRATAMENTO SUPERFICIAL DO POLIPROPILENO VISANDO CONTROLE DA MOLHABILIDADE

Cesar Henrique Wanke

Tese

Porto Alegre, dezembro de 2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

TRAMENTO SUPERFICIAL DO POLIPROPILENO VISANDO CONTROLE DA MOLHABILIDADE

Cesar Henrique Wanke

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Flavio Horowitz e co-orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2012

Quero dedicar essa tese a minha família,
por tudo que representam
para mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a DEUS por tudo o que ele tem feito na minha vida e por ter me conduzido até aqui.

Gostaria de agradecer aos Professores Flavio Horowitz e Ricardo Vinicius Bof de Oliveira pela valiosa orientação neste trabalho, apoio, paciência e pelo convívio. A acolhida de vocês foi fundamental para o término do doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A CAPES pela bolsa concebida.

Também quero agradecer ao Professor Daniel Eduardo Weibel e seu aluno de doutorado, Felipe Kessler, pelas valiosas ajudas e contribuições para este trabalho, principalmente na parte sobre o tratamento por ultravioleta de vácuo e deconvolução dos espectros XPS e NEXAFS obtidos no LNLS.

Agradeço ainda ao Prof. Claudio Radke (IQ/UFRGS) pelos espectros de XPS, Prof. Alexandre Fassini Michels (UCS) pela evaporação de PTFE e Profa. Leandra Franciscato Campo (IQ/UFRGS) pela síntese do POSS utilizado nesta tese.

Ao Luiz Gustavo Barbosa (aluno de doutorado no PGCiMat) pelas imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica. Ao Julio Cesar P. Vaghetti (LAMAT – IQ/UFRGS) pelos primeiros espectros de infravermelho e por ter me ensinado a operar o espectrômetro. Ao Fabrício Casarim (Lab. de Conformação Nanométrica – IF/UFRGS), pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de algumas das amostras.

À minha tia Liselotti e família pela acolhida e apoio aqui em Porto Alegre.

Aos colegas e amigos Johnny, Otávio, Felipe, Gislene, Gisele, Rodrigo, Nataly e Eliane, do Laboratório de Polímeros Avançados (K208/A) e Patrícia, Kelly, Pedro e Paulo do Laboratório LASER e Ótica. Aos colegas do K212 e K206.

À Júlia Viola M Hübner e ao João Luiz Feijó pela participação, como alunos de iniciação científica, deste trabalho.

Ao Paulinho, Gervaldo, Bárbara e Sílvio pelas conversas e risadas nos cafés.

Aos alunos e ex-alunos de FIS01182 – Física Geral: Eletromagnetismo.

Aos meus amigos da Paróquia São Mateus – IECLB – pelos cinco anos de convívio, ajuda, amizade, companheirismo, apoio e principalmente pelas orações ao longo destes anos.

Em fim, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS

Artigos Publicados em Revista Indexadas

Wanke, C. H., Kessler, F., Oliveira, R. V. B., Horowitz, F., and Weibel, D. E. or Weibel, D. *Grafting of polyhedral oligomeric silsesquioxanes onto plasma-treated polypropylene films studied by NEXAFS and XPS spectroscopy*. Activity Reports 2011 – LNLS (submetido em julho de 2012).

Cesar H. Wanke, Luiz G. Barbosa, Júlia V. M. Hübner, Flavio Horowitz, Raquel S. Mauler, Ricardo V. B. de Oliveira. *Recuperação Hidrofóbica de Polipropileno Tratado por VUV ou Plasma*. Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 158-163, 2012. (http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000027)

Cesar Henrique Wanke, João Luiz Feijó, Luiz Gustavo Barbosa, Leandra Franciscato Campo, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, Flavio Horowitz. *Tuning of polypropylene wettability by plasma and polyhedral oligomeric silsesquioxane modifications Polymer*. Polymer 52 (2011) 1797-1802. (http://dx.doi:10.1016/j.polymer.2011.01.064)

Resumo e Trabalhos em Congressos Internacionais

C. H. Wanke, A. F. Michels, R.V. B. de Oliveira, F. Horowitz, *Hydrophilic and superhydrophobic polypropylene*. XI Encontro da SBPMat, Florianópolis, 23 a 27 de setembro de 2012.

C H Wanke, J V M Hübner, J L Feijó, R V B de Oliveira, F Horowitz, *Influence of polyhedral oligomeric silsesquioxane coating on aging of plasma-treated polypropylene*. Frontiers in Polymer Science. Lyon, 29 a 31 de maio de 2011

Cesar H. Wanke, João L. Feijó, Luiz G. Barbosa, Ricardo V. B. de Oliveira, Flavio Horowitz. *Changes in Surface Wettability of PP Using O_2 Glow Discharge and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. XII International Macromolecular Colloquium, p. 1739-1743. Gramado, 07 a 10 de setembro de 2010.

Trabalhos Completo em Congressos Nacionais

Co-autor do seguinte trabalho: Júlia Viola Matzenbacher Hübner, Cesar Henrique Wanke, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, *Funcionalização de Polipropileno com Oxigênio via Radiação VUV*. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, outubro de 2011.

C. H. Wanke , R. V. B. de Oliveira e F. Horowitz, *Modificação Superficial de Polipropileno com Silsesquioxanos Poliedrico Oligomerico*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, p. 8278-8285. Campos do Jordão, novembro de 2010.

Cesar H. Wanke1, Claudia Dal Ri, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, *Modificação Superficial de Polipropileno Tratado com Radiação Ultravioleta*. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, outubro de 2009.

Resumos em Eventos Locais

Cesar Henrique Wanke, *Mudança na Molhabilidade de Amostras de Polipropileno*. III Mostra da Pós-Graduação em Física, p. 12-13. Porto Alegre, novembro de 2010.

Cesar Henrique Wanke, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira e Flavio Horowitz, *Modificação na Molhabilidade do Polipropileno*. 3ª Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia – CNANO/UFRGS & 1º Workshop do Centro de Microscopia Eletrônica – CME/UFRGS. Porto Alegre, 01 a 03 de dezembro de 2010.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS iii
LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS iv
ÍNDICE vi
LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABELAS xi
RESUMO xii
ABSTRACT xiii
1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4
3.1 POLIPROPILENO 4
3.2 POLITETRAFLUORETILENO 5
3.3 SILSESQUIOXANO POLIÉDRICO OLIGOMÉRICO 5
3.4 MOLHABILIDADE 7
3.4.1 Ângulo de Contato 7
3.4.2 Energia Livre de Superfície 10
3.5 SUPERHIDROFOBICIDADE 12
3.6 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA 14
3.7 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS DE POLÍMEROS 16
3.7.1 Tratamento com Radiação Ultravioleta de Vácuo 16
3.7.2 Tratamento Por Plasma 18
3.8 RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS 22
3.8.1 Enxertia 22
3.8.2 Evaporação 24
4. METODOLOGIA 25
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 25
4.2 TRATAMENTO COM ULTRAVIOLETA DE VÁCUO 26
4.3 TRATAMENTO POR PLASMA 28
4.4 ENXERTIA COM O POSS 31
4.5 EVAPORAÇÃO DE PTFE 32
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 33
4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA 35

4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X 36
4.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X 38
4.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRASFORMADA DE FOURIER DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA 38
4.11 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE 40
4.12 TESTE DAS GOTAS E TESTE DA FITA ADESIVA 41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 42
5.1 PLASMA 42
5.2 ULTRAVIOLETA DE VÁCUO 58
5.3 RESUMO COMPARATIVO 66
6. CONCLUSÕES 71
7. PERSPECTIVAS 73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75
9. ANEXO 84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno. 4
Figura 2. Fórmula estrutural da unidade de repetição do politetrafluoretileno. 5
Figura 3. Estrutura esquemática do POSS T_8, com R = grupo não-reativo e X = grupo reativo. 6
Figura 4. Esquema mostrando quando a gota molha (a) completamente a superfície e quando a gota molha parte (b) da superfície. Adaptado da referência[9]. 7
Figura 5. Forma da gota sobre uma superfície ideal, mostrando as tensões das três interfaces. 8
Figura 6. Esquema mostrando os modelos teóricos sobre molhabilidade (a) de Wenzel e (b) de Cassie e Baxter. Adaptado da Ref. [97]. 9
Figura 7. Ângulos de avanço, Θ_A, e de retrocesso, Θ_R, determinados no ângulo de declinação α em que a gota está na iminência de se deslocar sobre a superfície. 12
Figura 8. Figura esquemática mostrando o processo de desbaste por plasma (adaptada da referência[196]) 20
Figura 9. Representação esquemática dos processos de "enxertia para" (a) e "enxertia de" (b). O asterisco representa o iniciador (adaptado da ref. [167]). 23
Figura 10. Esquema do sistema utilizado para o tratamento via radiação UV (a) e radiação VUV (b). 26
Figura 11. Componentes principais do ISE 90 modelo 2001. 28
Figura 12. Esquema mostrando a posição da amostra em relação à tela. 29
Figura 13. Síntese do Isotiocianato-POSS (POSS-NCS) a partir do amino-POSS (POSS-NH_2). 31
Figura 14. Espectros de (a) ATR-FTIR e (b) ^{1}H-RMN para POSS-NH_2 e POSS-NCS. 32
Figura 15. Figura esquemática da evaporadora. 33
Figura 16. Esquema mostrando a interação e profundidade de penetração do feixe de elétron na superfície de uma amostra (adaptado da referência [239]). 34
Figura 17. Figura esquemática do modo força atômica (AFM) utilizado para a Microscopia de Varredura por Sonda (adaptação da referência [240]). 35
Figura 18. Diagrama esquemático do processo de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, mostrando a ejeção de um elétrons da camada 1s (adaptado da referência [242]). 36
Figura 19. Esquema óptico do acessório ATR utilizado na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (baseado na ref.[246]) 39
Figura 20. Cálculo do ângulo de contato feito pelo software *Surftens 3.0*^{TM} 40

Figura 21. Esquema do aparato utilizado para a realização do "Teste das gotas". 41
Figura 22. Micrografias das amostras de PP não tratada e tratadas por plasma (P06 a P20)... 43
Figura 23. Representação 3D das imagens obtidas por AFM das amostras não tratada (PP) e tratadas por plasma (P06 a P40). A escala *z* representa a variação da rugosidade superficial das amostras. 44
Figura 24. Influência do tempo de tratamento por plasma no ângulo de contato com água (WCA) e na rugosidade das amostras de PP. 44
Figura 25. Espectro ATR-FTIR das amostras não tratada (PP) e tratada por plasma (P06 a P40). 46
Figura 26. Micrografias obtidas por MEV das amostras recobertas com POSS-NCS. As duas últimas correspondem a maior magnificação das imagens referentes às amostras P15-P e P20-P..... 47
Figura 27. Representação 3D das imagens obtidas por microscopia de força atômica das amostras recobertas com POSS-NCS. O eixo *z* representa a variação da rugosidade superficial das amostras. 48
Figura 28. Representação esquemática da ligação do POSS-NCS sobre a superfície do polipropileno ativada por plasma. 49
Figura 29. Influência do tempo de exposição ao plasma na rugosidade e no ângulo de contato das amostras de PP recobertas com POSS-NCS. 49
Figura 30. (a) Espectros ATR-FTIR do POSS-NCS e das amostras tratadas por plasma e enxertadas com POSS-NCS (P06-P a P20-P). (b) Ampliação do espectro na região entre 1300 e 900 cm^{-1}. 50
Figura 31. Espectro *survey* das amostras POSS-NCS (direita) e P06-P (esquerda). 51
Figura 32. Deconvolução do sinal C1s das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita). 51
Figura 33. Deconvolução do sinal O1s das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita). 52
Figura 34. Deconvolução do sinal Si2p das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita). 53
Figura 35. Espectros NEXAFS do octa-POSS, POSS-NH_2, POSS-NCS e do P06-P..... 54
Figura 36. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras fluoradas (Magnificação: 30.000x). 56

Figura 37. Representação 3D das imagens obtidas por AFM das amostras não tratada (PP) e tratadas por VUV (V10 a V60). O eixo z representa a altura e profundidade dos picos e vales, respectivamente. 59
Figura 38. Influência do tempo de exposição ao oxigênio (tratamento por VUV) no ângulo de contato (WCA) e na rugosidade (R_{rms}). 60
Figura 39. Espectros ATR-FTIR das amostras não tratada (PP) e tratadas por VUV (V10 a V60). 61
Figura 40. Micrografias (30000x) obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas por VUV e recobertas com POSS-NCS. 62
Figura 41. Representação em 3D das imagens obtidas por microscopia de força atômica das amostras tratadas por VUV e recobertas com POSS-NCS (V10-P a V50-P). 63
Figura 42. Influência do tempo de exposição ao oxigênio no ângulo de contato (WCA) e na rugosidade (R_{rms}) das amostras enxertadas com POSS-NCS. 63
Figura 43. (a) Espectros ATR-FTIR do POSS-NCS e das amostras tratadas por VUV e enxertadas com POSS-NCS (V10-P a V50-P). (b) Ampliação do espectro na região entre 1300 e 900 cm^{-1}. 64
Figura 44. Micrografia das amostras recobertas com grupos fluorados sobre a superfície enxertada com POSS-NCS. Magnificações: 8.000x (esquerda) e 30.000x (direita). 66

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Porcentagem de concentração (área) dos elementos presentes nas amostras POSS-NCS e P06-P..... 51
Tabela II. Análise do sinal C1s das amostras POSS-NCS e P06-P..... 52
Tabela III. Análise do sinal O1s das amostras POSS-NCS e P06-P. 53
Tabela IV. Análise do sinal Si2p das amostras POSS-NCS e P06-P. 53
Tabela V. Valores do WCA das amostras recobertas com grupos fluorados. 56
Tabela VI. Ângulo de contado das superfícies fluoradas formadas nas amostras sem e com POSS. 57
Tabela VII. Valor do ângulo de contato das amostras antes e depois do "teste das gotas". 58
Tabela VIII. Valores de ângulo de contato, histerese angular (HA) e energia livre de superfície (γ)..... 69

RESUMO

A molhabilidade é uma propriedade de superfície que depende de fatores químicos e físicos. Entre as várias técnicas que permitem ajustar a molhabilidade, pode-se citar os tratamentos por plasma e ultravioleta de vácuo (VUV), a enxertia e a deposição física de vapor. Dependendo da técnica escolhida e dos parâmetros de tratamento, pode-se obter superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas ou superhidrofóbicas.

O objetivo deste trabalho é obter superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas a partir da modificação da molhabilidade do polipropileno (PP). Para isso, amostras de PP foram primeiramente funcionalizadas com oxigênio via tratamento por plasma ou ultravioleta de vácuo. Estas amostras foram enxertadas com o silsesquioxano poliédrico oligomérico-isotiocianato (POSS-NCS). Por último, estas superfícies foram recobertas com grupos fluorados via evaporação de politetrafluoretileno (PTFE).

Os resultados mostram que a superfície das amostras tratadas por plasma/VUV e enxertadas apresentam estruturação de ordem nanométrica. O valor mais baixo para o ângulo de contato em água foi de 24º, obtido após 15 min de tratamento por plasma, e o valor mais alto foi de 163º, obtido após 25 min de evaporação de PTFE sobre a superfície enxertada com POSS-NCS na amostra tratada por plasma durante 20 min. Esta amostra possui baixa histerese angular (~5º), associada ao efeito auto-limpante.

ABSTRACT

The wettability is a surface property that depends on chemical and physical factors. Among the various techniques which allow tuning of wettability, can be mentioned plasma and vacuum ultraviolet (VUV) treatments, grafting and physical vapor deposition. Depending on the technique used and the treatment parameters can be obtained hydrophilic, hydrophobic or superhydrophobic surfaces.

The aim of this work is to obtain hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces from the modification of the wettability of polypropylene (PP). To achieve this, PP samples were first functionalized via oxygen plasma treatment or vacuum ultraviolet. These samples were grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane-isothiocyanate (POSS-NCS). Finally, these surfaces were coated with fluorinated groups via evaporation of polytetrafluoroethylene (PTFE).

The results show that the sample surface treated by plasma/VUV and grafted present structuring of nanometric order. The lower value for the water contact angle was 24º, obtained after 15 min of plasma treatment, and the highest value was 163º, obtained after 25 min of evaporation of PTFE on the surface grafted with POSS-NCS in the sample treated by plasma for 20 min. This sample has low angular hysteresis (~ 5º) which is associated with this self-cleaning effect.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os materiais poliméricos são grandemente utilizados em componentes mecânicos[1], embalagens plásticas e de alimentos[2], biomateriais[3] e lentes[4]. Têm excelentes propriedades físicas e químicas de volume, são econômicos e de fácil processamento. Entretanto, em muitas destas aplicações, as propriedades superficiais do polímero são fatores importantes que determinam seu desempenho e que permitem sua aplicação. Entre estas propriedades tem-se molhabilidade[5, 6], propriedade de barreira[7] e adesão[8]. A molhabilidade pode ser alterada tanto por modificação química (na energia livre de superfície), quanto física (na rugosidade)[9], sendo o ângulo de contato estático utilizado para caracterizá-la[10]. Mudanças na molhabilidade de polímeros podem ser induzidas por uma variedade de técnicas de modificação superficial como implantação iônica[11, 12], tratamentos por plasma[13-17], e radiação ultravioleta (UV) e ultravioleta de vácuo (VUV)[18-22]. Estes tratamentos têm por objetivo tornar a superfície hidrofílica, aumentando, assim, a adesão de adesivos[23], tintas[24] e células[11].

Além das técnicas citadas acima, a molhabilidade também pode ser modificada pelo recobrimento com filmes. Os filmes mais comumente utilizados são aqueles formados por Politetrafluoretileno (PTFE)[25, 26], Silanos[27, 28], nanoparticulas de titânia (TiO_2)[29, 30], nanoparticulas de sílica (SiO_2)[31] e mais recentemente, os Silsesquioxanos Poliédricos Oligoméricos (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane – POSS) [32-37]. Tais filmes são utilizados para se obter superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas artificiais, com o objetivo de evitar o acúmulo de contaminantes externos[38] e a adesão de neve em superfícies externas[39].

A folha da flor de Lotus é o exemplo mais conhecido de superfícies superhidrofóbicas observadas na natureza. Imagens de microestrutura obtidas por Barthlott e Neinhuis[40] mostram que ela consiste de uma combinação de duas escalas de rugosidade: uma em torno de 10 μm (estrutura rugosa) e uma em torno de 100 nm (estrutura fina). Além da flor de Lotus, muitas plantas[41], pelos de animais[42] e assas de borboleta[43] também exibem repelência à água.

Por outro lado, materiais à base de polipropileno (PP) são grandemente utilizados na indústria automotiva[44] e de embalagens[2], indústria têxtil[45] e na medicina[46-48]. Dependendo da aplicação, é necessário aumentar ou diminuir sua molhabilidade. O aumento nesta propriedade é principalmente obtido utilizando tratamento por plasma que contém oxigênio[14-17, 49, 50] e tratamento com ultravioleta de vácuo[18, 21, 51, 52], nas quais ocorre a modificação química e/ou física de sua superfície. Nestas modificações, diversas espécies químicas vêm sendo utilizadas, como anidridos, aminas, silanos e silsesquioxanos. Os silsesquioxanos

poliédricos oligoméricos (POSS) são uma classe de materiais híbridos, constituídos de uma estrutura inorgânica interior, revestido por substituintes orgânicos inertes e/ou reativos. Tem forma bem definida e seu tamanho varia entre 1-3 nm[53]. É aplicado tanto como nanocarga em compósitos de matriz polimérica[54] quanto como revestimento[32, 37].

Neste trabalho, amostras de polipropileno (PP) foram inicialmente expostas ao oxigênio pelos tratamentos por plasma ou ultravioleta de vácuo. Em seguida, a superfície modificada foi enxertada com silsesquioxano poliédrico oligomérico-isotiocianato (POSS-NCS) e, por último, a superfície enxertada foi recoberta com grupos fluorados a partir da evaporação do politetrafluoretileno (PTFE). As superfícies modificadas foram caracterizadas por medidas de ângulo de contato com água (WCA), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (ATR-FTIR).

Neste texto, são apresentados os principais resultados no que diz respeito aos ajustes na molhabilidade a partir da modificação superficial do polipropileno. No Capítulo 3, apresentam-se os principais conceitos e uma breve revisão da literatura sobre a molhabilidade e como ela pode ser ajustada a partir de técnicas de modificação superficial. Apresenta-se também uma rápida explanação sobre os materiais utilizados, bem como os principais resultados obtidos por outros pesquisadores. No Capítulo 4, são descritas a metodologia aplicada na preparação das amostras, as condições de tratamento das mesmas, e as técnicas utilizadas para a caracterização destas. No Capítulo 5 discute-se os resultados obtidos. E, por último, as conclusões e perspectivas para continuidade de futuros trabalhos a partir dos resultados obtidos nesta tese.

2. OBJETIVOS

Como objetivo geral, a presente tese visa modificar a superfície do polipropileno de forma a se obter superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas ou superhidrofóbicas.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar a formação de grupos funcionais contendo oxigênio na superfícies do PP, de modo a se obter superfícies hidrofílicas.
- Comparar os tratamentos por plasma e ultravioleta de vácuo no que diz respeito às mudanças físicas e químicas proporcionadas ao PP.
- Comparar os resultados obtidos pelo recobrimento com POSS (nanoestruturação) nas amostras tratadas por plasma e ultravioleta de vácuo.
- Avaliar a formação de grupos funcionais *fluorados* na superfície do PP, na presença e ausência de POSS, para a obtenção de superhidrofobicidade.

Dados os objetivos, ficam as seguintes perguntas:

- Qual é o principal fator, físico e/ou químico, que influencia a molhabilidade da superfície do PP tratada por plasma ou VUV?
- Os grupos funcionais contendo oxigênio são realmente necessários para que o POSS-NCS seja enxertado na superfície do polipropileno?
- A topografia da superfície hidrofilizada é afetada pela enxertia do POSS-NCS?
- A dupla estruturação (nano sobre microestrutura) é realmente necessária para que a superfície seja superhidrofóbica?

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos essenciais para o entendimento do presente trabalho. Além disso, são apresentados os aspectos gerais referentes aos tratamentos superficiais usualmente feitos para polímeros e alguns dos principais resultados obtidos em outros trabalhos.

3.1 POLIPROPILENO

O polipropileno homopolímero [PP] é um polímero (da classe das poliolefinas) quimicamente inerte, razoavelmente estável termicamente (T_m em torno de 165 ºC) e um dos termoplásticos comerciais mais leves, com um módulo específico elevado. Além disso, tem baixa temperatura de transição vítrea (T_g = - 18 ºC), o que permite sua aplicação em uma faixa de temperatura relativamente grande[55]. Mas, por ter natureza apolar e baixa rugosidade, o PP exibe baixa propriedade de adesão, o que resulta em baixas propriedades físicas quando apresentado na forma laminada, baixa dureza superficial, baixa resistência ao risco e pobre ancoramento de tintas. Portanto, a modificação superficial de filmes plásticos à base de PP é necessária para uma boa adesão e melhor resistência[2]. Este polímero é, em sua maioria, aplicado na fabricação de para-choques para automóveis[44], embalagens para alimentos[2], na indústria têxtil[45] e na medicina[46-48]. A Figura 1 mostra a fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno.

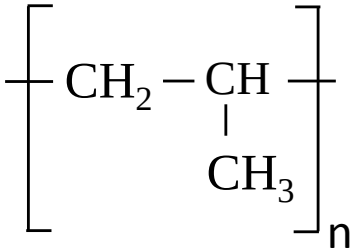


Figura 1. Fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno.

3.2 POLITETRAFLUORETILENO

O politetrafluoretileno [PTFE] é um fluoropolímero obtido a partir da polimerização do tetrafluoretileno (TFE). Seu peso molecular varia de $1x10^6$ até $5x10^6$, o que confere alto valor na viscosidade de fundido. Tem ponto de fusão em 327 ºC e temperatura de transição vítrea entre 120 e 130 ºC. Possui uma cadeia longa e não ramificada, de modo que o polímero virgem tem cerca 92 a 98 % de grau de cristalinidade[56]. A Figura 2 mostra a fórmula estrutural da unidade de repetição do politetrafluoretileno. Os grupos CF_2 estão ao longo da cadeia principal, que tem conformação helicoidal[56], conferindo rigidez ao polímero.

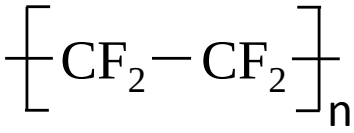


Figura 2. Fórmula estrutural da unidade de repetição do politetrafluoretileno.

É quimicamente inerte, possui alta estabilidade térmica, tem baixo coeficiente de atrito dinâmico (0,05 a 0,10), baixa constante dielétrica e possui alta hidrofobicidade (energia livre de superfície em torno de 18,5 mN m^{-1})[56, 57]. Quando aquecido acima desta temperatura, ele começa a se decompor vagarosamente, levando à formação de pequenos produtos gasosos. A degradação térmica sob vácuo resulta na formação de monômeros[58, 59].

A aplicação mais comum é em fitas veda-rosca. Entretanto, o PTFE também é utilizado na indústria aeroespacial e militar, na indústria química em sistemas de transporte de líquidos e em aparatos de laboratórios[60]. Na última década é crescente o uso deste polímero como diodo orgânico emissor de luz (OLED, *organic light-emitting diode*)[61]. O PTFE também é utilizado como precursor de grupos fluorados, com o objetivo de se obter revestimentos superhidrofóbicos[25, 26, 57, 62-67].

3.3 SILSESQUIOXANO POLIÉDRICO OLIGOMÉRICO

Os silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (do inglês *Polyhedral oligomeric silsesquioxane* – POSS) são uma classe híbrida inorgânico-orgânica tridimensional descobertos por Scott em 1946. Possui uma estrutura inorgânica no interior com fórmula $(RSiO_{3/2})_n$, onde n = 8, 10 ou 12, revestido por substituintes orgânicos inertes e/ou reativos.

Tem forma bem definida e seu tamanho varia entre 1 a 3 nm[53]. A Figura 3 mostra a estrutura esquemática do POSS para o caso em que a gaiola tem n = 8 (ou simplesmente gaiola T_8).

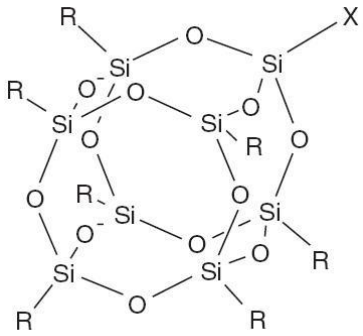


Figura 3. Estrutura esquemática do POSS T_8, com R = grupo não-reativo e X = grupo reativo.

O POSS é principalmente utilizado como nanocarga em nanocompósitos de matriz polimérica[68-73]. Neste caso, R pode representar grupos orgânicos inertes, usados para melhorar a miscibilidade com o polímero da matriz[53]. Tendo-se um ou mais grupos reativos, X, é possível ligar as gaiolas ao polímero via enxertia[69, 73], processamento reativo[71, 74], copolimerização[75] e eletrofiação[76]. A incorporação de POSS em polímeros pode levar a uma melhoria de suas propriedades, tais como temperatura de uso, resistência à oxidação, dureza superficial e propriedades mecânicas[54, 77]. Na forma de filmes finos, tais nanocompósitos podem ser utilizados como revestimento para fins de proteção[77-81] e dispositivos para optoeletrônica[82]. Além disso, tanto o POSS, quanto os nanocompósitos à base de POSS tem atraído interesse em aplicações biomédicas[83-85], espacial[86] e energia[87]. Se contiver grupos fluorados, também pode ser aplicado como revestimento superhidrofóbico[35, 88].

Os silsesquioxanos podem reagir com precursores orgânicos para criar híbridos com estruturas bem ordenadas e com excelentes propriedades. Estas propriedades incluem, por exemplo, adesão a vários substratos, resistência à abrasão, flexibilidade, tenacidade e excelentes resistência a solventes e à água. Desta forma, materiais híbridos como o POSS podem ser aplicados como revestimento[34, 89]. Tal revestimento pode ser feito via *spray*[32] ou *spin-coating*[81, 90], e, mais recentemente, via reações de enxertia[37]. Tanto na sua utilização em nanocompósitos, quanto como em revestimento, a classe e a concentração do POSS utilizado pode ser variada[32, 72, 73, 91, 92].

3.4 MOLHABILIDADE

3.4.1 Ângulo de Contato

Quando uma gota de um determinado líquido é colocada sobre a superfície de um sólido pode-se observar dois regimes de equilíbrio distintos. Um em que a gota molha completamente a superfície (Figura 4a) e outro em que a gota molha parcialmente (Figura 4b). Em ambos os casos tem-se a formação da interface sólido-líquido. Esse fenômeno interfacial é chamado de *molhabilidade*.

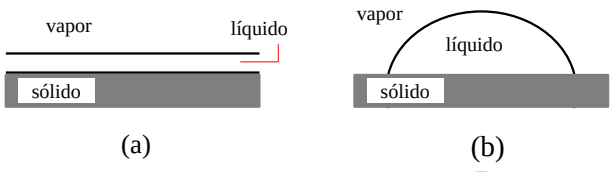


Figura 4. Esquema mostrando quando a gota molha (a) completamente a superfície e quando a gota molha parte (b) da superfície. Adaptado da referência[9].

No caso em que a gota molha parcialmente, a sua forma é determinada pela combinação de tensão superficial e efeitos de gravidade. Forças de superfície tendem a manter a gota na forma esférica, enquanto que a gravidade tende a achatar ou a alongar a gota[9]. Quando o volume da gota é da ordem de μl ou menor, pode-se desprezar o efeito da gravidade. Assim, a gota tem a forma aproximada de uma esfera. (Uma gota de 2,0 mm de diâmetro tem volume aproximado de 4,2 μl)

Inicialmente, vamos considerar que a superfície é lisa, plana, homogênea e rígida (superfície ideal), e que, após a gota ser colocada sobre a superfície, ela fique parada. Este caso está representado na Figura 5. Nesta figura também são mostrados três energias livres de interface, γ, que surgem quando a gota é colocada na superfície, devido às três interfaces distintas. Estas três energias livres de interface são: γ_{SV} na interface sólido-vapor, γ_{SL} na interface sólido-líquido e γ_{LV} na interface sólido-vapor (Equação 1). Nesta condição (estática e superfície ideal), o equilíbrio das três energias livres de interface fixa o valor do ângulo de contato estático, θ_e, ao qual a interface líquido-vapor encontra-se no plano definido pela relação de Young (Equação 2) [93].

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$\cos\theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

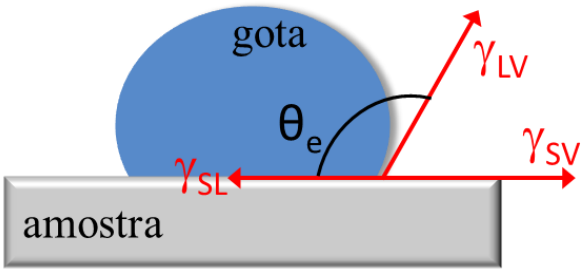


Figura 5. Forma da gota sobre uma superfície ideal, mostrando as tensões das três interfaces.

O ângulo de contato estático (AC) é geralmente utilizado para caracterizar a molhabilidade de uma determinada superfície. A superfície é dita *hidrofílica* se o valor do AC está entre zero e 90º. No caso do valor estar entre 90º e 150º a superfície é dita ser *hidrofóbica*[94]. Quando se tem um ângulo de contato superior a 150º a superfície é dita ser *superhidrofóbica*[95] (no sentido estático). Por ser assunto desta presente tese, a superhidrofobicidade é descrita com mais detalhes na Seção 1.5.

Vamos agora considerar o caso de superfícies reais, ou seja, superfícies que apresentam rugosidade. O primeiro modelo teórico a tratar de molhabilidade em superfícies rugosas foi o de Wenzel[96], publicado em 1936, e está representado na Figura 6a. Wenzel considera que a gota acompanha o contorno na superfície e definiu duas superfícies distintas: a superfície total (ou superfície real – *actual surface*) e a superfície geométrica (*geometric surface*). A primeira é a área de superfície em que toda a água está em contato (A_r) e a segunda é a área da superfície projetada no plano da interface sólido-líquido (A_g). A razão entre estas duas áreas é chamada de *fator rugosidade*, *r*:

$$r = \frac{\text{superfície real}}{\text{superfície geomética}} = \frac{A_r}{A_g} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Por ser uma superfície rugosa, a superfície real é sempre maior que a geométrica, de modo que o valor de *r* é sempre maior que a unidade. Neste modelo, o ângulo de contato é chamado de *aparente*, ou ângulo de contato de Wenzel. No equilíbrio termodinâmico, existe uma relação linear entre o ângulo de contato aparente de uma superfície e o fator rugosidade desta:

$$\cos\theta^W = r \cdot \cos\theta \qquad \text{(Eq. 4)}$$

onde θ^W corresponde ao ângulo de contato aparente e θ refere-se ao ângulo de Young (dado pela Eq. 2). Como r é maior que a unidade, tem-se que $|\cos\theta^W|$ é maior que $|\cos\theta|$. Assim, numa superfície real, hidrofílica, segundo o modelo de Wenzel, o ângulo de contato aparente é menor que o ângulo de contato de Young. No caso de uma superfície ideal (lisa e plana), os ângulos de contato são iguais, pois r é igual a unidade. Segundo a hipótese de Wenzel, para uma superfície hidrofílica, $\theta^W < \theta < 90^o$ e para uma superfície hidrofóbica, $\theta^W > \theta > 90^o$.

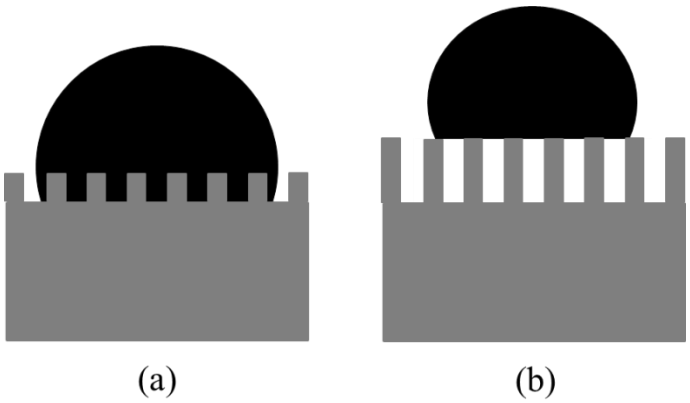


Figura 6. Esquema mostrando os modelos teóricos sobre molhabilidade (a) de Wenzel e (b) de Cassie e Baxter. Adaptado da Ref. [97].

