

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAJAJEYAGANTHAN RAMANATHAN

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MATERIAIS PARA SUPER-
HIDROFOBICIDADE E HIDROFILICIDADE**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Orientador

Porto Alegre, Agosto/2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (05/2009) e (10/2012), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Daniel Eduardo Weibel. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:


Prof. Dra. Marta Elisa Rosso Dotto


Prof. Dr. Maximiliano Segala
Pós-Graduação em Química


Prof. Dra. Fernanda Chiarello Stedile


Prof. Dra. Tania Maria Haas Costa


Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel
(Orientador)

DECLARAÇÃO

Declaro que esta dissertação intitulada "Modificação da superfície de materiais para super-hidrofobicidade e hidrofiliabilidade" é um registro original do meu trabalho de tese de doutorado no Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. Este trabalho não formou a base para a atribuição de qualquer grau, diploma, associativismo, bolsa de estudos ou qualquer outro título semelhante para qualquer outra universidade.


Rajajeyaganthan Ramanathan

Aos meus pais e minha família

Known is a drop, unknown is an Ocean

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio geral da Academia de Ciências do Terceiro Mundo (TWAS) e do Conselho Nacional Brasileiro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), agradeço cordialmente à TWAS-CNPq pela concessão de meu doutorado e pelo apoio financeiro.

Gostaria de expressar minha mais profunda e sincera gratidão ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel do Instituto de Química, Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, por seu apoio.

Agradecimentos especiais aos professores e meus colegas de trabalho durante todo o curso pelo apoio moral e orientação.

Agradeço aos membros de meu laboratório e colegas de trabalho, por todo o apoio recebido. Agradeço também a todos os meus amigos pelo apoio e amizade nos momentos em que precisei.

Gostaria de expressar meu mais profundo sentimento de gratidão aos meus pais e todos os meus familiares que sempre foram e continuam sendo fonte constante de encorajamento durante toda a minha vida e carreira.

Rajajeyaganthan Ramanathan

SUMÁRIO

Lista de Figuras	X
ABSTRACT	XIV
RESUMO	XV
I. Introdução	1
II. Revisão bibliográfica	4
2.1 Superfícies super-hidrofóbicas.....	4
2.1.1 Conceito de super-hidrofobicidade	4
2.1.2 Estruturas das superfícies naturais super-hidrofóbicas	7
2.1.3 Teorias básicas de líquido-sólido de aderência sobre superfícies super-hidrofóbicas.	10
2.1.4. Superfícies super-hidrofóbicas de alta adesão	12
2.1.5. Métodos para criar superfícies super-hidrofóbicas	14
2.1.5.1 Criando uma superfície áspera em material hidrofóbico	15
2.1.5.2 Modificando uma superfície áspera com revestimentos hidrofóbicos.....	17
2.1.6 Revestimento super-hidrofóbicos	20
2.1.6.1 Revestimento verde super-hidrofóbico	21
2.1.6.2 Revestimento de madeira super-hidrofóbica	22

2.1.6.3 Revestimento super-hidrofóbico resistente à corrosão	25
2.1.6.4 Revestimento super-hidrofóbico anticongelante.....	27
2.2 Modificação superficial de polímeros para hidrofobicidade	31
2.2.1 Polimerização de enxerto de superfície induzida por UV	32
2.2.2 Enxerto em superfície de polímeros utilizando fotoiniciadores com radiação UV	34
2.2.2.1 Polietileno de baixa densidade (LDPE)	34
2.2.2.2 Poli (tetrafluoretileno).....	36
2.2.2.3 Polipropileno.....	39
2.2.2.4 Borracha natural.....	40
2.2.3 Fotodegradação de polímeros utilizando radiação UV	42
2.2.3.1 Policarbonato	42
2.2.3.2 Poliisoprenos.....	44
2.2.3.3 Polietileno	46
2.2.3.4 Poliuretano	47
2.2.4 Modificação da superfície UV-assistida usando atmosferas reativas	48
2.2.4.1 Modificação da superfície UV-assistida usando organossilanos gasosos.....	48
2.2.4.2 Modificação Assistida da superfície por UV usando PBr_3 gasoso	53
2.2.4.3 Modificação da superfície assistida por UV utilizando ar	54
III. Conclusões.....	55

IV. Referências Bibliográficas	57
V Lista de anexos	68
5.1 Publicações	68
5.2 Patentes	69
5.3 Apresentações em Congressos	69

Lista de Figuras

Figura 1: Comportamento de uma gota de líquido sobre uma superfície rugosa. (a) Líquido penetra nos picos (estado Wenzel). (b) Líquido fica suspenso nos picos (estado Cassie-Baxter).. 4

Figura 2: Ampliação maior – imagens MEV da folha de lótus natural.[42]..... 8

Figura 3: (a) Em superfícies lisas, as partículas são principalmente redistribuídas por água, (b) Elas aderem às superfícies das gotas nas superfícies ásperas e são removidas das folhas de lótus quando as gotículas rolam.[40] 8

Figura 4: (a) Vista lateral típica de uma ondulação de profundidade máxima ($4,38 \pm 0,02$ mm) pouco antes da perna perfurar a superfície da água. Inserção, gota de água sobre uma perna, o que faz um ângulo de contato de $167,6 \pm 4,4$ °. (b), (c), Imagens do microscópio eletrônico de varredura de uma perna mostrando finas microsetas orientadas (b) finas estruturas em nanoescala com ranhuras sobre as setas (c). Nas Figuras 4(b) e (c) as barras de escala tem valor de 20 μ m e 200 nm, respectivamente.[41]..... 10

Figura 5: Comportamento de gota de água sobre uma superfície de polímero nativo com um WCA de 95 graus. Formas de gotas de água sobre a camada de nanotubos como preparado bruto de poliestireno com ângulos de inclinação (b) o grau 0, (c) de 90 graus e (d) de 180 graus..... 13

Figura 6: Imagens representativas MEV de superfícies super-hidrofóbicas em materiais hidrofóbicos ásperos. (a) da superfície AKD fractal,[61] (b) superfície PDMS gravadas a laser,[69] (c) PS-PDMS/PS esteira de fibras electrospun,[70] (d) i-PP revestimentos obtidos por separação de fase,[71] (e) PFPE-SS película nanopilares desenroladas a partir da membrana de p-AAO,[72] (f) poli filme áspero (alquil pirrol) feito por síntese eletroquímica,[73] (g) nanorods alinhadas ZnO preparado por uma abordagem de solução de duas etapas,[74] (h) TiO₂ filmes nanohastes.[9] 16

Figura 7: MEV de superfícies super-hidrofóbicas fabricadas por micro-revestimento hidrofílico e nano-estruturas com um revestimento hidrofóbico. (a) matrizes pilares de silício fabricadas por fotolitografia,[29] (b) As superfícies de silício gravadas por um laser femtosegundo,[75] (c) nanofios de silício crescido em Si/SiO ₂ substrato,[76] (d) da superfície de alumínio gravado,[77] (e) da superfície de cobre gravada,[77] (f) da superfície de zinco gravado.[77]	19
Figura 8: Imagens MEC de películas de prata depositadas sobre substratos de cobre por reação de permuta galvânica na solução de nitrato de prata: (a) sem ácido benzóico e (b) com ácido benzóico. A inserção mostra a gota de água sobre a superfície de prata preparada com ácido benzóico.[80]	22
Figura 9: Imagens MEV de (a) uma superfície de madeira pura e uma superfície de madeira decorada com ZnO revestimento em (b) baixa e (c) e alta magnificação.[81]	23
Figura 10: Um diagrama esquemático do processo de conformação por madeira super-hidrofóbica.[81]	24
Figura 11: Representação esquemática da reação que cria o revestimento super-hidrofóbico polimetil silsesquioxano sobre a superfície da madeira.[82]	25
Figura 12: Diagramas esquemáticos do mecanismo de corrosão da superfície super-hidrofóbicas formada sobre magnésio alloy.[83].....	26
Figura 13: Avanço e recuo dos ângulos de contato da água de partículas de polímeros-compósitos como uma função do tamanho de partícula.	28
Figura 14: Probabilidade de congelamento como uma função do tamanho da partícula.	29
Figura 15: Experimento de congelamento em laboratório que demonstra a propriedade anti-gelo de uma nanopartícula de compósito de polímero hidrofóbico.[84]	30
Figura 16: Teste das propriedades de anti-gelo que ocorrem naturalmente em “chuva congelante”[84].....	30

Figura 17: Polimerização iniciada por fotoenxerto de benzofenona.[105].....	33
Figura 18: Representação esquemática dos processos fotoquímicos envolvidos na modificação da superfície de substratos de polímero.[112]	34
Figura 19: O mecanismo de polimerização viva de enxerto desenvolvido por Yang e Rånby.[114]	35
Figura 20: Representação esquemática da polimerização auto-iniciada do miocárdio e reação de reticulação de MAH.[115]	36
Figura 21: Processo de preparação de membranas condutoras de prótons pelo método de foto enxerto UV.[116]	37
Figura 22: Princípio químico da superfície de foto enxerto de NVP / MAn e as reações pós de superfície enxertadas de grupos anidrido e grupos pirrolidona.[117].....	40
Figura 23: A modificação da superfície da película de borracha natural por copolimerização de enxerto com metil metacrilato induzida por UV.[118].....	41
Figura 24: Fotodegradação da PC.....	43
Figura 25: Os espectros de absorção eletrônica para filmes de PC antes e depois de radiação UV.	44
Figura 26: Espectros FTIR de cis-(a-c) e trans-PI (d-f) padrões irradiados com os intervalos de tempo indicados e comprimentos de onda. As espessuras do filme (em mm) são: (a) 26, (b) 15, (c) 50; (d) 22, (e) 10 (f) 43.[121]	45
Figura 27: O esquema para a foto-oxidação de polietileno.[122].....	46
Figura 28: A decomposição das estruturas éster aromáticas (grupo uretano).[123].....	47

Figura 29: A oxidação do grupo metileno central.[123].....	48
Figura 30: Espectro de emissão da lâmpada de média pressão Hg (linha sólida) em comparação com os espectros de absorção de líquidos EDMS, 98% (linha pontilhada), TRMS gasosos (linha tracejada), e 150 nm PS película (curto-traço-ponto de linha).[94].....	49
Figura 31: Propostas de reações de radicais livres do PS com trialquil silanos (além da cadeia principal) sob irradiação UV.[94].....	50
Figura 32: Os espectros de FT-IR de uma película de PS antes da irradiação UV (A), após a irradiação UV (B) sob atmosfera de EDMS (Hg lâmpada, 10 min), e depois da irradiação na presença de O ₂ , após 10 min de irradiação (C).....	51
Figura 33: Micrografia óptica de um filme de polibutadieno modelado após 120 s de irradiação UV em PBr ₃ atmosfera e posterior hidrólise.[128].....	54

ABSTRACT

The surfaces and their properties are important in a wide range of applications because they generally determine the interactions of the primary interfaces. The physico-chemical properties of the surface of the material play an important role in various technologies such as adhesion, biomaterials, protective coatings, friction, wear, composites, microelectronic devices and thin film technology. But, most materials do not have the surface properties needed for a desired application and then becomes necessary to modify the surface for each particular application.