Ampliando o modelo de Wenzel, os pesquisadores Cassie e Baxter[98] consideraram o caso em que a gota de água está sobre uma superfície rugosa e porosa. Neste modelo, parte da gota encosta na superfície do sólido e outra parte no ar aprisionado nos poros (Figura 6b). Assim, tem-se duas interfaces: a interface sólido-líquido e a interface líquido-ar. Cassie e Baxter definiram duas áreas interfaciais: a área total, normalizada, da interface sólido-líquido, f_1, e a área total, normalizada, de interface líquido-ar, f_2, numa área geométrica plana (unitária) paralela à superfície rugosa. Assim, o ângulo de contato aparente (θ^C) é dado pela Equação 5.

$$\cos\theta^C = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2, f_1 + f_2 = 1 \qquad \text{(Eq. 5)}$$

onde θ_1 é o ângulo de contato na interface sólido-líquido e θ_2 é o ângulo de contato na interface líquido-ar.

3.4.2 Energia Livre de Superfície

A energia livre de superfície é uma das propriedades geralmente usadas para caracterizar a superfície de polímeros[99]. Ela é usada para estimar se uma superfície está preparada para ser pintada, colada, laminada ou metalizada. Uma vez que a superfície da maioria dos polímeros possui baixa energia livre de superfície[8, 9], ela apresenta baixa molhabilidade e, consequentemente, baixa adesão[8].

Esta energia origina-se de interações intermoleculares não balanceadas[100] e pode ser calculada a partir do valor do ângulo de contato medido, usando-se dois ou mais líquidos diferentes de energia livre de superfície conhecida. Existem alguns métodos para estimar seu valor a partir do valor do ângulo de contato. Nestes cálculos, a equação de Young é empregada, principalmente nos métodos elaborados por Fox e Zisman[101-103], Fowks[104, 105], Owens e Wendt[106], Kaelble[107], Wu[108-110], Neumann e colaboradores[111], e van Oss, Chaudhury e Good[112-114]. Destes, o método mais empregado para o polipropileno é o método Owens e Wendt[14, 15, 115-117].

Owens e Wendt[106] consideram que a energia livre de superfície (γ_S) é a soma de suas componentes polar e dispersiva (ou não polar):

$$\gamma_S = \gamma_S{}^d + \gamma_S{}^p \qquad \text{(Eq. 6)}$$

onde $\gamma_S{}^d$ e $\gamma_S{}^p$ são a componente dispersiva e polar da superfície, respectivamente.

Na interface sólido-líquido, tem-se:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\left[(\gamma_S{}^d\gamma_L{}^d)^{1/2} + (\gamma_S{}^p\gamma_L{}^p)^{1/2}\right] \qquad \text{(Eq. 7)}$$

onde $\gamma_L{}^d$ *e* $\gamma_L{}^p$ são, respectivamente, a componente dispersiva e polar do líquido.

Substituindo a Eq. 6 na Eq. 2 e na Eq. 7, tem-se

$$\gamma_{SL} = \gamma_S{}^d + \gamma_S{}^p - \gamma_L\cos\theta \qquad \text{(Eq. 8)}$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S{}^d + \gamma_S{}^p + \gamma_{LV} - 2(\gamma_S{}^d\gamma_L{}^d)^{1/2} - 2(\gamma_S{}^p\gamma_L{}^p)^{1/2} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Combinando as Eq. 8 e Eq. 9 tem-se:

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\gamma_S{}^d\gamma_L{}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S{}^p\gamma_L{}^p)^{1/2} \quad \text{(Eq. 10)}$$

onde os valores de γ_L, $\gamma_L{}^d$ e $\gamma_L{}^p$ são tabelados, e portanto, conhecidos. Dividindo ambos os lados da Eq. 10 por $2(\gamma_L{}^d)^{1/2}$, tem-se:

$$(\gamma_S{}^d)^{1/2} + \omega_A(\gamma_S{}^p)^{1/2} = \omega_B(1+\cos\theta) \quad \text{(Eq. 11)}$$

onde ω_A e ω_B são coeficientes que dependem da natureza do líquido utilizado para o cálculo do ângulo de contato e são dados por:

$$\omega_A = \left(\frac{\gamma_L{}^p}{\gamma_L{}^d}\right)^{1/2} \quad \text{(Eq. 12)}$$

e

$$\omega_B = \frac{\gamma_L}{2(\gamma_L{}^d)^{1/2}} \quad \text{(Eq. 13)}$$

Utilizando-se dois líquidos diferentes com energia livre de superfície conhecida, pode-se determinar os valores das componentes $\gamma_S{}^d$ e $\gamma_S{}^p$, a partir da Eq. 11. Para cada líquido, tem-se um valor para o ângulo de contato, que é medido, e para os coeficientes ω_A e ω_B. Desta forma, da Eq. 11, tem-se:

$$\left(\gamma_S{}^d\right)^{1/2} + \omega_{A1}(\gamma_S{}^p)^{1/2} = \omega_{B1}(1+\cos\theta_1) \quad \text{(Eq. 14)}$$

e

$$\left(\gamma_S{}^d\right)^{1/2} + \omega_{A2}(\gamma_S{}^p)^{1/2} = \omega_{B2}(1+\cos\theta_2) \quad \text{(Eq. 15)}$$

O valor da energia livre de superfície é, então, obtido pela resolução deste sistema de duas equações, onde ω_{A1} e ω_{B1} são dados pela Equações 12 e 13 para o líquido 1 e ω_{A2} e ω_{B2} para o líquido 2.

Embora não seja assunto desta presente tese, a adesão de uma superfície é caracterizada pelo trabalho de adesão, que é obtido a partir dos valores de energia livre de superfície e do ângulo de contato[118].

3.5 SUPERHIDROFOBICIDADE

A folha da flor de Lotus é o exemplo mais conhecido de superfícies superhidrofóbicas observadas na natureza. Figuras da folha de Lotus e suas imagens de microestrutura obtidas por Barthlott e Neinhuis[40] mostram que ela consiste de uma combinação de duas escalas de rugosidade: uma em torno de 10 μm (estrutura rugosa) e uma em torno de 100 nm (estrutura fina). Esta dupla estruturação, ou rugosidade hierárquica[119] (micro e nanoestruturas), faz com que o ângulo de contato da água seja de 161º com histerese angular de 2º [119, 120]. Além da flor de Lotus, muitas plantas[41], pelos de animais[42] e asas de borboleta[43] também exibem repelência à água.

Uma superfície é dita superhidrofóbica quando o ângulo de contato é igual ou superior a 150º e apresentar histerese angular[95, 121] (diferença entre os ângulos de avanço, Θ_A, e de retrocesso, Θ_R, mostrados na Figura 7) abaixo de 10º. Na situação mostrada na Figura 7, a gota se desloca pela superfície, levando as partículas de sujeira, deixando a superfície limpa. Este tipo de superfície é chamado de *superfície auto-limpante*. Nesta figura, o ângulo α é o ângulo de inclinação (*tilt angle*) da superfície no momento em que a gota começa a rolar (*roll-of angle*). Os ângulos α, θ_A e θ_R estão relacionados pela expressão[122]:

$$\rho V g \cdot sen\alpha = \omega \gamma_{LV}(cos\theta_R - cos\theta_A) \qquad \text{(Eq. 16)}$$

onde ρ é a densidade do líquido utilizado, geralmente água, V é o volume da gota, g é a aceleração da gravidade, ω é a largura da gota e γ_{LV} é a tensão na interface líquido-vapor.

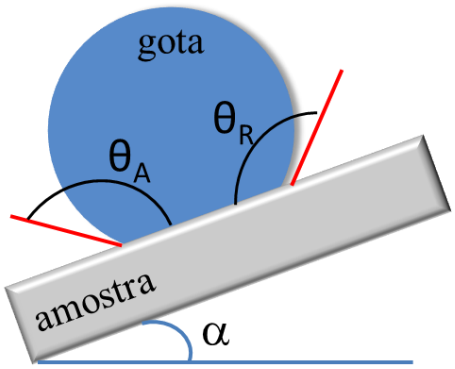


Figura 7. Ângulos de avanço, Θ_A, e de retrocesso, Θ_R, determinados no ângulo de declinação α em que a gota está na iminência de se deslocar sobre a superfície.

Superfícies superhidrofóbicas artificiais podem ser obtidas por uma variedade de técnicas como eletrofiação (*electrospinning*)[123-126], sol-gel[127-131], fotolitografia[132-134], deposição por *sputtering*[25, 135], deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD)[136, 137]. Elas são altamente desejáveis para muitas aplicações funcionais, tais como revestimentos superhidrofóbicos transparentes[30, 138, 139] e antirrefletores[140, 141], auto-limpantes[66, 140, 141], proteção de contaminantes externos[38, 142, 143], revestimentos a prova de humidade para dispositivos eletrônicos[144], tecidos[125, 145-147], prevenção de adesão de neve em superfícies externas (antenas, janelas, linhas de transmissão, aeronaves e barcos)[29, 39, 148]. Embora todos estes trabalhos relatam da necessidade de se ter a dupla estruturação (nano sobre microestrutura), Lee e colaboradores[149] e Kim e colaboradores[150] têm mostrado que é possível se obter superfícies superhidrofóbicas a partir de superfícies apenas nanoestruturadas.

Apesar do grande interesse neste tema, pouca atenção tem sido dada à obtenção de superfícies superhidrofóbicas a partir do polipropileno. Em geral, os trabalhos envolvem o método chamado de *separação de fase* e relatam apenas a modificação na topografia como meio de se obter tais superfícies. Neste campo, o primeiro trabalho foi publicado por Erbil e colaboradores[36], que apresentaram um método simples para obtenção de superfícies superhidrofóbicas com polipropileno isotático (iPP), controlando a separação de fase pela adição de não-solvente. O não-solvente age como precipitador para promover o processo de separação de fase, enquanto a solução do PP está secando. Com esse método, eles obtiveram a formação de poros na superfície do PP com esferulitos mais finos, de modo que a microestrutura e a molhabilidade do PP pode ser ajustada pelo não solvente.

A partir do trabalho de Erbil, Riobbo e colaboradores[151] investigaram com mais detalhes as condições que levam à superhidrofobicidade do PP. Tal investigação teve foco nos efeitos da concentração do polímero na solução, da espessura do material depositado e da grade do PP (isotático, atático e sindiotático). *Dip coating* e *casting* (ou spin coating) foram usados a fim de variar a espessura final do filme. Seus resultados mostraram uma forte relação entre a espessura do filme e a concentração da solução para o caso do PP isotático. A superhidrofobicidade do iPP foi obtida apenas para espessura do filme e concentração da solução mais altos. Eles também mostraram que, embora fossem necessários alguns ajustes, foi possível obter superfícies superhidrofóbicas no polipropileno atático e sindiotático. Esta é a principal diferença entre os trabalhos de Riobbo e Erbil.

Também envolvendo o método de separação de fase, Hou e colaboradores[152] adicionaram silicone metilado na solução contendo polipropileno. Variando a concentração do silicone metilado e a temperatura de secagem, os autores obtiveram superfícies

superhidrofóbicas, com ângulo de contato em torno de 150º. Segundo os autores, durante o processo de secagem, o PP se precipita e ocorre a formação de esferas de PP com o silicone metilado se depositando sobre elas. A deposição de silicone metilado sobre as esferas de PP forma uma estrutura micro-nano e diminui a energia livre de superfície.

Misturando nanotubos híbridos de halosita (HNTs) no processo de solução (via *casting*) do PP, Liu e colaboradores[153] ajustaram a microestrutura superficial do nanocompósito HNT/PP. Esses nanotubos funcionam como sítios de nucleação heterogênea, pois aceleram o processo de separação de fase, levando à formação de esferulitos híbridos como se fossem *micro-papilas*[*] com nanoestruturas sob a superfície do compósito (HNT/PP). Os resultados mostraram que a superfície resultante (com micro e nano rugosidade) é superhidrofóbica, com máximo valor do ângulo de contato em 160º e ângulo de deslizamento menor que 10º.

Diferentemente dos trabalhos acima, Cho e colaboradores[154] mostraram que também é possível obter superhidrofobicidade a partir de uma teia formada por nanofibras de PP isotático via eletrofiação (*electrospinning*) de PP fundido, ou em solução aquecida a altas temperaturas. Os resultados obtidos mostraram que a matriz formada pelas nanofibras obtidas pela eletrofiação apresentou, além de superhidrofobicidade, barreira à permeabilidade do ar e à transmissão de vapor d'água.

3.6 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

A radiação possui tanto propriedades consistentes com a teoria das ondas, como propriedades que de comportamento como conjunto de partículas. Ao se tratar da interação da radiação com a matéria, deve-se levar em consideração tanto o comportamento ondulatório quanto o comportamento corpuscular, pois o entendimento de algumas interações requer que a radiação seja considerada como um conjunto de partículas, ou pacotes de energia, denominados *fótons*.

A energia *E* (em J), de um fóton é dada pela relação de Einstein:

$$E = h\nu \qquad \text{(Eq. 17)}$$

[*] *Anatomia:* Pequenas saliências na pele ou numa mucosa, mormente na língua (papilas gustativas). *Botânica:* Protuberâncias cônicas em diversos órgãos vegetais.

onde h é a constante de Planck (6,63 x 10^{-34} J s) e ν é a frequência (Hz = s^{-1}). Uma vez que a frequência, a velocidade e o comprimento de onda no vácuo estão relacionados pela expressão $c = \lambda\nu$, a Eq. 17 pode ser reescrita como:

$$E = h\frac{c}{\lambda} \qquad \text{(Eq. 18)}$$

onde c é a velocidade da luz (3 x 10^{8} m s^{-1}) e λ é o comprimento de onda (em nm), ambos no vácuo. Como h e c são constantes, observa-se da Eq. 18 que quanto menor for o comprimento de onda, maior é a energia do fóton.

Ao incidir na superfície de um determinado material, a radiação pode interagir com o núcleo atômico ou com os elétrons nos orbitais. Nesta interação, certo número de processos pode ocorrer, incluindo transmissão, reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência, fosforescência, e reações fotoquímicas.

Em algumas moléculas e átomos, a luz incidente tem energia suficiente para ocasionar transições entre os diferentes níveis eletrônicos de energia. O comprimento de onda associada à energia absorvida é aquele que tem energia suficiente para mover um elétron de um nível inferior para um nível superior de energia. Portanto, se a diferença em energia entre o estado quântico que se quer atingir e o estado fundamental é ΔE, o comprimento de onda correspondente para essa transição será:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \qquad \text{(Eq. 19)}$$

Na situação linear, a absorção de um feixe de luz monocromático por um meio homogêneo pode ser descrita pela Lei da Absorção de Beer-Lambert[155], descrita na Eq. 20.

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 10^{-\alpha \mathrm{L}}, \text{ com } \alpha = \frac{4\pi}{\lambda}\mathrm{k} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

onde I e I_0 são as intensidades da luz (W·m^{-2}), α é o coeficiente de absorção (que é uma função da concentração [c], espécie e λ), k é o coeficiente de extinção ($\tilde{\mathrm{h}} = \mathrm{h} + \mathrm{ik}$), L é a largura da coluna. O coeficiente de absorção é uma medida da probabilidade que a interação fóton-molécula levará à absorção da energia incidente do fóton[155].

A região do espectro eletromagnético que possui o comprimento de onda necessário para que ocorra a absorção para a maioria dos compostos é aquele correspondente ao entorno da luz visível, ou seja, entre o infravermelho (~ 1.000 nm) e o ultravioleta (~ 100 nm). Entretanto, a absorção na maioria dos polímeros é muito baixa, uma vez que eles são transparentes à luz visível e ao UV próximo(200 a 400 nm)[156].

3.7 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS DE POLÍMEROS

Atualmente existem muitos processos que permitem que as propriedades superficiais de materiais poliméricos sejam modificadas. Entre estes, podem-se citar os chamados métodos físicos como implantação iônica[11], plasma[13-17, 157], corona[158, 159], ultravioleta e ultravioleta de vácuo[18-22, 160], e os chamados métodos químicos como polimerização radicalar por transferência atômica[161-163], *Click*[164-166] e enxertia[167, 168]. A modificação superficial envolvendo plasma e radiação ultravioleta de vácuo pode ser entendida com um equilíbrio dinâmico entre processos de funcionalização e de degradação[169].

Nesta seção, serão apresentados aspectos gerais dos processos de tratamento superficial envolvendo plasma e ultravioleta de vácuo, bem como os resultados mais recentes da literatura relativos ao polipropileno.

3.7.1 Tratamento com Radiação Ultravioleta de Vácuo

Quando polímeros estão expostos à *radiação ultravioleta de vácuo* (VUV), a superfície experimenta reações fotoquímicas. A profundidade de penetração destas reações na superfície do polímero depende do coeficiente de absorção, da mobilidade das cadeias, temperatura de transição vítrea e do coeficiente de difusão de gases em filmes poliméricos[170].

A primeira lei da fotoquímica, formulada nos trabalhos de Grotthus (1817) e Draper (1843), diz que: "*somente a luz que é absorvida por uma molécula pode efetivamente produzir mudança fotoquímica na molécula*"[155]. A absorção de um fóton por uma molécula é a primeira etapa nesta reação, que leva à formação de um estado intermediário excitado eletronicamente. Sob algumas considerações, este estado deve passar por uma mudança química que leve à quebra da ligação entre os constituintes da molécula[171].

O termo *ultravioleta de vácuo* (VUV) é utilizado no caso em que a superfície do polímero, irradiado com luz ultravioleta de comprimento entre 200 e 100 nm, está sob vácuo

ou imerso em um gás que não absorve a radiação emitida pela lâmpada[52]. Algumas das características mais importantes dessa radiação são[51]:

- A alta energia dos fótons (6,2 eV a 200 nm; 12,4 eV a 100 nm) é suficiente para quebrar qualquer ligação química.
- Para $\lambda \leq 124$ nm, a energia dos fótons (cerca de 10 eV) é suficiente para ionizar a maioria das moléculas orgânicas.
- O coeficiente de absorção bastante grande da radiação VUV permite que intensidade muito alta seja absorvida em camadas superficiais das amostras irradiadas em curto tempo.

As principais mudanças químicas induzidas pela radiação VUV são: quebra da cadeia principal, reticulação, formação de produtos voláteis e degradação. Todos são fortemente dependentes da estrutura química do polímero, da intensidade da radiação e do coeficiente de absorção.

A quebra da cadeia principal e a reticulação afetam fortemente o peso molecular e as propriedades que dependem dele. Ambas ocorrem simultaneamente, mas com um destes efeitos sendo predominante. Alto grau de reticulação leva à formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível. Os produtos voláteis surgem da decomposição de cadeias laterais. Sua produção depende da temperatura e do estado físico do polímero, e sua formação geralmente resulta na formação de dupla ligação.

A exposição de um polímero ao oxigênio é caracterizada por um período inicial onde pequenas quantidades de peróxidos são formados e, em seguida, ocorre a auto-oxidação do polímero. Este período pode ser induzido por fatores físicos (radiação UV, radiação ionizante, temperatura, tratamento mecânico) e químicos (catálise, atividade direta do oxigênio, oxigênio atômico ou ozônio).

Em atmosfera contendo oxigênio, os polímeros são oxidados, parcialmente degradados e reticulados. Vários produtos de baixo peso molecular estão envolvidos e grupos contendo oxigênio (hidroxila, peróxidos, carbonilas, aldeídos) são formados na cadeia principal[19, 172-174]

A modificação superficial de polímeros via ultravioleta de vácuo (VUV) é feita utilizando lâmpadas (fontes) ressonantes (Kr, Xe, D_2Ar) e de *excímero* (Xe) ou laser, com ou sem janela de MgF_2. As amostras ficam em vácuo ou imersas em atmosfera de baixa pressão

composta por N_2, ar, O_2, N_2O, C_2H_4, CH_4. As demais variáveis são tempo de exposição, comprimento de onda (fonte) e distância amostra-janela[19-21, 160, 173-187].

No caso do polipropileno (PP orientado biaxialmente),utilizam-se lâmpadas (fontes) ressonantes (Kr, Xe, D_2Ar) e excímero (Xe). A irradiação é feita com ou sem janela de Mg_2F, em vácuo ou imersa em amônia (NH_3) ou O_2, variando-se o tempo, pressão, comprimento de onda (fonte) e distância amostra-janela[18, 21, 22, 181, 182, 188]. Os resultados apresentados nestes trabalhos mostram que há um aumento na concentração de nitrogênio e oxigênio e da energia livre de superfície com o tempo de tratamento, independentemente das demais variáveis. O aumento na energia livre de superfície é atribuído principalmente à presença de hidroxilas e aminas. Além disso, a mudança estrutural obtida no trabalho de Truica-Marasescu e Wertheimer[182] indica que o filme é parcialmente reticulado.

3.7.2 Tratamento Por Plasma

Plasma é um gás que contém espécies carregadas e neutras, que incluem elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas, bem como espécies excitadas, além de fótons (no ultravioleta e ultravioleta de vácuo)[170, 189].

O tratamento de polímeros por plasma geralmente é feito em temperatura ambiente à baixa pressão (da ordem de mbar ou menor), ou pressão atmosférica. O plasma pode ser gerado e mantido por descarga luminescente, utilizando fontes de corrente contínua (DC)[16, 190], rádio frequência (RF)[117, 191], micro-ondas (MW)[192] ou descarga de barreira dielétrica (DBD)[13, 193]. O gás de trabalho pode ser inerte (Ar, He), reativo (O_2, N_2, NH_3) ou uma mistura de ambos[16, 190].

Quando posto em contato com polímeros, um plasma pode dar origem a mudanças químicas e físicas na superfície destes, por exemplo, produzindo sítios reativos, ou mudanças na reticulação ou peso molecular. Tais mudanças são obtidas dependendo dos parâmetros utilizados (pressão, tempo de tratamento, gás de trabalho, tipo, frequência e potência da fonte). Tratamento por plasma permite a modificação das características químicas e físicas da superfície de polímeros, sem afetar as propriedades de volume[16, 190, 194].

Em geral, as reações do plasma com polímeros podem ser classificadas como [170, 194]:

- *Reações na superfície*. Reações entre as espécies da fase gasosa e as espécies da superfície produzem grupos funcionais, e as reações entre as espécies da superfície produz reticulação. Exemplos dessas reações incluem tratamento por plasma de Ar, NH_3, O_2, N_2 e água.

- *Polimerização a plasma*. É a formação de um filme fino na superfície do polímero *via* polimerização de monômeros orgânicos no plasma. Este processo envolve reações entre espécies de fase gasosa, reações entre espécies de fase gasosa e espécies da superfície, e reações entre as espécies da superfície.
- *Limpeza e desbaste (etching)*. Materiais são removidos da superfície dos polímeros por reações químicas e desbaste físico na superfície para formar produtos voláteis. Plasmas contendo oxigênio e contendo oxigênio e flúor são frequentemente usados para desbaste de polímeros.

O tratamento por plasma para modificação superficial de polímeros apresenta as seguintes vantagens[170]:

- A modificação é confinada à superfície, não afetando as propriedades do volume. A profundidade de modificação é tipicamente da ordem de várias centenas de ângstrons.
- As espécies excitadas no plasma podem modificar todos os polímeros, indiferentes às suas estruturas e reatividade química.
- Pelo tipo de gás utilizado, é possível escolher o tipo de modificação química para a superfície do polímero.
- O uso de plasma pode evitar os problemas encontrados em técnicas químicas úmidas, tais como, solventes residuais na superfície e inchamento do substrato.

As desvantagens são:

- Os parâmetros do processo são altamente dependentes do sistema. Os parâmetros ótimos desenvolvidos para um sistema geralmente não podem ser adotados para outros sistemas.
- Passar o sistema da escala de laboratório para a escala industrial não é um processo simples.
- O processo é extremamente complexo. É difícil obter um bom entendimento das interações entre o plasma e a superfície necessários para um bom controle dos parâmetros do plasma, tais como volume do plasma, potência da fonte, fluxo, composição e pressão do gás, temperatura da amostra e geometria do reator.
- É muito difícil controlar precisamente a quantidade de grupos funcionais particulares formados na superfície.

Neste trabalho, as amostras foram tratadas pelo processo chamado *Dry Plasma Etching* (desbaste físico a seco, em tradução livre), empregado originalmente na indústria de semicondutores[195]. Este tratamento é feito a pressões abaixo de 1 Torr (133 Pa) em reatores de plasma de descarga luminosa RF, utilizando uma máscara que permite que apenas algumas regiões do substrato sejam modificadas, formando uma cavidade.

Durante o processo, as espécies ativas do plasma colidem com toda a superfície exposta ao plasma, mas apenas a parte não protegida pela máscara deve ser desbastada. Um importante requisito deste processo é que ele ocorra verticalmente na maior extensão possível; isto é, o desbaste deve ser *anisotrópico*, ou idealmente vertical. A Figura 8 ilustra o processo, mostrando a formação da cavidade.

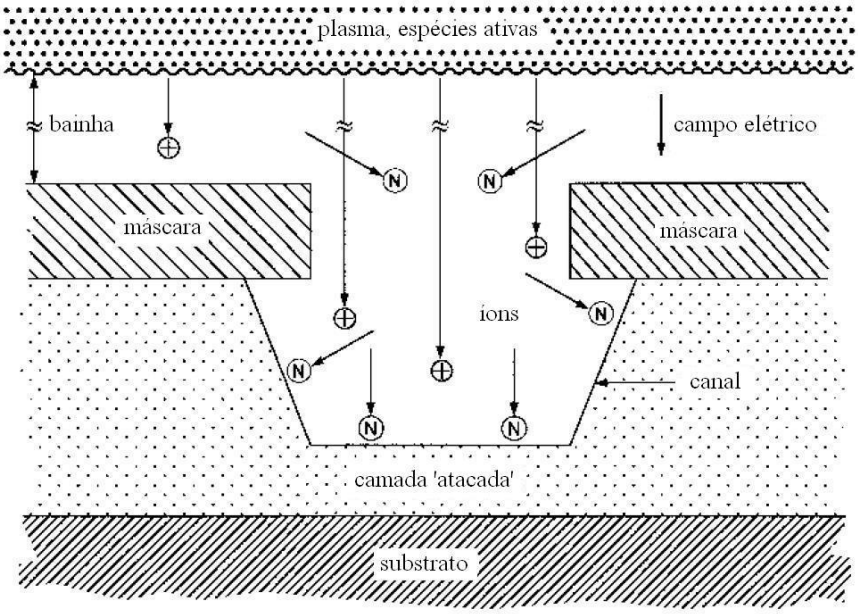


Figura 8. Figura esquemática mostrando o processo de desbaste por plasma (adaptada da referência[196]).

(1) O *plasma* é geralmente gerado por uma fonte de descarga luminosa RF ou micro-ondas, que providencia os íons energéticos necessários para promover uma reação heterogênea entre a superfície da camada tratada e o gás de trabalho, ou uma ou mais espécies ativas. A *taxa de desbaste* é normalmente aumentada substancialmente pelo bombardeamento da superfície.

(2) A *bainha* consiste da região entre o plasma e a máscara. Ela geralmente tem um campo *elétrico apontando em direção à amostra, o qual acelera os íons em direção ao substrato e* ajuda a reter os elétrons do plasma.

(3) A *máscara* contém o padrão a ser transferido para a amostra. Ela deve ser altamente resistente ao desbaste e capaz de ser retirada depois que o processo estiver concluído.

(4) A *camada desgastada* é a camada imediatamente sob a máscara. Ao final do processo, o padrão formado pelas aberturas na máscara deve ser transferido sem distorção. A espessura varia de meio a poucos micrometros.

(5) O *gás de trabalho* pode ser inerte, reativo ou uma mistura de ambos. As espécies do gás no plasma formam as *espécies ativas*. Elas podem ser: íons, elétrons, radicais livres, estados excitados, fragmentos de moléculas, espécies atômicas e fótons.

(6) As espécies quimicamente reativas reagem com a superfície a ser desbastada. Estas espécies podem incluir as espécies produzidas pelo plasma e produtos oriundos da reação de desbaste. Em muitos casos, a reação química entre as espécies ativas e a região sob tratamento é promovida por íons, elétrons ou fótons que originam do plasma.

Plasma contendo oxigênio é o mais grandemente empregado para modificar superfícies de polímeros. Nestes plasmas, dois processos ocorrem simultaneamente: desbaste da superfície do polímero devido à colisão das espécies ativas do plasma (principalmente íons) com a superfície do polímero, dando produtos voláteis; e a formação de grupos funcionais contendo oxigênio (C=O, O–C=O, C–O–O) na superfície do polímero, através de reações entre as espécies ativas do plasma e os átomos da superfície. O balanço destes dois processos depende dos parâmetros de operação de um dado experimento[16, 190].

No caso específico do polipropileno, o tratamento por plasma contendo oxigênio tem por objetivo principal o de aumentar a molhabilidade da superfície. As amostras geralmente são filmes[17, 190], membranas[46, 197-199] ou uma rede formada por fibras[45, 200] (os chamados não-tecidos – *nonwovens*). As principais variáveis são tempo de tratamento, tipo de descarga[45], tipo e potência da fonte, pressão, concentração de O_2, no caso de misturas gasosas com gases inertes e/ou reativos e, em alguns casos, a tensão aplicada.

Os trabalhos publicados na literatura mostram que o tratamento resulta numa mudança física (aumento da rugosidade) e química (aumento da energia livre de superfície) e que, de modo geral, o valor do ângulo de contato diminui com o tempo de tratamento até um certo valor e depois permanece praticamente constante para tempos superiores. Isso fica evidente nos trabalhos de Sorrentino[16], Pandiyaraj[17], Garcia[15], Kumar[115], Kwon[14], Huang[199], Morrent[201], Mortazavi[202], e respectivos colaboradores. Tais resultados são obtidos independentemente da pressão, tipo e potência da fonte e gás utilizado. Essa diminuição no valor do ângulo de contato, segundo estes trabalhos, é devido a um aumento na energia livre

de superfície e/ou na rugosidade. O aumento da energia livre de superfície está relacionado à presença dos grupos C–O e C=O, enquanto que o aumento da rugosidade está relacionado ao desbaste da superfície.

3.8 RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS

O recobrimento de superfícies consiste na formação de um filme relativamente fino sobre um substrato. Este filme pode ser orgânico, inorgânico, e hibrido. Este último é constituído em parte por um material orgânico e em parte por um material inorgânico, como os Silsesquioxanos.

Existem várias técnicas para formação de filmes poliméricos, como *dip-coating*, *spin-coating*, *spray-coating*, deposição física de vapor (PVD), deposição química de vapor (CVD) e enxertia[37, 203] (do inglês grafting). Deposição física de vapor é o termo geral que inclui os processos de *evaporação*, *sputtering*, as variações desses processos e os *processos híbridos*[204]. Os termos evaporação e sputtering referem-se aos mecanismos pelo qual uma espécie condensada é transferida para a fase de vapor[205]. Neste texto, será abordada apenas a enxertia, que é a técnica utilizada para recobrir a superfície funcionalizado do PP com POSS-NCS, e a evaporação térmica, que é a técnica utilizada evaporar PTFE na superfície enxertada com POSS-NCS.

3.8.1 Enxertia

Enxertia é um método em que um grupo funcional (monômero, polímero ou reagente polar) é ligado covalentemente à cadeia do polímero, sendo um processo irreversível[167, 168]. A enxertia pode ser realizada por abordagens "*enxerto para*" (“grafting to”) ou "*enxerto de*" (“grafting from”). Na abordagem “enxerto para”, monômeros funcionais reagem com a cadeia principal do polímero para formar um *enxertado*. Por outro lado, “enxerto de” é conseguida tratando um substrato com algum método para gerar iniciadores imobilizados, seguido de polimerização[167, 203, 206]. A Figura 9 mostra a representação esquemática destas duas abordagens (o asterisco na Figura 9-b representa o iniciador).

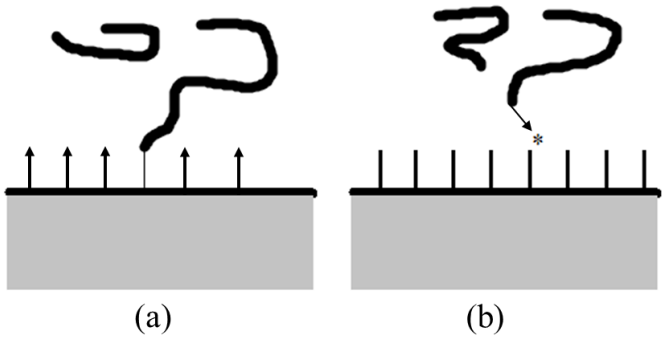


Figura 9. Representação esquemática dos processos de "enxertia para" (a) e "enxertia de" (b). O asterisco representa o iniciador (adaptado da ref. [167]).

As técnicas de enxertia permitem que um grande número de grupos funcionais (monômeros, polímeros e reagentes polares) sejam anexados à superfície para o controle das propriedades como a adesão, molhabilidade, biocompatibilidade, e também para respostas a estímulos multifuncionais[207]. Estas técnicas incluem *rotas químicas*, *radiação*, f*otoquímica*, *induzida por plasma*, e *enzimática*[167, 168, 203]. As rotas químicas são principalmente feitas por *enxertia com radical livre*, *enxertia através de polimerização "viva"* e *enxertia iônica*. No caso da radiação, *enxertia com radical livre* e *enxertia iônica*[167, 168].

Estas técnicas têm vantagens sobre outras pelas seguintes razões: introdução fácil e controlável de cadeias poliméricas com uma elevada densidade de superfície, a localização exata da cadeia na superfície, e estabilidade ao longo das camadas enxertados. Como vantagem adicional tem-se a possibilidade de enxerto de vários polímeros diferentes para o mesmo substrato[206].

A enxertia de grupos funcionais na superfície de polímeros fornece uma ferramenta versátil para a modificação e funcionalização de superfície[206] e tem sido extensivamente relatada na literatura[208-215]. No caso do polipropileno, a enxertia é feita utilizando a técnica de ativação por plasma seguida de recobrimento[47, 207, 216-218], fotoindução[219-224], radiação[225-227] e hiper-ramificação[228].

Apesar dos trabalhos usando o POSS como filme sobre superfícies poliméricas[32], o uso da técnica de enxertia ainda é insipiente. Neste campo, Xie e colaboradores[229] enxertaram a superfície da celulose com o amino-POSS (POSS-NH_2) via reticulação química. Já Monticelli e colaboradores[37] evaporaram o POSS-NH_2 na superfície do poli(estireno-*co*-anidrido maleico) (PSMA).

3.8.2 Evaporação

Um número muito grande de materiais inorgânicos (metais, ligas, compostos e misturas), bem como alguns materiais orgânicos podem ser depositados utilizando a técnica de evaporação. Esta consiste na transferência de átomos de uma fonte aquecida a um substrato localizado a uma dada distância, onde se deseja formar o filme. Isso é feito em um ambiente de baixa pressão, fornecendo energia térmica aos átomos de uma fonte líquida ou sólida, (ou) em um cadinho, ou por outro meio conveniente, tal que sua temperatura é aumentada até o ponto de evaporação ou sublimação. Atingida essa temperatura, o material evapora em direção ao substrato[204, 205, 230]. Nesse processo, conhecido como *evaporação térmica*, as fontes de aquecimento são resistência, indução, arco, feixe de elétrons ou lasers[204, 205].

Em processos PVD, a formação do filme se dá pelos processos de nucleação e crescimento[205]. O processo se inicia pela formação de pequenos aglomerados, chamados núcleos, distribuídos aleatoriamente na superfície do substrato, a partir da condensação da fase vapor. Assim que mais átomos chegam ao substrato, tais núcleos crescem e interagem entre si resultando estruturas ainda maiores[231-233]. O processo continua formando canais e poros que são preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme. A morfologia, a estrutura e a estequiometria do filme formado dependem dos parâmetros do processo de deposição como temperatura do substrato, taxa de deposição/evaporação, nível de vácuo e a presença ou não de gases inertes e/ou reativos[234]. No caso de filmes depositados pela técnica de evaporação as principais variáveis são, além das citadas anteriormente, a natureza do substrato, espessura depositada e ângulo de incidência do fluxo de vapor[232].

Enquanto metais evaporam essencialmente como átomos e ocasionalmente como clusters destes, o mesmo não é verdade para compostos. Muito poucos materiais orgânicos evaporam sem mudança molecular e, portanto, a composição do vapor é geralmente diferente da fonte sólida ou líquida original[204]. Este é o caso dos polímeros, onde podem ocorrer os processos de degradação (quebra de ligação ao longo da cadeia), *despolimerização* (quebra de ligação ao final da cadeia) ou mesmo decomposição da molécula[235, 236].

A técnica PVD também tem sido utilizada para deposição de filmes a base de PTFE, tanto por sputtering[25, 57, 64, 237], quanto por evaporação[63, 65-67, 236, 238]. Com relação à evaporação de PTFE para obtenção de superfícies superhidrofóbicas, os trabalhos de Weibel[65], Feil[66], Wang[67] e Camargo[141] e seus colaboradores mostram que a presença de um filme fino de PTFE sobre uma superfície micro-nanotexturizada permite à superfície apresentar propriedades de autolimpeza[65, 66, 141] e transparência[67] e antirreflexão[141].

4. METODOLOGIA

Neste capítulo, é apresentada a metodologia empregada para a preparação das amostras, as técnicas utilizadas para o tratamento da superfície e uma breve descrição das técnicas utilizadas para analisar as mudanças na superfície do polímero.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas pelo processo de injeção de PP (3,5 g/10 min) homopolímero sem aditivos. O equipamento utilizado para a injeção foi a Injetora *Battenfeld* modelo *PLUS 350*. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Processamento do Instituto de Química desta Universidade. A injeção foi feita nas seguintes condições:

- Temperatura do cilindro: 230 ºC
- Temperatura do molde: 50 ºC
- Pressão de injeção: 25 bar

Após a injeção, obtiveram-se placas nas dimensões 60 x 60 x 2 (mm). Elas são então cortadas de forma a obter corpos de prova nas dimensões 10 x 10 x 2 (mm). Por fim, as amostras são limpas com ultrassom em banho de acetona por 30 min, secas em ar ambiente e armazenadas em dessecador.

Algumas amostras foram preparadas na forma de filmes depositados via *spin-coating* em placas de aço inoxidável (10 mm x 10 mm x 0,1 mm). Tais filmes consistiram de octaisobutila-POSS, amino-POSS (POSS-NH_2), Isotiocianato-POSS (POSS-NCS) e polipropileno. Os filmes à base de POSS foram depositados à temperatura ambiente, tendo o clorofórmio (grau analítico) como solvente. A solução POSS/clorofórmio ficou sob agitação e aquecimento (40 ºC) durante duas horas aproximadamente. A concentração molar foi igual 10^{-3} mol L^{-1} para POSS-NH_2/clorofórmio e POSS/clorofórmio, e 10^{-4} mol L^{-1} para POSS-NCS/clorofórmio. Apenas estes filmes foram analisadas por XPS e NEXAFS no LNLS.

Para a formação dos filmes de PP, foi utilizado xileno (grau analítico) como solvente. A concentração foi 10^{-4} mol L^{-1}. A solução de PP em xileno foi preparada sob agitação e

aquecimento (135 ºC) até que as esferas de PP se solubilizassem completamente. As gotas foram pingadas conforme segue:

- Enquanto a pipeta era ambientada na solução sob aquecimento (35 ºC), a placa era aquecida com o auxílio de um "soprador de ar quente";
- Pinga-se a primeira gota;
- Ambienta-se a pipeta mais uma vez (30 s aproximadamente) e pinga-se a segunda gota (sem aquecimento prévio da placa).

4.2 TRATAMENTO COM ULTRAVIOLETA DE VÁCUO

Primeiramente utilizou-se uma lâmpada UV policromática (vapor de mercúrio, 250 W e janela de quartzo). Este tratamento foi feito em fluxo (300 sccm) constante de O_2, variando-se o tempo de tratamento: 1, 2, 3 e 4 horas. Como não foi possível alterar a molhabilidade do PP, o tratamento foi abandonado. Os resultados não são mostrados neste trabalho. A Figura 10a mostra o esquema da câmara para o tratamento por UV.

O tratamento com radiação ultravioleta de vácuo (VUV) foi feito utilizando-se uma lâmpada de deutério (140 W, λ = 115-400 nm com pico em 165 nm e janela de MgF_2). No equipamento utilizado, pode-se variar a distância da amostra até a janela (entre 0 e 10 cm), o tempo de tratamento, o gás utilizado (O_2 e/ou N_2). A Figura 10b mostra o esquema do sistema utilizado para VUV.

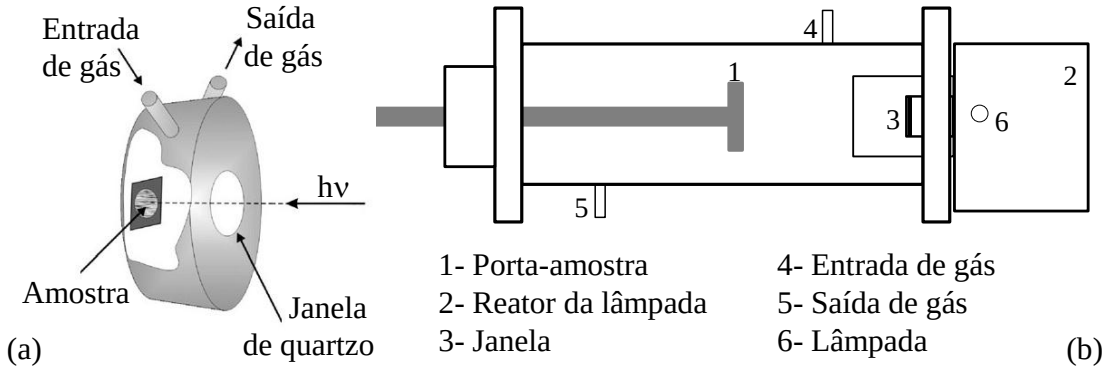


Figura 10. Esquema do sistema utilizado para o tratamento via radiação UV (a) e radiação VUV (b).

Antes de começar o tratamento por VUV, fez-se uma caracterização do sistema utilizado. Essa caracterização consistiu em determinar a distância de *máxima intensidade* e a

distância máxima da janela em que a luz emitida apresenta espalhamento, e se a intensidade na área iluminada/irradiada pelo feixe é uniforme em toda a área. Os valores do ângulo de contato, utilizados para esta caracterização, mostraram que a distância de máxima intensidade corresponde a 2,66 cm, medidos a partir da janela e que a área irradiada não é uniforme pois apresentou pequenos anéis cuja intensidade varia de máxima no centro para mínima nas bordas. Na posição de máxima intensidade, a área irradiada é aproximadamente igual a 12,6 mm^2.

Pelo fato de o oxigênio absorver a radiação emitida pela lâmpada utilizada neste trabalho, foi necessário primeiramente irradiar a amostra imersa em um gás que não absorvesse a radiação emitida. Neste caso, o gás utilizado foi o nitrogênio. Uma vez que os fótons emitidos pela lâmpada têm energia suficiente para quebrar as ligações C–C e C–H, após um determinado tempo de irradiação, a superfície apresenta sítios com ligações não completadas. Isso modifica a energia livre de superfície. Desta forma, fez-se um estudo da influência do tempo de irradiação em nitrogênio no valor do ângulo de contato, a fim de otimizar o tempo em que a amostra é irradiada. Os tempos escolhidos foram 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min. A partir desse estudo, escolheu-se que o tempo de irradiação seria de 15 minutos.

Escolhido o tempo de irradiação, as amostras foram submetidas ao tratamento por VUV em oxigênio. Os tempos em que a amostra ficou imersa em oxigênio foram 10 a 60 minutos (variando de cinco em cinco minutos). O procedimento empregado para o tratamento foi:

- Fluxo de nitrogênio para retirada do ar ambiente da câmara por cinco minutos;
- Reduz-se o fluxo e fecha-se a válvula de saída para permitir que o nitrogênio preencha a câmara. Após cinco minutos, fecha-se a válvula de entrada;
- Liga-se a lâmpada e espera-se dois minutos para que ela se estabilize. Em seguida, deixa-se a amostra irradiada por mais 15 min (tempo de irradiação).
- Decorrido o tempo de irradiação, desliga-se a lâmpada e sessa-se o fluxo de nitrogênio;
- Cola-se oxigênio para retirada do nitrogênio por cerca de cinco minutos;
- Com o fluxo de oxigênio reduzido, fecha-se a válvula de saída e deixa-se o oxigênio preencher a câmara (cinco minutos);
- Fecha-se a válvula de entrada e deixa-se a amostra imersa em oxigênio por determinado tempo, que é o *tempo de exposição ao oxigênio*.

- Decorrido este tempo, retira-se a amostra da câmara e faz-se a caracterização.

Para facilitar a escrita e o entendimento, as amostras tratadas por VUV serão identificadas pela letra "V", seguida de um número que corresponde ao tempo de exposição ao oxigênio. Assim, a amostra V20 corresponde à exposta ao oxigênio durante 20 min. Os equipamentos utilizados para o tratamento com UV e VUV encontram-se no *Laboratório de Fotoquímica e Superfície* – I.Q./UFRGS.

4.3 TRATAMENTO POR PLASMA

As amostras foram tratadas por *Dry Plasma Etching* modificado. Esta modificação se deve ao fato de não ter sido usado máscara. Isso permite que toda a face em contato com o plasma seja tratada. O equipamento utilizado foi o *INVERSE SPUTTER ETCHER ISE 90* modelo 2001 da VON ARDENNE ANLAGENTECHNIK GMBH. Ele se encontra no Laboratório Laser & Ótica do Instituto de Física desta Universidade.

Neste equipamento, o plasma é gerado no *eletrodo oco* (Figura 11) via rádio frequência (RF). Os íons são, então, acelerados em direção à tela (que fica na região do eletrodo de extração), extraídos para fora e colidem com a superfície da amostra, que está a uma distância fixa da tela, conforme esquema na Figura 12. Pode-se variar os seguintes parâmetros: distância entre a amostra e a tela, potência da fonte de RF, gás utilizado (Ar e/ou O_2) e pressão de trabalho.

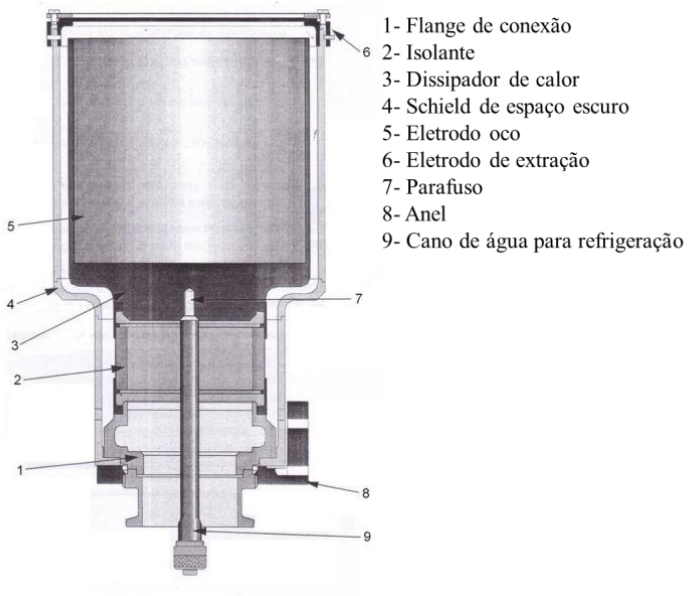


Figura 11. Componentes principais do ISE 90 modelo 2001.

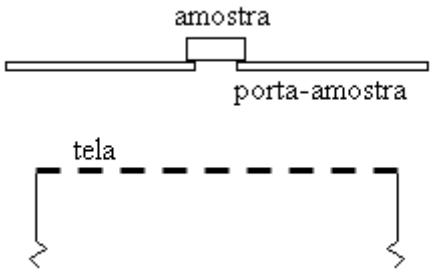


Figura 12. Esquema mostrando a posição da amostra em relação à tela.

Inicialmente foram feitos três testes. No primeiro, utilizou-se a potência de 150 W nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min a uma pressão de 5,2 Pa (cerca de 5,2 x 10^{-2} mbar) de O_2. Como porta-amostra, utilizou-se um suporte de alumínio. Entretanto, após observar contaminação na amostra, decidiu-se utilizar lamínulas de vidro (para microscopia) como suporte, além de diminuir o valor da potência.

O segundo consistiu em manter a pressão no mesmo valor do teste anterior, mas com a potência de 50W. Neste teste, os tempos foram de 6, 10, 15 e 20 min, também em O_2. O terceiro teste consistiu em manter as amostras a uma distância de 13 cm da tela (o dobro da utilizada no segundo teste).

Após analisar os valores do ângulo de contato (água deionizada) nas amostras relativas ao segundo e terceiro testes, decidiu-se utilizar as condições do segundo e estender o valor do tempo de tratamento (tempo de exposição ao plasma). Desta forma, as condições de tratamento utilizadas neste trabalho são: tempo de exposição ao plasma (6, 10, 15, ,16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35 e 40 min), pressão (5,0-5,3 Pa), potência da fonte (50 W) e O_2 como gás de trabalho. Para facilitar a escrita e o entendimento, as amostras tratadas por plasma serão identificadas pela letra "P" seguida de um número que corresponde ao tempo de exposição ao plasma. Assim, a amostra P15 corresponde a exposta ao plasma durante 15 min.

O procedimento para o tratamento por plasma foi o seguinte:

- Abre-se os registros de água e de ar comprimido;
- Liga-se a chave geral do equipamento e colocam-se as amostras no interior da câmara;
- Com as amostras devidamente colocadas no suporte sobre o disco, fecha-se a câmara e liga-se a bomba primária (bomba mecânica);
- Espera-se a pressão na câmara atingir o valor de 1,7 x 10^{-1} mbar e, então, liga-se a bomba turbomolecular (para atingir o alto vácuo);

- Com a pressão em torno de 1 x 10^{-5} mbar, aciona-se a tecla “SPU” e coloca-se argônio até uma pressão de cerca de 4,5 x 10^{-2} mbar;
- Liga-se a fonte, escolhe-se a potência e abre-se a descarga apertando ON na fonte;
- Espera-se a descarga se estabilizar;
- Adiciona-se oxigênio na câmara e espera-se novamente a descarga se estabilizar;
- Cessa-se o fluxo de argônio, caso o tratamento seja feito apenas com oxigênio, e regula-se o fluxo de oxigênio até a câmara atingir a pressão de trabalho;
- Com a descarga estabilizada (potência refletida igual a zero e tensão de bias no valor desejado), inicia-se o tratamento das amostras colocando-as na região do plasma. Isso é feito girando-se o disco;
- Terminado o tempo de tratamento de uma das amostras, gira-se o disco novamente até que a próxima amostra esteja na região do plasma. Isso é feito para todas as amostras;
- Após o tratamento da última amostra, cessa-se a descarga apertando OFF da fonte e cessando o fluxo dos gases de trabalho (oxigênio ou argônio e oxigênio);
- Desliga-se a fonte e liga-se novamente a bomba turbomolecular;
- Deixam-se as amostras em vácuo por cerca de 30 min para que os grupos funcionais gerados na superfície se estabilizem;
- Pressiona-se STOP no painel do *rack* e inicia-se a ventilação da câmara, utilizando nitrogênio (que é adicionado à câmara por uma válvula);
- Com a câmara ventilada, pressiona-se STOP novamente;
- Antes de retirar as amostras da câmara, desliga-se a chave geral do equipamento e fecham-se os registros de água e ar comprimido.
- Após o tratamento, as amostras estão prontas para ser caracterizadas.

Além das amostras, quatro filmes de PP (depositados via *spin-coating*) foram tratados por plasma de oxigênio em descarga de radiofrequência de 50 W durante 6 min, a uma pressão de 5,1 Pa. O procedimento foi o mesmo utilizado no tratamento das amostras.

Também foi feito um estudo da estabilidade superficial (relaxação molecular) das amostras tratadas nos tempos de 6 e 20 min. O tempo deste “envelhecimento” foi de 3, 7, 14, 28 e 35 dias. As amostras ficaram armazenadas em dessecador à temperatura ambiente. Os resultados obtidos por este estudo não são mostrados aqui. No caso das amostras tratadas por 20 min, os resultados foram publicados na revista Polímeros, conforme indicado na “Lista de

trabalhos gerados a partir dos resultados".

4.4 ENXERTIA COM O POSS

O POSS utilizado nesta parte do trabalho foi obtido conforme a síntese apresentada na Figura 13, onde o grupo amino (NH_2) é substituído pelo grupo Isotiocianato (NCS).

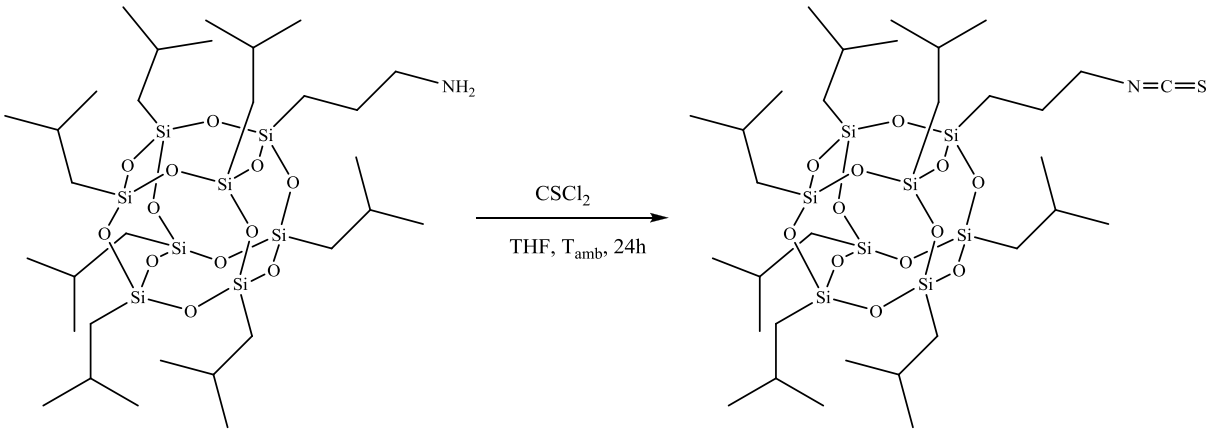


Figura 13. Síntese do Isotiocianato-POSS (POSS-NCS) a partir do amino-POSS (POSS-NH_2).

Nesta reação, POSS-NH_2 (1g, 1,14 mmol) foi dissolvido em tetrahidrofurano (THF) seco (100 ml) e transferido a um funil de gotejamento equipado com um tubo de secagem. Essa solução foi adicionada gota a gota à uma solução de tiofosgênio ($CSCl_2$, 10 mmol em 10 ml de THF seco). Após a solução de amino ser completamente adicionada, a mistura de reação foi secada à temperatura ambiente por 24 horas. O POSS-NCS formado foi imediatamente precipitado. Então o POSS-NCS foi filtrado, lavado com 10 ml de THF frio e secado. O rendimento global da reação foi de 57%.

Os espectros infravermelho (ATR-FTIR), Figura 14a, e de Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H-RMN), Figura 14b, mostram que o grupo amina (NH_2) foi substituído pelo grupo isotiocianato (NCS).

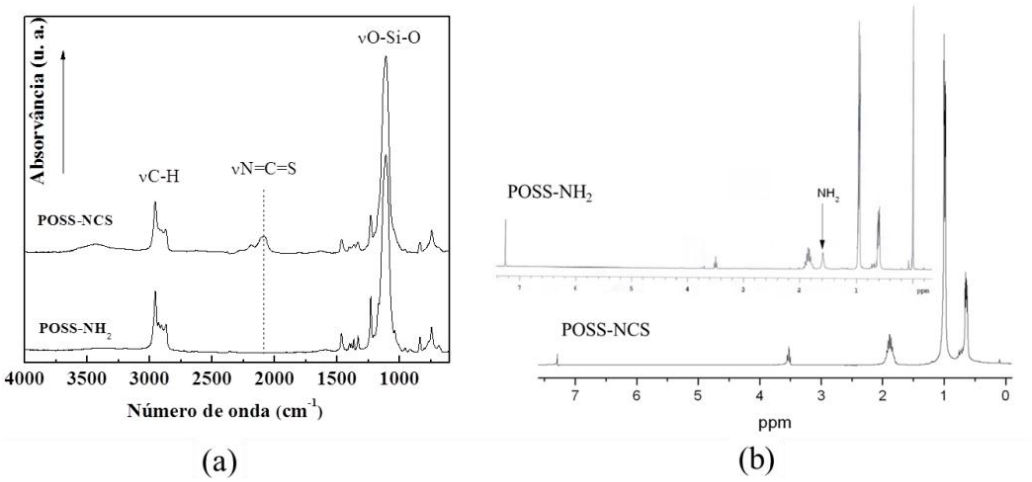


Figura 14. Espectros de (a) ATR-FTIR e (b) ^{1}H-RMN para POSS-NH_2 e POSS-NCS.

As amostras P06, P10, P15, P20, V10, V30 e V50 foram colocadas em uma solução de Isotiocianato-POSS e acetona (grau analítico) em recipientes individuais (100 ml para cada recipiente), mantendo-os fechados. A solução com a amostra foi mantida a 50 ºC por 24 horas em agitação magnética. Em seguida, as amostras são retiradas, limpas com ultrassom em banho de acetona durante 20 minutos por 3 vezes, intercalada pela troca de acetona suja por limpa, secadas em ar ambiente e armazenadas em dessecador. A concentração molar da solução é 6,4 x 10^{-4} mol L^{-1} (160 mg de POSS-NCS em 100 ml de acetona). Esta mesma metodologia foi utilizada em dois filmes de PP depositados via *spin-coating*.

As amostras *enxertadas* com POSS serão identificadas por "-P" ao final da identificação da amostra que foi tratada por plasma ou VUV. Assim, P15-P e V30-P são, respectivamente, as amostras P15 e V30 que foram recoberta com POSS via *enxertia*.

Além do método descrito acima, o POSS-NCS também foi enxertado na superfície do PP ativado por plasma de oxigênio *via spin* e *dip-coating*. Como os resultados obtidos, no que diz respeito ao ângulo de contato, não foram satisfatórios, esses não são apresentados neste texto. Entretanto, alguns comentários a respeito dos resultados são feitos nas Perspectivas.

4.5 EVAPORAÇÃO DE PTFE

As amostras P06, P10, P15, P20, V30 e V50 foram recobertas com *grupos fluorados* oriundos da evaporação do politetrafluoretileno. O PTFE foi evaporado de um cadinho de molibdênio por evaporação térmica na pressão de 1,3 x 10^{-1} Pa. O tempo de evaporação foi de

20, 25 e 30 min. Durante a evaporação, o substrato permaneceu estacionário em relação à fonte. O esquema da evaporadora é mostrado na Figura 15. Ela encontra-se no Laboratório Laser e Óptica – IF/UFRGS.

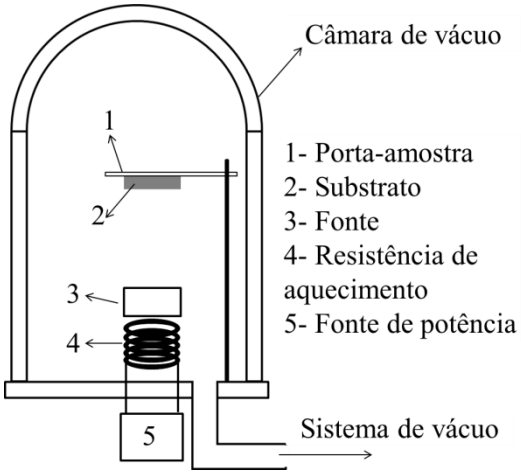


Figura 15. Figura esquemática da evaporadora.

As amostras recobertas com grupos fluorados serão identificadas por "-CFYY", ao final do nome da amostra enxertada com POSS, onde CF significa grupo fluorado e YY o tempo de evaporação de PTFE. Assim, as amostras P15-P-CF20 e V30-P-CF20 são, respectivamente, as amostras P15-P e V30-P que foram recobertas com grupos fluorados no tempo de 20 min de evaporação.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar as mudanças na microestrutura resultantes dos tratamentos por plasma e ultravioleta de vácuo e recobrimento com POSS e PTFE.

A técnica consiste basicamente em incidir um feixe colimado de elétrons com um potencial de aceleração e densidade de corrente controlados. Quando um feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, ele irá interagir com os átomos desta. Devido a presença do potencial atômico e nuclear destes átomos, dependendo da profundidade de penetração na amostra (Figura 16) e de sua energia ao atingir a superfície, o elétron pode[239]:

1- Ser retroespalhado, ou seja, sofre espalhamento Rutherford, tendo mudança na velocidade. O ângulo, relativo à normal a superfície, de espalhamento é levemente diferente do ângulo de incidência.
2- Ter energia para ejetar um elétron da superfície. O elétron ejetado, chamado de elétron secundário, tem ângulo, relativo à normal a superfície, de ejeção diferente do ângulo de incidência do elétron do feixe.
3- Dependendo da energia, causar a emissão de um fóton de raios X característico do átomo.
4- Apenas se perder para dentro da amostra, devido às sucessivas e inúmeras colisões.

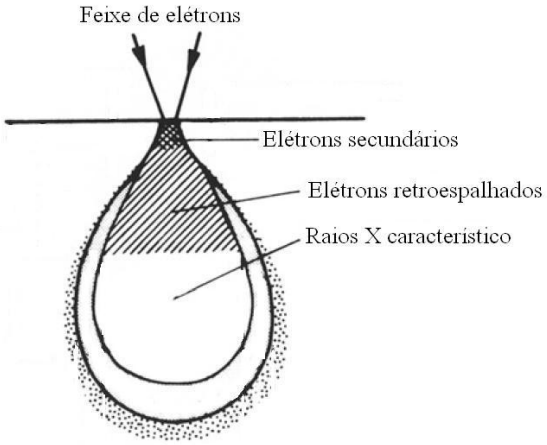


Figura 16. Esquema mostrando a interação e profundidade de penetração do feixe de elétron na superfície de uma amostra (adaptado da referência [239]).

As micrografias foram obtidas no modo SEI (imagem por elétrons secundários). Para as amostras tratadas por plasma utilizou-se o microscópio *JEOL JIB-4500* (*Multi Beam System*). Para as amostras tratadas por VUV e recobertas com POSS e PTFE utilizou-se o microscópio *JEOL* modelo *JSM-6060*. Todas as amostras foram recobertas com filme de ouro e o potencial de aceleração do feixe foi mantido constante em 5 kV. A distância de trabalho (WD) e a abertura do feixe foram variáveis durante a análise por questão de foco para obtenção de imagens em alta magnificação.

O microscópio *JEOL JSM-6060* encontra-se no Centro de Microscopia Eletrônica – Instituto de Geologia/UFRGS. O microscópio *JEOL JIB-4500* encontra-se no Laboratório de Conformação Nanométrica – Instituto de Física/UFRGS.

4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Com o objetivo de estudar as mudanças topográficas e determinar a rugosidade das amostras, foram realizadas análises por *Microscopia de Varredura por Sonda* (SPM – Scanning Probe Microscopy) no modo *Microscopia de Força Atômica* (AFM).

O modo AFM trabalha de forma semelhante às agulhas dos toca-discos. No lugar da agulha, encontra-se o cantilever, que é uma haste flexível cuja parte inferior tem uma ponta (de dimensões micrométricas). Durante a varredura, utiliza-se um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre o cantilever e reflete em um sensor de quatro quadrantes. Este sensor fornece informações de localização para o sistema de alinhamento e controle, que corrige a posição do cantilever de forma a manter as condições de varredura e permitir a obtenção da imagem (Figura 17)[240, 241]. Enquanto a ponta do cantilever varre a superfície, forças de atração e repulsão podem atuar. Tais forças variam em função da distância entre o cantilever e a amostra. As forças de atração podem ter origem em fatores químicos e/ou físicos, enquanto que as forças de repulsão são devidas à interação coulombiana.

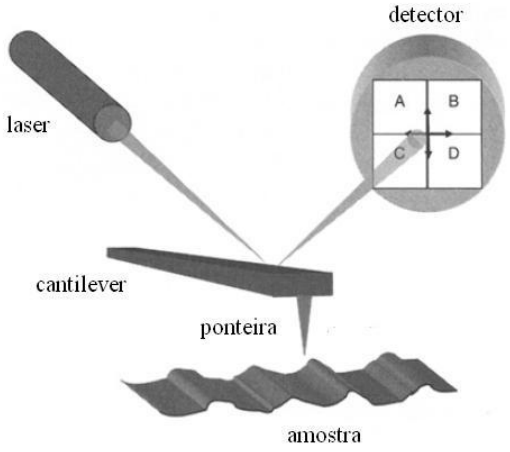


Figura 17. Figura esquemática do modo força atômica (AFM) utilizado para a Microscopia de Varredura por Sonda (adaptação da referência [240]).

As imagens foram obtidas usando ponteiras de silicone (10 nm de diâmetro, Apex) com uma constante de mola nominal de 40 N m^{-1} e frequência de ressonância de 155 kHz, na resolução 5 μm x 5 μm. Para uma análise mais detalhada de uma região de interesse obtiveram-se imagens na resolução 2 μm x 2 μm. As medidas de rugosidade quadrática média (R_{rms}) foram feitas de duas imagens 5 μm x 5 μm a fim de confirmar os valores obtidos. No

Capítulo 3, são apresentadas apenas as representações em 3D, utilizando o software *WSxM 5.0 Develop 2.2*, geradas a partir das imagens obtidas por esta técnica.

Neste trabalho foi utilizado o *SPM Agilent* modelo *5500*, no modo contato intermitente, que se encontra na Central Analítica – Instituto de Química/UFRGS.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X

Na Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ocorre a ejeção de um elétron do nível de núcleo por um fóton de raios X de energia $h\nu$. A energia dos fotoelétrons emitidos é então analisada pelo espectrômetro de elétrons e os dados apresentados como um gráfico de intensidade (contagens ou contagens por segundos) versus energia do elétron – o espectro de fotoelétrons de raios X[242].

Quando o fóton de raios X atinge a amostra, um elétron é arrancado do átomo e pode ser ejetado da superfície da amostra ou se perder, devido às colisões com outros elétrons ou nuvem eletrônica dos átomos vizinhos. O processo de emissão desse fotoelétron está ilustrado na Figura 18, onde um elétron da camada K (fotoelétron 1s) é ejetado de um átomo devido à incidência de raios X de energia conhecida ($h\nu$)[242, 243].

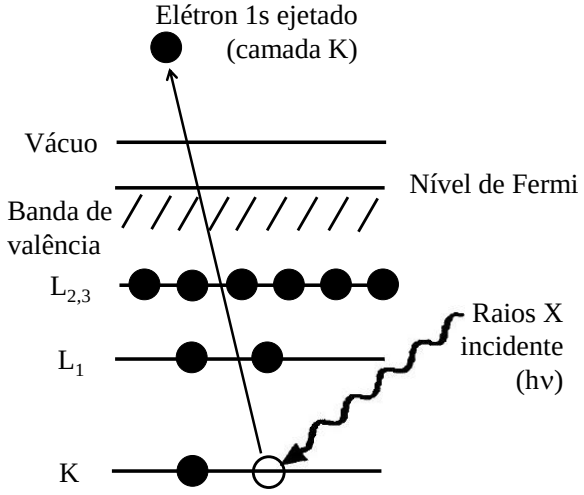


Figura 18. Diagrama esquemático do processo de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, mostrando a ejeção de um elétrons da camada 1s (adaptado da referência [242]).

A relação entre os parâmetros envolvidos no processo de ejeção deste fotoelétron é:

$$h\nu = E_B + K + \phi \qquad \text{(Eq. 21)}$$

onde K é a energia cinética do elétron, e ϕ é a função trabalho da superfície (energia mínima para o fotoelétron deixar a superfície).

A energia cinética (K) do elétron é a quantidade experimental medida pelo espectrômetro mas que depende da energia do fóton empregado. A energia de ligação do elétron (E_B) é o parâmetro que identifica o elétron especificamente, tanto do átomo do qual foi ejetado, quanto do nível de energia atômica. As quantidades $h\nu$, K e ϕ são conhecidas ou mensuráveis e, portanto, tal equação nos dá a energia de ligação do fotoelétron emitido. Na prática, o valor da energia de ligação é obtido por controles eletrônicos ou sistema de dados associados com o espectrômetro, de modo que o operador pode apenas selecionar a escala de energia de ligação ou energia cinética que ele considera mais apropriada. O espectro de fotoelétron reproduzirá a estrutura eletrônica de um elemento tal que todos os elétrons com energia de ligação menor que a energia do fóton aparecerão no espectro[242].

Embora a profundidade de penetração dos raios X na amostra seja da ordem de micrômetros, apenas os elétrons dos átomos que estão nas primeiras camadas atômicas é que deixam a superfície e atingem o detector[242]. Isso se deve ao fato de que a magnitude da interação dos elétrons com a matéria é maior que a dos raios X[243].

Esta técnica foi utilizada para determinar as mudanças químicas na superfície no que diz respeito aos grupos funcionais obtidos pelo tratamento. Para as amostras oriundas da injeção de PP, os dados foram obtidos utilizando um analisador hemisférico de sete *channeltrons* (Omicron) com energia de excitação Al-Kα (1486 eV) sem monocromador que se encontra no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (LAFIS – IF/UFRG). Para os filmes, os dados foram obtidos utilizando um analisador hemisférico (Perkin Elmer 10-360) com Energia de excitação de 700 eV (energia de passo de 58,7 eV) na linha SGM que se encontra no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS – Campinas/SP). Os espectros survey e os sinais de C1s, O1s e Si2p, foram analisados pelo *software* CasaXPS®. Os espectros de máxima ou alta resolução foram deconvoluidos usando a forma Gaussiana-Lorenziana obtidas por este software.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

A Espectroscopia de absorção de raios X (NEXAFS, *Near-edge x-ray absorption spectroscopy*) envolve a excitação de elétrons do nível de caroço aos estados parcialmente preenchidos e vazios. O decaimento dos estados "buraco" do caroço resulta na emissão de elétrons Auger de orbitais moleculares de valência, resultando num espectro NEXAFS. Portanto, a posição dos picos e a forma da linha espectral num espectro NEXAFS estão diretamente relacionadas à natureza desses estados eletrônicos não ocupados[244].