This doctoral thesis presents results on surface modification of materials surfaces to super-hydrophobicity using silane and hydrophilicity using UV, VUV and synchrotron radiations. The superhydrophobic surfaces are fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane in aqueous or non-aqueous solvents. The superhydrophobic surfaces were obtained using a simple process that basically involves two steps:

- i) The first step is to mix the silane solution (aqueous or non-aqueous) with titanium dioxide.
- ii) In the second step the dispersion is casted on a substrate (glass or metal) at moderate temperatures to allow condensation reaction to takes place.

The resulting surface showed high water contact angles ($> 150^\circ$) with different contact angle hysteresis. The reasons for the different contact angles hysteresis of these superhydrophobic surfaces are analyzed using different characterising techniques and justified.

Surface modification of polymer was carried out to induce hydrophilic properties using UV, VUV or synchrotron radiation in the presence of reactive gas. The modified polymer surface showed permanent hydrophilic properties when compared to corona or plasma modification techniques.

RESUMO

As superfícies e suas propriedades são importantes numa ampla gama de aplicações porque geralmente elas determinam as interações primárias das interfaces. As características físico-químicas da superfície dos materiais desempenham um papel importante em diversas tecnologias, tais como adesão, biomateriais, revestimentos de proteção, o atrito, desgaste, materiais compostos, dispositivos de microeletrônica e tecnologia de película fina. Mas, a maioria dos materiais não possui as propriedades de superfície necessárias para uma aplicação desejada e se faz necessário então modificar a superfície para cada aplicação em particular.

A presente tese de doutorado apresenta resultados sobre modificação de superfícies de materiais para obter superfícies super-hidrofóbicas e hidrofílicas com controle do grau de molhabilidade. As superfícies super-hidrofóbicas foram fabricadas utilizando dióxido de titânia e trimetoxi propil silano em solventes aquosos e não aquosos seguindo um processo muito simples que envolve basicamente duas etapas:

- i)* Uma primeira etapa que consiste da mistura de um composto silano diluído num solvente adequado com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2).
- ii)* Na segunda etapa a dispersão anterior é espalhada na superfície a tratar (vidro, metal, polímero, etc.) seguida de uma cura a temperaturas moderadas para permitir a condensação de grupos hidroxilas e polimerização.

A superfície resultante mostrou altos ângulos de contato ($> 150^\circ$) com diferente histerese angular. A origem das diferentes histereses angulares de estas superfícies superhidrofóbicas são analisadas utilizando diferentes técnicas de caracterização.

Para converter um material hidrofóbico a hidrofílico foi utilizada radiação eletromagnética UV, VUV ou radiação síncrotron na presença de uma atmosfera gasosa reativa. A superfície polimérica modificada permanece longos períodos de tempo hidrofílicos o que contrasta com técnicas de modificação que usam coroa ou plasma.

I. Introdução

A região de fronteira entre duas fases de massa adjacente é conhecida como uma interface, embora, quando uma das fases é um gás ou um vapor, o termo superfície é comumente utilizado. A modificação da superfície é o ato de alterar a superfície de um material, trazendo características físicas, químicas ou biológicas diferentes das originalmente encontradas na superfície de um material. Esta modificação é, em geral, feita principalmente em materiais sólidos. A modificação pode ser feita por diferentes métodos, com vistas a alterar uma vasta gama de características da superfície, tais como: rugosidade,[1] molhabilidade,[2] carga de superfície,[3] a energia de superfície,[4] biocompatibilidade[5] e reatividade.[6] Neste trabalho, o foco principal é a modificação da superfície de materiais para alterar a sua molhabilidade.

Os fenômenos de molhamento são uma área onde a química, a física e a engenharia se cruzam. A química da superfície é de fundamental importância na determinação do comportamento de umedecimento, e muita investigação tem sido dedicada ao modificar a química da superfície de vários sólidos a fim de obter propriedades de molhagem específicas. Molhante é a capacidade de um líquido para manter o contato com uma superfície sólida, resultante das interações intermoleculares, quando os dois estão reunidos. O grau de umedecimento (molhabilidade) é determinado por um equilíbrio entre as forças adesivas e coesivas. A propagação de um líquido sobre uma superfície sólida e sua molhabilidade está diretamente relacionada com a energia da superfície e rugosidade da superfície. Para uma superfície plana, a energia da superfície determina a distribuição de um líquido. A molhabilidade de uma superfície plana, expressa por ângulo de contato (AC) θ de uma gotícula de água, é dada pela equação de Young:

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

Sendo que γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} referem-se às tensões superficiais interfaciais com S, L e V como líquidos, sólidos e gás, respectivamente. O ângulo de Young é o resultado do equilíbrio termodinâmico da energia livre na interface sólido-líquido-vapor. Com base no AC (θ) que a gota d'água faz com a superfície do material, pode definir-se se o material é hidrofílico ou hidrofóbico. Se o AC que a gota d'água faz com a superfície é inferior ou igual a 90° a superfície do material é dita hidrófila, no entanto, se o AC é maior do que 90° a superfície do material é hidrofóbica. Além disso, quando o AC de uma superfície com a água é superior a 150° , essa superfície é denominada como super-hidrofóbica. Na prática, dois tipos de valores de AC são utilizados: ângulos de contato estático e dinâmico.[7] Para uma superfície plana, o ângulo de contato estático está perto do ângulo de Young. Os ângulos de contato dinâmicos são ângulos de contato de não-equilíbrio. Os ângulos de contato estáticos são obtidos por meio de medições da gota sésil, onde uma gota de água é depositada sobre a superfície e o valor é obtido por um goniômetro. Os ângulos de contato dinâmicos são medidos durante o crescimento (avanzando AC, θ_a) e retração (recuando, AC, θ_r) de uma gota de água. A diferença entre θ_a e θ_r é definida como histerese do ângulo de contato, (HAC). Neste trabalho, nós utilizamos a técnica de gota sésil (*sessile drop*) para caracterizar a molhagem das superfícies de dióxido de titânio e de polímeros. As medidas de ângulo de avanço e recuo foram realizadas pelo método de ângulo de inclinação.

O dióxido de titânio (TiO_2) é utilizado em catálise heterogênea, em células solares para a produção de energia elétrica, sensor de gás, pigmento branco (por exemplo, em tintas e produtos cosméticos); como revestimento protetor à corrosão; como um revestimento óptico em cerâmica e em dispositivos elétricos, tais como varistores e assim por diante. A confecção da superfície super-hidrofóbica utilizando TiO_2 [8-14] é uma área interessante de pesquisa, devido à ampla aplicação de TiO_2 .

Os polímeros têm sido aplicados com sucesso em áreas como adesão, biomateriais, revestimentos de proteção, atrito/desgaste, dispositivos microeletrônicos e tecnologia de película fina. Em geral, as propriedades de superfície especiais no que diz respeito à composição química,

hidrofilicidade, rugosidade, cristalinidade, condutividade, lubrificidade e densidade de reticulação são necessárias para o sucesso destas aplicações. Os polímeros muito frequentemente não possuem as propriedades de superfície necessárias para estas aplicações. No entanto, eles têm propriedades físicas e químicas de volume excelentes, são baratos e fáceis de processar. Por estas razões, as técnicas de modificação de superfície podem transformar esses materiais baratos em produtos acabados altamente valiosos.[15-25]

II. Revisão bibliográfica

2.1 Superfícies super-hidrofóbicas

2.1.1 Conceito de super-hidrofobicidade

As superfícies com AC superiores a 150° com baixa histerese (máximo de 10°) são denominadas superfícies super-hidrofóbicas. Este alto AC ($>150^\circ$) é normalmente chamado de AC aparente, pois esse valor não representa o valor "real" do AC das superfícies planas correspondentes. As superfícies super-hidrofóbicas são geralmente cobertas com rugosidade (aspereza) micro ou nanométrica. O comportamento de uma gota d'água sobre uma superfície áspera é esquematicamente mostrado na Figura 1. A água pode tanto penetrar ficar suspensa na rugosidade da superfície.

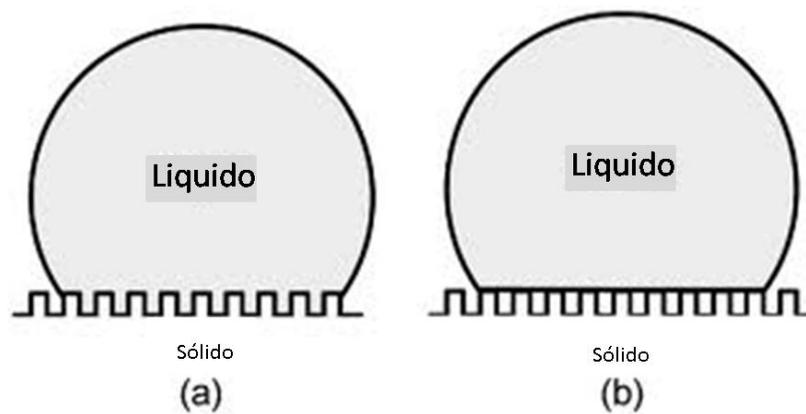


Figura 1: Comportamento de uma gota de líquido sobre uma superfície rugosa. (a) Líquido penetra nos picos (estado Wenzel). (b) Líquido fica suspenso nos picos (estado Cassie-Baxter).

Em ambos os casos, os ângulos de contato muito mais elevados são observados do que aqueles obtidos para a superfície correspondente plana. Estas duas situações são nomeadas de estado Wenzel (penetração) e o estado Cassie-Baxter (suspensão), depois dos modelos teóricos correspondentes: os modelos Wenzel[26] e Cassie-Baxter (CB).[27] Estes modelos formam as

orientações básicas para o estudo da suposição das superfícies hidrofóbicas.[28-33] A base na teoria de Wenzel é que o líquido segue a rugosidade da superfície, como mostrado na Figura 1 (a). No equilíbrio termodinâmico, existe uma relação linear entre o ângulo de contato aparente da superfície e o fator de rugosidade da superfície indicada:

$$\cos \theta^w = r \cos \theta$$

sendo θ^w corresponde ao ângulo de contato aparente, r representa o fator de rugosidade e θ refere-se ao ângulo de Young. O fator de rugosidade é determinado pela área de superfície real dividida pela área de superfície projetada, por conseguinte, para uma superfície áspera $r > 1$. Na sequência da previsão de Wenzel, por uma superfície hidrofóbica $\theta^w > \theta > 90^\circ$ e por uma superfície hidrofílica $\theta^w < \theta < 90^\circ$. A rugosidade aumenta tanto a hidrofobicidade como a hidrofiliabilidade, dependendo da natureza do superfície,[34] em relação ao plana. No regime de Wenzel, o ângulo de contato aumenta a sua histerese como o fator de rugosidade aumenta para uma superfície super-hidrofóbica. No entanto, verificou-se que o ângulo de contato aumenta progressivamente com o fator de rugosidade, em seguida, ao contrário da previsão de Wenzel a histerese do ângulo de contato começa a diminuir.[35] A diminuição do ângulo de contato de histerese é atribuída à comutação de Wenzel ao estado de Cassie -Baxter devido à fração de ar aumentada conduzindo à suspensão da gotícula de água no topo das asperezas, como mostrado na Figura 1 (b). A suspensão da gotícula de água também é descrita como um estado composto. Como resultado da suspensão da gota de água sobre as asperezas, no modelo Cassie-Baxter (CB),[27] o ângulo de contato aparente é a soma de todas as contribuições das diferentes fases tal como descrito por

$$\cos \theta^c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

sendo θ^c o AC aparente, a fração de superfície f_1 e f_2 da fase 1 e 2, respectivamente; θ_1 e θ_2 AC da fase 1 e fase 2, respectivamente. Para uma superfície áspera contendo apenas um tipo de aspereza, f dada é a fração sólida, em seguida, a fração do ar é $(1 - f)$. Com $\theta = 180^\circ$ para o ar, o AC resultante pode ser calculado pela seguinte equação:

Superfície total = 1

Fração de superfície sólida: f

Fração de ar na superfície: $1 - f$

$$\cos \theta^c = f \cos \theta_1 + (1 - f) \cos (180^\circ)$$

$$= f \cos \theta_1 + (1 - f) (-1)$$

$$= f \cos \theta_1 - 1 + f$$

$$= f(1 + \cos \theta) - 1$$

$$\mathbf{\cos \theta^c = f(1 + \cos \theta) - 1}$$

Assim, para o modelo de CB, o AC aparente (θ^c) é uma função exclusiva da fração sólida para uma dada superfície com o AC θ . Portanto, para obter uma superfície super-hidrofóbica, a contribuição da parte sólida deve ser tão pequena quanto possível, ou um material sólido com o AC muito elevado deve ser usado. Na prática, o modelo CB não pode prever o comportamento de umedecimento da superfície predefinida. No entanto, muitas vezes é usado para comparar

com um resultado prático, a fim de confirmar a presença de estado CB. Finalmente, ambas as teorias podem prever o ângulo de contato de uma superfície áspera, mas não fica evidente qual teoria deve ser utilizada e quando.[36-39]

2.1.2 Estruturas das superfícies naturais super-hidrofóbicas

Muitas superfícies de plantas[40] e peles de animais [41] apresentam propriedades repelentes de água com alto AC. Com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as microestruturas de superfície da planta revelaram que repelência à água é causada principalmente por cristalóides de cera epicuticular que cobrem a superfície cuticular em um micro-relevo regular de cerca de 1-5 μm de altura. As folhas sagradas de lótus são um dos exemplos mais famosos entre os que ocorrem naturalmente nas superfícies super-hidrofóbicas.[40] Com água o ângulo de contato de uma folha de lótus é $161 \pm 2,7^\circ$ com histerese de ângulo de contato de 2° .[42, 43] A estrutura de uma folha de lótus consiste em uma escala de duas rugosidades: uma em torno de 10 μm (estrutura áspera) e uma em torno de 100 nm (estrutura fina). Estas superfícies são também referidas como micro/nanoestruturas hierárquicas.[43] A hidrofobicidade de uma folha de lótus surge a partir da cera epicuticular secretada pela própria folha.[40] A cera tem um ângulo de contato de 110° , não altamente hidrófoba, no entanto, o folha de lótus ainda exibe uma propriedade super-hidrofóbica. Presume-se que esta combinação de rugosidade e cera contribuam para a super-hidrofobicidade da folha de lótus.[42, 43] A rolagem de gotículas de água e coleta de contaminantes a partir da folha de lótus é referido como o "Efeito Lótus". A folha de lótus, portanto, sempre apresenta um grau muito baixo de contaminação: auto-limpante.

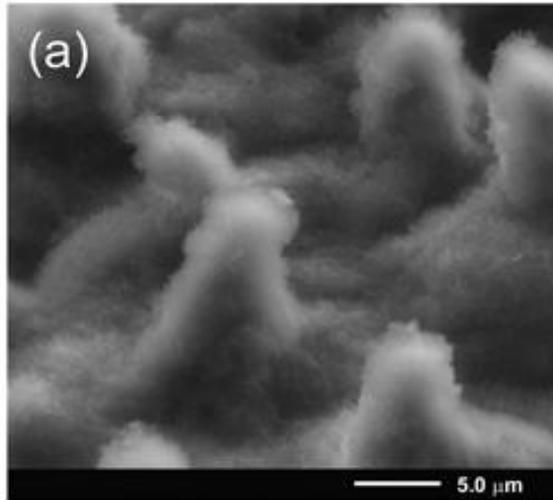


Figura 2: Ampliação maior – imagens MEV da folha de lótus natural.[42]

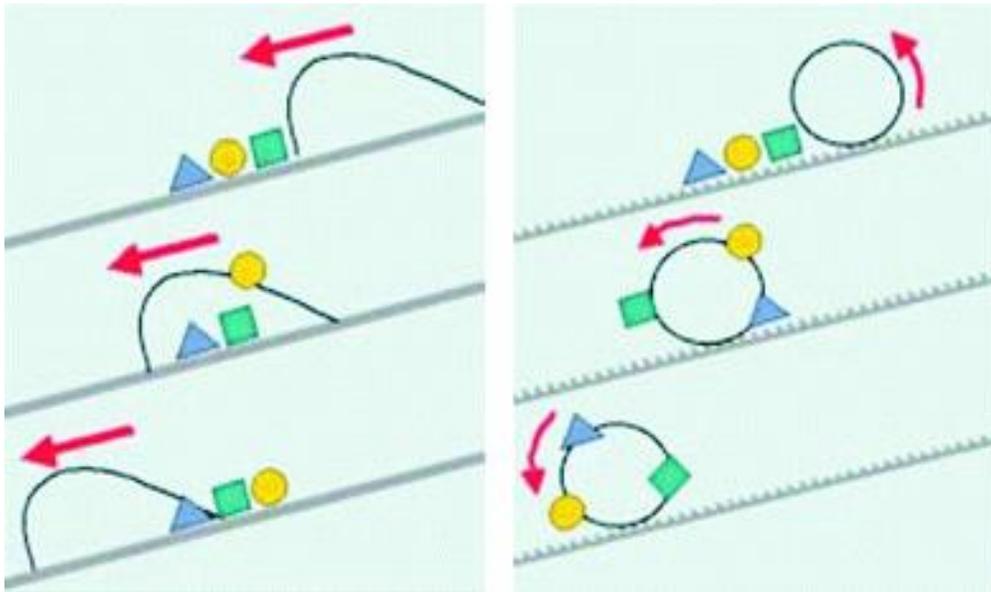


Figura 3: (a) Em superfícies lisas, as partículas são principalmente redistribuídas por água, (b) Elas aderem às superfícies das gotas nas superfícies ásperas e são removidas das folhas de lótus quando as gotículas rolam.[40]

Em animais, as estruturas repelentes de água são também bastante comuns.[44] Jiang et al. relataram que a perna de um inseto aquático contém micro e nanoestruturas hierárquicas, ou seja, sobre a estrutura micro existe uma estrutura nanométrica.[41] Eles atribuem a capacidade do inseto aquático de mover-se rapidamente e ficar acima da água devido aos segmentos orientados e cerdas em forma de agulha nas pernas. As cerdas são em forma de agulha, com diâmetros variando de menos de $3\mu\text{m}$ para baixo a várias centenas de nanômetros. A maioria das cerdas possuem cerca de $50\mu\text{m}$ de comprimento e estão dispostas em um ângulo inclinado cerca de 20° a partir da superfície da perna. Muitos canais elaborados em nano escala são evidentes em cada micro seta formando uma estrutura hierárquica única. A força máxima de suporte para uma única perna é cerca de 15 vezes o peso corporal de um inseto aquático antes dele perfurar a água, como testado usando uma haste feita de uma perna de inseto aquático. Este fenômeno é atribuído à super repelência à água das estruturas hierárquicas das pernas.

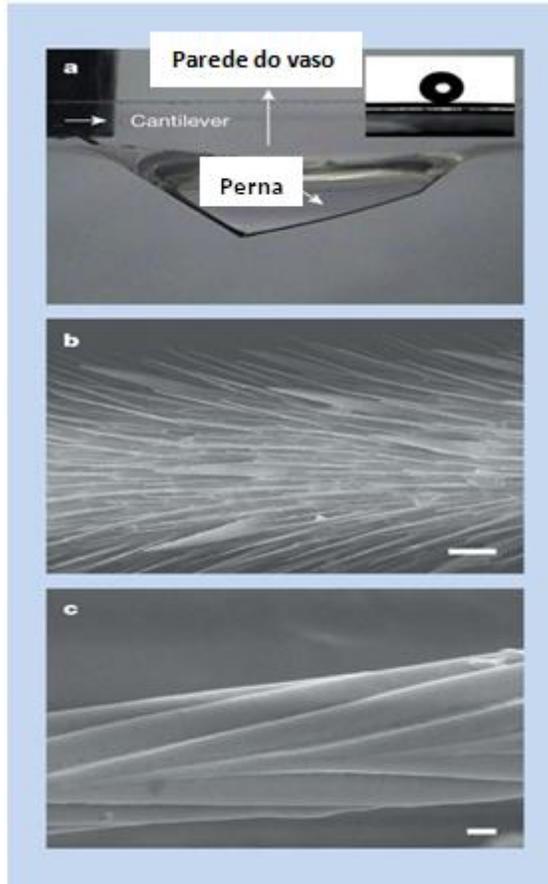


Figura 4: (a) Vista lateral típica de uma ondulação de profundidade máxima ($4,38 \pm 0,02$ mm) pouco antes da perna perfurar a superfície da água. Inserção, gota de água sobre uma perna, o que faz um ângulo de contato de $167,6 \pm 4,4$ °. (b), (c), Imagens do microscópio eletrônico de varredura de uma perna mostrando finas microsetas orientadas (b) finas estruturas em nanoescala com ranhuras sobre as setas (c). Nas Figuras 4(b) e (c) as barras de escala tem valor de $20 \mu\text{m}$ e 200 nm , respectivamente.[41]

2.1.3 Teorias básicas de líquido-sólido de aderência sobre superfícies super-hidrofóbicas

Quando uma gota d'água é fixada sobre uma superfície super-hidrofóbica, este efeito pode ser devido há dois modelos distintos Wenzel ou Cassie-Baxter[45, 46] com uma linha de tripla-fase de contato (TFC) (líquido/ar/sólido).[28, 47] No estado Wenzel,[26] uma gota de água

penetra totalmente nos vales de uma superfície texturizada (no modo de contato molhado) e a TFC é contínua e estável. Assim, a superfície gera aderência relativamente elevada, em conformidade com afixação da gota. Em contraste, no estado Cassie-Baxter,[27] a gota de água é suspensa pelas bolsas de vapor aprisionadas na superfície (no modo de contato composto), e a TFC é descontínua. Assim, a aderência da superfície é relativamente reduzida, e facilmente a gota rola para fora da superfície. No entanto, na maioria dos casos, uma gota de água pode molhar parcialmente uma superfície texturizada super-hidrofóbica devido ao ar parcialmente preso nos vales, que é um estado intermediário entre os estados Wenzel e Cassie-Baxter. Tal estado intermediário de contato sólido / líquido é referido como um estado metaestável[45, 48] Isto indica que uma transição entre estes dois estados hidrofóbicos poderia ser alcançada na mesma superfície microestruturada quando o estímulo externo (como uma força de prensagem) existe.[45] Além disso, os estados super-hidrofóbicos podem ser ajustados pelos modelos de estado Wenzel com elevada aderência e o estado Cassie-Baxter com baixa adesão. Esses estados são controlados pelos modos de contato sólido/líquido através da geometria da superfície da microestruturas.[49-51] Normalmente, a aderência líquido-sólido é medida pela histerese do ângulo de contato(HAC), que é definida como a diferença entre o avanço e recuo dos ângulos de contato. A HAC pode ser influenciada pela estrutura da superfície, pela heterogeneidade química, pela TFC, etc. [52-55] Se uma gota de água permanece nas superfícies super-hidrofóbicas de aderência elevada, ela não irá rolar mesmo se a superfície estiver inclinada a um ângulo elevado ou virada de cabeça para baixo, então, HAC não é adequada para estudar quantitativamente a força adesiva. [56] Neste caso, um sistema de equilíbrio de alta sensibilidade é utilizado para quantificar a força adesiva normal entre a gota de água e a superfície super-hidrofóbica. [57]

Nas nossas experiências, a superfície super-hidrofóbica (superfície ATMPSi) fabricado usando dióxido de titânio e trimethoxypropyl silano (TMPSi) em solvente aquoso (água / etanol) revelou um comportamento de aderência em que o novo rolo de gotículas de água na superfície, mas não sairão , fora da superfície durante a inclinação e caiu quando se virou de cabeça para

baixo. Mas, a superfície super-hidrofóbica (XTMPSi) fabricada usando dióxido de titânio e trimethoxypropyl silano em solvente não-aquoso (xileno) apresentaram propriedades de auto-limpeza em que gotículas de água rolam facilmente. A adesão líquido-sólido sobre estas superfícies super-hidrofóbicas não é tão elevada, e é caracterizada por HAC.