Os espectros de NEXAFS foram obtidos no LNLS na linha SGM, através da mediação da corrente total (na amostra), em simultâneo com o monitoramento do fluxo de fótons (utilizando uma grade de erro). Os dados finais foram normalizados por este fluxo para corrigir as flutuações na intensidade do feixe[245].

As deconvoluções dos espectros foram feitas utilizando-se o software BGAUSS (1994, T. Tyhzcszack), após a subtração da linha de base da pré-borda do carbono. A altura, a posição e a largura das funções de erro (ou arco tangente) e das gaussianas utilizados para a deconvolução foram atribuídas dentro dos limites no algoritmo de minimização.

4.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRASFORMADA DE FOURIER DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA

Uma molécula contendo N átomos apresentará $3N$-6 vibrações normais, caso sua estrutura não seja linear, e $3N$-5 vibrações, se ela for linear. O número de bandas vibracionais a serem observadas no espectro infravermelho ou no espectro Raman dependerá da atividades destas vibrações normais nas respectivas técnicas, que dependerá da estrutura molecular, e da simetria (grupo pontual) à qual a molécula pertence. Dependendo da simetria, o conjunto poderá apresentar vibrações normais distintas da mesma energia, conhecidas como vibrações normais degeneradas, e, neste caso, apenas um banda será observada no espectro infravermelho (IR)[246].

As frequências vibracionais de uma molécula dependem da natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações químicas e ambiente físico/químico. Dois tipos de bandas de vibração fundamental são usados para descrever o comportamento vibracional de polímeros: *alongamento* (ou estiramento) e *flexão da ligação*[247].

Uma das maneiras de se medir as bandas de absorção em polímeros é utilizando o acessório ATR (do inglês, *atenuated total refectance* – refletância total atenuada). Esse acessório possui um cristal (ZnSe, ZnS, KRS-r, Si, Ge, diamante ou safira), que deve ser transparente à radiação IR, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação, e dois espelhos planos que orientam o feixe que sai do cristal ao detector (veja a Figura 19).

O feixe IR incide no cristal, a um dado ângulo de incidência (45 ou 60º), atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total, devido ao índice de refração do cristal ser maior que o do meio (ar ou amostra). Assim, o feixe IR propaga-se ao longo do cristal até sair na extremidade oposta. Ao atingir a superfície do cristal em contato com a amostra, o feixe penetra a uma pequena profundidade (0,1 a 5 μm) na superfície da mostra e, se a amostra absorver parte da radiação, esta fração de energia será detectada. A radiação IR que penetra na amostra e sofre atenuação é denominada onda evanescente. O termo refletância total atenuada advém deste fato.

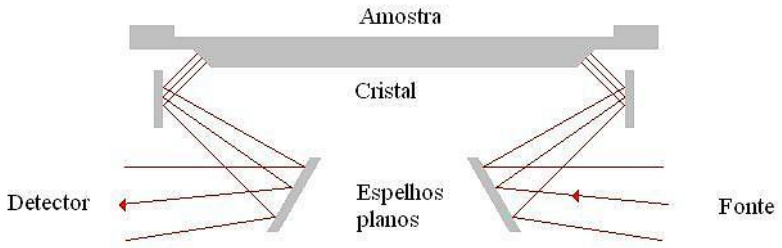


Figura 19. Esquema óptico do acessório ATR utilizado na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (baseado na ref.[246]).

Neste trabalho, utilizou-se o espectrômetro *Alpha-E* da *Brucker* que fica no Laboratório de Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) – Instituto de Química/UFRGS. O cristal utilizado é o ZnSe. Para cada amostra, foi obtido o espectro referente ao fundo (*background*) antes de se obter o da amostra propriamente dita, para eliminar as bandas referentes à umidade e ao CO_2. Todos os espectros foram adquiridos com 32 coletas numa resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 600 a 4000 cm^{-1}, utilizando o acessório ATR.

4.11 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

Existem vários métodos para se medir o valor do ângulo de contato, AC[10]. Neste trabalho, utilizou-se o da Gota Séssil, que consiste em colocar uma gota do líquido teste numa superfície plana do sólido, como ilustrado na Figura 5. Uma imagem da gota é adquirida utilizando uma câmara CCD. A imagem é, então, exportada para o software *Surftens 3.0*^{TM} que calcula o valor do AC (veja Figura 20), de acordo com cinco pontos (indicados por setas) determinadas pelo usuário.

Foram utilizadas cinco gotas, colocadas em lugares diferentes, de dois líquidos: água deionizada e formamida. O ângulo de contato é medido em cada lado da gota, totalizando 10 medidas para cada líquido. Após as medidas, desprezam-se os valores mais alto e mais baixo. A média aritmética e o desvio padrão são, respectivamente, o valor médio e o erro da medida. Como a precisão do software utilizado é de 2º, este foi o valor considerado como erro na medida sempre que o desvio padrão foi menor que dois.

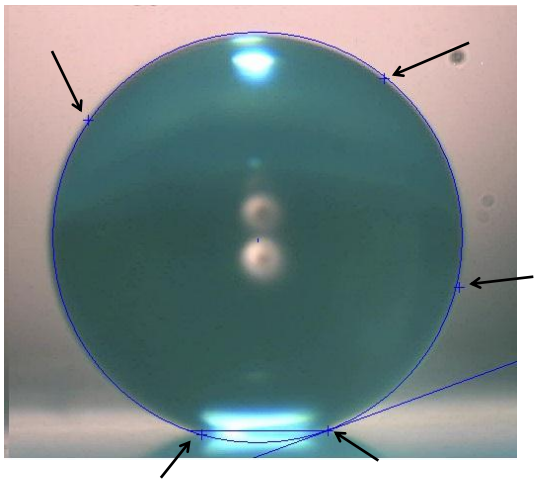


Figura 20. Cálculo do ângulo de contato feito pelo software *Surftens 3.0*^{TM}.

Com o valor do ângulo de contato medido com os dois líquidos, calculou-se o valor da energia livre de superfície utilizando-se o modelo de Owens-Wendt, conforme as Equações 14 e 15 da seção 3.4.2. O equipamento utilizado neste trabalho para as medidas do ângulo de contato é de construção caseira e encontra-se no Laboratório de Laser & Ótica do Instituto de Física desta Universidade.

4.12 TESTE DAS GOTAS E TESTE DA FITA ADESIVA

Com o objetivo de verificar a estabilidade da camada de PTFE formada após a evaporação deste sobre a superfície da amostra enxertada com o POSS-NCS. Foram realizados dois testes: "Teste das gotas" e "Teste da fita adesiva", segundo a ref. [248]. O primeiro consiste em pingar mil gotas de água (deionizada) com volume de 80 μl, de uma altura de cerca de 33 cm (Figura 21), onde o substrato fica levemente inclinado para permitir que a gota role e não se acumule água sobre a superfície. As gotas foram pingadas utilizando uma bureta de modo a manter o gotejamento constante. No teste de fita adesiva, uma pressão foi aplicada para garantir um bom contato entre a fita e o revestimento de PTFE, seguido de "*descamação*" da fita. O ângulo de contato é medido antes e depois de cada teste, seguindo a metodologia descrita na seção anterior.

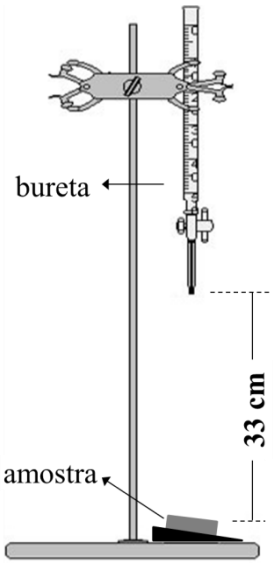


Figura 21. Esquema do aparato utilizado para a realização do "Teste das gotas".

Para a realização destes testes, foram utilizadas três amostras: PP-CF25 (25 min de evaporação de PTFE sobre a superfície do PP), P15-CF25 (25 min de evaporação de PTFE sobre a superfície do PP tratado por plasma durante 20 min) e P20-P-CF25 (25 min de evaporação de PTFE sobre a superfície do POSS-NCS enxertado na superfície do PP tratado por plasma durante 20 min). Para fins de comparação, utilizou-se o Método A da norma D 3359 – 90 da STM, para medidas de adesão nestas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Está dividido em três seções. A primeira está relacionada aos resultados obtidos pelo tratamento por plasma, bem como aqueles relacionados à enxertia com POSS na superfície tratada e aqueles relacionados com a evaporação de PTFE. A segunda está relacionada aos resultados obtidos pelo tratamento por VUV e subsequente enxertia com POSS e evaporação de PTFE. A terceira e última é destinada à comparação e correlação dos resultados.

5.1 PLASMA

Quando exposta ao plasma, a superfície do polímero está sujeita a mudanças físicas e químicas, conforme discutidas na seção 3.7.2. A mudança física é caracterizada por alterações na morfologia/topografia e a mudança química por alteração na energia livre de superfície. Ambas as mudanças influenciam na molhabilidade, conforme vista na seção 3.4.

No sistema utilizado neste trabalho, o *Dry Plasma Etching*, a superfície do polipropileno foi exposta ao plasma de oxigênio, ficando na região de pós-descarga. O *desbaste* (do inglês *etching*) a que a superfície foi submetida alterou de forma significativa a morfologia das amostras. Antes do tratamento (PP), a superfície é relativamente lisa, como mostra a Figura 22. Após o tratamento (P06 a P20), pode-se observar a existência de "nódulos" de tamanhos e formas diferentes espalhados aleatoriamente na superfície. Comparando a morfologia da amostra não tratada com a das amostras tratadas, tais nódulos resultam do desbaste a que a superfície foi submetida. A análise feita por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, *energy dispersive spectrocospy*), não apresentada neste texto, mostra que estes nódulos são compostos de carbono e, portanto, originários do próprio polímero.

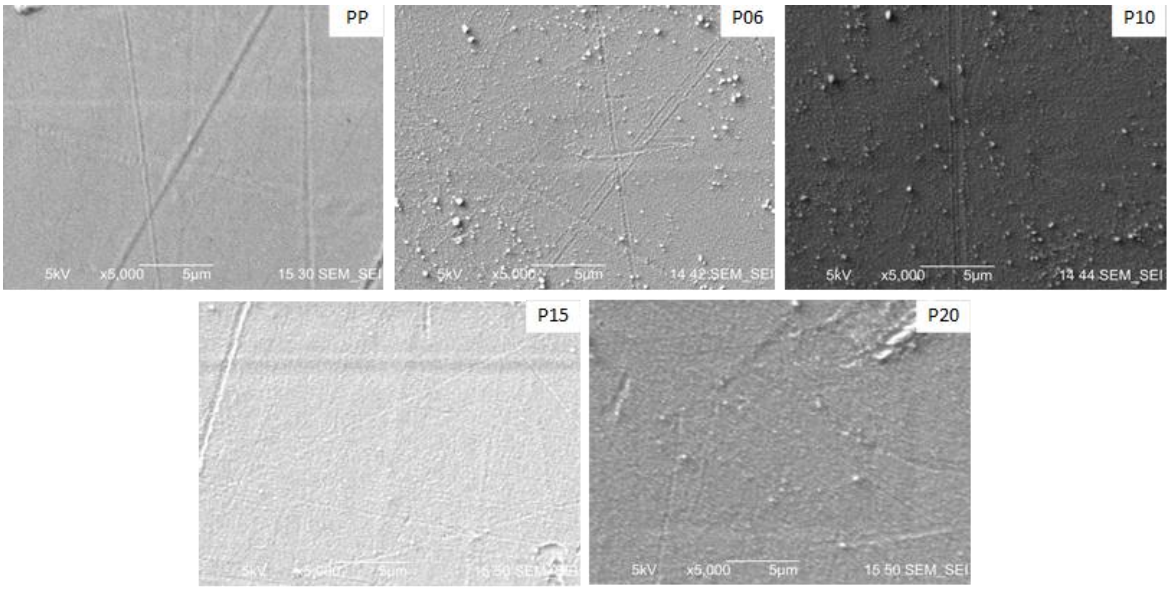


Figura 22. Micrografias das amostras de PP não tratada e tratadas por plasma (P06 a P20).

O desbaste devido à colisão das espécies ativas do plasma, principalmente íons e átomos, resultou em alteração topográfica, com a superfície das amostras tratadas apresentando elevada estruturação, quando comparada à amostra não tratada. Como pode ser observado na Figura 23, pela representação em 3D das imagens obtidas por microscopia de força atômica, AFM (escala z representa a altura e profundidade dos picos e vales, respectivamente), antes do tratamento (PP) a amostra apresenta uma superfície relativamente lisa com poucos picos, confirmando o resultado obtido por microscopia eletrônica de varredura. Após o tratamento (P06 a P40), a superfície torna-se rugosa com nódulos distribuídos aleatoriamente. Observa-se ainda que o tamanho e altura destes nódulos também são diferentes entre as amostras tratadas e que a altura destes nódulos varia para uma mesma amostra. A análise das imagens obtidas por AFM, e que geraram as representações 3D, Figura 23, mostram que a distância média entre os picos mais altos e os mais baixos é cerca de 46 nm para o PP não tratado. Para as amostras tratadas nos tempos de 06, 10, 15, 20 e 40 min, esta média é cerca de 66, 60, 128, 158 e 156 nm, respectivamente, mostrando que a superfície apresenta uma estruturação de ordem nanométrica após o tratamento. Resultados similares com relação à estruturação da superfície devido ao tratamento por plasma também foram obtidos em outros trabalhos[17, 199, 249].

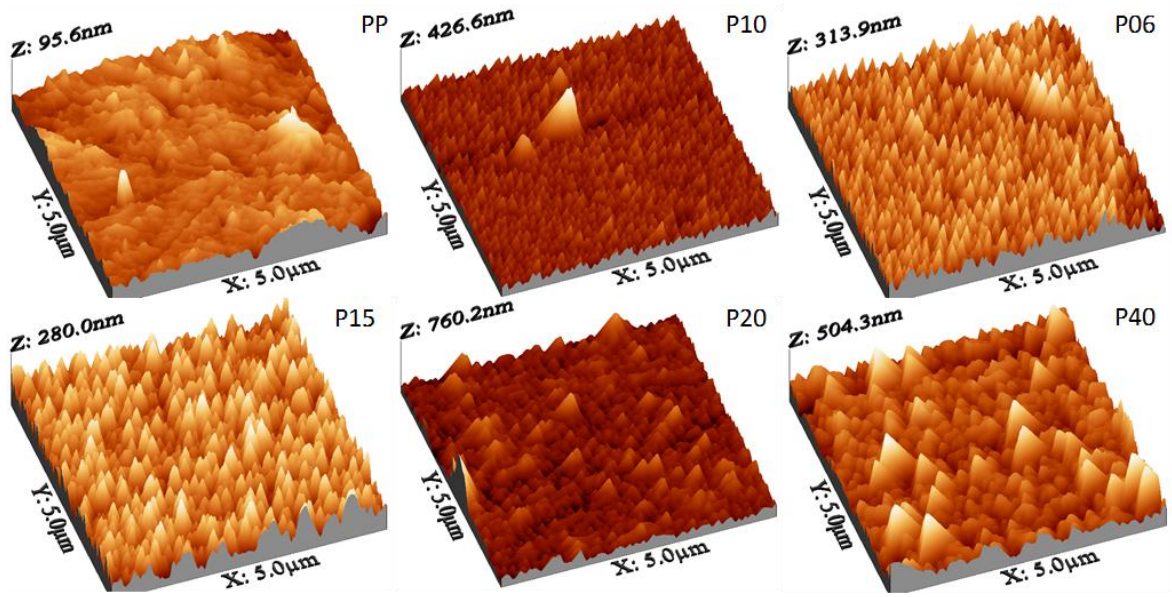


Figura 23. Representação 3D das imagens obtidas por AFM das amostras não tratada (PP) e tratadas por plasma (P06 a P40). A escala *z* representa a variação da rugosidade superficial das amostras.

A curva vermelha (círculo aberto) da Figura 24 mostra o efeito do desbaste sobre a rugosidade. Antes do tratamento este valor é cerca de 13 nm. Após o tratamento, a rugosidade aumentou com o tempo de forma aproximadamente linear até 15 min (para cerca de 44 nm) e permaneceu praticamente neste valor para tempos posteriores. Isto indica que o desbaste ao qual a superfície é submetida não aumenta continuamente, mas atinge um limite.

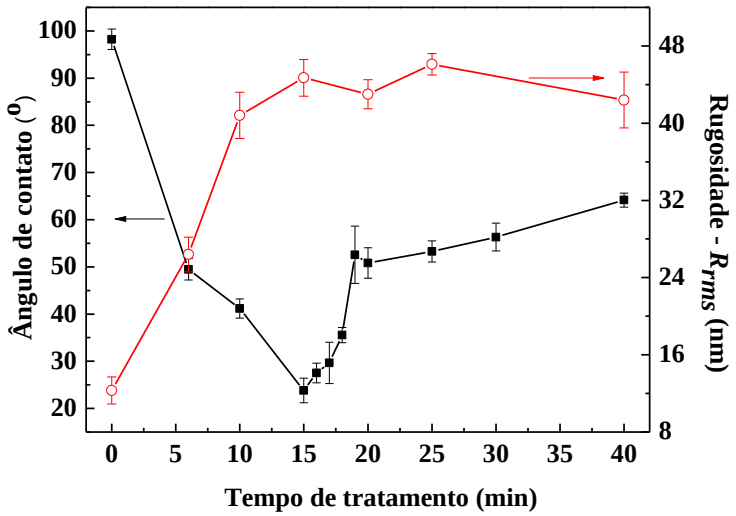


Figura 24. Influência do tempo de tratamento por plasma no ângulo de contato com água (WCA) e na rugosidade das amostras de PP.

O tratamento por plasma de oxigênio afetou significativamente o comportamento da superfície do polipropileno com relação à água, como mostrado pela curva preta (quadrado preenchido) na Figura 24. Antes do tratamento, o valor do ângulo de contato (WCA) é aproximadamente igual a 98º. Este valor diminuiu com o tempo de tratamento de forma aproximadamente constante até cerca de 24º para 15 min de tratamento. Entre 15 e 19 min de tratamento, o valor do WCA aumentou significativamente para cerca de 52º. Para tempos posteriores a 19 min, o valor apresentou um pequeno aumento para cerca de 60º. Como exposto na seção 3.7.2, dois efeitos ocorrem simultaneamente durante o tratamento por plasma: desbaste e formação de grupos funcionais. Assim, o desbaste ocorre durante o tratamento devido ao bombardeamento das partículas do plasma ao mesmo tempo que grupos funcionais são formados na superfície (pela reação com as espécies gasosas). Neste trabalho, para tempos relativamente curtos (de até 15 min), foi observado um aumento linear na rugosidade e uma diminuição linear no valor do WCA, indicando que a molhabilidade é afetada principalmente pelo desbaste da superfície. Por outro lado, para tempos relativamente longos (maiores que 15 min) o valor da rugosidade permanece aproximadamente constante (cerca de 44 nm), enquanto que o WCA aumenta. Assim, para tempos mais longos que 15 min, o principal efeito na molhabilidade é a modificação na natureza química (evidenciado pela presença de grupos funcionais contendo oxigênio). Embora o comportamento na tendência do valor do WCA em função do tempo não tenha sido esperado, dois trabalhos publicados na literatura, um por Sorrentino e colaboradores[16] e outro por Wohl e colaboradores[32], mostraram comportamento similar, ou seja, uma diminuição inicial no WCA até certo tempo, e um aumento posterior. Entretanto, em nenhum deles esse efeito foi explorado. Além disso, os resultados obtidos neste trabalho permite separar o efeito das mudanças física e química na molhabilidade.

Com relação às mudanças químicas, a Figura 25 mostra os espectros ATR-FTIR das amostras não tratada (PP) e tratadas por plasma (P06 a P40). Essa mudança é evidenciada pela presença e evolução de picos localizados no espectro em 3200 cm^{-1}, 1720 cm^{-1}, 1644 cm^{-1}, 1164 cm^{-1}, correspondendo à hidroxila [νO–H], carbonila [νC=O], (forte e fraco) e éster [νC–O–C=O], respectivamente[115, 250, 251]. A presença destes grupos indica que após o tratamento por plasma o oxigênio foi enxertado na superfície. Observa-se ainda uma maior concentração de hidroxila e carbonila na amostra tratada por 20 min (P20).

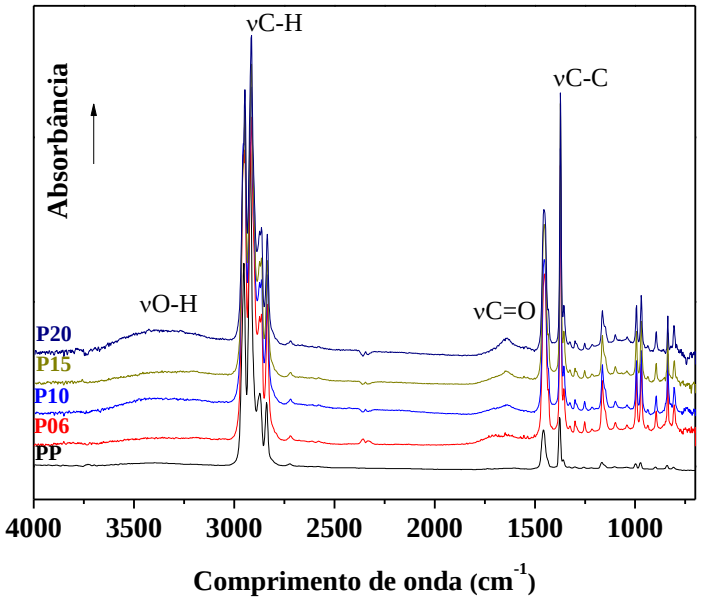


Figura 25. Espectro ATR-FTIR das amostras não tratada (PP) e tratada por plasma (P06 a P40).

Os resultados acima obtidos permitem afirmar que o tratamento por plasma foi efetivo na alteração da molhabilidade do polipropileno, tornando sua superfície hidrofílica. Após o tratamento a superfície torna-se nanoestruturada com os nódulos espalhados aleatoriamente. Além disso, mostra-se que para tempos de tratamento de até 15 min a molhabilidade é alterada principalmente pela mudança física, enquanto que para tempos posteriores a molhabilidade é alterada principalmente pela mudança química.

Parte deste trabalho consiste em enxertar o POSS-NCS na superfície ativada por plasma. Desta forma, como as mudanças químicas obtidas acima influenciam na enxertia do Isotiocianato-POSS (POSS-NCS)? Após a enxertia deste, qual fator (químico e/ou físico) influencia mais na sua molhabilidade?

Para responder essas perguntas, quatro amostras, P06, P10, P15 e P20 foram recobertas com o POSS-NCS, conforme as condições descritas na seção 4.4. Além disso, o tratamento por plasma se faz necessário para permitir que o POSS-NCS seja enxertado na superfície. Para confirmar isso, uma amostra não tratada (PP) foi colocada para reagir com o POSS nas mesmas condições das amostras tratadas por plasma. O ângulo de contato desta amostra (PP-P) foi cerca de 101 ± 2º, ou seja, uma diferença de 2º para a amostra não modificada. Como o valor desta diferença está dentro da incerteza da medida, pode-se considerar que o valor do WCA da amostra não tratada e da amostra PP-P é igual.

A Figura 26 mostra a micrografia (magnificação 8000x) das amostras P06-P, P10-P, P15-P e P20-P. Uma vez que as condições de recobrimento para todas as amostras foi a

mesma, comparando as morfologias, observa-se uma clara diferença destas entre as amostras. Isso fica evidente pelas regiões em que há maior aglomeração de POSS, como pode ser visto nas micrografias de maior resolução (30000x) para as amostras P15-P e P20-P. Nesta resolução é possível ver estruturas de dimensões nanométricas na amostra P20-P, consistindo de agregados de POSS distribuídos aleatoriamente.

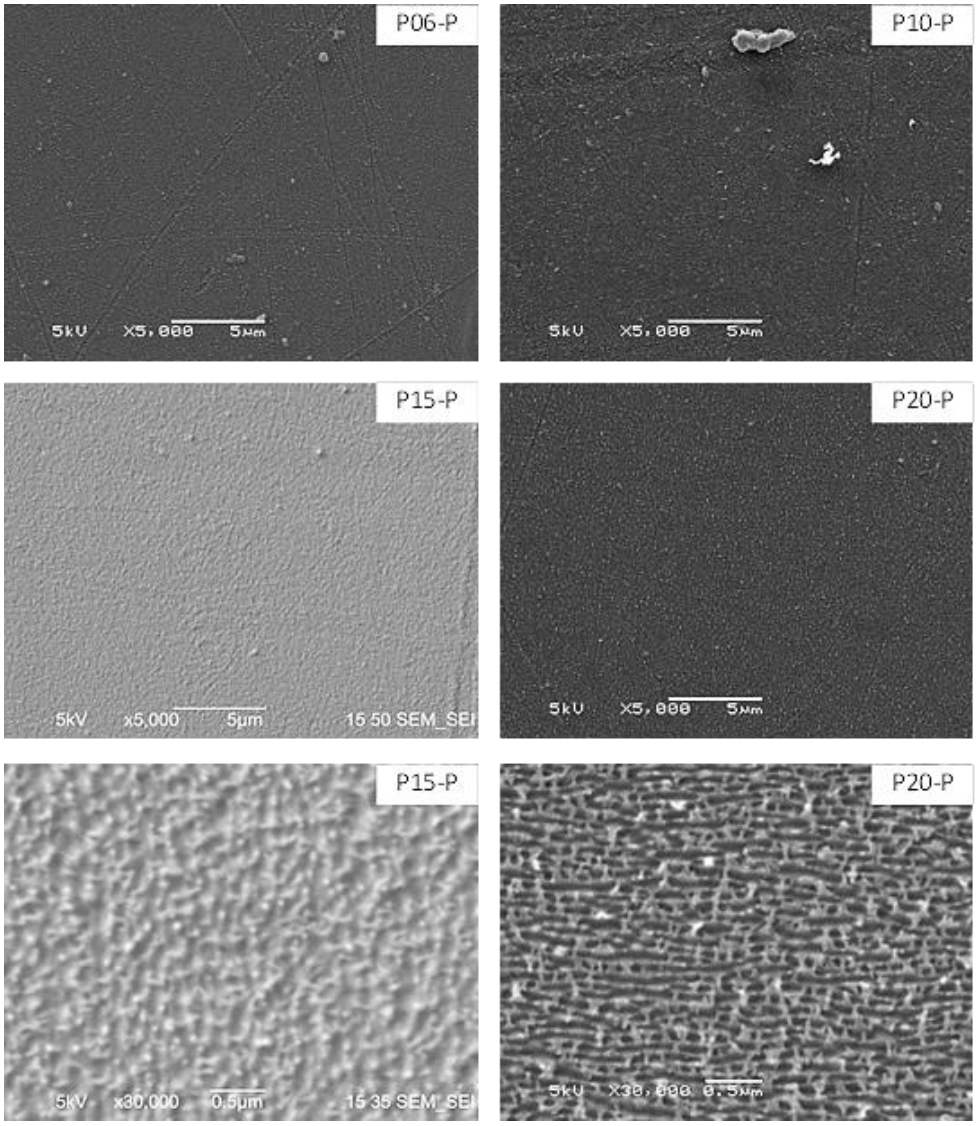


Figura 26. Micrografias obtidas por MEV das amostras recobertas com POSS-NCS. As duas últimas correspondem a maior magnificação das imagens referentes às amostras P15-P e P20-P.

Morfologia parecida com a da amostra P15-P foi obtida por Monticelli e colaboradores[37] após evaporação de POSS-NH_2 sobre a superfície do poli(estireno-*co*-anidrido maleico) (PSMA). Estruturas consistindo de aglomerado de octaquis(dimetilsililoxi)silsesquioxano, mas de dimensões micrométricas, foram obtidas por

Wohl e colaboradores[32] numa superfície de poliimida ativada por plasma de O_2 em descarga RF. Entretanto, a rugosidade após o recobrimento com o POSS, via *spray-coating*, é cerca de duas ordens de grandeza maior que a obtida nesta tese.

Para melhor entender a modificação na morfologia e topografia, representações 3D foram geradas a partir de imagens obtidas por microscopia de força atômica (Figura 27; o eixo z representa a altura e profundidade dos picos e vales, respectivamente). Analisando tais representações pode-se verificar que a superfície continua apresentado nódulos distribuídos aleatoriamente. A análise das imagens obtidas por AFM mostram que a distância média entre os picos mais altos e os picos mais baixos é cerca de 73, 51, 164 e 101 nm para as amostras P06-P, P10-P, P15-P e P20-P, respectivamente. Comparando essas representações com as das amostras apenas tratadas por plasma, pode-se observar diferenças na topografia. Além disso, a distribuição dos nódulos e a estruturação da superfície após a enxertia segue uma tendência parecida com a das amostras apenas tratadas por plasma. Isso indica que o POSS tende a se distribuir no sentido de acompanhar a topografia apresentada após o tratamento por plasma. Mas, pelo fato de existir uma diferença visível nas estruturas antes e após a enxertia, as várias unidades de POSS podem estar dispostas umas sobre as outras. A Figura 28 apresenta uma representação desta disposição do POSS sobre a superfície ativada pelo tratamento por plasma.

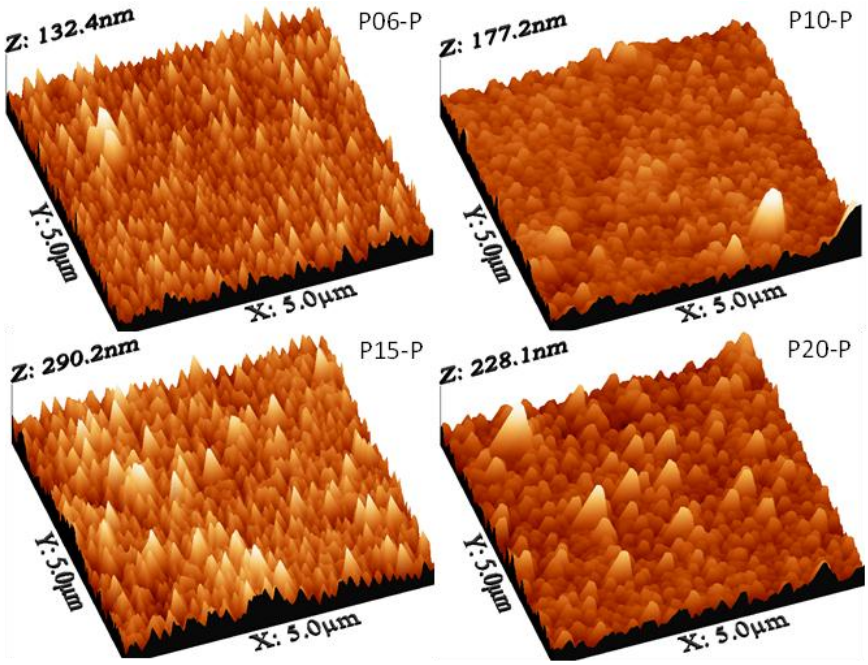


Figura 27. Representação 3D das imagens obtidas por microscopia de força atômica das amostras recobertas com POSS-NCS. O eixo *z* representa a variação da rugosidade superficial das amostras.

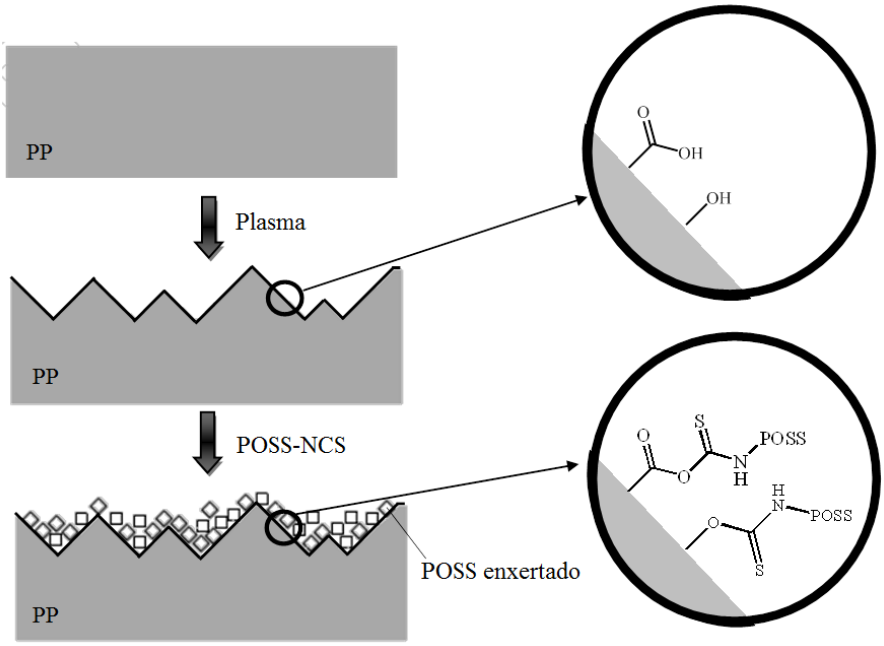


Figura 28. Representação esquemática da ligação do POSS-NCS sobre a superfície do polipropileno ativada por plasma.

Após a enxertia com o POSS-NCS, a rugosidade diminuiu quando comparada com a das amostras apenas tratadas por plasma, embora tenha aumento com o tempo de tratamento por plasma, até 15 min, como mostra a curva vermelha (círculo aberto) na Figura 29. Para a amostra P20-P, o valor da rugosidade é praticamente igual ao da amostra P15-P, mostrando uma estabilização no valor da rugosidade.

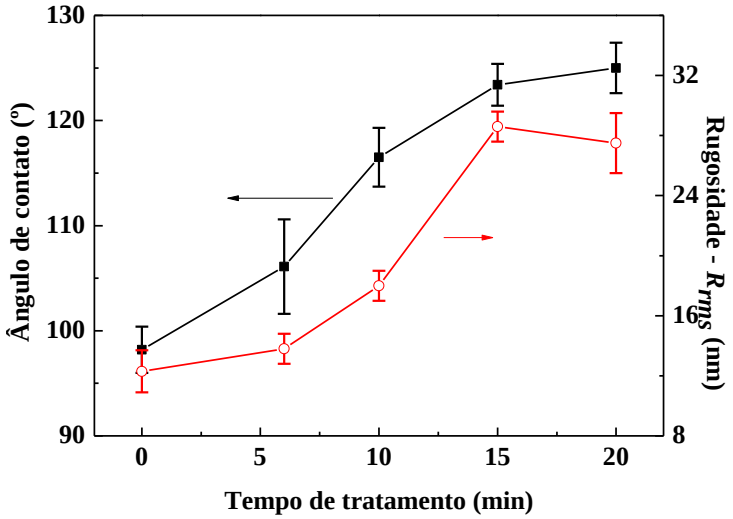


Figura 29. Influência do tempo de exposição ao plasma na rugosidade e no ângulo de contato das amostras de PP recobertas com POSS-NCS.

As amostras recobertas com POSS também apresentam diferenças no valor do ângulo de contato, como pode ser visto na curva preta (quadrado preenchido) na Figura 29. Comparando os valores de rugosidade e WCA, observa-se que também houve modificação química. Essa modificação é melhor vista nos espectros ATR-FTIR das amostras recobertas com POSS (P06-P a P20-P), como mostrada na Figura 30-a.

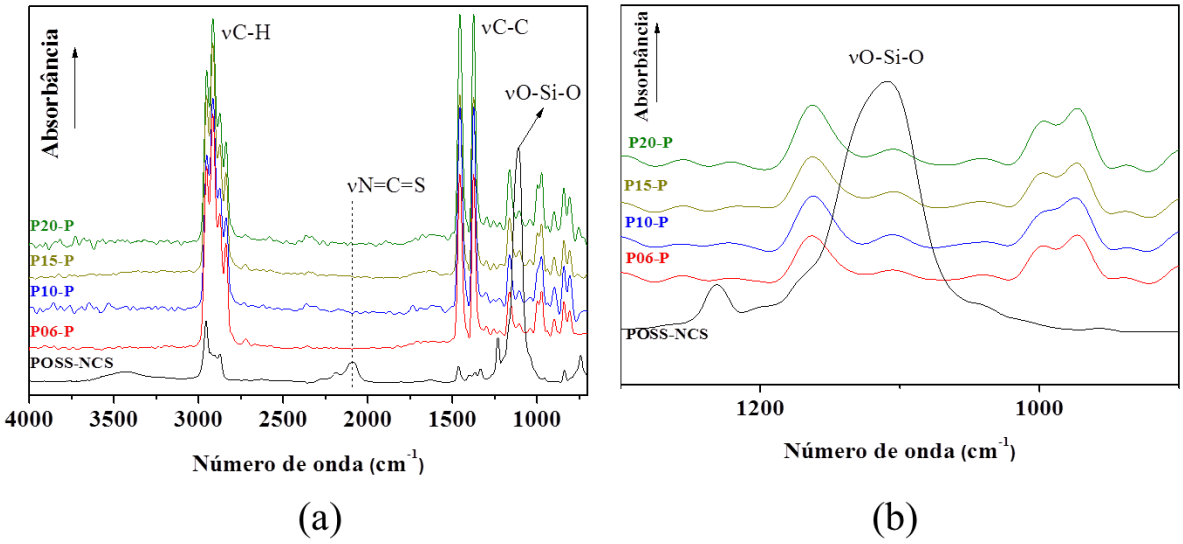


Figura 30. (a) Espectros ATR-FTIR do POSS-NCS e das amostras tratadas por plasma e enxertadas com POSS-NCS (P06-P a P20-P). (b) Ampliação do espectro na região entre 1300 e 900 cm^{-1}.

Para comparação, também é apresentado o espectro do POSS-NCS (picos localizados em 2090 cm^{-1} e 2187 cm^{-1}, correspondentes ao grupo isotiocianato). Essa mudança é evidenciada pela presença e evolução de picos associados aos grupos localizados no espectro em 1068 cm^{-1} correspondente ao grupo [νO–Si–O][32, 71] e 1106 cm^{-1} correspondendo ao grupo [νSi–O][70]. A presença destes dois grupos e a ausência dos picos associados ao isotiocianato evidencia que o POSS-NCS foi enxertado na superfície das amostras tratadas por plasma e não adsorvidos. É importante notar que, devido á presença da banda associada á hidroxila (em ~3400 cm^{-1}) no espectro ATR do POSS-NCS, é possível que este esteja oxidado. Entretanto, esta banda não aparece nos espectros após a enxertia (P06-P a P20-P). A Figura 30-b mostra uma ampliação do espectro na região entre 1300 e 900 cm^{-1} para melhor visualização da presença dos grupos [νO–Si–O] e [νSi–O].

Para confirmar esta modificação química, e a possível oxidação do POSS-NCS, obteve-se o espectro XPS das amostras POSS-NCS e P06-P. A Figura 31 apresenta o espectro *survey* para estas amostras.

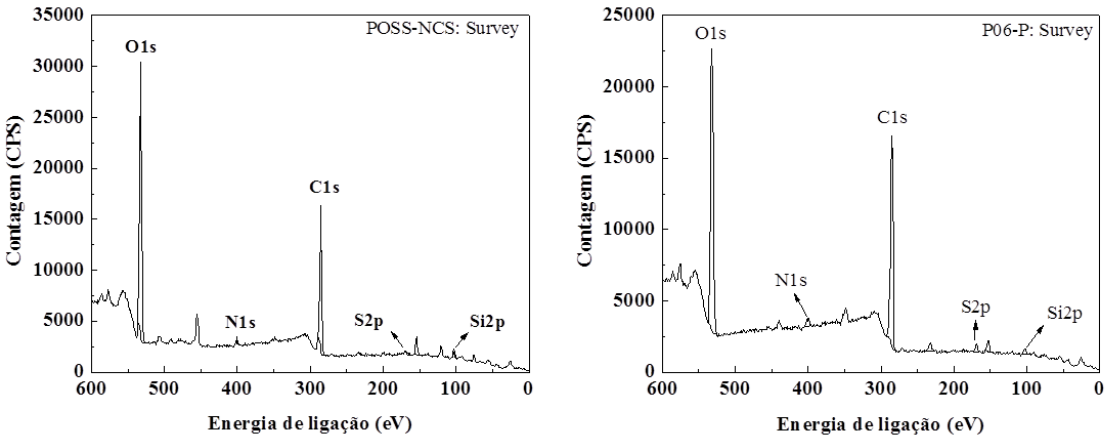


Figura 31. Espectro *survey* das amostras POSS-NCS (direita) e P06-P (esquerda).

Ambos mostram a presença de nitrogênio e enxofre, elementos que compõe o grupo isotiocianato (NCS), indicando que o POSS-NCS foi enxertado na superfície tratada por plasma. A Tabela I mostra a porcentagem de concentração (área) dos elementos presentes em ambas as amostras.

Tabela I. Porcentagem de concentração (área) dos elementos presentes nas amostras POSS-NCS e P06-P.

Amostra	Elemento				
	C	O	Si	S	N
POSS-NCS	53,3	36,3	10,0	1,0	0,5
P06-P	58,9	28,0	9,5	3,3	1,3

A deconvolução do sinal C1s (Figura 32) das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita), indica a presença de oxigênio na cadeia butílica, evidenciado pelos grupos C=O-C e C=O. Isto confirma que o POSS-NCS está oxidado e que o grupo NCS parece estar decomposto.

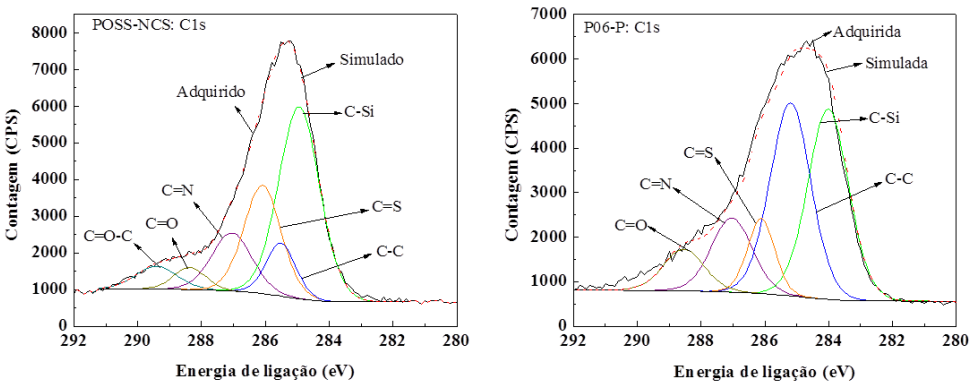


Figura 32. Deconvolução do sinal C1s das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita).

A presença dos grupos C=N, C–Si e C=S na amostra P06-P confirma o resultado obtido por ATR-FTIR (Figura 30) de que o POSS-NCS foi enxertado na superfície ativada por plasma. Comparando o sinal C1s das amostras POSS-NCS e P06-P, observa-se que o grupo C=O–C não aparece na amostra P06-P. Os resultados obtidos pela deconvolução do sinal C1s[78, 252-255] estão sumarizados na Tabela II.

Tabela II. Análise do sinal C1s das amostras POSS-NCS e P06-P.

Amostra	Elemento	Posição (eV)	Assinatura	% da área
POSS-NCS	C1s	287,05	C=N	13,4
		289,41	O=C–O (butila)	5,3
		284,94	C–Si	45,0
		286,09	C=S	23,1
		285,51	C–C	9,0
		288,38	C=O (butila)	4,1
P06-P	C1s	284,01	C–Si	34,7
		287,03	C=N	13,5
		285,20	C–C	35,2
		286,12	C=S	9,1
		288,45	C=O (butila)	7,5

A Figura 33 mostra a deconvolução do sinal O1s das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita). Observa-se que o sinal da amostra P06-P é mais largo que o da amostra POSS-NCS e a presença do grupo O-Si-C apenas no P06-P. Assim como indicado pela análise do sinal C1s, tem-se que a cadeia butílica do POSS está oxidada, conforme a presença dos grupos C=O e C=O-C. Pode-se observar ainda a presença do grupo SiO_2 em ambas as amostras, indicando uma possível desestabilização da gaiola. A Tabela III mostra os resultados obtidos pela deconvolução do sinal O1s[252].

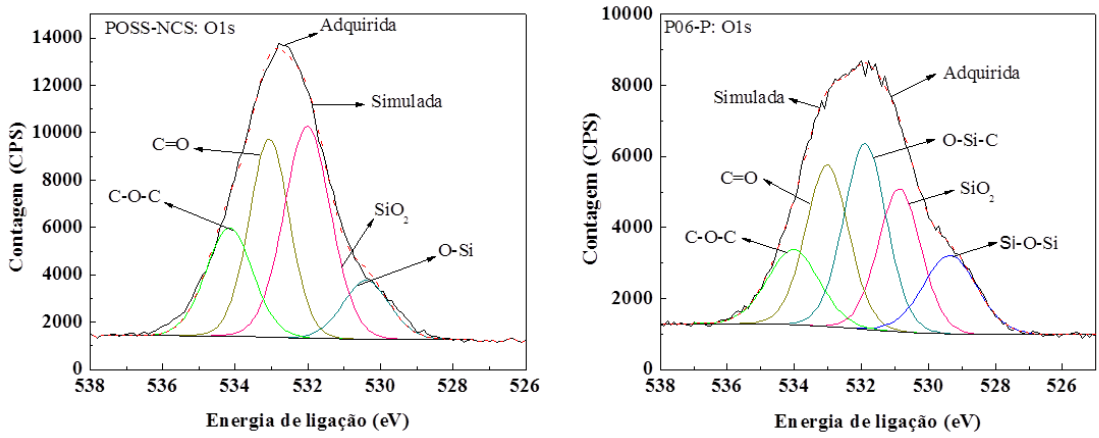


Figura 33. Deconvolução do sinal O1s das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita).

Tabela III. Análise do sinal O1s das amostras POSS-NCS e P06-P.

Amostra	Elemento	Posição (eV)	Assinatura	% da área
POSS-NCS	O1s	533,06	C=O (butila)	31,1
		530,39	O-Si	10,7
		532,01	SiO_2 (gaiola)	38,5
		534,16	C=O-C (butila)	19,7
P06-P	O1s	533,02	C=O (butila)	21,0
		530,86	SiO_2 (oxidado)	23,7
		531,89	O-Si-C	27,3
		529,35	Si-O-Si (gaiola)	14,5
		534,03	C=O-C (butila)	13,3

A deconvolução do sinal Si2p é mostrado na Figura 34. Observa-se que o sinal da amostra P06-P é mais largo que o do POSS-NCS. Novamente, a presença de SiO_2 indica uma possível desestabilização da gaiola. Os resultados obtidos pela análise do sinal Si2p[78] são mostrados na Tabela IV.

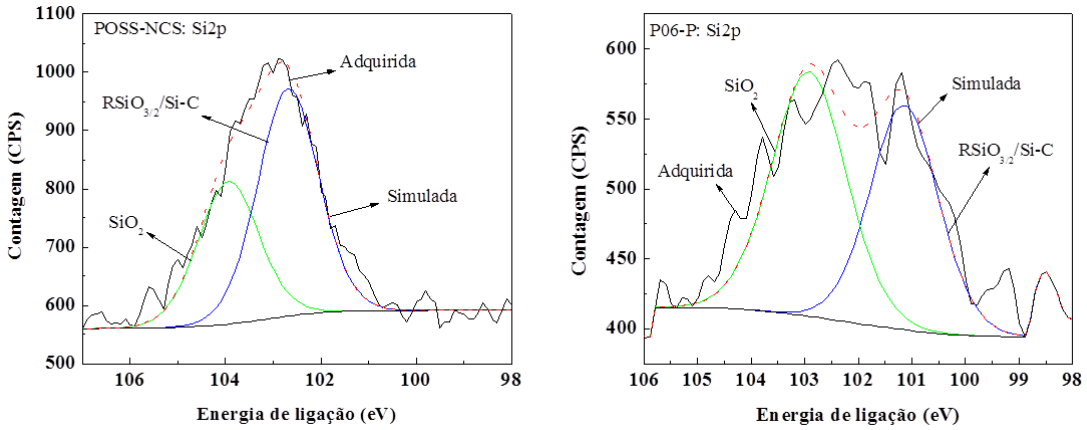


Figura 34. Deconvolução do sinal Si2p das amostras POSS-NCS (esquerda) e P06-P (direita).

Tabela IV. Análise do sinal Si2p das amostras POSS-NCS e P06-P.

Amostra	Elemento	Posição (eV)	Assinatura	% da área
POSS-NCS	Si2p	102,71	$RSiO_{3/2}$/Si-C	62,2
		103,96	SiO_2	37,8
P06-P	Si2p	101,14	$RSiO_{3/2}$/Si-C	45,4
		102,91	SiO_2	54,6

Apesar do crescente número de trabalhos utilizando o POSS como recobrimento de superfícies poliméricas[32, 37, 80, 256], são poucos os que procuram explicar a reação/interação deste com a superfície do polímero[32, 37]. Neste sentido, como análise complementar ao XPS, obteve-se os espectros NEXAFS de pré-borda do Si1s para os filmes de OctaIsobutil-POSS

(octa-POSS), amino-POSS e isotiocianato-POSS, preparados conforme seção 4.1. Foram escolhidas as energias de excitação de 1846 eV e 1847,5 eV correspondendo, respectivamente, às transições $Si1s \rightarrow \sigma^*_{Si-O}$ e $Si1s \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$. Essas transições estão associadas às ligações Si-O da gaiola e entre o Si da gaiola e o C do isobutilico (ver Figura 3 e Figura 13). Assim o sinal Si 1s, obtido por esta técnica, permite analisar a estrutura química da gaiola do POSS antes e depois da síntese em que o grupo amino foi substituído pelo grupo isotiocianato (ver seção 4.4). A análise deste sinal também possibilita estudar como o grupo NCS (N=C=S) se comporta antes e depois da enxertia. Para entender como o POSS-NCS reage com os grupos funcionais contendo oxigênio, os filmes de PP preparados por spin-coating (seção 4.1) foram tratados por plasma durante 6 minutos (seção 4.3) e recobertos com POSS-NCS (seção 4.4). Estas amostras também foram analisadas por NEXAFS nas mesmas energias de excitação.

A Figura 35 mostra os espectros NEXAFS do octa-POSS, POSS-NH_2, POSS-NCS e do P06-P, onde as principais transições estão identificadas pelas letras **a** e **b**, que correspondem a $Si1s \rightarrow \sigma^*_{Si-O}$ (1846 eV) e $Si1s \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$ (1847,5 eV), respectivamente[257-259].

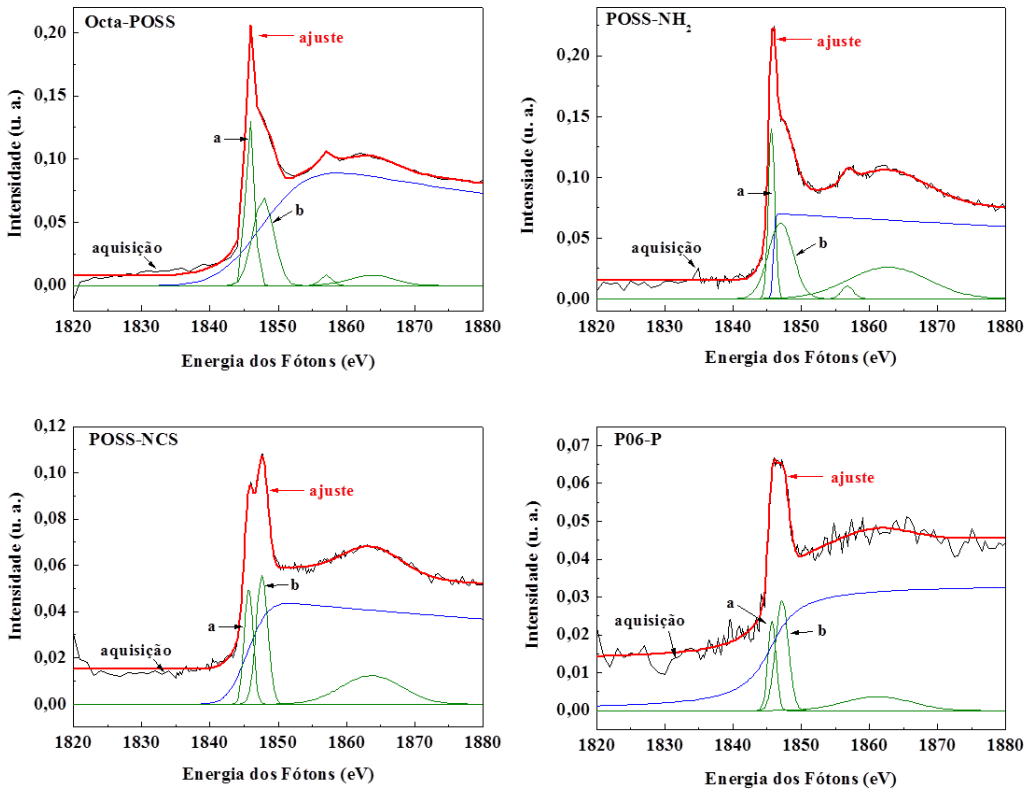


Figura 35. Espectros NEXAFS do octa-POSS, POSS-NH_2, POSS-NCS e do P06-P.

No caso do OctaIsobutil-POSS, pode-se observar uma razão 3:2 para as transições Si-O/Si-C, representando a relação entre as ligações Si-O e Si-C. Esta mesma relação é observada para o espectro do POSS-NH_2. Entretanto, no caso das amostras POSS-NCS e P06-P, esta relação é quase 1:1, confirmando o resultado obtido por XPS em que pode ter havido uma desestabilização na gaiola e uma possível dissociação do grupo NCS. Isso pode ter ocorrido não só durante a interação do POSS-NCS com a superfície tratada por plasma, mas também durante a síntese deste.

Os resultados obtidos pelo recobrimento com o POSS-NCS permitem concluir que este foi enxertado na superfície das amostras tratadas por plasma e não apenas adsorvido e que a mudança na molhabilidade destas amostras é devido tanto à alteração química, quanto topográfica. Os resultados obtidos por XPS e NEXAFS indicam que o grupo NCS pode ter sofrido uma decomposição e há um indicativo de desestabilização/abertura da gaiola não só durante a interação do POSS-NCS com a superfície tratada por plasma, mas também durante a síntese descrita na seção 4.4.

Um dos objetivos deste trabalho é obter superfícies superhidrofóbicas a partir da modificação da molhabilidade do PP. Para atingir esse objetivo, evaporou-se politetrafluoretileno [PTFE] para formar grupos fluorados na superfície da amostra enxertada com POSS-NCS. Esses grupos possuem baixos valores de energia de superfície, como visto na seção 3.2, o que contribui para o aumento do ângulo de contato. Como exposto na seção 3.5, uma superfície é superhidrofóbica, no sentido estático, se o valor do WCA é igual ou superior a 150º.

A Figura 36 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras recobertas com grupos fluorados nos tempos de 20 min (P15-P-CF20), 25 min (P20-P-CF25) e 30 min (P15-P-CF30 e P20-P-CF30) na magnificação de 30000x. A micrografia das amostras P06-P-CF30, P10-P-CF30, P15-P-CF25 e P20-P-CF20 não são mostradas aqui. Comparando-se as micrografias, pode-se observar diferenças na morfologia. Para um tempo de evaporação de 20 min (P15-P-CF20), a morfologia é do tipo "*granular*", com forma variável e distribuída aleatoriamente. Para as amostras P20-P-CF25 e P20-P-CF30, a morfologia é do tipo "*fibra*". Estas duas amostras correspondem àquelas em que os grupos fluorados foram depositados sobre a superfície da amostra P20-P, mostrada na Figura 26. A morfologia da amostra P15-P-CF30 ainda apresenta uma estrutura granular, embora já seja possível ver a estrutura do tipo fibra.

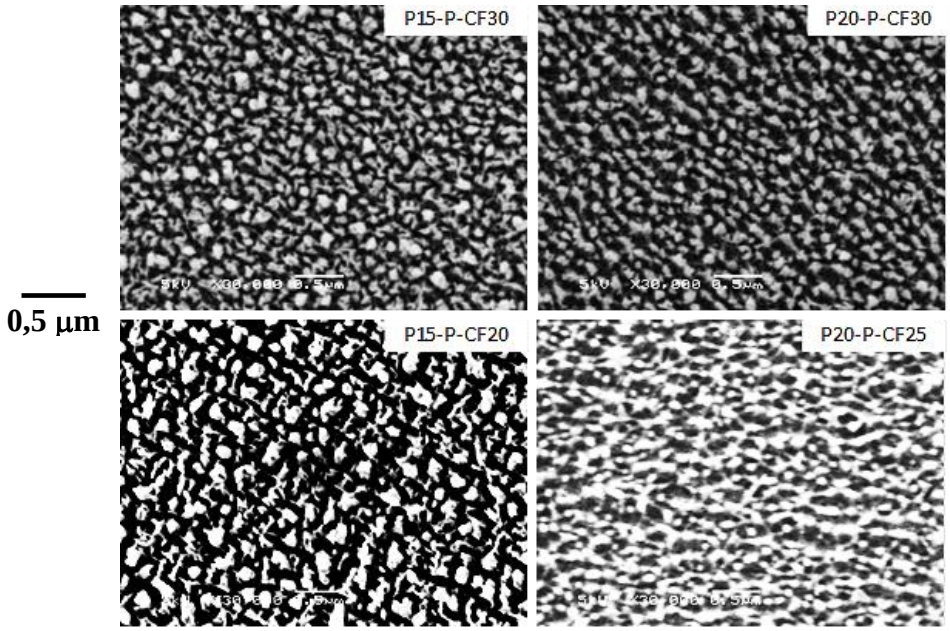


Figura 36. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras fluoradas (Magnificação: 30.000x).

Como descrita na seção 3.8.3, a formação de filmes via PVD se inicia pela formação de pequenos aglomerados, chamados núcleos, distribuídos aleatoriamente na superfície do substrato, a partir da condensação da fase de vapor. Assim que mais átomos chegam ao substrato, tais núcleos crescem e interagem entre si resultando em estruturas ainda maiores. No caso de polímeros, como o PTFE, tais núcleos são formados por pequenas cadeias que variam de tamanho, conforme os parâmetros de evaporação[236]. Desta forma, o filme pode ser formado por cadeias mais longas que se originam da interação de tais núcleos e formam estruturas como aquelas da Figura 36.

A Tabela V mostra o valor do WCA das amostras após a evaporação. Embora o valor do ângulo de contato das amostras P10-P-CF30, P15-P-CF30 e P20-P-CF30 seja maior que 150º, tais superfícies apresentam superhidrofobicidade apenas estática, pois a histerese angular é muito maior que 10º.

Tabela V. Valores do WCA das amostras recobertas com grupos fluorados.

Tempo de evaporação (min)	Amostra			
	P06-P-CF	**P10-P-CF**	**P15-P-CF**	**P20-P-CF**
20	-	-	149 ± 3	139 ± 2
25	-	-	160 ± 2	163 ± 2
30	148 ± 2	151 ± 2	154 ± 3	156 ± 2

No caso das amostras P15-P-CF25 e P20-P-CF25, a histerese angular ficou em torno de 5º para ambas. Apesar de que a morfologia das amostras P15-P-CF20 e P15-P-CF30 seja muito parecida, apenas a amostra P15-P-CF30 apresenta ângulo de contato maior que 150º. Para o tempo de 20 min de evaporação, o ângulo de contato ficou abaixo dos 150º no caso da amostra P20-P-CF20 e muito próximo deste valor para a amostra P15-P-CF20. É importante observar que, embora a morfologia para a amostra P15-P-CF40 (não mostrada aqui) seja parecida com a das amostras P20-P-CF25 e P20-P-CF30, o ângulo de contato desta amostra foi inferior a 150º.

Superfícies superhidrofóbicas com baixa histerese angular após a evaporação de PTFE também foram obtidas em outros trabalhos[65, 66, 141]. Entretanto, isso só foi possível devido à formação de uma "*camada tipo PTFE"* (filme contendo grupos fluorados obtidos a partir da evaporação de PTFE) sobre uma superfície micro e nanoestruturada. Diferentemente destes, baixa histerese angular foi obtida neste trabalho com o PTFE evaporado sobre uma superfície nanoestruturada apenas (Figura 26).

Neste ponto, outra pergunta surge: o POSS é necessário para se obter tal superhidrofobicidade? Para responder esta pergunta, uma amostra tratada por plasma por 15 min (P15) foi recoberta com os grupos fluorados, sendo que o tempo de evaporação foi de 25 min. O ângulo de contato das amostras P15-CF25 e P15-P-CF25 foi medido em dois dias: 0 e 14 (evolução temporal da estabilidade). Os resultados estão mostrados na Tabela VI. Os valores mostrados nesta tabela indicam que, embora o POSS aparentemente não seja necessário para a obtenção da superhidrofobicidade, ele pode ser útil para manter a estabilidade dos grupos funcionais das superfícies superhidrofóbicas obtidas neste trabalho, dificultado a relaxação molecular.

Tabela VI. Ângulo de contado das superfícies fluoradas formadas nas amostras sem e com POSS.

Amostra	**Tempo (dias)**	
	0	**14**
P15-CF25	152 ± 2	144 ±4
P15-P-CF25	160 ± 2	156 ± 2

Com apontado na seção 4.12 fez-se o "teste das gotas" com o objetivo de verificar a estabilidade ao impacto da água na superfície fluorada. Considera-se que as estruturas se

mantiveram estáveis após o teste se o valor do ângulo de contato não se alterou. O valor do ângulo antes e depois do teste são mostrados na Tabela VII.

Tabela VII. Valor do ângulo de contato das amostras antes e depois do "teste das gotas".

Amostra	Antes	Depois
PP-CF25	122 ± 2	112 ± 2
P-15-CF25	152 ± 2	152 ± 2
P20-P-CF25	163 ± 3	163 ± 3

No caso do "teste da fita adesiva", novamente o ângulo de contato das amostras P15-CF25 e P15-P-CF25 permaneceu o mesmo, antes e depois do teste. Para a amostra PP-CF25 o valor do ângulo de contato diminuiu novamente. Os valores apresentados na Tabela VII o resultado do "teste da fita adesiva" indicam a necessidade de um tratamento prévio antes de o PTFE ser depositado sobre a amostra.

Com relação ao teste utilizando-se a norma STM D3359 – 90, tem-se que a adesão do filme fluorado classifica-se na escala 5A para a amostra P20-P-CF25, 4A para a amostra P15-CF25 e 1A para a amostra PP-CF25. Estes resultados mostram novamente a necessidade de um tratamento prévio antes da deposição do PTFE.

Os resultados obtidos pela evaporação do politetrafluoretileno mostram que foi possível obter superfícies superhidrofóbicas sem a estruturação hierárquica (Figura 36). Além disso, baixa histerese angular (< 10º) foi obtida numa superfície sem a presença das "*nanofibras de PTFE*". O tempo de evaporação e a estrutura da superfície antes da evaporação parecem ser fatores determinantes. Por fim, apesar der sido feito para uma amostra apenas, tem-se um indicativo de que, embora o POSS não seja necessário para a obtenção da superhidrofobicidade, ele ajuda a manter a estabilidade desta superfície, além de apresentar uma superfície com boa aderência ao material evaporado, permitindo que a "*camada tipo PTFE"* (PTFE-like layer) permaneça sobre a superfície.

5.2 ULTRAVIOLETA DE VÁCUO

Quando exposta à radiação ultravioleta de vácuo (200 nm ≥ λ ≥ 100 nm), a superfície do polímero pode sofrer uma reação fotoquímica. Nesta reação, a luz de comprimento de onda

específico é primeiro absorvida pela superfície para, em seguida, quebrar ligações das cadeias mais exteriores e formar novos compostos e/ou ligações não completadas (radicais). Conforme explicado na seção 4.2, as amostras de PP foram primeiramente irradiadas em atmosfera de N_2 e depois colocadas para reagir com O_2. Desta forma, a superfície experimenta primeiro uma reação fotoquímica, pois o comprimento de onda da lâmpada utilizada dá aos fótons a energia necessária para isso. Em seguida, quando o O_2 é adicionado na câmara, ele reage com a superfície e forma grupos funcionais contendo oxigênio[75]. Além dessa modificação química, a superfície também pode experimentar alteração física devido à colisão dos fótons com a superfície[260].

A Figura 37 mostra a representação em 3D das imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) (o eixo z representa a altura e profundidade dos picos e vales, respectivamente). Para comparação, a representação para a amostra não tratada (PP) é novamente apresentada. Após o tratamento (V10 a V60) é possível observar mudanças na topografia, com a existência de nódulos distribuídos aleatoriamente na superfície das amostras V10 e V50. Tais nódulos tem tamanho e alturas que diferem entre si em uma mesma amostra e em amostras diferentes. O valor médio das distâncias entre os picos mais altos e os mais baixos para estas amostras é cerca de 25, 21, 37, 30, 31 e 34 nm para as amostras V10 a V60, respectivamente. Estes valores mostram que a superfície apresenta nanoestruturação.

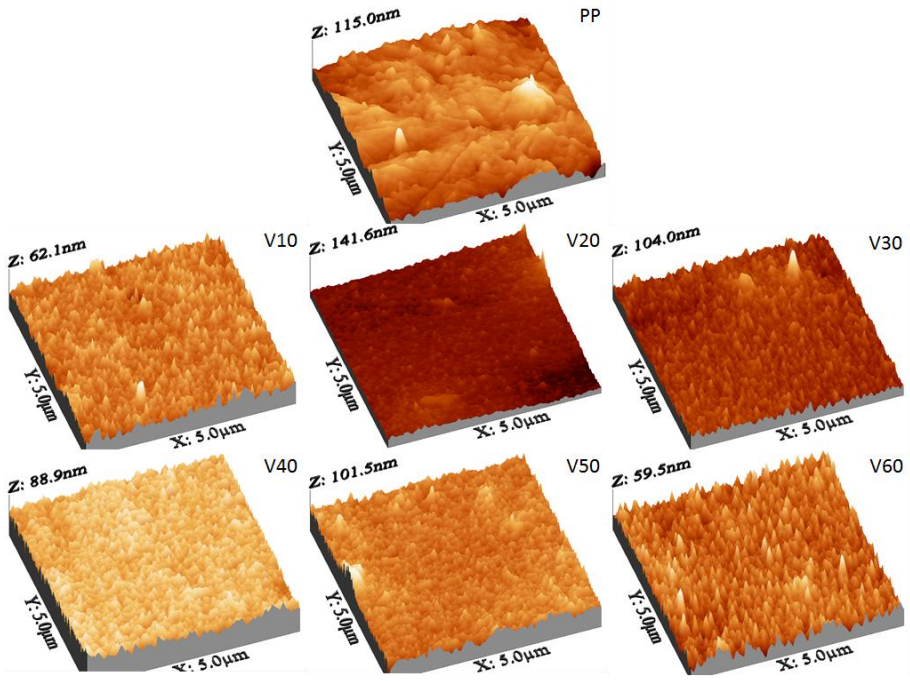


Figura 37. Representação 3D das imagens obtidas por AFM das amostras não tratada (PP) e tratadas por VUV (V10 a V60). O eixo z representa a altura e profundidade dos picos e vales, respectivamente.

A curva vermelha (círculo aberto) na Figura 38 mostra como o tratamento por VUV modificou a rugosidade da superfície. Antes do tratamento, o valor é de cerca de 5,0 nm. Este valor aumenta para cerca de 10,0 nm para 40 min de tratamento por VUV (tempo de exposição ao oxigênio) e depois apresenta uma queda. Embora esta mudança na rugosidade seja muito pequena, ela não é desprezível.

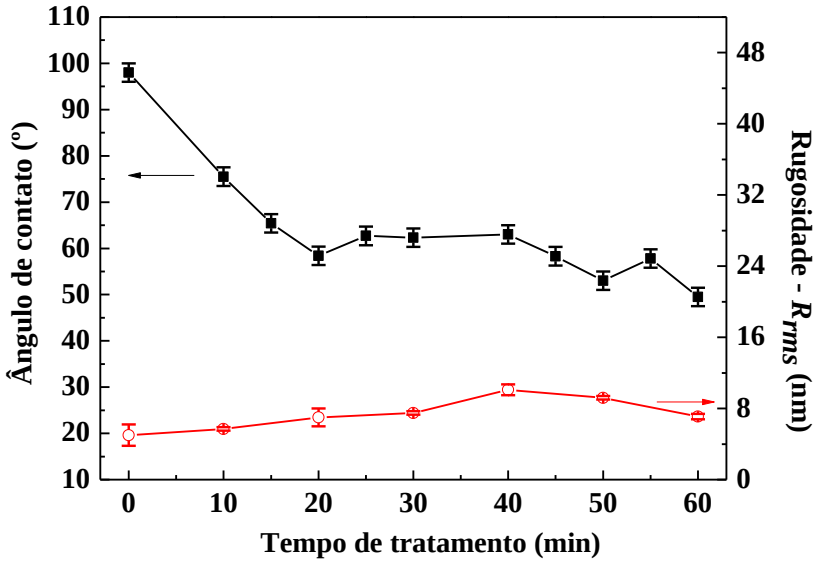


Figura 38. Influência do tempo de exposição ao oxigênio (tratamento por VUV) no ângulo de contato (WCA) e na rugosidade (R_{rms}).