2.1.4. Superfícies super-hidrofóbicas de alta adesão

Em contraste com superfícies super-hidrofóbicas auto-limpantes de baixa aderência, existem algumas superfícies em que uma gotícula de água mostra um AC estático maior do que 150° , mas ela é depositada sobre as superfícies em qualquer ângulo inclinado. A conquista da adesão tão elevada é inspirada pelos pés da lagartixa. Esta notável capacidade adesiva da lagartixa surge de milhões de pelos em nanoescala nos pés da lagartixa.[58] A lagartixa inspirou uma abordagem para fabricar superfícies super-hidrofóbicas de alta adesão. Com base no reconhecimento do sistema de lagartixa, Jin et al.[57] fabricaram uma película de nanotubos hidrofóbicos de poliestireno (PS) imitando os pés da lagartixa. O filme pode conter uma gota de água, mesmo se ela for virada de cabeça para baixo, mostrando uma elevada aderência à água. A força adesiva normal avaliada por um sistema de equilíbrio microeletromecânica de alta sensibilidade é de cerca de $59,8 \mu\text{m}$. Imagens detalhadas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que o filme preparado com PS é composto por nanotubos alinhados e altamente empacotados. A imagem da gota de água sobre esta película e a película de polímero nativa são mostradas na Figura 5.

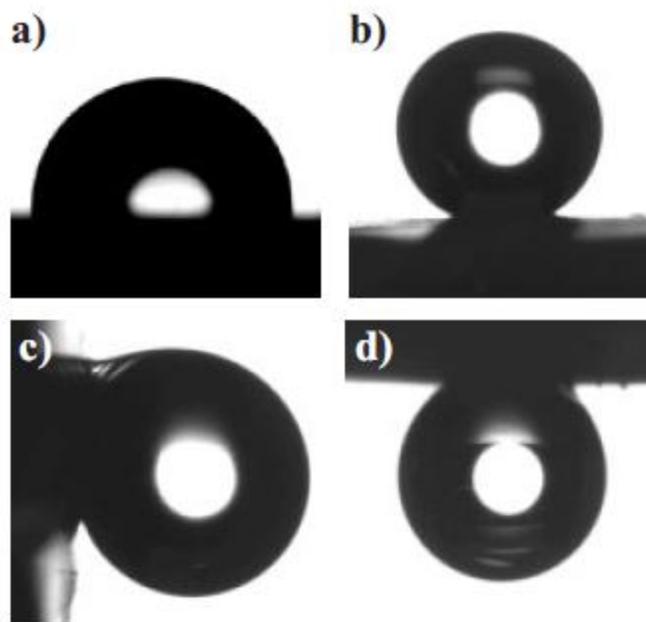


Figura 5: Comportamento de gota de água sobre uma superfície de polímero nativo com um WCA de 95 graus. Formas de gotas de água sobre a camada de nanotubos como preparado bruto de poliestireno com ângulos de inclinação (b) o grau 0, (c) de 90 graus e (d) de 180 graus.

Supõe-se que as estruturas especiais nanotubulares podem induzir dois tipos de aprisionado, existem bolhas de ar no estado aberto (contínuas com a atmosfera), bem como bolsas de ar seladas presas nos nano tubos de poliestireno. Para uma gota de água sobre a superfície estática, o papel do ar aprisionado é induzir um ângulo de contato elevado; a força adesiva entre a água e a superfície surge a partir de interações de van der Waals. Uma vez que a gota de água é desenhada, a força adesiva normal pode ser produzida pela pressão negativa induzida pela mudança de volume do ar selada nos nanotubos.

Nas nossas experiências, o super-hidrofóbica ATMPSi superfície fabricados utilizando dióxido de titânio e trimethoxypropyl silano (TMPSi) em solvente aquoso (água / etanol) revelou um comportamento de aderência em que o novo rolo de gotículas de água na superfície, mas não vai rolar para fora, a partir de a superfície durante a inclinação e caiu quando se virou de cabeça

para baixo. A HAC mostraram que a aderência da superfície ATMPSi é mais elevada do que a superfície XTMPSi. É muito claro que a superfície de ATMPSi foi energeticamente significativamente heterogênea que por site, a energia de superfície não é constante devido à heterogeneidade na composição química da superfície. A solução TMPSi-aquosa utilizada para a preparação de superfície ATMPSi tem siloxanol oligoméricos formados durante o envelhecimento. Mais Ti-OH grupos formado em ATMPSi superfície devido à absorção de água não foi completamente coberto ou parcialmente coberto pela siloxanol oligomérica formado durante o envelhecimento. O declínio da cobertura sililação é atribuído à formação de polissilanos TMPSi em solução aquosa, que diminuiu a acessibilidade de Ti-OH grupos. Para gotículas de água na superfície ATMPSi, a força adesiva entre a superfície da gotícula de água e é devido a irregulares interações polares (por causa da cobertura parcial por siloxanos) entre Ti-OH grupos e moléculas de água. Essa interação irregular polar cria heterogeneidade energética e faz a energia de superfície por site ou por patch não constante. A energia de superfície faz com que a inconstante gota de água na superfície ATMPSi a rolar sobre mas não para rolar para fora, para fora da superfície. Mas a gota de água na superfície ATMPSi cai quando virou de cabeça para baixo. Isto é devido ao peso da gota de água que ultrapassa as interações polares irregulares que actuam entre a superfície do ar aprisionado e gotas de água. Na superfície XTMPSi, os grupos Ti-OH são cobertas pelos monómeros TMPSi mais eficientemente e a gotícula de água é suspensa pelas bolsas de ar presas no micro e nanoestruturas que faz contacto de linha tripla fase descontínua. Deste modo, a aderência da superfície XTMPSi é relativamente reduzida e a gotícula facilmente rola para fora da superfície.

2.1.5. Métodos para criar superfícies super-hidrofóbicas

Quando uma gota de líquido contata a superfície de um sólido, esta irá espalhar-se sobre a superfície ou permanecer como uma gotícula. A diferença característica desta gota de líquido depende da energia superficial livre e rugosidade da superfície do sólido. A molhabilidade das superfícies sólidas é controlada pela composição química[59, 60] e as estruturas geométricas das superfícies, e é geralmente influenciada pela aspereza da superfície[29] especialmente por estruturas fractais.[61] As superfícies artificiais com super-hidrofobicidade são geralmente

fabricadas por dois tipos de abordagens: a criação de micro-/nanoestruturas em substratos hidrofóbicos ou a modificação química de uma superfície micro-/nano estruturada com materiais de baixa energia livre de superfície.[62] O último método não é mais limitado a materiais de baixa energia da superfície, mas ele pode estender a formação de superfícies super-hidrofóbicas para muitos sistemas. Metodologias diferentes são usadas para a fabricação de diferentes superfícies ásperas, tais como litografia,[29] solidificação da cera,[61] sublimação,[10, 63] técnica de plasma[33] e muitas mais. Finalmente, as superfícies ásperas são modificadas com materiais de baixa energia de superfície como alcanotioles,[64] silanos orgânicos,[10, 59, 65] azido aromático,[66] poli (tetrafluoretileno).[67] Os alcoxilanos átomos de carbono de cadeias longas[65, 68] e flúor alquilsilanos[10, 63] são geralmente utilizados para tratar a superfície áspera para criar superfícies super-hidrofóbicas.

2.1.5.1 Criando uma superfície áspera em material hidrofóbico

Nesta abordagem, os polímeros hidrofóbicos são tipicamente utilizados como substrato para se obter super-hidrofobicidade. Ao fazer as superfícies dos materiais poliméricos ásperas, o comportamento hidrofóbico pode ser prontamente observado. Onda et al. prepararam uma superfície fractal super-repelente à água por solidificação de alquil etileno redutor fundido (AKD, um tipo de cera) (Fig. 6a),[61] Tem sido demonstrado que o ângulo de contato de uma gota de líquido colocada sobre uma superfície fractal pode ser expressa como uma função da dimensão fractal, a gama de comportamento fractal e a relação de contato da superfície. Jin et al. relataram um método a laser para fazer superfície super-hidrofóbicas de polidimetilsiloxano (PDMS), que contêm estruturas de micro-, submicro e nanocompósitos (Fig. 6b).[69] O ângulo de contato da água para a superfície gravada de PDMS é maior do que 160° e o ângulo de deslizamento é menor do que 5° . Ma et al. fizeram uma membrana super-hidrofóbica sob a forma de uma esteira de fibra não urdida por eletrofição de um bloco de polímero PS-PDMS misturado com PS homopolímero (Fig. 6c).[70] A super-hidrofobicidade é atribuída ao efeito combinado de enriquecimento de superfície em siloxano e a rugosidade da superfície da esteira *electrospinning* em Si. A separação de fases foi também utilizada para fazer superfícies super-

hidrofóbicas. Erbil et al. prepararam um revestimento de polipropileno poroso tipo super-hidrofóbico por vazamento da solução de polímero, onde não solventes foram utilizados em conjunto com o solvente p-xileno como um polímero precipitador para aumentar a extensão da separação de fase de polímero (Fig. 6d).[71]