A exposição ao oxigênio alterou o ângulo de contato (WCA), como pode ser observado pela curva preta (quadrado fechado) na Figura 38. O WCA diminui de 98º para a amostra não tratada até cerca de 60º para a amostra tratada por 20 min, permanecendo aproximadamente neste valor para tempos maiores. Pode-se observar ainda que, para tempo de exposição ao oxigênio de até 20 min, a queda no valor do WCA é linear enquanto que a rugosidade praticamente não é alterada, indicando que até 20 min a mudança na molhabilidade é devido principalmente à mudança química.

Com relação às mudanças químicas, a Figura 39 mostra os espectros ATR-FTIR das amostras não tratada (PP) e tratadas por VUV (V10 a V60). Essa mudança é evidenciada pela presença e evolução de picos localizados no espectro em 3200 cm^{-1}, 1720 cm^{-1}, 1644 cm^{-1}, 1164 cm^{-1}, correspondendo à hidroxila [νO-H], carbonila [νC=O], (forte e fraco) e éster [νC-O-C=O], respectivamente [174, 261, 262]. Pode-se observar uma maior presença de carbonila que hidroxila nas amostras tratadas por VUV. Além disso, há uma maior quantidade de carbonila na amostra exposta ao oxigênio durante 50 min (V50).

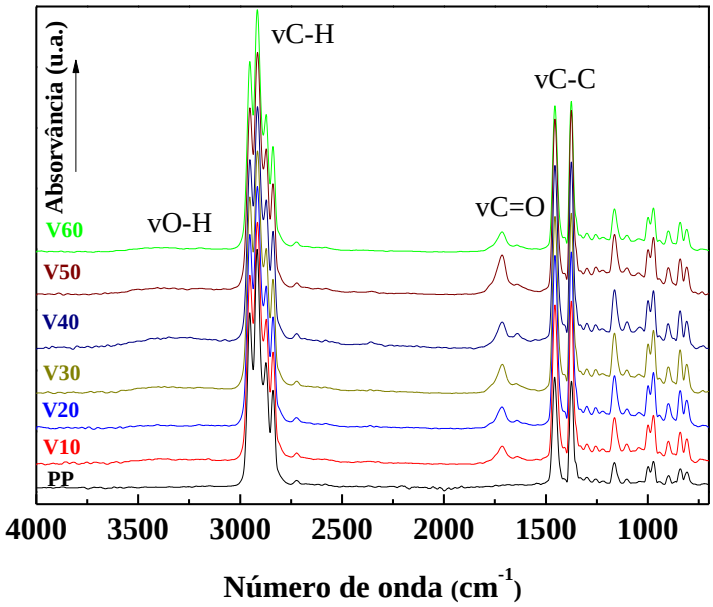


Figura 39. Espectros ATR-FTIR das amostras não tratada (PP) e tratadas por VUV (V10 a V60).

Os resultados acima obtidos mostram que a metodologia utilizada no tratamento via ultravioleta de vácuo, VUV, foi efetiva para a funcionalização da superfície do polipropileno, sendo a modificação química a principal responsável pelo aumento na molhabilidade. Após o tratamento, a superfície apresenta uma estruturação de ordem nanométrica, com nódulos espalhados aleatoriamente.

A fim de verificar o efeito do VUV na hidrofilização do polipropileno, duas amostras foram expostas ao plasma de oxigênio durante 15 min e depois submetidas ao tratamento por VUV no tempo de 20 min (tempo de exposição ao oxigênio). A primeira amostra foi irradiada por N_2 durante 5 min, e a segunda por 15 min (além dos dois min para estabilização da lâmpada, conforme exposto na seção 3.7.1). Após 15 min de exposição ao plasma, o valor do WCA é cerca de 24º. Após o tratamento por VUV, o ângulo de contato ficou em 70º e 58º para a primeira e segunda amostras, respectivamente. Esses resultados mostram que a combinação destes tratamentos não resultou em uma melhor hidrofilização comparada com o tratamento por plasma.

Novamente, parte do trabalho consiste em recobrir a superfície tratada por VUV com o Isotiocianato-POSS (POSS-NCS). Para responder as mesmas perguntas feitas para as amostras tratadas por plasma, três amostras, V10, V30 e V50, foram recobertas com o POSS-NCS, conforme as condições descritas na seção 4.4. A Figura 40 mostra a micrografia (magnificação 30000x) das amostras V106-P, V30-P e V50-P. Uma vez que as condições de recobrimento para todas as amostras foi a mesma, comparando as morfologias, observa-se que

não há diferença entre as amostras V30-P e V50-P. Nesta resolução é possível ver estruturas de dimensões nanométricas, sendo que na amostra V10-P, a superfície parece o "fundo de um lago seco".

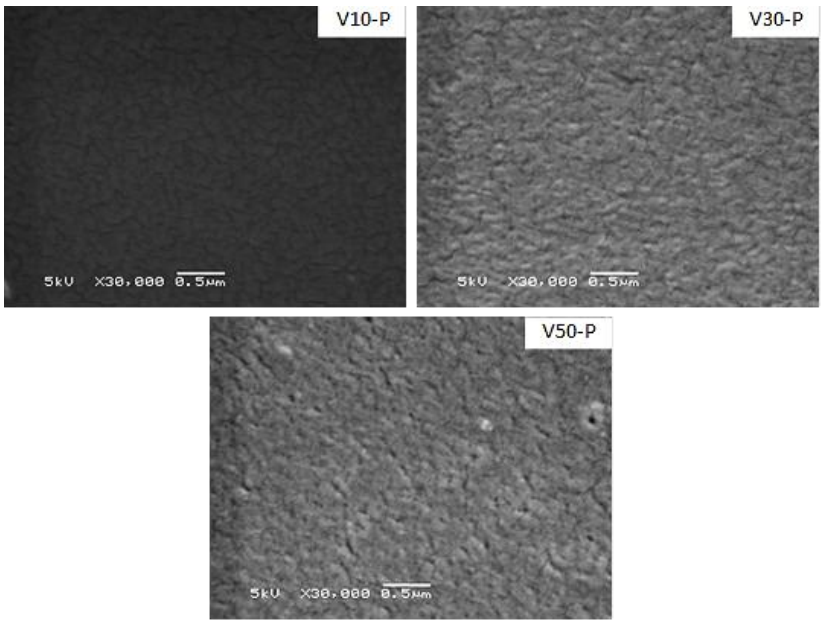


Figura 40. Micrografias (30000x) obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas por VUV e recobertas com POSS-NCS.

A mudança na morfologia é melhor vista na Figura 41 que mostra a representação em 3D das imagens obtidas por AFM. O eixo z representa a altura e profundidade dos picos e vales, respectivamente. Pode-se observar, mais uma vez, que a estrutura superficial apresenta nódulos espalhados aleatoriamente, sendo que a distância média entre os picos mais altos e os picos mais baixos é cerca de 19, 24 e 29 nm para as amostras V10, V30 e V5, respectivamente, indicando, mais uma vez, que a superfície apresenta uma estruturação de ordem nanométrica. Observa-se ainda que as topografias das amostras após a enxertia são diferentes entre si e entre estas e as das amostras apenas tratadas por VUV.

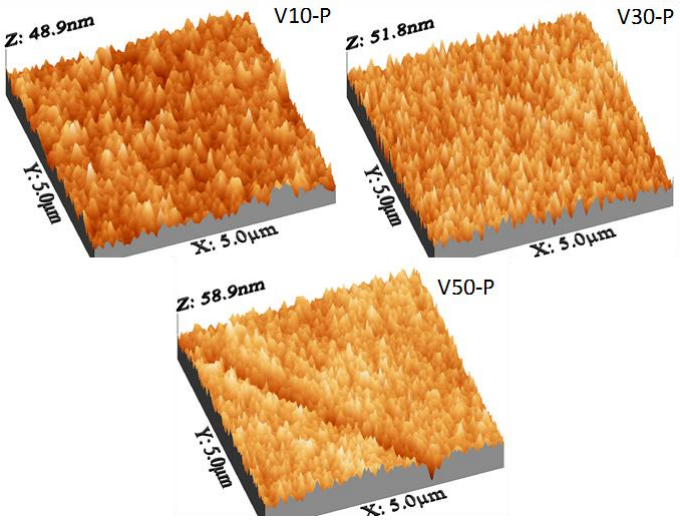


Figura 41. Representação em 3D das imagens obtidas por microscopia de força atômica das amostras tratadas por VUV e recobertas com POSS-NCS (V10-P a V50-P).

A curva vermelha (círculo aberto) da Figura 42 mostra a rugosidade das amostras após a enxertia com o POSS-NCS. Pode-se observar que este valor, para as amostras V10-P e V30-P, é praticamente o mesmo das amostras apenas tratadas por VUV nos tempos de tratamento (exposição ao oxigênio) por VUV 10 e 30 min, V10 e V30, respectivamente (veja a curva vermelha da Figura 38). Para a amostra V50-P, a rugosidade apresenta um valor cerca de duas vezes maior que para as amostras V30-P e V10-P, e é maior que para a amostra apenas tratada no tempo de 50 min (V50).

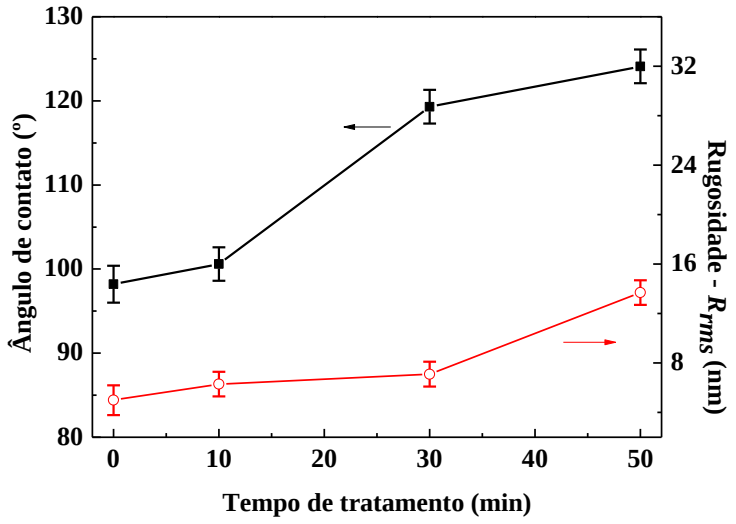


Figura 42. Influência do tempo de exposição ao oxigênio no ângulo de contato (WCA) e na rugosidade (R_{rms}) das amostras enxertadas com POSS-NCS.

Embora a rugosidade das amostras enxertadas após o tratamento por plasma seja maior que após o tratamento por VUV, o esquema apresentado na Figura 28 também pode ser aplicado aqui.

Estas amostras (V10-P a V50-P) também apresentam diferenças no valor do ângulo de contato, como pode ser visto na curva preta (quadrado preenchido) na Figura 42. Comparando os valores de WCA observa-se que o valor para a amostra tratada por VUV por 10 min e enxertada (V10-P) é aproximadamente igual ao da amostra sem tratamento (PP). Já para as amostras tratadas por VUV por 30 e 50 min e enxertadas com POSS-NCS (V30-P e V50-P, respectivamente) o valor do ângulo de contato aumentou significativamente em relação às amostras apenas tratadas por VUV (V30 e V50) e em relação à amostra V10-P.

A Figura 43-a mostra os espectros ATR-FTIR das amostras após a enxertia com o POSS (V10-P a V50-P). Para comparação, novamente é apresentado o espectro do POSS-NCS. Como esperado, também houve modificação quimicamente na superfície. Esta mudança é evidenciada pela presença e evolução de picos associados aos grupos localizados no espectro em 1068 cm^{-1} correspondente ao grupo [νO-Si-O] e 1106 cm^{-1} correspondendo ao grupo [νSi-O] [34, 69, 78, 79, 81]. A Figura 43–b mostra uma ampliação do espectro na região entre 1300 e 900 cm^{-1} para melhor visualização da presença dos grupos [νO–Si–O] e [νSi–O].

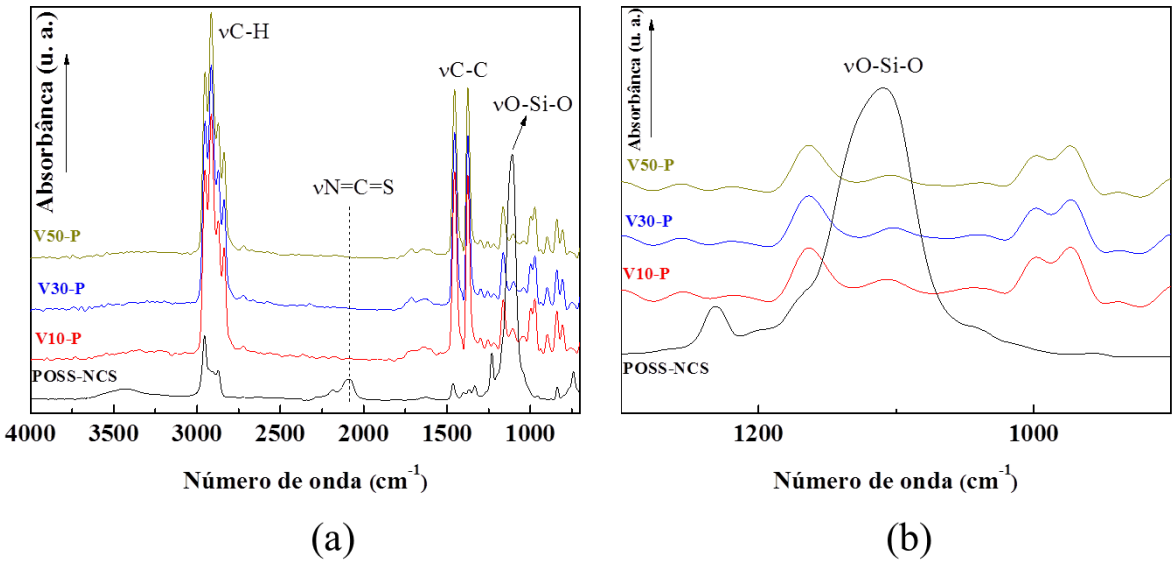


Figura 43. (a) Espectros ATR-FTIR do POSS-NCS e das amostras tratadas por VUV e enxertadas com POSS-NCS (V10-P a V50-P). (b) Ampliação do espectro na região entre 1300 e 900 cm^{-1}.

A presença destes dois grupos e a ausência dos picos associados ao Isotiocianato evidencia que o POSS-NCS foi ligado quimicamente na superfície das amostras tratadas por

VUV e não adsorvido. Comparando-se os espectros das amostras antes (Figura 39) e depois da enxertia, observa-se a presença da carbonila, C=O, em menor quantidade na superfície.

Os resultados obtidos mostram que o POSS-NCS foi enxertado na superfície do polipropileno ativado por VUV. A morfologia das amostras após a enxertia é muito diferente daquela das amostras apenas tratadas por VUV.

Como a terceira e última parte deste trabalho, as amostras ativadas por VUV nos tempos de 30 e 50 min e enxertadas com POSS-NCS, V30-P e V50-P, respectivamente, também foram recobertas com grupos fluorados a partir da evaporação do politetrafluoretileno (PTFE), conforme a seção 4.5. A Figura 44 mostra as micrografias das amostras para o tempo de 20 min de evaporação. Nas micrografias correspondentes à magnificação de 30000x, é possível ver a formação de uma estrutura aqui chamada "*nanofibras de PTFE*". Tal estrutura tem diâmetro e comprimento médio de cerca de 50 e 300 nm, respectivamente.

Conforme visto na seção 3.8.3., no caso da evaporação de material polimérico, os pequenos núcleos depositados sobre o substrato são pequenas cadeias do material evaporado. Durante a evaporação, as pequenas cadeias se juntam e formam cadeias maiores, cuja morfologia final do filme formado depende das condições de evaporação e da morfologia do substrato onde o material é depositado. Uma vez que as condições de evaporação foi a mesma para as amostras V30-P-CF20 e V50-P-CF20, a morfologia das amostras, após a enxertia com o POSS-NCS (veja Figura 40), fez com que a junção das cadeias menores levasse à formação das "nanofibras de PTFE" mostradas na Figura 44.

O valor do ângulo de contato para as amostras V30-P-CF20 e V50-P-CF20 ficou em 148º ± 2º e 151º ± 2º, respectivamente. No caso desta última amostra, a histerese angular ficou muito acima dos 10º. Trabalhos recentes, que também relatam a existência de tais "*nanofibras de PTFE*" [65, 66], mostram que elas se formam sobre uma topografia hierárquica (nano sobre microestrutura). Nestes trabalhos, a presença destas "*nanofibras de PTFE*" permitiu obter-se baixa histerese angular, abaixo de cinco graus. Diferentemente de tais trabalhos, neste a superfície em que tais "*nanofibras de PTFE*" se formaram é apenas nanoestruturada, conforme mostrado na Figura 40.

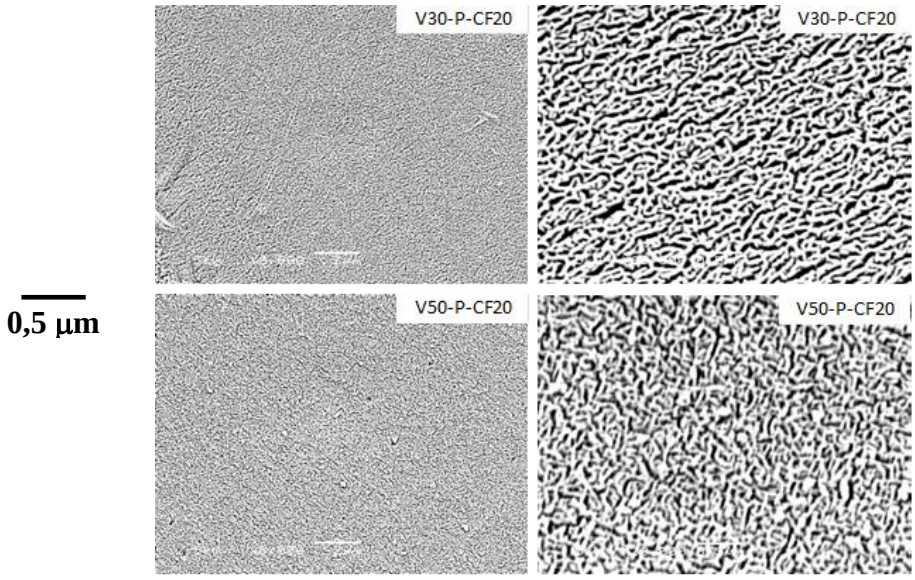


Figura 44. Micrografia das amostras recobertas com grupos fluorados sobre a superfície enxertada com POSS-NCS. Magnificações: 8.000x (esquerda) e 30.000x (direita).

Os resultados obtidos com a evaporação de PTFE sobre as amostras tratadas por VUV e enxertadas com o POSS-NCS permite dizer que é possível obter superfície superhidrofóbica a partir da metodologia utilizada neste trabalho. Entretanto, tal superhidrofobicidade é estática, uma vez que a histerese angular é muito maior que 10º. Além disso, mostra-se que as "*nanofibras de PTFE*" também podem ser formadas sobre uma superfície apenas nanoestruturada.

5.3 RESUMO COMPARATIVO

As representações 3D mostradas na Figura 23 e Figura 37 mostram que não só o tratamento por plasma, mas o tratamento por ultravioleta de vácuo (VUV) também altera a topografia das amostras de polipropileno, resultando numa estruturação de ordem nanométrica. Em todas as superfícies, é possível observar nódulos de alturas variadas e espalhados aleatoriamente. Como esperado, a rugosidade (curva vermelha, círculo aberto) é maior nas amostras tratadas por plasma (Figura 24) que nas amostras por VUV (Figura 38), uma vez que no plasma, além dos fótons UV e VUV, os íons e outras espécies atômicas e moleculares do oxigênio colidem com a superfície das amostras. Esse aumento na rugosidade foi mais significativo nas amostras tratadas por plasma que nas tratadas por VUV. Esta é a

principal diferença no que diz respeito à influência da modificação física na molhabilidade após tais tratamentos.

Ambos os tratamentos foram efetivos na formação de grupos funcionais contendo oxigênio, tornando a superfície hidrofílica. Enquanto que nas amostras após o tratamento por plasma (Figura 25) há presença tanto de hidroxila quanto de carbonila, nas amostras após o tratamento por VUV (Figura 39) a presença de carbonila é mais evidente que a de hidroxila. A diferença nas concentrações de hidroxila e carbonila entre as amostras tratadas por plasma e VUV é a principal diferença no que diz respeito à influência da modificação química na molhabilidade das amostras após estes tratamentos. O valor do ângulo de contato diminui com o tempo de tratamento por plasma de até 15 min e depois aumenta para tempos posteriores. No tratamento por VUV, o valor do ângulo de contato diminuiu com o tempo até 20 min e permaneceu praticamente constante para tempos posteriores. Como mostrado na Figura 24 e Figura 38, o valor do WCA foi maior para as amostras tratadas por VUV que para as tratadas por plasma para tempos de tratamento de até 30 min, apresentando valor igual quando o tempo é de 40 min. Para tempos maiores de tratamento por VUV, o ângulo de contato tem valor aproximadamente igual ao da amostra tratada por plasma durante 20 min.

Comparando-se os resultados obtidos após a enxertia com o POSS-NCS (Silsesquioxano Poliédrico Oligomérico-isotiocianato), observa-se diferenças na morfologia (Figura 26 e Figura 40) e estruturação da superfície (Figura 27 e Figura 41) com os nódulos de alturas variadas e espalhados aleatoriamente. Enquanto que a rugosidade da superfície para as amostras tratadas por plasma e recobertas com POSS (P06-P a P20-P, Figura 29) é menor que daquelas apenas tratadas por plasma (P06 a P20, Figura 24), no caso das amostras tratadas por VUV e recobertas com POSS (V10-P, V20-P e V50-P, Figura 42), a rugosidade é aproximadamente igual à das amostras apenas tratadas por VUV (V10, V20 e V50, Figura 38). A evolução do valor da rugosidade das amostras tratadas por plasma e enxertadas com POSS tem comportamento diferente daquelas tratadas por VUV e recobertas.

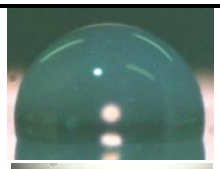
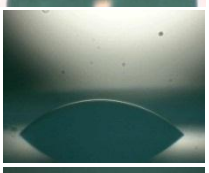
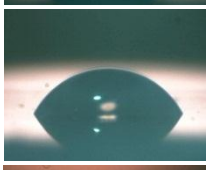
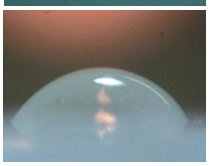
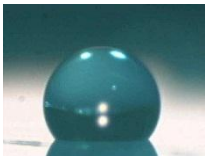
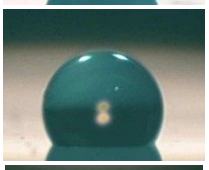
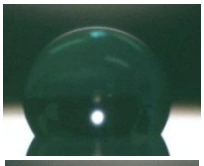
Após a enxertia, a superfície torna-se hidrofóbica com valor do ângulo de contato acima dos 100º para todas as amostras. Valor de aproximadamente 124º foi obtido nas amostras enxertadas com POSS-NCS após 15 e 20 min de tratamento por plasma (P15-P e P20-P, Figura 29) e 50 min de tratamento por VUV (V50-P, Figura 42). Tal valor em superfícies com diferenças na topografia e diferentes valores de WCA em diferentes topografias indicam que o WCA das superfícies, após enxertia com POSS, depende tanto da modificação de natureza química quanto física.

Como mostrado na Figura 36 e Figura 44, a morfologia da superfície, após a evaporação de politetrafluoretileno (PTFE) sobre a superfície enxertada com POSS-NCS, é diferente entre as amostras que foram tratadas por plasma e VUV. Em todas as amostras, a superfície sobre a qual o PTFE foi evaporado apresenta apenas nanoestruturação. Além disso, a formação das "*nanofibras de PTFE*" só foi possível nas amostras tratadas por VUV e enxertadas com POSS (V30-P e V50-P). Valor de 151º no ângulo de contato foi obtido nas amostras P10-P-CF30 e V50-P-CF20, que apresentam diferenças na morfologia (Figura 36 e Figura 44, respectivamente). A superfície da maioria das amostras tornou-se superhidrofóbica independentemente de se ter ou não tais "*nanofibras de PTFE*". Entretanto, apenas as amostras P15-P-CF25 e P20-P-CF25 apresentam baixa histerese angular (~5º).

A Tabela VIII mostra o valor do ângulo de contado com a água (WCA), da histerese angular e da energia livre de superfície de algumas amostras para comparação. A última coluna corresponde à foto da gota de água sobre a superfície da amostra.

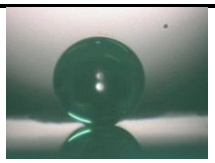
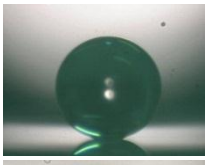
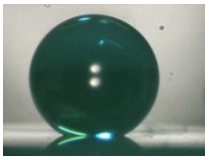
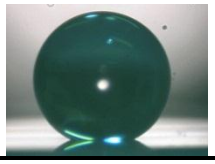
Para o cálculo da energia livre de superfície, foram utilizados dois líquidos: água e formamida. As componentes polar e dispersiva da energia livre de superfície, em mJ/m^2 são, respectivamente, 51,0 e 21,8 para a água e 58,2 e 18,7 para a formamida. O valor da energia livre foi determinado pela Eq. 06, a partir das componentes calculadas, utilizando-se as Eq. 14 e Eq. 15, conforme descrito na seção 3.8.2. Por fim, os valores apresentados na Tabela VIII mostram claramente que os objetivos deste trabalho foram alcançados.

Tabela VIII. Valores de ângulo de contato, histerese angular (HA) e energia livre de superfície (γ) para as amostras em estudo.

Amostra	Ângulo de contato (º)		HA (º)	γ (mJ/m²)	Foto da gota da água*
	Água	Formamida			
PP	98 ± 2	87 ± 2	-	249 ± 1	
P15	24 ± 3	-	-	-	
P20	51 ± 3	-	-	-	
V30	62 ± 2	50 ± 3	-	263 ± 1	
V50	53 ± 2	40 ± 2	-	259 ± 1	
P15-P	123 ± 2	112 ± 2	-	164 ± 1	
P20-P	125 ± 2	-	-	-	
V30-P	119 ± 2	111 ± 2	-	101 ± 1	
V50-P	124 ± 2	116 ± 3	-	89 ± 1	

* Foto utilizada para o cálculo do ângulo de contato utilizando a água (WCA).

(CONT.) Tabela VIII. Valores de ângulo de contato, histerese angular (HA) e energia livre de superfície (γ) para as amostras em estudo.

Amostra	Ângulo de Contato (º)		HA(º)	γ (mJ/m²)	Foto da gota da água*
	Água	Formamida			
P15-P-CF25	160 ± 2	-	~ 5	-	
P20-P-CF25	163 ± 2	-	~ 5	-	
V30-P-CF20	148 ± 2	140 ± 2	> 10	36 ± 1	
V50-P-CF20	151 ± 2	143 ± 2	> 10	31 ± 1	

* Foto utilizada para o cálculo do ângulo de contato utilizando a água (WCA).

6. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho consistia em obter superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas a partir da modificação da superfície do polipropileno (PP). Para atingir tal objetivo, amostras de PP foram inicialmente expostas ao oxigênio pelos tratamentos por plasma ou ultravioleta de vácuo. Em seguida, a superfície funcionalizada com oxigênio foi enxertada com silsesquioxano poliédrico oligomérico-isotiocianato (POSS-NCS). E, por último, a superfície enxertada foi recoberta com grupos fluorados a partir da evaporação do politetrafluoretileno (PTFE).

Os resultados obtidos permitem chegar as seguintes conclusões:

- Os tratamentos por plasma e por ultravioleta de vácuo (VUV) foram efetivos na funcionalização com oxigênio, gerando grupos funcionais contendo oxigênio, tornando a superfície hidrofílica.
- A estruturação resultante de ambos os tratamentos foi da ordem nanométrica, com topografia diferente entre as amostras tratadas por plasma ou VUV e entre as tratadas por plasma e VUV. Todas estas superfícies apresentaram nódulos com alturas diferentes entre si e espalhados aleatoriamente.
- O tratamento por plasma permitiu separar a influência da modificação química e da física na molhabilidade, enquanto que no tratamento por VUV a modificação química foi a principal responsável por alterar tal propriedade.
- Tanto o tratamento por plasma quanto o por VUV foram efetivos na geração de grupos funcionais susceptíveis a enxertia do POSS-NCS, e a morfologia destas superfícies enxertadas foi diferente daquelas apenas tratadas por plasma ou VUV. Em todas as superfícies, a topografia apresentou nódulos de alturas diferentes e espalhados aleatoriamente. A estruturação de ordem nanométrica foi mantida em todas as amostras, com o POSS-NCS se distribuindo no sentido de acompanhar a topografia apresentada após o tratamento por plasma ou VUV.
- Comparando-se os valores do ângulo de contato e a topografia de todas as amostras após a enxertia, pode-se dizer que a molhabilidade dependeu tanto da modificação química quanto física (rugosidade).
- A morfologia obtida para as amostras após a evaporação foi diferente entre as amostras tratadas por plasma e enxertadas com POSS e entre as amostras tratadas por VUV e enxertadas, devido às características de cada processo.

- Embora o POSS aparentemente não seja necessário para a obtenção da superhidrofobicidade, ele pode ser útil para manter a estabilidade das superfícies superhidrofóbicas obtidas neste trabalho.
- A obtenção de superfícies superhidrofóbicas após evaporação de PTFE na superfície das amostras indicaram que a estruturação hierárquica (nano sobre microestruturas) não é uma condição necessária para superhidrofobicidade.
- O valor máximo para o ângulo de contato obtido neste trabalho foi de 163º, correspondente à amostra tratada por plasma durante 20 min, enxertada com POSS e recoberta com uma "*camada tipo PTFE*" após 25 min de evaporação (P20-P-CF25). Esta amostra apresentou baixa histerese angular (~5º) e, portanto, pode ser considerada auto-limpante, além de superhidrofóbica. Além disso, permaneceu praticamente intacta após o "Teste das gotas" e o "Teste da fita adesiva".
- Por fim, a metodologia empregada neste trabalho permite ajustar a molhabilidade do polipropileno, sendo possível obter superfícies superhidrofóbicas, tanto estática quanto dinamicamente.

7. PERSPECTIVAS

Com relação ao tratamento por plasma, a adição de argônio no gás de trabalho poderia ser uma alternativa interessante, pois o átomo de argônio é mais pesado que o átomo de oxigênio, e a mudança estrutural provocada pelo desbaste seria diferente daquela obtida neste trabalho. Desta forma, esperar-se-ia uma maior mudança topográfica e de rugosidade. Além disso, diferentes concentrações de grupos funcionais contendo oxigênio permitiriam estudar como a concentração destes grupos influencia na enxertia do POSS-NCS.

Com relação ao tratamento por VUV, pode-se complementar o estudo apresentado aqui, utilizando a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Estender o uso das espectroscopias de absorção de raios X (*Near-edge x-ray absorption spectroscopy* – NEXAFS) e de fotoelétrons de raios X (XPS) em outras amostras enxertadas com POSS-NCS, tanto após o tratamento por plasma quanto por VUV, para melhor entender como o POSS-NCS interage com os grupos funcionais contendo oxigênio. Utilizar a técnica Espalhamento de luz de baixo ângulo sob ângulo de incidência rasante (*Small angle x-ray scattering under grazing incident angles* – GISAXS) para estudar como a estrutura da gaiola do POSS encontra-se antes de depois da enxertia.

Com relação à enxertia com POSS-NCS, um estudo da estabilidade da superfície antes e depois da evaporação permitiria explorar ainda mais a aplicação desta classe híbrida. Resultados preliminares mostraram que o POSS-NCS retardou o envelhecimento das amostras tratadas por plasma.

Como complemento ao estudo apresentado neste trabalho, utilizar NEXAFS e XPS na análise das superfície após a evaporação de politetrafluoretileno (PTFE) para entender como grupos fluorados interagem com a superfície enxertada com o POSS-NCS.

O recobrimento com grupos fluorados também pode ser feito via *sputtering* de um alvo de PTFE (no mesmo equipamento utilizado para o tratamento por plasma), ou *dip-coating* em PTFE líquido. A segunda opção apresenta a vantagem de não ser necessária a utilização de sistemas de vácuo, embora envolva um destino adequado da solução após o seu uso. Outra possibilidade para se obter superfícies superhidrofóbicas seria utilizar o PVDF (polifluoreto de vinilideno) que também contém grupos fluorados em sua estrutura.