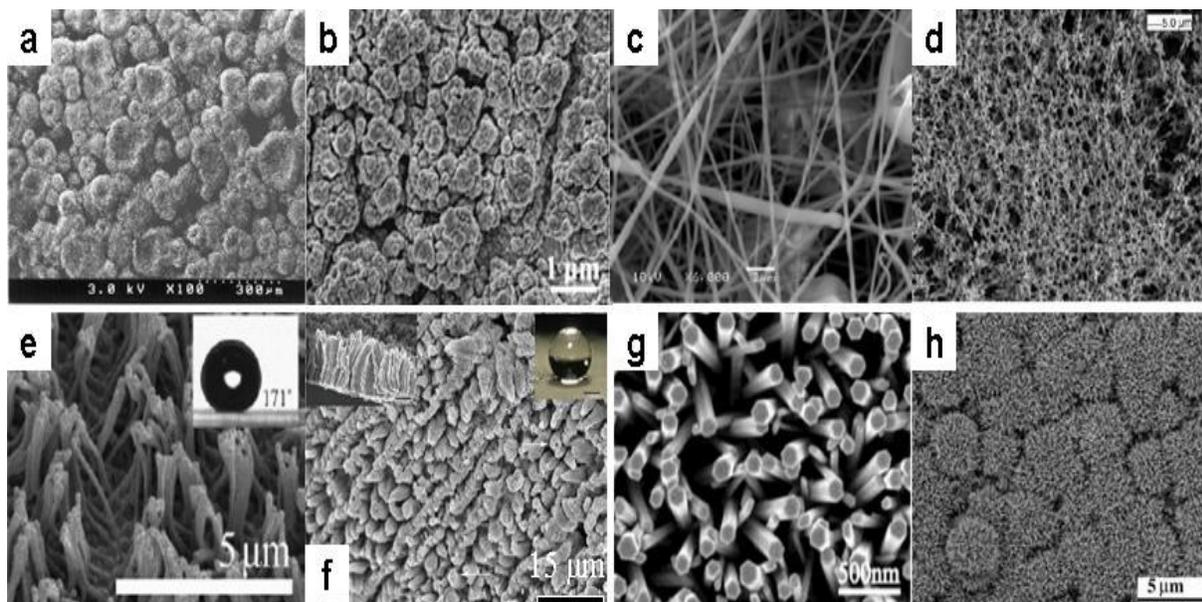


Figura 6: Imagens representativas MEV de superfícies super-hidrofóbicas em materiais hidrofóbicos ásperos. (a) da superfície AKD fractal,[61] (b) superfície PDMS gravadas a laser,[69] (c) PS-PDMS/PS esteira de fibras electrospun,[70] (d) i-PP revestimentos obtidos por separação de fase,[71] (e) PFPE-SS película nanopilares desenroladas a partir da membrana de p-AAO,[72] (f) poli filme áspero (alquil pirrol) feito por síntese eletroquímica,[73] (g) nanorods alinhadas ZnO preparado por uma abordagem de solução de duas etapas,[74] (h) TiO₂ filmes nanohastes.[9]

Zhang et al. demonstraram a fabricação de matrizes 2-D de nanopilares feitas a partir de derivados de perfluoropoliéter usando uma membrana de óxido anódico de alumínio poroso como um modelo (Fig. 6e). Os nanopilares exibem super-hidrofobicidade, baixo ângulo de contato e

auto-limpeza tanto sobre superfícies planas como sobre uma topologia tipo folha de lótus.[72] Yan et al. fabricaram filmes super-hidrofóbicos poli (alquil pirrol) por um método de síntese eletroquímica (Fig. 6f). A superfície da película consiste em milhares de microestruturas tipo agulha num alinhamento perpendicular.[73]

Além disso, certos materiais inorgânicos também têm sido utilizados na fabricação de superfícies super-hidrofóbicas. Feng et al. sintetizaram nanohastes alinhados ZnO através de uma abordagem de solução de duas etapas (Fig. 6g). Os filmes nanohastes ZnO exigem uma super-hidrofobicidade que é devida à rugosidade da superfície e da baixa energia de superfície do plano (001) dos nanohastes expostos na superfície da película. Mais interessante, a super-hidrofobicidade reversível para a transição de super-hidrofobicidade foi observada e bem controlada com os filmes de nanohastes ZnO pela alternância de iluminação UV e armazenamento no escuro.[74] Um resultado similar foi obtido também nos filmes de TiO₂ nanohastes de seu trabalho seguinte (Fig. 6h).[9]

2.1.5.2 Modificando uma superfície áspera com revestimentos hidrofóbicos

Embora seja um processo relativamente simples e um passo para fazer superfícies super-hidrofóbicas pelo uso de materiais hidrófobos intrinsecamente, infelizmente, muitos materiais não possuem suficiente baixa energia livre de superfície para ser intrinsecamente hidrofóbicos. A fim de tornar as superfícies super-hidrofóbicas sobre estes materiais intrinsecamente hidrofílicos, um processo de dois passos é geralmente necessário, isto é, fazer uma superfície áspera primeiro e, em seguida, modificá-la com produtos químicos, tais como alcanetioles, silanos orgânicos, e ácidos gordos, que podem oferecer uma baixa energia de superfície livre após ligada à superfície.

Por causa das tecnologias bem estabelecidas de micro-nanofabricação, o silício tem sido amplamente utilizado para fazer superfícies super-hidrofóbicas através da fabricação de uma variedade de estruturas de superfície. Oner e McCarthy investigaram a molhabilidade das superfícies modeladas de silício (Fig. 7a), que foram preparadas por fotolitografia, seguidas por

modificação da superfície utilizando química de sinalização.[29] As gotas de água se moviam muito rapidamente nestas superfícies e rolavam quando o substrato estava levemente inclinado. Baldacchini et al. relataram uma maneira de criar micro / nanoescalas ásperas em wafers de silício usando um laser de femtosegundo para gravar os wafers de silício (Fig. 7b).[75] As superfícies resultantes foram revestidas com uma camada de moléculas fluoralquisilanas para se obter ângulos de contato maiores do que 160° e de histerese negligenciável. Verplanck et al. fizeram nanofios de silício sobre substratos Si/SiO₂ através de um mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) (Fig. 7c).[76] As superfícies resultantes em bruto foram modificadas com um fluoropolímero C₄F₈, e exibiram super-hidrofobicidade.

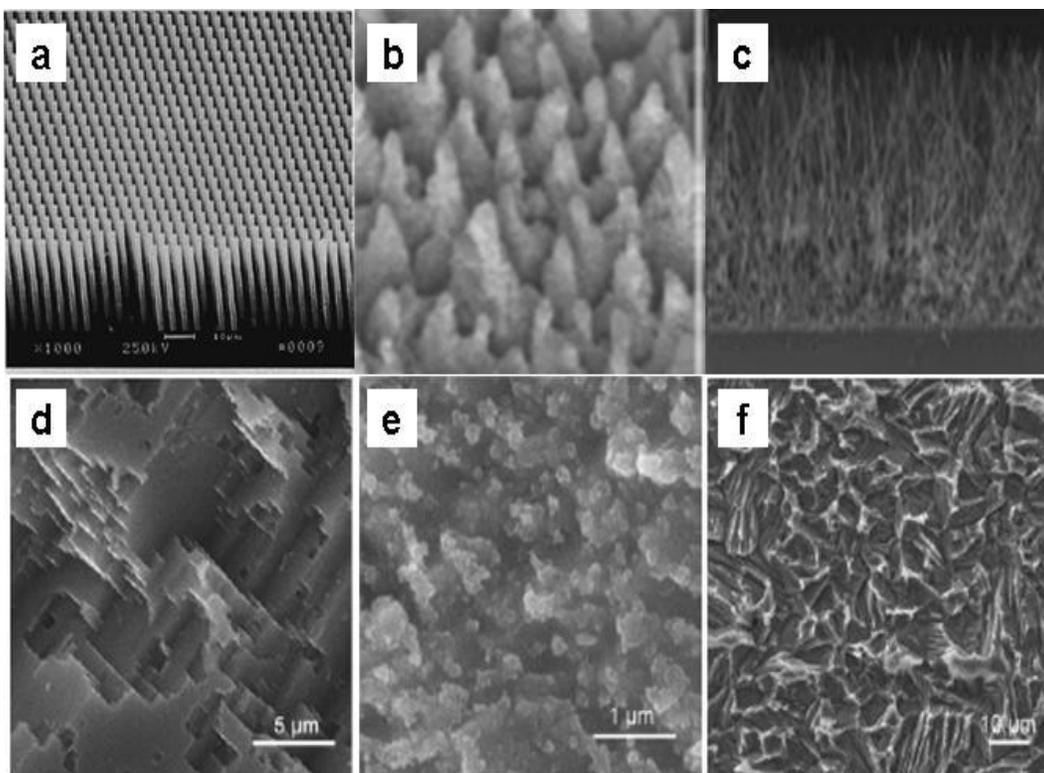


Figura 7: MEV de superfícies super-hidrofóbicas fabricadas por micro-revestimento hidrofílico e nano-estruturas com um revestimento hidrofóbico. (a) matrizes pilares de silício fabricadas por fotolitografia,[29] (b) As superfícies de silício gravadas por um laser femtosegundo,[75] (c) nanofios de silício crescido em Si/SiO₂ substrato,[76] (d) da superfície de alumínio gravado,[77] (e) da superfície de cobre gravada,[77] (f) da superfície de zinco gravado.[77]

As superfícies metálicas podem se tornar super-hidrofóbicas primeiro decapando as superfícies para obter rugosidade tanto em escalas micrométricas como nanométricas e, em seguida, modificando as superfícies irregulares com um revestimento hidrofóbico. Qian et al. fizeram superfícies super-hidrofóbicas em alumínio, cobre, zinco e substratos policristalinos usando primeiro métodos químicos de erosão e, em seguida, os substratos de revestimento com um fluralquilsilano.[77] A chave para a técnica de ataque químico é a utilização de um produto

corrosivo deslocado que preferencialmente se dissolve nos locais de deslocamento dos grãos. As superfícies metálicas gravadas, após modificadas com o fluoroalquilsilanos, exibiram propriedades super-hidrofóbicas com ângulos de contato da água maior do que 150° , bem como ângulos deslizantes de menos de 10° .

Métodos eletroquímicos também têm sido empregados para tornar as superfícies super-hidrofóbicas em substratos de metal. Zhang et al. descreveram o uso de multicamadas de polieletrólitos em deposição eletroquímica para ajustar a morfologia dos aglomerados de ouro para a fabricação de superfícies super-hidrofóbicas.[78] Eles também fabricaram uma estrutura tipo ramificação de agregados de prata por técnicas de eletrodeposição. Após a modificação com uma monocamada de auto-montagem de n-dodecanotiol, a superfície tornou-se super-hidrofóbica.[79]

Nas nossas experiências, um método simples foi utilizado para a fabricação de uma superfície super-hidrofóbica utilizando dióxido de titânio para criar micro e nano-estruturas por agregação, formado devido à ligação covalente de silano trimethoxypropyl (TMPSi). O TMPSi, composto de baixa energia da superfície coberta de dióxido de titânio e modificado a superfície hidrofílica dióxido de titânio para super-hidrofobicidade.

2.1.6 Revestimento super-hidrofóbicos

Os revestimentos hidrofóbicos evitam a aderência de sujeira a ela, e assim são fáceis de limpar. Os revestimentos hidrofóbicos podem converter qualquer superfície do material a hidrofóbicos se o revestimento tiver uma boa aderência com o material. Em nossa pesquisa, o novo líquido-sólido de adesão do revestimento super-hidrofóbica utilizando o dióxido de titânio e trimethoxypropyl silano foi concebido para superfícies de vidro e metal. O revestimento de aderência novel líquido-sólido tem uma boa adesão com o vidro e a superfície do metal devido

ao silano trimethoxypropyl que actua como promotor de boa aderência. Alguns dos novos métodos de aplicação e de super-hidrofóba revestimento são discutidos abaixo.