Adicionalmente, a obtenção da superhidrofobicidade plena (estática e dinâmica), através de estruturas nanoscópicas ao longo do plano da amostra, indica que seria possível

conjugar antirreflexão a baixo espalhamento de luz no visível e UV próximo com o efeito auto-limpante numa mesma superfície.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chen, J. S.; Lau, S. P.; Sun, Z.; Tay, B. K.; Yu, G. Q.; Zhu, F. Y.; Zhu, D. Z.; Xu, H. J.; *Surf Coat Tech.* **2001,** *138*, 33.
2. Lee, J. W.; Son, S. M.; Hong, S. I.; *J Food Eng.* **2008,** *86*, 484.
3. Jagielski, J.; Piatkowska, A.; Aubert, P.; Thome, L.; Turos, A.; Kader, A. A.; *Surf Coat Tech.* **2006,** *200*, 6355.
4. Mireault, N.; Ross, G. G.; *Appl Surf Sci.* **2008,** *254*, 6908.
5. Kim, Y.; Lee, Y.; Han, S.; Kim, K. J.; *Surf Coat Tech.* **2006,** *200*, 4763.
6. Bento, W. C. A.; Honda, R. Y.; Kayama, M. E.; Schreiner, W. H.; Cruz, N. C.; Rangel, E. C.; *Plasmas Polym.* **2003,** *8*, 1.
7. Feldman, D.; *Journal of Polymers and the Environment.* **2001,** *9*, 49.
8. Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J.; *Progress in Polymer Science.* **2009,** *34*, 948.
9. Grundke, K. In *Polymer Surfaces and Interfaces - Characterization, Modification and Applications*, Stamm, M., (Edt); Springer-Verlag: Berlin, 2008; 103-114.
10. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1982; p 338-352.
11. Zhang, J. Z.; Kang, J. C.; Zhang, X. J.; Zhou, H. Y.; *Mater Sci Eng B-Adv.* **2008,** *151*, 169.
12. Zhang, J.; Kang, J.; Hu, P.; Meng, Q.; *Appl Surf Sci.* **2007,** *253*, 5436.
13. Dubreuil, M. F.; Bongaers, E. M.; *Surf Coat Tech.* **2008,** *202*, 5036.
14. Kwon, O. J.; Myung, S. W.; Lee, C. S.; Choi, H. S.; *J Colloid Interf Sci.* **2006,** *295*, 409.
15. Garcia, D.; Sanchez, L.; Fenollar, O.; Lopez, R.; Balart, R.; *J Mater Sci.* **2008,** *43*, 3466.
16. Sorrentino, L.; Carrino, L.; Napolitano, G.; *Surf Eng.* **2007,** *23*, 247.
17. Pandiyaraj, K. N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Gao, C. Y.; *Vacuum.* **2008,** *83*, 332.
18. Bullett, N. A.; Bullett, D. P.; Truica-Marasescu, F. E.; Lerouge, S.; Mwale, F.; Wertheimer, M. R.; *Appl Surf Sci.* **2004,** *235*, 395.
19. Hozumi, A.; Shirahata, N.; Nakanishi, Y.; Asakura, S.; Fuwa, A.; *J Vac Sci Technol A.* **2004,** *22*, 1309.
20. Sarantopoulou, E.; Kovac, J.; Kollia, Z.; Raptis, I.; Kobe, S.; Cefalas, A. C.; *Surf Interface Anal.* **2008,** *40*, 400.
21. Truica-Marasescu, F. E.; Wertheimer, M. R.; *Macromol Chem Physic.* **2005,** *206*, 744.
22. Truica-Marasescu, F.; Guimond, S.; Jedrzejowski, P.; Wertheimer, M. R.; *Nucl Instrum Meth B.* **2005,** *236*, 117.
23. Nihlstrand, A.; Hjertberg, T.; Johansson, K.; *Polymer.* **1997,** *38*, 1557.
24. Stewart, R.; Goodship, V.; Guild, F.; Green, M.; Farrow, J.; *Int J Adhes Adhes.* **2005,** *25*, 93.
25. Bodas, D. S.; Mandale, A. B.; Gangal, S. A.; *Appl Surf Sci.* **2005,** *245*, 202.
26. Gupta, S.; Arjunan, A. C.; Deshpande, S.; Seal, S.; Singh, D.; Singh, R. K.; *Thin Solid Films.* **2009,** *517*, 4555.
27. Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.; Takai, K.; Yamauchi, G.; Fujishima, A.; *Langmuir.* **2000,** *16*, 7044.
28. Chang, K. C.; Chen, Y. K.; Chen, H.; *Surf Coat Tech.* **2007,** *201*.
29. Asmatulu, R.; Ceylan, M.; Nuraje, N.; *Langmuir.* **2010,** *27*, 504.

30. Zhang, X.; Kono, H.; Liu, Z.; Nishimoto, S.; Tryk, D. A.; Murakami, T.; Sakai, H.; Abe, M.; Fujishima, A.; *Chemical Communications.* **2007**, 4949.
31. Hsieh, C.-T.; Chang, B.-S.; Lin, J.-Y.; *Appl Surf Sci.* **2011,** *257*, 7997.
32. Wohl, C. J.; Belcher, M. A.; Ghose, S.; Connell, J. W.; *Appl Surf Sci.* **2009,** *255*, 8153.
33. Wu, Y. C.; Kuo, S. W.; *Polymer.* **2010,** *51*, 3948.
34. Oaten, M.; Choudhury, N. R.; *Macromolecules.* **2005,** *38*, 6392.
35. Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M. L.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E.; *Science.* **2007,** *318*, 1618.
36. Erbil, H. Y.; Demirel, A. L.; Avci, Y.; Mert, O.; *Science.* **2003,** *299*, 1377.
37. Monticelli, O.; Fina, A.; Cozza, E. S.; Prato, M.; Bruzzo, V.; *J Mater Chem.* **2011,** *21*, 18049.
38. Kitano, H.; Kondo, T.; Kamada, T.; Iwanaga, S.; Nakamura, M.; Ohno, K.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* **2011,** *88*, 455.
39. Kulinich, S. A.; Farzaneh, M.; *Cold Regions Science and Technology.* **2011,** *65*, 60.
40. Barthlott, W.; Neinhuis, C.; *Planta.* **1997,** *202*, 1.
41. Neinhuis, C.; Barthlott, W.; *Annals of Botany.* **1997,** *79*, 667.
42. Stelmashuk, V.; Biederman, H.; Slavínská, D.; Zemek, J.; Trchová, M.; *Vacuum.* **2005,** *77*, 131.
43. Zheng, Y.; Gao, X.; Jiang, L.; *Soft Matter.* **2007,** *3*, 178.
44. Köhler, L.; Scaglione, S.; Flori, D.; Riga, J.; Caudano, R.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **2001,** *185*, 267.
45. Yaman, N.; Özdoğan, E.; Seventekin, N.; *Fibers and Polymers.* **2011,** *12*, 35.
46. Gérard, E.; Bessy, E.; Salvagnini, C.; Rerat, V.; Momtaz, M.; Hénard, G.; Marmey, P.; Verpoort, T.; Marchand-Brynaert, J.; *Polymer.* **2011,** *52*, 1223.
47. Saxena, S.; Ray, A. R.; Kapil, A.; Pavon-Djavid, G.; Letourneur, D.; Gupta, B.; Meddahi-Pellé, A.; *Macromolecular Bioscience.* **2011,** *11*, 373.
48. Hou, X.; Wang, X.; Zhu, Q.; Bao, J.; Mao, C.; Jiang, L.; Shen, J.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* **2010,** *80*, 247.
49. Kim, K. S.; Ryu, C. M.; Park, C. S.; Sur, G. S.; Park, C. E.; *Polymer.* **2003,** *44*, 6287.
50. Bae, B.; Chun, B. H.; Kim, D.; *Polymer.* **2001,** *42*, 7879.
51. Skurat, V.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **2003,** *208*, 27.
52. Wilken, R.; Holländer, A.; Behnisch, J.; *Plasmas Polym.* **2002,** *7*, 19.
53. Pan, G. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, Mark, J. E., (Edt); Springer: Nova Irque, 2007; 577-584.
54. Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J. In *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers* (Edt); Springer: Berlin, 2006; 225-296.
55. Lee, S.; Sarmadi, M.; Denes, F.; Shohet, J.; *Plasmas Polym.* **1997,** *2*, 177.
56. Drobny, J. G. In *Technology of Fluoropolymers*, (Edt); CRC Press: 2000;
57. Kylián, O.; Drábik, M.; Polonskyi, O.; Čechvala, J.; Artemenko, A.; Gordeev, I.; Choukourov, A.; Matolínová, I.; Slavínská, D.; Biederman, H.; *Thin Solid Films.* **2011,** *519*, 6426.
58. Siegle, J. C.; Muus, L. T.; Lin, T.-P.; Larsen, H. A.; *Journal of Polymer Science Part A: General Papers.* **1964,** *2*, 391.
59. Drobny, J. G. In *Technology of Fluoropolymers*, (Edt); CRC Press: 2000;
60. Drobny, J. G. In *Technology of Fluoropolymers*, (Edt); CRC Press: 2000;
61. Gao, Y.; Wang, L.; Zhang, D.; Duan, L.; Dong, G.; Qiu, Y.; *Applied Physics Letters.* **2003,** *82*, 155.
62. Wal, P. v. d.; Steiner, U.; *Soft Matter.* **2007,** *3*, 436.

63. Rogachev, A. A.; Tamulevicius, S.; Rogachev, A. V.; Yarmolenko, M. A.; Prosycevas, I.; *Appl Surf Sci.* **2009,** *255*, 6851.
64. Drábik, M.; Polonskyi, O.; Kylián, O.; Čechvala, J.; Artemenko, A.; Gordeev, I.; Choukourov, A.; Slavínská, D.; Matolínová, I.; Biederman, H.; *Plasma Processes and Polymers.* **2010,** *7*, 544.
65. Weibel, D. E.; Michels, A. F.; Feil, A. F.; Amaral, L. v.; Teixeira, S. r. R.; Horowitz, F. v.; *The Journal of Physical Chemistry C.* **2010,** *114*, 13219.
66. Feil, A. F.; Weibel, D. E.; Corsetti, R. R.; Pierozan, M. D.; Michels, A. F.; Horowitz, F.; Amaral, L.; Teixeira, S. R.; *ACS Applied Materials & Interfaces.* **2011,** *3*, 3981.
67. Wang, J.-M.; Wang, L.-D.; Feng, L.; *J Appl Polym Sci.* **2011,** *120*, 524.
68. Xu, H.; Kuo, S.-W.; Lee, J.-S.; Chang, F.-C.; *Macromolecules.* **2002,** *35*, 8788.
69. Zhou, Z.; Cui, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Yin, N.; *European Polymer Journal.* **2008,** *44*, 3057.
70. Choi, J.-H.; Jung, C.-H.; Kim, D.-K.; Suh, D.-H.; Nho, Y.-C.; Kang, P.-H.; Ganesan, R.; *Radiation Physics and Chemistry.* **2009,** *78*, 517.
71. Li, B.; Zhang, Y.; Wang, S.; Ji, J.; *European Polymer Journal.* **2009,** *45*, 2202.
72. Fina, A.; Tabuani, D.; Frache, A.; Camino, G.; *Polymer.* **2005,** *46*, 7855.
73. Fina, A.; Tabuani, D.; Peijs, T.; Camino, G.; *Polymer.* **2009,** *50*, 218.
74. Hoyos, M.; Fina, A.; Carniato, F.; Prato, M.; Monticelli, O.; *Polymer Degradation and Stability.* **2011,** *96*, 1793.
75. Sarantopoulou, E.; Kollia, Z.; Cefalas, A. C.; Siokou, A. E.; Argitis, P.; Bellas, V.; Kobe, S.; *Journal of Applied Physics.* **2009,** *105*, 114305-1.
76. Cozza, E. S.; Monticelli, O.; Marsano, E.; *Macromolecular Materials and Engineering.* **2010,** *295*, 791.
77. Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman, C. U.; *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers.* **2001,** *11*, 123.
78. Su, C.-H.; Chiu, Y.-P.; Teng, C.-C.; Chiang, C.-L.; *Journal of Polymer Research.* **2010,** *17*, 673.
79. Gao, Y.; He, C.; Qing, F.-L.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* **2011,** *49*, 5152.
80. Li, Y.-C.; Mannen, S.; Schulz, J.; Grunlan, J. C.; *J Mater Chem.* **2011,** *21*, 3060.
81. Lai, Y. S.; Tsai, C. W.; Yang, H. W.; Wang, G. P.; Wu, K. H.; *Materials Chemistry and Physics.* **2009,** *117*, 91.
82. Mitsuishi, M.; Zhao, F.; Kim, Y.; Watanabe, A.; Miyashita, T.; *Chemistry of Materials.* **2008,** *20*, 4310.
83. Solouk, A.; Cousins, B. G.; Mirzadeh, H.; Solati-Hashtjin, M.; Najarian, S.; Seifalian, A. M.; *Biotechnol Appl Bioc.* **2011,** *58*, 147.
84. Ghanbari, H.; de Mel, A.; Seifalian, A. M.; *International Journal of Nanomedicine.* **2011,** *6*, 775.
85. Ghanbari, H.; Marashi, S. M.; Rafiei, Y.; Chaloupka, K.; Seifalian, A. M. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Hartmann-Thompson, C., (Edt); Springer: Dordrecht, 2011; 363-399.
86. Brandhorst, H. W. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Hartmann-Thompson, C., (Edt); Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; 327-361.
87. Hartmann-Thompson, C. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Hartmann-Thompson, C., (Edt); Springer: Dordrecht, 2011; 247-325.
88. Iacono, S. T.; Peloquin, A. J.; Smith, D. W.; Mabry, J. M. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Hartmann-Thompson, C., (Edt); Springer: Dordrecht, 2011; 229-246.
89. Lee, A.; Lichtenhan, J. D.; *Macromolecules.* **1998,** *31*, 4970.

90. Shioda, T.; Gunji, T.; Abe, N.; Abe, Y.; *Applied Organometallic Chemistry.* **2011,** *25*, 661.
91. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Williams, R. J. J.; *European Polymer Journal.* **2009,** *45*, 325.
92. Kessler, D.; Theato, P.; *Macromolecules.* **2008,** *41*, 5237.
93. Starov, V. M.; Velarde, M. G.; Radke, C. J.; *Wetting and Spreading Dynamics*. CRC Press: Nova Iorque, 2007; p.
94. Li, X. M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.; *Chemical Society Reviews.* **2007,** *36*, 1350.
95. Quéré, D.; *Reports on Progress in Physics.* **2005,** *68*, 2495.
96. Wenzel, R. N.; *Industrial & Engineering Chemistry.* **1936,** *28*, 988.
97. Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.; *Soft Matter.* **2008,** *4*.
98. Cassie, A. B. D.; Baxter, S.; *Transactions of the Faraday Society.* **1944,** *40*, 546.
99. Zenkiewicz, M.; *Journal of Adhesion Science and Technology.* **2001,** *15*, 1769.
100. Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. In *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, (Edt); Elsevier: Amsterdam, 2009; 229-244.
101. Fox, H. W.; Zisman, W. A.; *Journal of Colloid Science.* **1950,** *5*, 514.
102. Fox, H. W.; Zisman, W. A.; *Journal of Colloid Science.* **1952,** *7*, 109.
103. Fox, H. W.; Zisman, W. A.; *Journal of Colloid Science.* **1952,** *7*, 428.
104. Fowkes, F. M.; *The Journal of Physical Chemistry.* **1963,** *67*, 2538.
105. Fowkes, F. M.; *Industrial & Engineering Chemistry.* **1964,** *56*, 40.
106. Owens, D. K.; Wendt, R. C.; *J Appl Polym Sci.* **1969,** *13*, 1741.
107. Kaelble, D. H.; *Journal of Adhesion.* **1970,** *2*, 66.
108. Wu, S.; *The Journal of Physical Chemistry.* **1970,** *74*, 632.
109. Wu, S.; *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* **1971,** *34*, 19.
110. Wu, S.; *Journal of Adhesion.* **1973,** *5*, 39.
111. Li, D.; Neumann, A. W.; *Advances in Colloid and Interface Science.* **1992,** *39*, 299.
112. Good, R. J.; *Journal of Adhesion Science and Technology.* **1992,** *6*, 1269.
113. Van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J.; *Chemical Reviews.* **1988,** *88*, 927.
114. Van Oss, C. J.; Good, R. J.; Chaudhury, M. K.; *J Colloid Interf Sci.* **1986,** *111*, 378.
115. Kumar, R.; Singh, R. K.; Kumar, M.; Barthwal, S. K.; *J Appl Polym Sci.* **2007,** *104*, 767.
116. Choi, S. C.; Han, S.; Choi, W. K.; Jung, H. J.; Koh, S. K.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **1999,** *152*, 291.
117. Kwon, O. J.; Tang, S.; Myung, S. W.; Lu, N.; Choi, H. S.; *Surf Coat Tech.* **2005,** *192*, 1.
118. Clint, J. H.; Wicks, A. C.; *Int J Adhes Adhes.* **2001,** *21*, 267.
119. Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L.; *Accounts of Chemical Research.* **2005,** *38*, 644.
120. Sun, M.; Luo, C.; Xu, L.; Ji, H.; Ouyang, Q.; Yu, D.; Chen, Y.; *Langmuir.* **2005,** *21*, 8978.
121. Wang, B.; Zhang, Y.; Shi, L.; Li, J.; Guo, Z.; *J Mater Chem.* **2012,** *22*, 20112.
122. Furmidge, C. G. L.; *Journal of Colloid Science.* **1962,** *17*, 309.
123. Wang, L.; Yang, S.; Wang, J.; Wang, C.; Chen, L.; *Materials Letters.* **2011,** *65*, 869.
124. Wang, S. A.; Li, Y. P.; Fei, X. L.; Sun, M. D.; Zhang, C. Q.; Li, Y. X.; Yang, Q. B.; Hong, X.; *J Colloid Interf Sci.* **2011,** *359*, 380.
125. Ma, M.; Hill, R. M.; Lowery, J. L.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C.; *Langmuir.* **2005,** *21*, 5549.
126. Menini, R.; Farzaneh, M.; *Polymer International.* **2008,** *57*, 77.

127. Hikita, M.; Tanaka, K.; Nakamura, T.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; *Langmuir.* **2005,** *21*, 7299.
128. Gurav, A. B.; Latthe, S. S.; Kappenstein, C.; Mukherjee, S. K.; Rao, A. V.; Vhatkar, R. S.; *J. Porous Mat.* **2011,** *18*, 361.
129. Liu, J. Y.; Huang, W. Q.; Xing, Y. J.; Li, R.; Dai, J. J.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011,** *58*, 18.
130. Wang, G. J.; Yang, J. Y.; Shi, Q. A.; *J. Coat. Technol. Res.* **2011,** *8*, 53.
131. Xu, G. L.; Deng, L. L.; Pi, P. H.; Zhen, D. F.; Wen, X. F.; Yang, Z. R.; *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010,** *26*, 1810.
132. Fürstner, R.; Barthlott, W.; Neinhuis, C.; Walzel, P.; *Langmuir.* **2005,** *21*, 956.
133. Martines, E.; Seunarine, K.; Morgan, H.; Gadegaard, N.; Wilkinson, C. D. W.; Riehle, M. O.; *Nano Letters.* **2005,** *5*, 2097.
134. He, M.; Li, H.; Wang, J.; Song, Y.; *Applied Physics Letters.* **2011,** *98*, 093118-1.
135. Zhang, Y.; Yang, G. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Huang, W.; Huan, A. C. H.; Wu, S. Y.; *Langmuir.* **2002,** *18*, 6373.
136. Tavana, H.; Amirfazli, A.; Neumann, A. W.; *Langmuir.* **2006,** *22*, 5556.
137. Lau, K. K. S.; Bico, J.; Teo, K. B. K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.; Milne, W. I.; McKinley, G. H.; Gleason, K. K.; *Nano Letters.* **2003,** *3*, 1701.
138. Liu, L.-D.; Lin, C.-S.; Tikekar, M.; Chen, P.-H.; *Thin Solid Films.* **2011,** *519*, 6224.
139. Hwang, H. S.; Kim, N. H.; Lee, S. G.; Lee, D. Y.; Cho, K.; Park, I.; *ACS Applied Materials & Interfaces.* **2011,** *3*, 2179.
140. Verma, L. K.; Sakhuja, M.; Son, J.; Danner, A. J.; Yang, H.; Zeng, H. C.; Bhatia, C. S.; *Renewable Energy.* **2011,** *36*, 2489.
141. Camargo, K. C.; Michels, A. F.; Rodembusch, F. S.; Horowitz, F.; *Chemical Communications.* **2012,** *48*, 4992.
142. Kumar, V.; Pulpytel, J.; Giudetti, G.; Rauscher, H.; Rossi, F.; Arefi-Khonsari, F.; *Plasma Processes and Polymers.* **2011,** *8*, 373.
143. Kwon, S.; Kim, H.; Ha, J.-W.; Lee, S.-Y.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **2011,** *17*, 259.
144. Samuel, J. D. J. S.; Ruther, P.; Frerichs, H. P.; Lehmann, M.; Paul, O.; Rühe, J.; *Sensors and Actuators B: Chemical.* **2005,** *110*, 218.
145. Ma, M.; Mao, Y.; Gupta, M.; Gleason, K. K.; Rutledge, G. C.; *Macromolecules.* **2005,** *38*, 9742.
146. Satoh, K.; Nakazumi, H.; Morita, M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003,** *27*, 327.
147. Michielsen, S.; Lee, H. J.; *Langmuir.* **2007,** *23*, 6004.
148. Murase, H.; Nanishi, K.; Kogure, H.; Fujibayashi, T.; Tamura, K.; Haruta, N.; *J Appl Polym Sci.* **1994,** *54*, 2051.
149. Lee, S. H.; Dilworth, Z. R.; Hsiao, E.; Barnette, A. L.; Marino, M.; Kim, J. H.; Kang, J.-G.; Jung, T.-H.; Kim, S. H.; *ACS Applied Materials & Interfaces.* **2011,** *3*, 476.
150. Kim, S. H.; Kim, J.-H.; Kang, B.-K.; Uhm, H. S.; *Langmuir.* **2005,** *21*, 12213.
151. Rioboo, R.; Voué, M.; Vaillant, A.; Seveno, D.; Conti, J.; Bondar, A. I.; Ivanov, D. A.; De Coninck, J.; *Langmuir.* **2008,** *24*, 9508.
152. Hou, W.; Mu, B.; Wang, Q.; *J Colloid Interf Sci.* **2008,** *327*, 120.
153. Liu, M.; Jia, Z.; Liu, F.; Jia, D.; Guo, B.; *J Colloid Interf Sci.* **2010,** *350*, 186.
154. Cho, D.; Zhou, H.; Cho, Y.; Audus, D.; Joo, Y. L.; *Polymer.* **2010,** *51*, 6005.
155. Calvert, J. G.; Pitts, J. N. In *Photochemistry*, (Edt); John Wiley & Sons, Inc.: Nova Iorque, 1966; 14-23.
156. Rabek, J. F. In *Comprehencive Chemical Kinetics*, (Edt); Elsevir: Nova Iorque, 1975; 425-444.

157. Pandiyaraj, K. N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Gao, C. Y.; *Appl Surf Sci.* **2009,** *255*.
158. Labay, C.; Canal, C.; García-Celma, M.; *Plasma Chem Plasma P.* **2010,** *30*, 885.
159. Yovcheva, T. A.; Avramova, I. A.; Mekishev, G. A.; Marinova, T. S.; *Journal of Electrostatics.* **2007,** *65*, 667.
160. Hozumi, A.; Inagaki, H.; Kameyama, T.; *J Colloid Interf Sci.* **2004,** *278*, 383.
161. Xiao, D.; Zhang, H.; Wirth, M.; *Langmuir.* **2002,** *18*, 9971.
162. Zhang, H.; Ye, W.; Zhou, F.; *J Appl Polym Sci.* **2011,** *122*, 2876.
163. Wang, C.; Feng, R.; Yang, F.; *J Colloid Interf Sci.* **2011,** *357*, 273.
164. Li, Y.; Zhang, W.; Chang, J.; Chen, J.; Li, G.; Ju, Y.; *Macromol Chem Physic.* **2008,** *209*, 322.
165. Zhang, C.; Niu, H.; Dong, J.-Y.; *Applied Organometallic Chemistry.* **2011,** *25*, 632.
166. Bayraktar, A.; Saraçoğlu, B.; Gölgelioğlu, Ç.; Tuncel, A.; *J Colloid Interf Sci.* **2012,** *365*, 63.
167. Bhattacharya, A.; Ray, P. In *Polymer Grafting and Crosslinking*, Bhattacharya, A.; Ray, P.; Rawlins, J. W., (Edt); John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2009; 7-64.
168. Bhattacharya, A.; Misra, B. N.; *Progress in Polymer Science.* **2004,** *29*, 767.
169. Nitschke, M. In *Polymer Surfaces and Interfaces - Characterization, Modification and Applications*, Stamm, M., (Edt); Springer-Verlag: Berlin, 2008; 203-214.
170. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H.; *Surface Science Reports.* **1996,** *24*, 1.
171. Koutchma, T. N.; Forney, L. J.; Moraru, C. J.; *Ultraviolet Light in Food Technology: Principles and Aplications*. CRC Press: Nova Iorque, 2009; p 5.
172. Weibel, D. E.; Michels, A. F.; Horowitz, F.; Cavalheiro, R. D.; Mota, G. V. D.; *Thin Solid Films.* **2009,** *517*, 5489.
173. Wu, S.; Chen, Z.; Xu, X.; *Materials Letters.* **2003,** *57*, 3495.
174. Kim, Y.-J.; Taniguchi, Y.; Murase, K.; Taguchi, Y.; Sugimura, H.; *Appl Surf Sci.* **2009,** *255*, 3648.
175. Tanaka, S.; Naganuma, Y.; Kato, C.; Horie, K.; *Journal of Photopolymer Science and Technology.* **2003,** *16*, 165.
176. Peng, G.; Yang, D.; Liu, J.; He, S.; *J Appl Polym Sci.* **2003,** *90*, 115.
177. Vasilets, V. N.; Kuznetsov, A. V.; Sevastianov, V. I.; *Journal of Biomedical Materials Research Part A.* **2004,** *69A*, 428.
178. López-Gejo, J.; Gliemann, H.; Schimmel, T.; Braun, A. M.; *Photochemistry and Photobiology.* **2005,** *81*, 777.
179. Shinohara, H.; Takahashi, Y.; Mizuno, J.; Shoji, S.; *Sensors and Actuators B: Chemical.* **2008,** *132*, 374.
180. Ruiz, J.-C.; Girard-Lauriault, P.-L.; Truica-Marasescu, F.; Wertheimer, M. R.; *Radiation Physics and Chemistry.* **2010,** *79*, 310.
181. Truica-Marasescu, F.; Jedrzejowski, P.; Wertheimer, M. R.; *Plasma Processes and Polymers.* **2004,** *1*, 153.
182. Truica-Marasescu, F.; Wertheimer, M. R.; *J Appl Polym Sci.* **2004,** *91*, 3886.
183. Truica-Marasescu, F.; Pham, S.; Wertheimer, M. R.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **2007,** *265*, 31.
184. Vasilets, V.; Kuznetsov, A.; Sevast'yanov, V.; *High Energy Chemistry.* **2006,** *40*, 79.
185. Periyasamy, S.; Gulrajani, M. L.; Gupta, D.; *Surface and Coatings Technology.* **2007,** *201*, 7286.
186. Sarantopoulou, E.; Kollia, Z.; Cefalas, A. C.; Douvas, A. M.; Chatzichristidi, M.; Argitis, P.; Kobe, S.; *Appl Surf Sci.* **2007,** *253*, 7884.

187. Sarantopoulou, E.; Kollia, Z.; Cefalas, A. C.; Manoli, K.; Sanopoulou, M.; Goustouridis, D.; Chatzandroulis, S.; Raptis, I.; *Appl Surf Sci.* **2008,** *254*, 1710.
188. Truica-Marasescu, F.; Guimond, S.; Wertheimer, M. R.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **2003,** *208*, 294.
189. Chapman, B. In *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*, (Edt); John Wiley & Sons, Inc.: Nova Iorque, 1980; 46.
190. Kuvaldina, E. V.; Rybkin, V. V.; *High Energy Chemistry.* **2008,** *42*, 59.
191. Dhayal, M.; Parry, K. L.; Short, R. A.; Bradley, J. W.; *J Phys Chem B.* **2004,** *108*, 14000.
192. Lai, J. N.; Sunderland, B.; Xue, J. M.; Yan, S.; Zhao, W. J.; Folkard, M.; Michael, B. D.; Wang, Y. G.; *Appl Surf Sci.* **2006,** *252*, 3375.
193. De Geyter, N.; Morent, R.; Gengembre, L.; Leys, C.; Payen, E.; Van Vlierberghe, S.; Schacht, E.; *Plasma Chem Plasma P.* **2008,** *28*, 289.
194. Bogaerts, A.; Neyts, E.; Gijbels, R.; van der Mullen, J.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* **2002,** *57*, 609.
195. Cardinaud, C.; Peignon, M.-C.; Tessier, P.-Y.; *Appl Surf Sci.* **2000,** *164*, 72.
196. Roth, J. R. In *Industrial Plasma Engineering*, (Edt); Institute of Physics Publishing: Bristol and Philadelphia, 2001; 545-551.
197. Yu, H.-Y.; Liu, L.-Q.; Tang, Z.-Q.; Yan, M.-G.; Gu, J.-S.; Wei, X.-W.; *Journal of Membrane Science.* **2008,** *311*, 216.
198. Tsai, C. Y.; Juang, R. S.; Huang, C.; *Jpn J Appl Phys.* **2011,** *50*, 08KA02-1.
199. Huang, C.; Tsai, C.-Y.; Juang, R.-S.; *J Appl Polym Sci.* **2012,** *124*, E108.
200. Wei, Q.; Mather, R.; Wang, X.; Fotheringham, A.; *J Mater Sci.* **2005,** *40*, 5387.
201. Morent, R.; De Geyter, N.; Leys, C.; Gengembre, L.; Payen, E.; *Surf Interface Anal.* **2008,** *40*, 597.
202. Mortazavi, S.; Ghoranneviss, M.; Sari, A.; *Journal of Fusion Energy.* **2011,** *30*, 48.
203. Kato, K.; Uchida, E.; Kang, E.-T.; Uyama, Y.; Ikada, Y.; *Progress in Polymer Science.* **2003,** *28*, 209.
204. Milton, O. In *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, (Edt); Academic Press: San Diego, 2002; 95-144.
205. Bunshah, R. F. In *Handbook of Hard Coatings*, Bunshah, R. F., (Edt); William Andrew Publishing/Noyes: 2001; 4-76.
206. Minko, S. In *Polymer Surfaces and Interfaces - Characterization, Modification and Applications*, Stamm, M., (Edt); Springer-Verlag: Berlin, 2008; 215-234.
207. Vrlinic, T.; Debarnot, D.; Mozetic, M.; Vesel, A.; Kovac, J.; Coudreuse, A.; Legeay, G.; Poncin-Epaillard, F.; *J Colloid Interf Sci.* **2011,** *362*, 300.
208. El-Hag Ali, A.; El-Sawy, N.; Hegazy, E.-S.; Awadallah-F, A.; *Polymer Bulletin.* **2011,** *67*, 1837.
209. Guo, B.; Finne-Wistrand, A.; Albertsson, A.-C.; *Macromolecules.* **2011,** *45*, 652.
210. Mizote, N.; Katakai, A.; Tamada, M.; *J Appl Polym Sci.* **2012,** *123*, 2172.
211. Liu, F.; Chen, Y.; Wei, Y.; Li, L.; Shang, S.; *J Appl Polym Sci.* **2012,** *123*, 2582.
212. Gérard, E.; Bessy, E.; Hénard, G.; Ducoroy, L.; Verpoort, T.; Marchand-Brynaert, J.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* **2011,** *49*, 5087.
213. Deng, Q.; Chen, Y.; Sun, W.; *Surf. Rev. Lett.* **2007,** *14*, 23.
214. Kerkeni, A.; Gupta, D.; Perwuelz, A.; Behary, N.; *J Appl Polym Sci.* **2011,** *120*, 1583.
215. Neuhaus, S.; Padeste, C.; Spencer, N. D.; *Plasma Processes and Polymers.* **2011,** *8*, 512.
216. Ma, G.-q.; Liu, B.; Li, C.; Huang, D.; Sheng, J.; *Appl Surf Sci.* **2012,** *258*, 2424.

217. Ren, J.; Hua, X.; Zhang, T.; Zhang, Z.; Ji, Z.; Gu, N.; *J Appl Polym Sci.* **2011,** *121*, 210.
218. Inagaki, N.; Tasaka, S.; Horikawa, Y.; *Polymer Bulletin.* **1991,** *26*, 283.
219. Hu, B.; Wang, L.; Wu, X.-M.; Yang, S.; Gu, J.-S.; Yu, H.-Y.; *J Appl Polym Sci.* **2012,** *123*, 3668.
220. Cellet, T. S. P.; Guilherme, M. R.; Silva, R.; Pereira, G. M.; Mauricio, M. R.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F.; *J Colloid Interf Sci.* **2012,** *367*, 494.
221. Song, L.; Zhao, J.; Yang, H.; Jin, J.; Li, X.; Stagnaro, P.; Yin, J.; *Appl Surf Sci.* **2011,** *258*, 425.
222. Yang, S.; Gu, J.-S.; Yu, H.-Y.; Zhou, J.; Li, S.-F.; Wu, X.-M.; Wang, L.; *Separation and Purification Technology.* **2011,** *83*, 157.
223. Yang, Y.-F.; Hu, H.-Q.; Li, Y.; Wan, L.-S.; Xu, Z.-K.; *Journal of Membrane Science.* **2011,** *376*, 132.
224. Balart, J.; Fombuena, V.; Boronat, T.; Reig, M.; Balart, R.; *J Mater Sci.* **2012,** *47*, 2375.
225. Contreras-García, A.; Bucio, E.; Concheiro, A.; Alvarez-Lorenzo, C.; *Journal of Bioactive and Compatible Polymers.* **2011,** *26*, 405.
226. Li, T.; Wu, L.; Chen, S.; Li, H.; Xu, X.; *Macromol Chem Physic.* **2011,** *212*, 2166.
227. Ramírez-Jiménez, A.; Alvarez-Lorenzo, C.; Concheiro, A.; Bucio, E.; *Radiation Physics and Chemistry.* **2012,** *81*, 27.
228. Tao, G.; Gong, A.; Lu, J.; Sue, H.-J.; Bergbreiter, D. E.; *Macromolecules.* **2001,** *34*, 7672.
229. Xie, K.; Zhang, Y.; Yu, Y.; *Carbohydrate Polymers.* **2009,** *77*, 858.
230. Venables, J.; *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press: Cambrige, UK ; New York, 2000; p.
231. Milton, O. In *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, (Edt); Academic Press: San Diego, 2002; 357-415.
232. Shah, S. I.; Jaffari, G. H.; Yassitepe, E.; Ali, B. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, Peter, M. M., (Edt); William Andrew Publishing: Boston, 2010; 135-252.
233. Chapman, B. In *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*, (Edt); John Wiley & Sons, Inc.: Nova Iorque, 1980; 177-296.
234. Milton, O. In *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, (Edt); Academic Press: San Diego, 2002; 495-558.
235. Vree, C.; Mayr, S. G.; *Journal of Applied Physics.* **2008,** *104*, 083517-1.
236. Gritsenko, K.; *Russian Journal of General Chemistry.* **2009,** *79*, 642.
237. Huang, F.; Wei, Q.; Liu, Y.; Gao, W.; Huang, Y.; *J Mater Sci.* **2007,** *42*, 8025.
238. Grytsenko, K. P.; Lytvyn, P. M.; Friedrich, J.; Schulze, R. D.; Schrader, S.; *Materials Science and Engineering: C.* **2007,** *27*, 1227.
239. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T.; Meyers, G. F. In *Polymer Microscopy*, (Edt); Springer: Nova Iorque, 2008; 35-39.
240. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T.; Meyers, G. F. In *Polymer Microscopy*, (Edt); Springer: Nova Iorque, 2008; 45-51.
241. Bernardes Filho, R.; Mattoso, L. H. C. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Canevarolo Jr, S. V., (Edt); Artliber: São Paulo, 2007; 201-207.
242. Watts, J. F.; Wolstenholme, J.; *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley: 2003; p.
243. Groot, F. d.; Vogel, J. In *Neutron and X-ray Spectroscopy*, Hippert, F.; Geissler, E.; Hodeau, J. L.; Lelièvre-Berna, E.; Regnard, J.-R., (Edt); Springer: Dordrecht, 2006; 3-6.