2.1.6.1 Revestimento verde super-hidrofóbico

Sarkar et al.[80] fabricaram o revestimento verde hidrofóbico sem utilização de solventes orgânicos sobre substrato de cobre. As películas de prata super-hidrofóbicas sobre o substrato de cobre (Cu) podem ser criadas em apenas um processo de um passo através de reações galvânicas por imersão do substrato de cobre limpo à temperatura ambiente (22 ° C) durante um certo período de tempo (1080 min) em solução aquosa de nitrato de prata (1×10^{-3} m para 100×10^{-3} m) com ou sem a presença da concentração de ácido benzóico desejada.[80] As películas de prata formadas no substrato de cobre com ou sem ácido benzóico têm micro e nanoestruturas (Figura 8). Mas as películas de prata formadas no substrato de cobre na presença de ácido benzóico têm ângulos de contato hidrofóbicos de 162° e histerese de ângulo de contato de 2°. As películas de prata formadas no substrato de cobre sem ácido benzóico não são super-hidrofóbicas e elas mostraram ângulo de contato entre 35 ° e 45 °, dependendo da concentração da solução de nitrato de prata e tempo do imersão. O estudo detalhado da reação galvânica com respeito à concentração e tempo estão em curso.

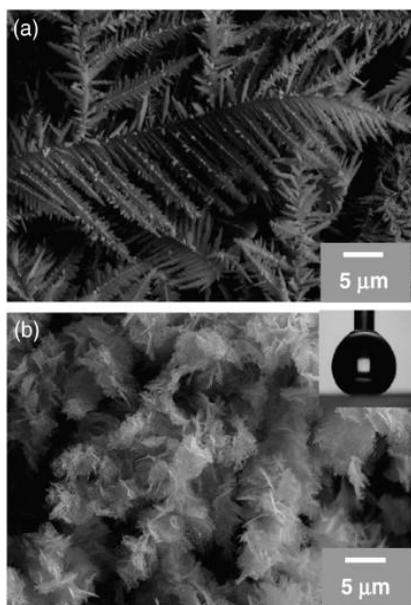


Figura 8: Imagens MEC de películas de prata depositadas sobre substratos de cobre por reação de permuta galvânica na solução de nitrato de prata: (a) sem ácido benzóico e (b) com ácido benzóico. A inserção mostra a gota de água sobre a superfície de prata preparada com ácido benzóico.[80]

2.1.6.2 Revestimento de madeira super-hidrofóbica

A confecção da superfície de madeira super-hidrofóbica também vem ganhando atenção recentemente.[81, 82] Wang et al. criaram uma camada de revestimento super-hidrofóbica lamelar sobre uma superfície de madeira através de um processo químico úmido com ângulo de contato de 151° . [81] A madeira limpa foi imersa numa solução aquosa de 150 mL contendo 0,33 g de di-hidrato de acetato de zinco e 2 ml de trietilamina. O sistema foi mantido abaixo de 25°C com agitação suave. Após 24 h de tempo de reação, a amostra de madeira seca foi soprada com N_2 , à temperatura ambiente e lavada com água destilada três vezes, seguida por um outro passo de secagem N_2 . Em seguida, a amostra de madeira foi seca num forno a 60°C durante 12

h. As estruturas de óxido de zinco microlamelares mostrados na Figura 9 foram formadas sobre a superfície da madeira. A reação para a formação de óxido de zinco está resumida abaixo.

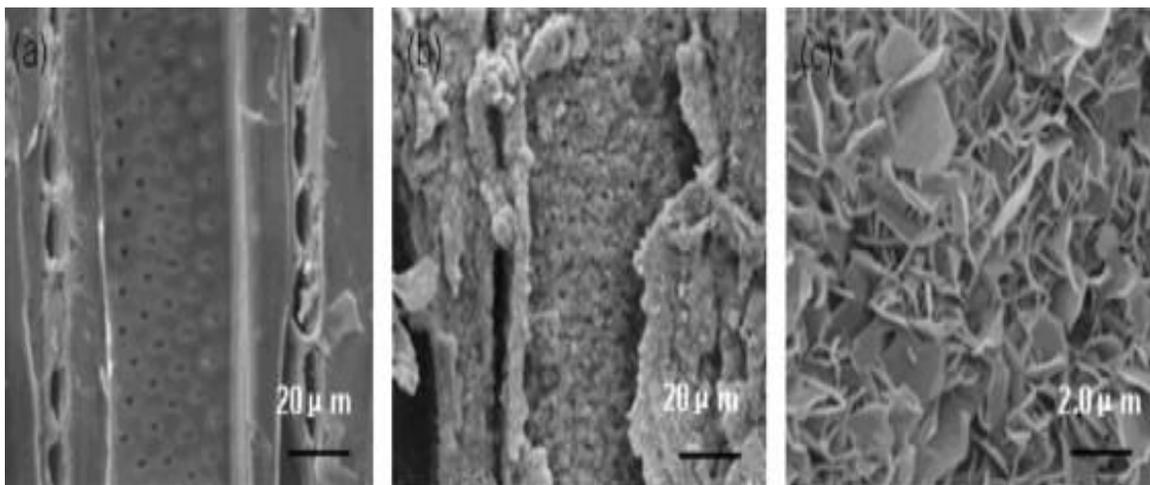
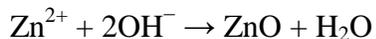
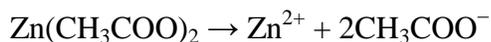
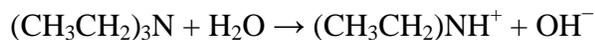


Figura 9: Imagens MEV de (a) uma superfície de madeira pura e uma superfície de madeira decorada com ZnO revestimento em (b) baixa e (c) e alta magnificação.[81]

Estruturas de óxido de zinco micro lamelares sobre a superfície da madeira foram posteriormente modificadas por ácido esteárico por imersão do substrato de madeira em 10 ml de solução de etanol contendo ácido esteárico a 60 ° C durante 2 h, e, em seguida, a amostra foi lavada com etanol por três vezes. Depois de ser soprada a seco com N₂, à temperatura ambiente, a amostra foi seca num forno a 60 ° C durante 12 h. O substrato final da madeira super-hidrofóbica mostrou ângulo de contato de 151° com ângulo de deslizamento inferior a 5°. O diagrama esquemático do processo de conformação para a madeira super-hidrofóbica é mostrado abaixo.

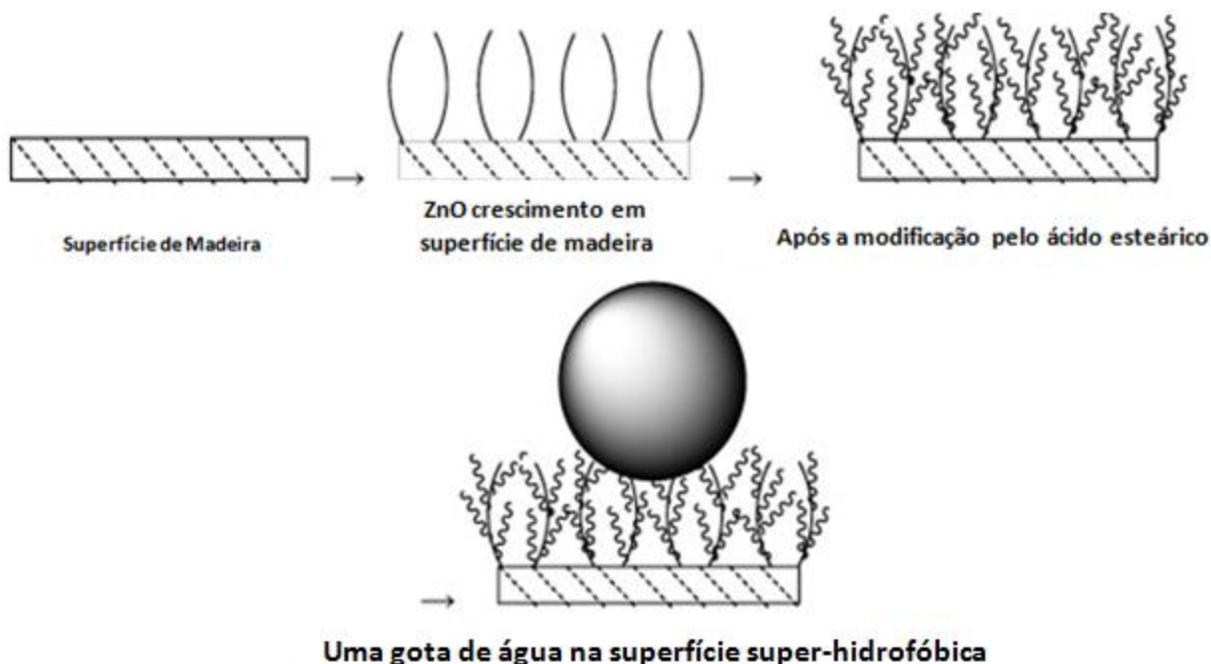


Figura 10: Um diagrama esquemático do processo de conformação por madeira super-hidrofóbica.[81]

Liu et al. fabricaram uma superfície super-hidrofóbica em madeira a partir de silicato metil potássio (PMS) por um método de imersão em uma solução adequada, com ângulo de contato 153° e $4,6^\circ$ de ângulo de deslizamento.[82] A reação envolve um conjunto de ligação de hidrogênio e um processo de policondensação. O silanol foi formado pela reação da solução aquosa de PMS com CO_2 , a qual foi montada sobre a superfície da madeira através de ligações de hidrogênio com grupos OH de superfície de madeira. O revestimento polimetil silsesquioxano foi obtido através da reação de policondensação do hidróxido entre a madeira e silanol. O esquema para o processo é mostrado abaixo.

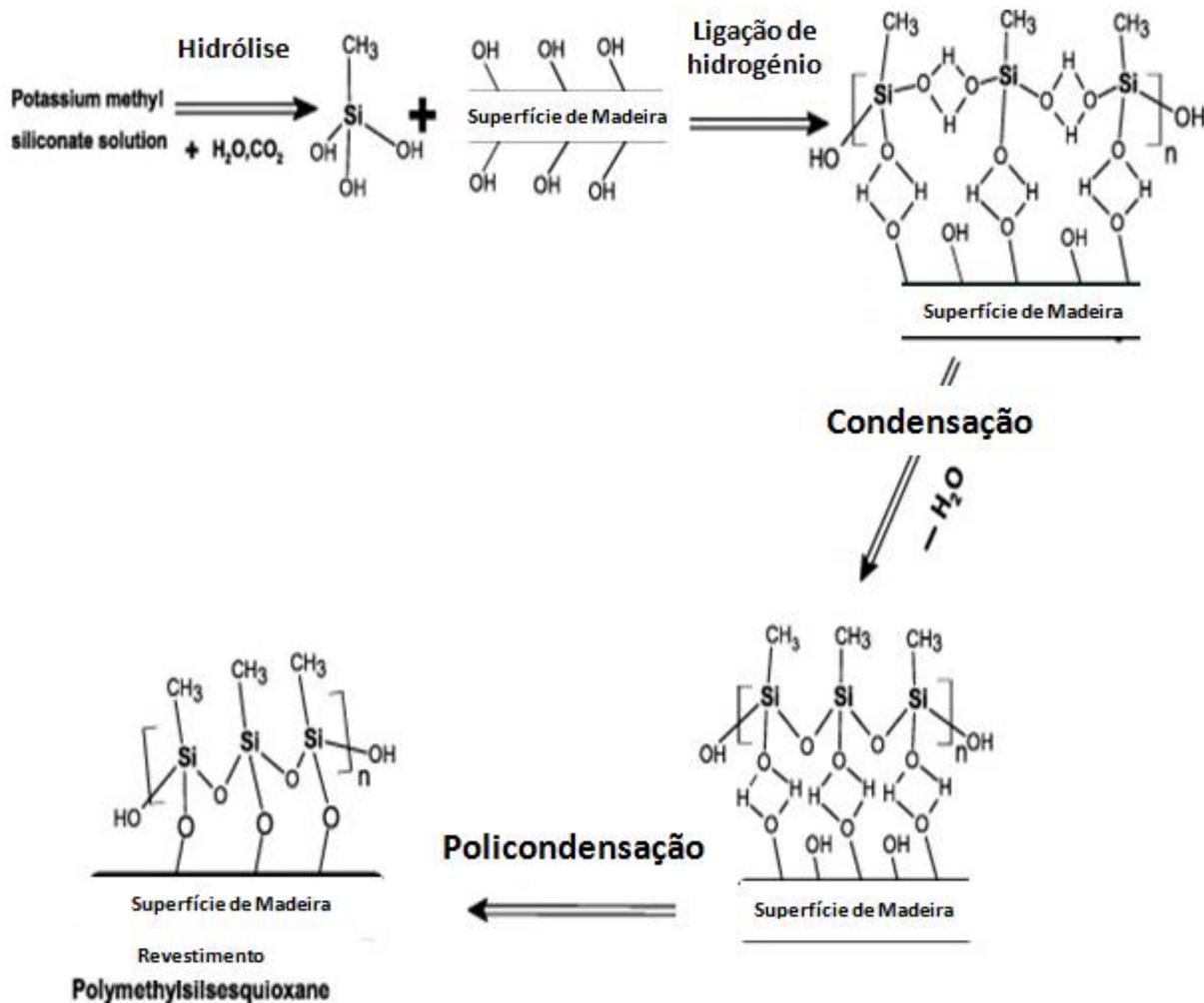


Figura 11: Representação esquemática da reação que cria o revestimento super-hidrofóbico polimetil silsesquioxano sobre a superfície da madeira.[82]

2.1.6.3 Revestimento super-hidrofóbico resistente à corrosão

Ishizaki et al. criaram uma superfície super-hidrofóbica resistente à corrosão formada sobre uma liga de magnésio coberta com um filme de óxido de cério nanoestruturado e moléculas de fluor-alquilsilano em uma solução aquosa corrosiva de NaCl.[83] O ângulo de contato deste revestimento hidrofóbico é de cerca de 150 °. O ângulo de contato da água mantém-se inalterado mesmo após 360 minutos de imersão em 5% de solução de NaCl. Isto

sugere que a imersão na solução de 5% em peso de NaCl aquoso induz qualquer alteração nos estados de superfície a partir do ponto de vista molhabilidade. Por outro lado, as médias dos ângulos de contato estático da água após a imersão no 5% em peso de solução de NaCl aquosa para 1440 min diminuíram consideravelmente. As médias de ângulos de contato estático da água das superfícies super-hidrofóbicas após a imersão no 5% em peso de solução aquosa de NaCl 5 por 24 h foram estimadas como sendo $50 \pm 2^\circ$. A solução de NaCl penetra através das fendas do revestimento hidrofóbico e induz a corrosão da liga de magnésio. O diagrama esquemático do mecanismo de corrosão da superfície super-hidrofóbica formado em liga de magnésio é mostrado abaixo.

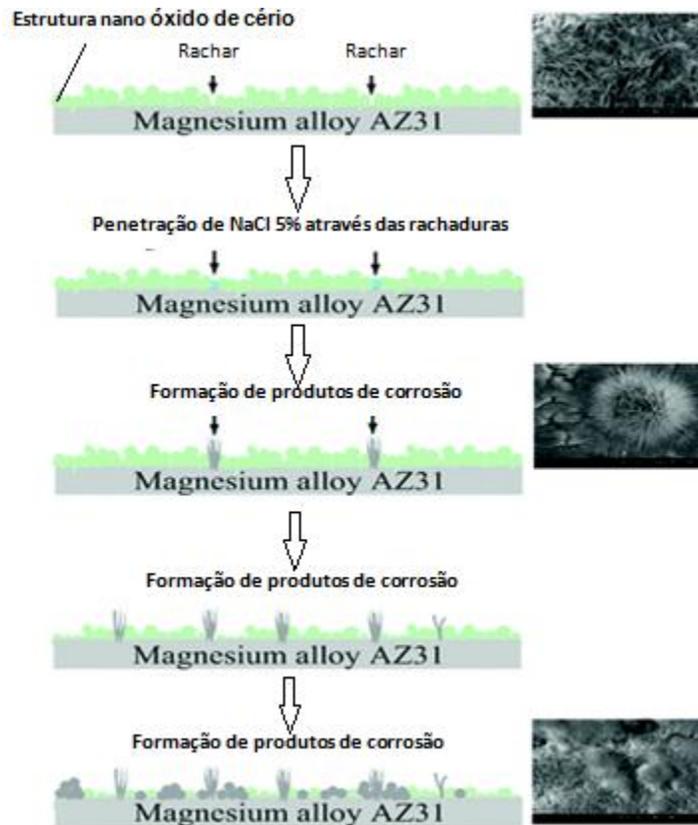


Figura 12: Diagramas esquemáticos do mecanismo de corrosão da superfície super-hidrofóbicas formada sobre magnésio alloy.[83]

2.1.6.4 Revestimento super-hidrofóbico anticongelante

Cao et al.[84] prepararam o revestimento hidrofóbico anti-gelo utilizando partículas de polímero de revestimento compósito por dispersão 2,5 g de cada nanopartículas de sílica organossilano modificadas de tamanhos diferentes de partículas (20 nm, 50 nm, 100 nm, 1 μ m, 10 μ m, 20 μ m) na mistura de 5 g de polímero acrílico e resina de silicone seguida por cura à temperatura ambiente durante 12 horas. Durante a cura dos grupos reativos de glicídios os polímeros acrílicos cruzam com a resina de silicone. Os ângulos de contato de avanço e recuo de água encontram-se resumidos na Figura 13.

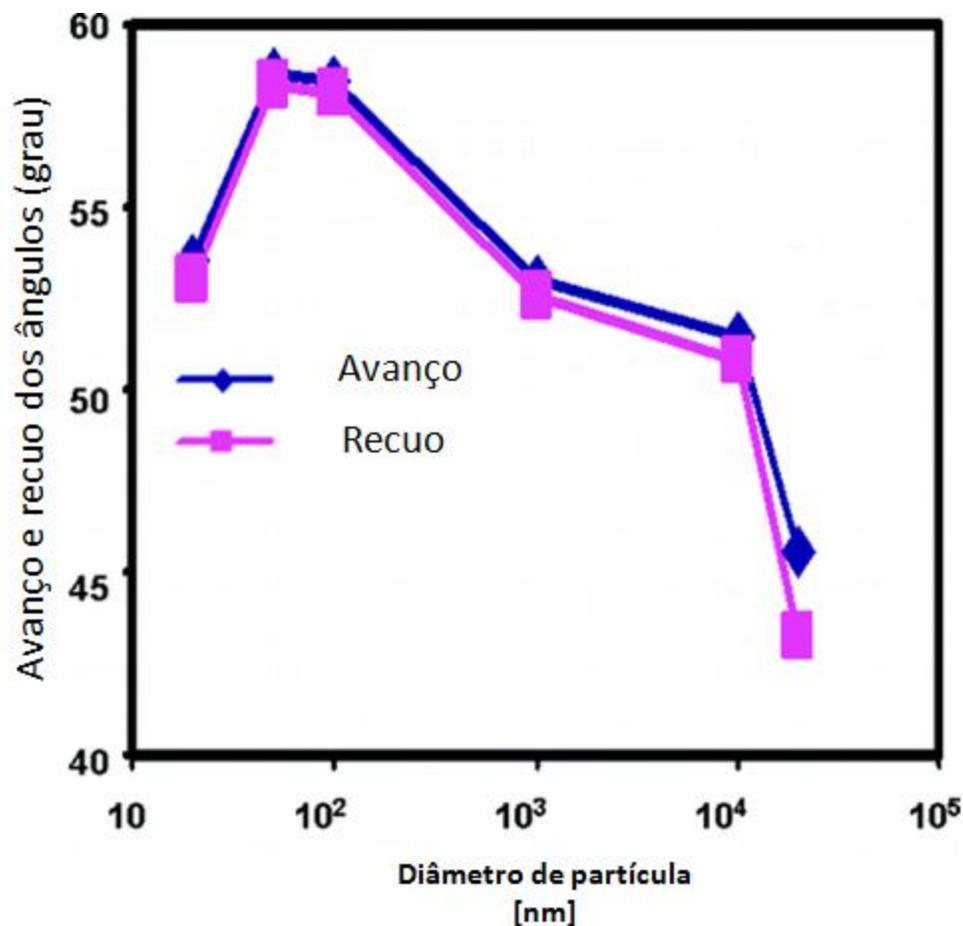


Figura 13: Avanço e recuo dos ângulos de contato da água de partículas de polímeros-compósitos como uma função do tamanho de partícula.

Os ângulos de contato da água com as partículas de polímero compósito, contem diferentes tamanhos de partículas de sílica com angulo de contato acima de 150 °, exceto para as partículas de sílica com 20 µm de diâmetro. Mas a probabilidade de congelamento da partícula de polímero de revestimento compósito é totalmente diferente (Figura 14). A comparação da Figura 13 e Figura 14 indica que os tamanhos de partículas críticas que determinam a super-hidrofobicidade e a propriedade anti-gelo, respectivamente, estão em duas escalas de comprimentos diferentes. Embora compósitos feitos com partículas de até 10 µm de diâmetro são todos hidrofóbicos, as capacidades de anti-formação de gelo destes revestimentos são

distintamente diferentes: o gelo não é formado sobre as amostras preparadas com 20 e 50 nm em todas as partículas, mas a probabilidade de congelamento aumenta notavelmente quando o diâmetro das partículas é maior do que 50 nm. Mais pesquisas são necessárias para compreender o efeito desses fatores sobre o gelo.