244. Hemraj-Benny, T.; Banerjee, S.; Sambasivan, S.; Balasubramanian, M.; Fischer, D. A.; Eres, G.; Puretzky, A. A.; Geohegan, D. B.; Lowndes, D. H.; Han, W.; Misewich, J. A.; Wong, S. S.; *Small.* **2006,** *2*, 26.
245. Weibel, D. E.; Kessler, F.; da Silva Mota, G. V.; *Polymer Chemistry.* **2010,** *1*, 645.
246. Kawano, Y. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Canevarolo Jr, S. V., (Edt); Artliber: São Paulo, 2007; 17-39.
247. Sun, S. F. In *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*, 2ª ed.; (Edt); John Wiley & Sons, Inc: Nova Jersey, 2004; 399-435.
248. Xu, L.; Karunakaran, R. G.; Guo, J.; Yang, S.; *ACS Applied Materials & Interfaces.* **2012,** *4*.
249. Mirabedini, S. M.; Arabi, H.; Salem, A.; Asiaban, S.; *Progress in Organic Coatings.* **2007,** *60*, 105.
250. Bhat, N. V.; Upadhyay, D. J.; *J Appl Polym Sci.* **2002,** *86*, 925.
251. Yousefi, H. R.; Ghoranneviss, M.; Tehrani, A. R.; Khamseh, S.; *Surf Interface Anal.* **2003,** *35*, 1015.
252. Jaleh, B.; Parvin, P.; Wanichapichart, P.; Saffar, A. P.; Reyhani, A.; *Appl Surf Sci.* **2010,** *257*, 1655.
253. Gelius, U.; et al.; *Physica Scripta.* **1970,** *2*, 70.
254. López, R.; Sanchis, R.; García, D.; Fenollar, O.; Balart, R.; *J Appl Polym Sci.* **2009,** *111*, 2992.
255. Petrat, F. M.; Wolany, D.; Schwede, B. C.; Wiedmann, L.; Benninghoven, A.; *Surf Interface Anal.* **1994,** *21*, 274.
256. Jerman, I.; Koželj, M.; Orel, B.; *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **2010,** *94*, 232.
257. Chaboy, J.; Barranco, A.; Yanguas-Gil, A.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R.; *Physical Review B.* **2007,** *75*, 075205-1.
258. Tetsuhiro, S.; Yuji, B.; Iwao, S.; Krishna, G. N.; Md Nizam, U.; *Journal of Physics: Condensed Matter.* **2005,** *17*, 5453.
259. Hirao, N.; Baba, Y.; Sekiguchi, T.; Shimoyama, I.; Honda, M.; *Appl Surf Sci.* **2011,** *258*, 987.
260. Sarantopoulou, E.; Kollia, Z.; Cefalas, A. C.; Douvas, A. M.; Chatzichristidi, M.; Argitis, P.; Kobe, S.; *Materials Science and Engineering: C.* **2007,** *27*, 1191.
261. Wu, S.-S.; Ran, Q.-P.; Jian Shen. *Journal of Thermoplastic Composite Materials.* **2010,** *23*, 149.
262. Malanowski, P.; Huijser, S.; Scaltro, F.; van Benthem, R. A. T. M.; van der Ven, L. G. J.; Laven, J.; de With, G.; *Polymer.* **2009,** *50*, 1358.

9. ANEXO

Segue, nas páginas seguintes, a primeira página dos artigos publicados, e dos resumos e trabalhos completos apresentados em congressos nacionais e internacionais, conforme lista apresentada na página V.

Grafting of polyhedral oligomeric silsesquioxanes onto plasma-treated polypropylene films studied by NEXAFS and XPS spectroscopy

Wanke, C. H.,[1] Kessler, F.,[1] Oliveira, R. V. B.,[1] Horowitz, F.,[1] and Weibel, D. E. or Weibel, D.[1]

[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre RS Brazil*

INTRODUCTION

Polypropylene-based materials are widely used in many industries, such as automotive, packaging, textile, as well as in medicine. Polypropylene (PP) is a hydrophobic polymer and for many of its applications, it is necessary to increase and tune PP wettability. This can be done by both surface free energy and surface topography modifications. Oxygen plasma treatment is a common methodology to increase the wettabilty of polymers [1], whereas the decrease can be achieved by surface coating with thin films, for example, polytetrafluoroethylene or Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). POSS are a class of three-dimensional inorganic/organic hybrids with the generic formula of (RSiO3/2)n. These molecules contain an inner inorganic framework covered by inert or reactive organic substituents. Additionally, POSSs have well-defined shapes and sizes ranging from 1 to 3 nm. In a recent work, plasma treated PP films were reactively coated with POSS-isothiocyanate (POSS-NCS) that was previously functionalized by the reaction of POSS-NH_2 with $CSCl_2$ [2]. Figure 1 shows the POSS- NH_2 and POSS-NCS where n = 8. The aim of the present work was to investigate the main chemical interactions responsible for the grafting of the POSS-NCS into the oxygen-rich PP surface and get information about the final stability of the POSS grafted on plasma treated PP films.

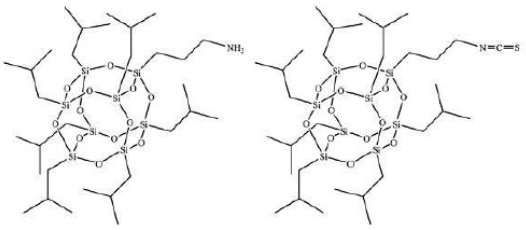


FIG. 1: Schematic structure of POSS-NH_2 (left) and POSS-NCS (right).

EXPERIMENT

Thin films ((∼ 200 nm) were prepared by the spin-coating technique from solutions of (∼ 10^{-3} M POSS/chloroform, 10^{-3} M POSS-amino/chloroform and 10^{-4} M POSS-NCS/chloroform. In all cases a 10^{-4} M PP/xylene solution was used. The POSS, POSS-NH_2 and POSS-NCS films were prepared at room temperature according to the reaction previously described [2], where amino groups were modified to isothiocyanate ones. POSS-NCS grafted onto plasma treated PP films during 6 minutes are identified as PP06-POSS [2]. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were obtained at the LNLS, Campinas, Brazil in the SXS beam line by measuring the total electron yield (electron current at the sample) simultaneously with a photon flux monitor (Au grid). The final data were normalized by this flux spectrum to correct for fluctuations in beam intensity. NEXAFS spectra fitting was carried out using BGAUSS multiline fitting program [3]. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were obtained in a conventional electron spectrometer (SPECS) equipped with a hemispherical analyzer with seven channeltrons on the SXS beam line. XPS spectra were analyzed and peak-fitted after subtraction of a Shirley background using a Gaussian-Lorenzian peak shapes obtained from the CasaXPS software package.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the NEXAFS spectra of POSS, POSS-NH_2, POSS-NCS and PP06-P. Two main transitions are label as a and b that correspond to Si 1s – σ^*_{Si-O} (1846 eV) and Si 1s – σ^*_{Si-C} (1847.5 eV) respectively [4]. These transitions are associated to Si-O bonding of the POSS cage and Si-C bonding of octaisobutil groups. Spectra of octaisobutil-POSS (Fig. 1-I) and amino-POSS (Fig. 1-II) show Si-O/Si-C ratio of a 3/2, representing the exact ratio between Si-O and Si-C bonds of POSS. However, in the case of POSS-NCS (Fig. 1-III), the Si-O/Si-C ratio is nearly 1, indicating that there is an important change in the structure of POSS cage. This 1:1 ratio also appears in the spectrum corresponding to the PP06-POSS (Fig. 2-IV).

XPS survey spectra (data not shown) confirm the presence of POSS onto the surface of the plasma treated PP films. High-resolution XPS spectra of the C 1s signal for POSS-NCS and PP06-P samples were obtained and the deconvolution results show the presence of the NCS group indicating its presence in the grafted POSS-NCS on treated PP. The analyze of the C 1s signal also showed oxidation of the films with the followings functionalities in important relative concentrations: POSS-NCS: C=N (287.1 eV), O=C-O (289.4 eV), C-Si (284.9 eV), C=S (286.1 eV), C-C (285 eV), C=O (288 eV) PP06-POSS: C=N (287.0 eV), C-Si (284.0 eV), C-C (285.2 eV), C=S (286.1 eV), C=O (288.5 eV) In addition, the analyze of the Si 2p signal may indicate the existence of SiO2 onto the surface with a characteristic signal at 103 eV for both POSS-

http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000027

Recuperação Hidrofóbica de Polipropileno Tratado por VUV ou Plasma

Cesar H. Wanke, Luiz G. Barbosa
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS

Júlia V. M. Hübner
Departamento de Engenharia Química, UFRGS

Flavio Horowitz
Departamento de Física, UFRGS

Raquel S. Mauler, Ricardo V. B. de Oliveira
Departamento de Química Orgânica, UFRGS

Resumo: Tratamentos superficiais por plasma e ultravioleta de vácuo (VUV) foram utilizados para introduzir grupos funcionais contendo oxigênio em amostras de polipropileno, com objetivo de modificar sua molhabilidade. Análises por ATR-FTIR, AFM e ângulo de contato (AC) foram utilizadas para analisar as mudanças químicas e físicas na superfície do PP em função do tempo. Os resultados mostraram que as mudanças na molhabilidade das amostras tratadas por VUV ocorreram principalmente devido à alteração química da superfície. Nas amostras tratadas por plasma, o envelhecimento ocorreu mais rapidamente que as amostras tratadas por VUV. Para ambos os tratamentos, provavelmente ocorreu um rearranjo das cadeias durante o envelhecimento, além de uma possível reticulação da superfície na amostra tratada por VUV.

Palavras-chave: *Polipropileno, ultravioleta, plasma, envelhecimento.*

Hydrophobic Regeneration of Polypropylene with VUV and Plasma Treatments

Abstract: Surface treatments using plasma and vacuum ultraviolet radiation (VUV) were used to introduce oxygen-containing functional groups in samples of polypropylene, in order to modify its wettability. ATR-FTIR, AFM and contact angle (CA) measurements were used to analyze the chemical and physical changes on the PP surface as a function of time. The results showed changes in wettability of the VUV-treated samples mainly due to chemical modification of the surfaces. For plasma-treated samples, aging occurred faster than for the VUV-treated ones. For both treatments, a rearrangement of the polymer chains during aging has probably occurred, with possible crosslinking of surface macromolecules for the VUV-treated samples.

Keywords: *Polypropylene, UV, plasma, aging.*

Introdução

Materiais a base de polipropileno são usados grandemente na indústria automotiva[1] e em embalagens[2]. Por ser um polímero hidrofóbico, o polipropileno possui baixa molhabilidade e consequentemente baixa adesão; portanto, para muitas das aplicações do PP é necessário aumentar a molhabilidade do polímero. Vários métodos estão disponíveis para modificar superfícies de polímeros, como corona[3-5], fotoquímica envolvendo a exposição da superfície à radiação ultravioleta de vácuo, VUV ($200\ nm < \lambda < 100\ nm$)[6-13] e o tratamento por plasma[14-18]. A molhabilidade como uma propriedade de superfície, pode ser ajustada tanto por modificações na energia livre quanto topográficas[19].

As principais mudanças na superfície dos polímeros quando estes estão sujeitos ao tratamento por plasma e/ou radiação (UV e VUV), são quebra da cadeia principal, reticulação e formação de produtos voláteis. A diferença está em como isso ocorre e quais são as espécies responsáveis por essas mudanças. Enquanto que no tratamento por plasma o principal agente é o bombardeamento pelas espécies ativas do plasma (íons, elétrons), no tratamento por radiação ultravioleta, os fótons são os principais responsáveis pelas mudanças superficiais[20].

Com a crescente utilização desses polímeros modificados uma questão se faz importante: como a modificação se comporta no tempo? O envelhecimento da superfície do polímero modificado é caracterizado pelo retorno da hidrofobicidade com o decorrer do tempo, ou seja, ao estado de molhabilidade anterior ao tratamento. Embora existam muitos estudos de envelhecimento de polímeros tratados por plasma[16,21-23], os polímeros tratados por VUV têm sido negligenciados neste contexto[24]. Um fator importante na análise da recuperação hidrofóbica é o próprio tratamento, pois dependendo das condições e do tipo de tratamento a recuperação hidrofóbica pode ser mais ou menos lenta[16,25,26].

Neste trabalho amostras de polipropileno foram tratadas por VUV e por plasma, sendo submetidas ao envelhecimento. As modificações químicas e físicas das superfíes do PP em função do tempo de armazenagem foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transforma de Fourier no modo Refletância

***Autor para correspondência: Ricardo V. B. de Oliveira**, Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil, e-mail: ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br*

Polymer 52 (2011) 1797–1802

Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Tuning of polypropylene wettability by plasma and polyhedral oligomeric silsesquioxane modifications

Cesar Henrique Wanke [a], João Luiz Feijó [b], Luiz Gustavo Barbosa [a], Leandra Franciscato Campo [a], Ricardo Vinicius Bof de Oliveira [a,*], Flavio Horowitz [b,**]

[a] Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil
[b] Institute of Physics, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 December 2010
Received in revised form
21 January 2011
Accepted 30 January 2011
Available online 18 February 2011

Keywords:
Polypropylene
Plasma
Polyhedral oligomeric silsesquioxane

ABSTRACT

In this work, we have exposed polypropylene (PP) to plasma treatment and then reactively coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane-isothiocyanate (POSS-NCS) in order to modify both of its surface characteristics: chemical composition and roughness. The results of scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) showed a strong relation between plasma exposure time and PP roughness, as expected. On the other hand, the POSS-coating promoted the reduction of surface roughness, but induced a substantial increase in the water contact angle (WCA), probably due to the modification of the surface chemical nature. Besides, the surface tuning method discussed here is a fast, industrial-suitable procedure which can be applied to different polymers.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polypropylene-based materials are widely used, for example, in automotive [1] and packaging [2] applications. As a hydrophobic polymer, polypropylene (PP) has low wettability. Thus, for many of its applications, it is necessary to increase PP wettability, which can be achieved in many cases by an oxygen-containing plasma treatment [3–8]. The wettability, as a surface property, can be tuned by both surface free energy and surface topography [9] modifications. Increasing the PP wettability allows better adhesion of paints and adhesives on its surface [10,11].

Normally two effects occur simultaneously during plasma treatment: (1) etching due to impingement of the plasma particles on the surface and (2) formation of functional groups due to interaction of plasma particles with the sample surface. These effects depend, for instance, on working pressure, treatment time, used gas (reactive and/or inert), and "regime of discharge" (RF, DC) [3–8,12]. In the oxygen-contained plasmas, these are mainly hydroxyl, carboxyl, ester, and peroxide groups [3–5,12].

In this field, Kwon and co-workers [3] examined the effects of O_2/Ar gas using atmospheric pressure plasma (RF discharge) on PP wettability. They showed that plasma treatment with Ar is slightly more effective in improving the film wettability than with Ar/O_2 (oxygen concentration up to 2%). Garcia et al. [4] studied plasma-polymerization, functionalization phenomena and surface roughness changes induced by radio frequency low pressure CH_4–O_2 (80:20 volume ratio) on PP surfaces. Their results showed than the main mechanism of CH_4–O_2 plasma treatment is surface activation by deposition of organic polar chains. Sorrentino and co-workers [5] also used an oxygen cold plasma treatment to improve wettability of the PP surface. Their results showed that an increase in treatment time leads to improved wettability, probably due to an increase in surface ionization during treatment.

On the other hand, many authors have used chemical modifications of polymer surfaces with the same purpose for many years. In these studies, several chemical species have been grafted to polymer surfaces, as silanes, fluorides, acrylic and conducting polymers, among others [13–15].

In contrast, few research papers have been published concerning Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) as surface modifiers, although there are many studies using POSS as nanofillers in polymer/POSS nanocomposites [16–22]. The POSS are a class of three-dimensional inorganic/organic hybrids with the generic formula $(RSiO_{3/2})_n$. These molecules contain an inner inorganic framework covered by inert and/or reactive organic

* Corresponding author. Tel.: +55 51 3308 7199; fax: +55 51 3308 7304.
** Corresponding author. Tel.: +55 51 3308 6491; fax: +55 51 3308 7286.
E-mail addresses: ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br (R.V.B. de Oliveira), flavio.horowitz@ufrgs.br (F. Horowitz).

0032-3861/$ – see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.polymer.2011.01.064

Hydrophilic and superhydrophobic polypropylene

C. H. Wanke[1], A. F. Michels[2], R.V. B. de Oliveira[3], F. Horowitz[1]
[1] *I.F., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil*
[2] *Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil*
[3] *I.Q., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil*

Wettability is a surface property that can be tuned by both surface free energy and surface topography. The increase of polypropylene (PP) wettability (hydrophilic) allows better adhesion of paints and adhesives on its surface, whereas wettability decrease (hydrophobic and superhydrophobic) protects its surface against contaminants. In a previously work [1] PP was exposed PP to plasma treatment and then reactively coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane-isothiocyanate (POSS-NCS). In this work, PP samples coated with POSS were covered by a thin layer of polytetrafluoroethylene (PTFE), using the Physical Vapour Deposition (PVD). PTFE was evaporated from a molybdenum crucible by thermal evaporation for 20, 25 and 30 min at a pressure of 1.3 x 10^{-1} Pa. During deposition, the substrate remained stationary above the source. The results show that is was possible to obtain superhydrophobic surfaces (for 20 and 25 min of evaporation), although the surface coated with POSS did not present hierarchical roughness (micro and nanostructuring). Figure 1 shows SEM micrographs (30000x) and water contact angle (Sessil drop method) for the samples after 20 min O_2 plasma treatment, POSS-coated and 25 min of PTFE evaporation. The angular hysteresis of the sample coated with PTFE is about 5°.

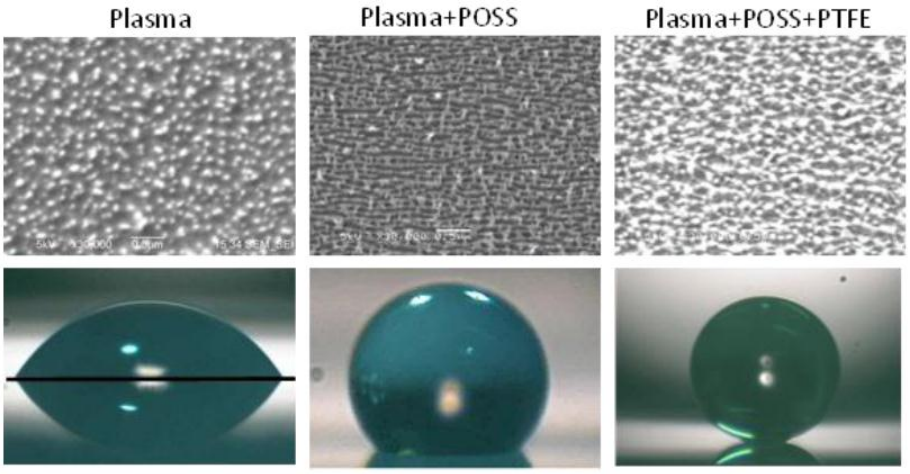


Figure 1: SEM micrographs (top) and water contact angle (bottom) for PP sample after plasma treatment, POSS-coated and PTFE evaporation.

Keywords: Polypropylene, polyhedral oligomeric silsesquioxane, PTFE, superhydrophobic.

[1] C.H. Wanke, J. L. Feijó, L.G. Barbosa, L.F. Campo, R.V.B. de Oliveira, F. Horowitz. Polymer, Vol. 52(2011) 1797-1802.

ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br – UFRGS, C.P. 15053, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

[P.3.012]

Influence of polyhedral oligomeric silsesquioxane coating on aging of plasma-treated polypropylene

C. H. Wanke*[1], J. V. M. Hübner[2], J. L. Feijó[1], R. V. B. Oliveira[2], F. Horowitz[1]
[1]I.F. - UFRGS, Brazil, [2]I.Q. - UFRGS, Brazil

Currently, polymeric materials are largely utilized in mechanical components, biomaterials, plastics and food packaging. Despite having great bulk physical and chemical properties, modification techniques able to improve superficial properties (as wettability, biocompatibility, and adhesion) should be applied. The most widely utilized techniques are plasma treatment, ion implantation, ultraviolet radiation and vacuum ultraviolet radiation, resulting in functionalization of the surfaces. When self-cleaning and anti-fouling surfaces are desired, coating techniques, such as spin-coating and dip-coating are also utilized. In this work, polypropylene (PP) samples were exposed to plasma treatment and then reactively coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane-isothiocyanate (POSS-NCS) in order to modify its surface wettability. Firstly, plasma treatment was performed in O_2 atmosphere with a radio-frequency glow discharge. Then, the reactive coatings were achieved by samples immersion into acetone solutions of POSS-NCS, allowing these molecules to react to plasma-generated hydroxyl groups on PP surface. Before the superficial modification, water contact angle (WCA) for polypropylene was about 98º, reaching, after treatment, 49º, 24º, 51º, for times of 6, 15, and 20 min, respectively. This contact angle variation is frequently attributed to chances in roughness and chemical nature of the surface, which was confirmed by atomic force microscopy and spectroscopy methods. Concerning the aging, the plasma-treated samples aged faster than the coated ones. For instance, WCA for the plasma-treated sample for 15 min changed from 24º to 80º after about 30 days of aging, probably due to the reduction of hydroxyl groups availability caused by PP surface motion. For the reactively POSS-coated sample, the WCA oscillated from 123º to about 119º during the same period. This behavior could indicate a POSS steric hindrance, due to its higher volume, interfering in the surface motion. Concluding, the surface treatment proposed here seems to hinder the ageing of PP surface after plasma treatment and enhance its hydrophobicity.

Keywords: Ageing, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, Plasma, Polypropylene

CHANGES IN SURFACE WETTABILITY OF PP USING O_2 GLOW DISCHARGE AND POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES

Cesar H. Wanke[1], João L. Feijó[2], Luiz G. Barbosa[3], Ricardo V. B. de Oliveira[4]*, Flavio Horowitz[5]

[1]PGCIMAT - UFRGS – cesar.wanke@.ufrgs.br; [2]Bolsista de I.C. - UFRGS - joaoluizfeijo@terra.com.br; PGCIMAT – UFRGS - gustavo.barbosa@ufrgs.br; [4]Departamento de Química Orgânica - Instituo de Química - UFRGS, Caixa Postal 676, 91501-970 Porto Alegre/RS* - ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br*;*
[5]Departamento de Física - Instituto de Física - UFRGS - flavio.horowitz@ufrgs.br

In this work Polypropylene was treated using low pressure O_2 plasma in radio frequency (RF) glow discharge by dry plasma etching. After plasma-treatment, the samples were covered with POSS-NCS. The PP surface functionalization was analyzed by Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). The surface topography was evaluated by Atomic Force Microscopy (AFM) and surface morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The modified surface was also characterized by water contact angle (WCA). The results showed that it was possible to change the wettability of polypropylene in exposure times of up to 20 min with WCA ranging from 98° to 24°. This change is mainly due to the incorporation of oxygen-containing functional groups. In longer exposure times, the main modification is due to changes in topography. Furthermore, it was possible to generate functional nanostructures on PP in relatively short times (less than 20 min.). The results showed also that it was possible to cover with POSS-NCS the plasma-treated samples.

Introduction

As a hydrophobic polymer, polypropylene (PP) has low wettability. Thus, for many of its applications, it is necessary to increase PP wettability. This surface property is related to both polar functional groups and surface topography [1], and can be achieved by an oxygen-containing plasma treatment DC or RF glow discharge [2-4].

During plasma etching, two effects occur simultaneously: (1) etching due to impingement of the plasma particles on the surface and (2) formation of functional groups due to interaction of plasma particles with the sample surface. In oxygen-contained plasmas, these groups are hydroxyl, carbonyl, ester, and peroxide [2-5].

Kwon et al. [2] examined the effects of O_2/Ar gas using atmospheric pressure plasma (RF discharge) on wettability of PP film. They showed that Ar plasma treatment is slightly more effective in improving the wettability of a PP film than Ar/O_2 plasma treatment (oxygen concentration up to 2%).

Garcia et al. [3] studied the plasmapolymerization, functionalization phenomena and surface roughness changes induced by radio frequency low-pressure CH_4-O_2 (80:20 volume ratio) on PP surface. Results showed than the main mechanism of CH_4-O_2 plasma treatment is the surface activation by deposition of organic polar chains.

Sorrentino et al. [4] used an oxygen cold plasma treatment to improve wettability of the PP surface. Their results showed that an increase in treatment time leads to improved wettability, probably due to an increase in ionization degree during treatment.

The Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) are class of three-dimensional inorganic/organic hybrids with the generic formula of $(RSiO_{3/2})_n$, as shown in Figure 1. These molecules contain an inner inorganic framework covered by inert and/or reactive organic substituents. POSS molecules have well-defined shapes, and sizes ranging from 1 to 3 nm. The X's in Fig. 1can be inert organic groups used to enhance miscibility with polymeric host materials [6].

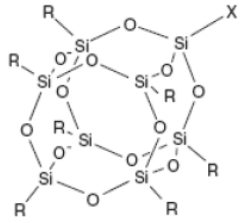


Figure 1 – Schematic structure of POSS (X = c-C_6H_{11} (Cy), c-C_5H_9 (Cp); R =reactive group) [6].

Although there are many works using POSS as nanofillers in polymer/POSS nanocomposits [7-10], few research papers have been published on POSS as a coating [11, 12].

The aim of this work is to modify PP surface wettability by plasma treatment and POSS-coating.

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS
16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIPROPILENO COM OXIGÊNIO *VIA* RADIAÇÃO VUV

Júlia Viola Matzenbacher Hübner[1], Cesar Henrique Wanke[2], Ricardo Vinicius Bof de Oliveira[3*]

[1] Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS, Brasil
[2]Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS, Brasil.
[3] Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química – UFRGS – Porto Alegre – RS – ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br*

Resumo: Neste trabalho, amostras de polipropileno tiveram suas superfícies tratadas por ultravioleta de vácuo (VUV). Este tratamento foi utilizado para introduzir grupos funcionais contendo oxigênio na superfície da amostra, com objetivo de modificar sua molhabilidade. Análises por ATR-FTIR, AFM e ângulo de contato (AC) foram utilizadas para analisar as mudanças químicas e físicas na superfície do PP em função do tempo de tratamento com o oxigênio. Os resultados mostraram que as mudanças na molhabilidade das amostras tratadas por VUV ocorreram principalmente devido à alteração química da superfície.

Palavras-chave: *Polipropileno, Ultravioleta de vácuo, Molhabilidade.*

FUNCTIONALIZATION OF POLYPROPYLENE WITH OXYGEN BY VUV RADIATION

Abstract: In this work, polypropylene samples had their surface treated by vacuum ultraviolet (VUV).This treatment was used to introduce oxygen-containing functional groups on the sample surface, with the purpose to modify its wettability. Analyses by ATR-FTIR, AFM and contact angle (CA) were used to analyze the chemical and physical changes on the surface of PP as a function of time of treatment with oxygen. The results showed that changes in wettability of the samples treated by VUV occurred mainly due to surface chemical modification.

Keywords: *Polypropylene, Vacuum Ultraviolet, Wettability.*

Introdução

Atualmente, os materiais poliméricos são largamente utilizados em *componentes mecânicos* [1], *embalagens plásticas e de alimentos* [2], *biomateriais* [3] e *lentes* [4]. Em muitas destas aplicações, as propriedades superficiais do polímero são fatores importantes que determinam seu desempenho e que permitem sua aplicação. Entre estas propriedades tem-se molhabilidade [5 e 6].

Materiais hidrofóbicos como o polipropileno possuem baixa molhabilidade e consequentemente baixa adesão; portanto, para muitas das aplicações do PP é necessário aumentar a molhabilidade do polímero. Estes materiais podem ter suas superfícies modificadas e

MODIFICAÇÂO SUPERFICIAL DE POLIPROPILENO COM SILSESQUIOXANOS POLIEDRICO OLIGOMERICO

C. H. Wanke [1], R. V. B. de Oliveira [2] e F. Horowitz [3]
Av. Bento Gonçalves 9500 – Proto Alegre – RS – 91501-970 -
cesar.wanke@ufrgs.br
[1] PGCIMAT, [2] Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química,
[3] Departamento de Física – Instituto de Física

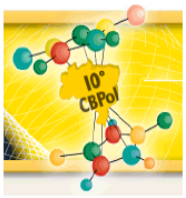
RESUMO

Atualmente os materiais poliméricos são grandemente utilizados em componentes mecânicos, biomateriais e embalagens plásticas e de alimentos. Apesar de terem excelentes propriedades físicas e químicas de volume, técnicas de modificação que podem melhorar as propriedades superficiais devem ser aplicadas. Neste trabalho, amostras de polipropileno (PP) foram submetidas ao tratamento por plasma (descarga RF em O_2) e em seguida funcionalizadas (recobertas) com Silsesquioxanos Poliédrico Oligomérico (POSS). Os resultados obtidos mostram que foi possível introduzir grupos funcionais contendo oxigênio e alterar a rugosidade da superfície do PP quando submetido ao tratamento por plasma. Também foi possível funcionalizar as amostras tratadas por plasma com o POSS-NCS, apresentando diferentes morfologias após o recobrimento. O valor do AC, após o recobrimento, aumentou para cerca de 125º.

Palavras-chave: Polipropileno, POSS, Plasma, Molhabilidade.

INTRODUÇÃO

Por ser um polímero hidrofóbico, o polipropileno (PP) tem baixa molhabilidade e conseqüentemente baixa adesão [(1)]. Assim, para muitas aplicações é necessário aumentar sua molhabilidade. Essa propriedade superficial está relacionada tanto a



MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLIPROPILENO TRATADO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Cesar H. Wanke[1*], Claudia Dal Ri[2], Ricardo Vinicius Bof de Oliveira[3]

[1] PPGCIMAT - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre-RS – cesar.wanke@ufrgs.br*
[2] Universidade Federal do Rio Grande do Sul –UFRGS, Porto Alegre-RS - claudia_dalri@yahoo.com.br
[3] Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre-RS- ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br

Resumo- O uso de materiais poliméricos em componentes mecânicos, embalagens plásticas e de alimentos, biomateriais e lentes tem crescido muito nos últimos anos devido ao fato de os polímeros serem de fácil processamento e apresentarem baixo custo de produção. Em muitas dessas aplicações é necessário modificar as propriedades físicas e químicas da superfície. Isso pode ser conseguido utilizando tratamentos por plasma, implantação iônica e radiação ultravioleta (em vácuo ou em atmosfera controlada). A hidrofobicidade é uma dessas propriedades de grande interesse atualmente devido a sua aplicação em superfície auto-limpantes e em sistemas microeletrônicos. Neste trabalho são apresentados resultados iniciais que fazem parte de um estudo em andamento sobre superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas obtidas tratando o polipropileno com radiação ultravioleta.

Palavras-chave: *Polipropileno, ultravioleta, ângulo de contato, XPS.*

POLYPROPYLENE SURFACE MODIFICATION BY ULTRAVIOLET RADIATION TREATMENT

Abstract- The use of polymeric materials in mechanical components, plastics and food packaging, biomaterials and lenses has been growing much in recent years due to the fact that polymers are easy to process and have manufacturing low cost. In many of these applications is to modify the chemical and physical properties of the surface. This can be achieved by using plasma treatment, ion implantation and ultraviolet radiation (in vacuum or in controlled atmosphere). The hydrophobicity is one of these properties being of great interest today due to its application in surface self-cleaning and microelectronics systems. This work presents initial results that are part of an new study on hydrophilic and hydrophobic surfaces obtained through treatment of polypropylene with ultraviolet radiation.

Keywords: *Polypropylene, ultraviolet, contact angle, XPS.*

Introdução

O uso de materiais poliméricos em componentes mecânicos[1], embalagens plásticas e de alimentos[2], biomateriais[3] e lentes[4] tem crescido muito nos últimos anos pelo fato de os polímeros serem de fácil processamento e apresentarem baixo custo de produção. Entretanto, em muitas dessas aplicações, as propriedades superficiais do polímero são fatores importantes que determinam seu desempenho e que permitem sua aplicação. Entre estas propriedades tem-se: hidrofobicidade[5], propriedade de barreira e dureza[6]. Tais propriedades podem ser melhoradas por tratamentos superficiais como plasma[7], implantação iônica[8] e ultravioleta[9].

A hidrofobicidade é caracterizada pelo ângulo de contato e considera-se a superfície como hidrofílica se o ângulo de contato for menor que 120º e hidrofóbica se for maior que 120° [5]. Superfícies superhidrofóbicas são altamente desejáveis para várias aplicações, tais como superfícies auto-limpantes e sistemas microeletromecâncios[10].

Mudança na Molhabilidade de Amostras de Polipropileno

Neste trabalho amostras de Polipropileno foram tratadas usando plasma de O_2 em descarga luminosa de RF. Após o tratamento por plasma, as amostras foram recobertas com POSS-NCS. A funcionalização da superfície do PP foi analisada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier no modo Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR). A topografia da superfície foi analisada por Microscopia de Força Atômica (AFM) e a morfologia foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). A superfície modificada foi analisada por medidas de Ângulo de Contato. Os resultados mostram que foi possível mudar a molhabilidade do polipropileno em tempos de exposição de até 15 min. com o ângulo de contato variando de 98º para 24º. Isso é devido principalmente a incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio. Para tempos de exposição mais longos, a modificação é principalmente devido a mudanças na topologia. Além disso, foi possível gerar nanoestruturas funcionais no PP em tempos relativamente curtos (menor que 20 min.). Os resultados também mostram que foi possível recobrir com o POSS-NCS as amostras tratadas por plasma.

Modificação na Molhabilidade do Polipropileno

Cesar Henrique Wanke, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira e Flavio Horowitz

Atualmente, os materiais poliméricos são grandemente utilizados em componentes mecânicos, biomateriais e embalagens plásticas. Apesar de terem excelentes propriedades físicas e químicas de volume, técnicas de modificação que podem melhorar as propriedades superficiais, tais como molhabilidade, adesão e biocompatibilidade, devem ser aplicadas. Neste trabalho, amostras de polipropileno (PP) foram submetidas ao tratamento por plasma (O_2 via descarga RF) e recobertas com Silsesquioxanos Poliédrico Oligomérico-Isotiocianato (POSS-NCS). A modificação química da superfície foi analisada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada. A morfologia foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e a topografia foi analisada por Microscopia de Força Atômica. A superfície modificada foi analisada por medidas do Ângulo de Contato. Os resultados obtidos mostram que foi possível introduzir grupos funcionais contendo oxigênio e alterar a rugosidade da superfície do PP quando submetido ao tratamento por plasma. Também foi possível funcionalizar as amostras tratadas por plasma com o POSS-NCS, apresentando diferentes morfologias após o recobrimento. O valor do ângulo de contato do polipropileno antes da modificação é de 98^{o}. Após 15 minutos de tratamento por plasma o valor caiu para cerca de 25^{o} e, após o recobrimento, aumentou para cerca de 124^{o}.