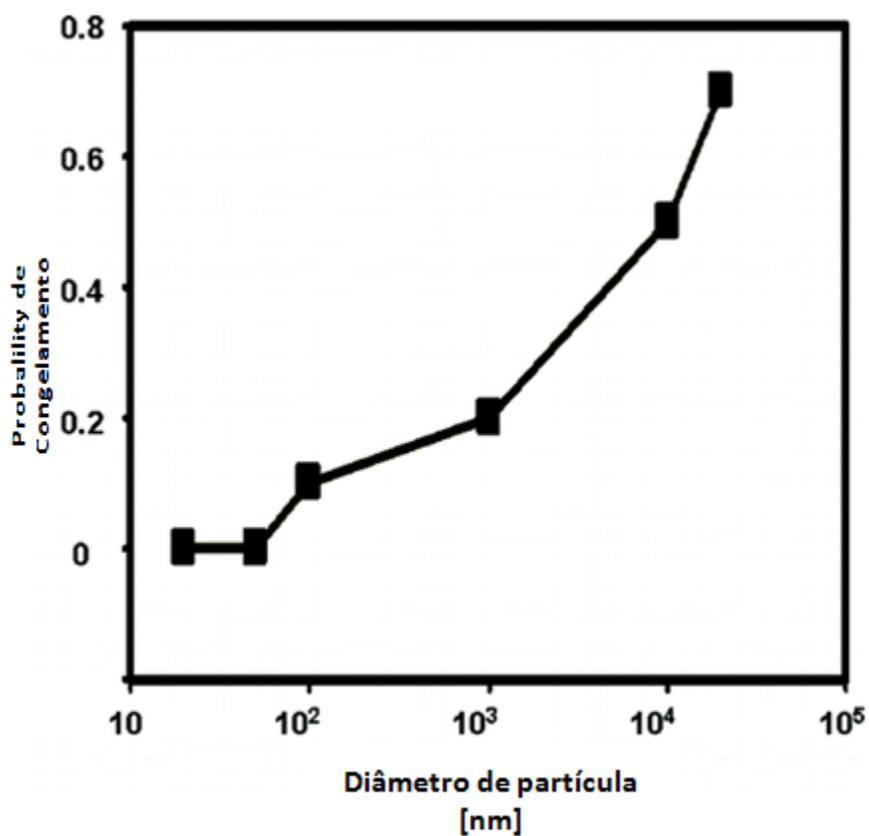


Figura 14: Probabilidade de congelamento como uma função do tamanho da partícula.

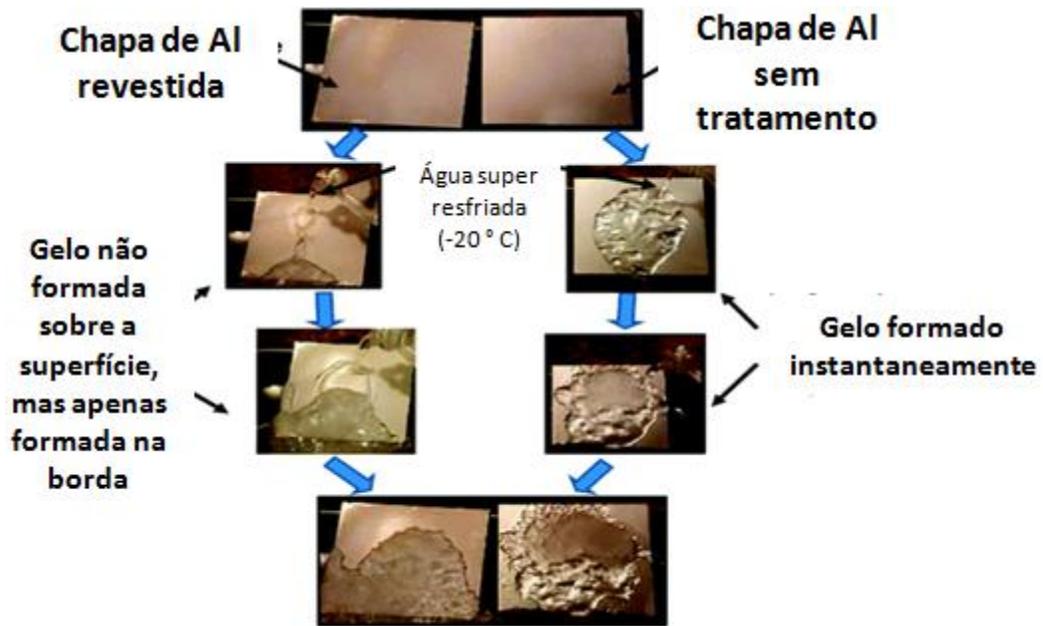


Figura 15: Experimento de congelamento em laboratório que demonstra a propriedade anti-gelo de uma nanopartícula de compósito de polímero hidrofóbico.[84]

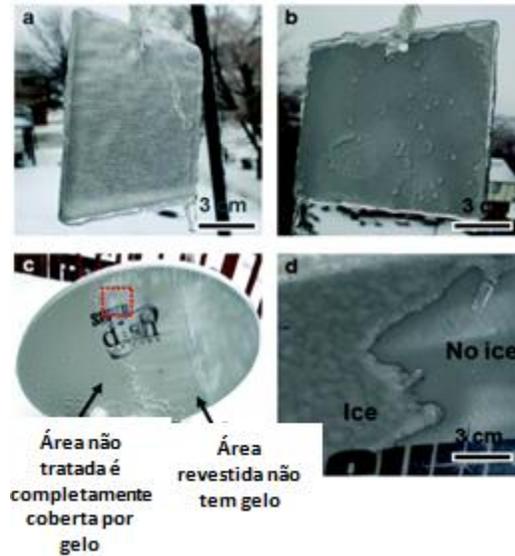


Figura 16: Teste das propriedades de anti-gelo que ocorrem naturalmente em “chuva congelante”[84].

2.2 Modificação superficial de polímeros para hidrofiliçidade

As superfícies cristalinas de polímeros tendem a ser quimicamente inertes devido a sua baixa energia de superfície e, para muitas aplicações, precisa ser modificada para satisfazer os requisitos técnicos. A modificação química das superfícies de polímeros é de crescente importância em diversos aspectos da tecnologia moderna e os esforços de investigação estão muito concentrados para alterar as propriedades da superfície de materiais poliméricos. As propriedades hidrófilas dos polímeros foram conseguidas através da introdução de porções de oxigênio na superfície dos polímeros para alterar as suas propriedades de superfície. As melhores propriedades eletroquímicas de membrana de polipropileno comercial foram obtidas por ataque de oxigênio no plasma, seguidas por revestimento de polimerização do plasma do ácido acrílico.[85] A modificação da superfície da membrana de poliuretano usando tratamento de radio frequência (RF) de plasma com gases, tais como oxigênio foi realizada para modificar e introduziu funcionalidades específicas sobre a superfície PU.[86, 87] Dentre as várias modificações de superfície que existem até o momento, as mais comumente utilizadas são descarga de corona,[88] plasma,[89] polimerização de plasma[85, 90, 91] enxerto por copolimerização,[92] modificação química[93] e ultravioleta (UV) / tratamento de ozônio.[94] A desvantagem da descarga de corona e plasma, é devido o sistema requerer uma configuração com sistema de vácuo, sendo difícil controlar a concentração de reagente depositado sobre a superfície. No caso de modificações químicas molhadas, tais como enxerto por polimerização e modificação química, que emprega produtos químicos perigosos, também levam a superfície de entalhe irregular.[95] Por exemplo, ácido crômico e permanganato de potássio em ácido sulfúrico têm sido utilizados para introduzir reativos de oxigênio contendo porções de polietileno e polipropileno.[96, 97] Entre todas as tecnologias de modificação de superfície disponíveis, o uso de radiação UV é um método[98] facilmente aplicável e econômico,[99] em contraste com outras técnicas que empregam radiações e descargas. A irradiação UV de superfícies de polímeros conduz a uma série de reações, tais como fotoreticulação, fotooxidação no ar ou

reação fotoquímica na atmosfera reativa. A extensão das reações depende dos reagentes, da intensidade da luz e da absorção de fótons em função da profundidade penetração deles.

A intensidade da luz é um dos fatores importantes no direcionamento de tecnologias UV e tem de ser cuidadosamente escolhida dependendo da aplicação. As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão têm, geralmente, baixa intensidade, poucos mW/cm^2 , enquanto as lâmpadas de mercúrio de média pressão e de alta pressão têm intensidade de luz muito mais elevada com a sua saída variando de UV profunda para região visível da luz vermelha.[100] Por exemplo, um filme de poliestireno irradiado a 254 nm, a radiação é fortemente absorvida pelos filmes. O poliestireno tem uma absorção moderada de UV na região de comprimento de onda mais longa para além de 250 nm devido ao seu componente aromático, o qual tem coeficiente de absorção de $\sim 4240 \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm. Os grupos fenil de polímeros de estireno possuem forte absorção de 254 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ transição) o que resulta na formação de um estado singlete. Radiações menos transições (conversão interno) são muito eficientes em polímeros de estireno.[101]

2.2.1 Polimerização de enxerto de superfície induzida por UV

A polimerização de enxerto de superfície é amplamente utilizada por diferentes metodologias, produtos químicos, tais como plasma ou irradiação de luz UV. Quando se utiliza a luz UV, muitas vezes o enxerto é realizado na presença de um fotoiniciador ou fotossensibilizador. Dois tipos de fotoiniciadores são geralmente utilizados: Norrish tipo I ou Norrish tipo II. Os fotoiniciadores Norrish tipo I sempre resultam em maior rendimento de polimerização e menor eficiência do enxerto, mas fotoiniciadores Norrish tipo II sempre resultam em maior eficiência do enxerto.[102, 103] Entre os existentes os foto iniciadores Norrish do tipo II, provavelmente o mais amplamente utilizado foi a benzofenona (BP)[104, 105] e seus derivados[106, 107] mostrando-se eficazes ao iniciar ou co-iniciar um número de radicais induzidos nas superfícies de foto enxerto de polimerizações. A princípio, quando irradiadas com

UV, as moléculas de benzofenona ou à base de benzofenona são motivadas para um estado singlete e depois saltam para um estado tripleto por cruzamento intersistema (ISC; Figura 17)

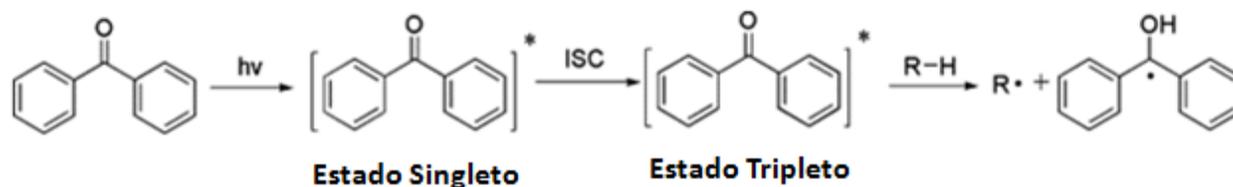


Figura 17: Polimerização iniciada por fotoenxerto de benzofenona.[105]

Investigações demonstraram que benzofenona e seus derivados em um estado tripleto submetem-se a reações de abstração de hidrogênio a partir de substratos, por conseguinte proporcionam radicais de superfície (R^{\bullet}) capazes de iniciar a polimerização do enxerto de superfície. Os radicais benzopinacol resultantes ($BP-OH^{\bullet}$) são relativamente menos reativos e não propensos à polimerização por radicais livres, mas tendem a participar na rescisão por reação de acoplamento.

A fotoquímica de azidas foi frequentemente usada para introduzir grupos funcionais em superfícies de substrato. É também uma das tão chamadas técnicas de "enxerto para", através da qual a modificação da superfície e / ou funcionalização, podem ser realizadas eficazmente.[108-110] A idéia básica é a introdução de grupos funcionais orgânicos sobre a superfície através de intermediários altamente reativos (Figura 18). Os procedimentos típicos foram claramente demonstrados pelos grupos de Knaus et al.[111] e Matsuda e colaboradores.[112, 113]

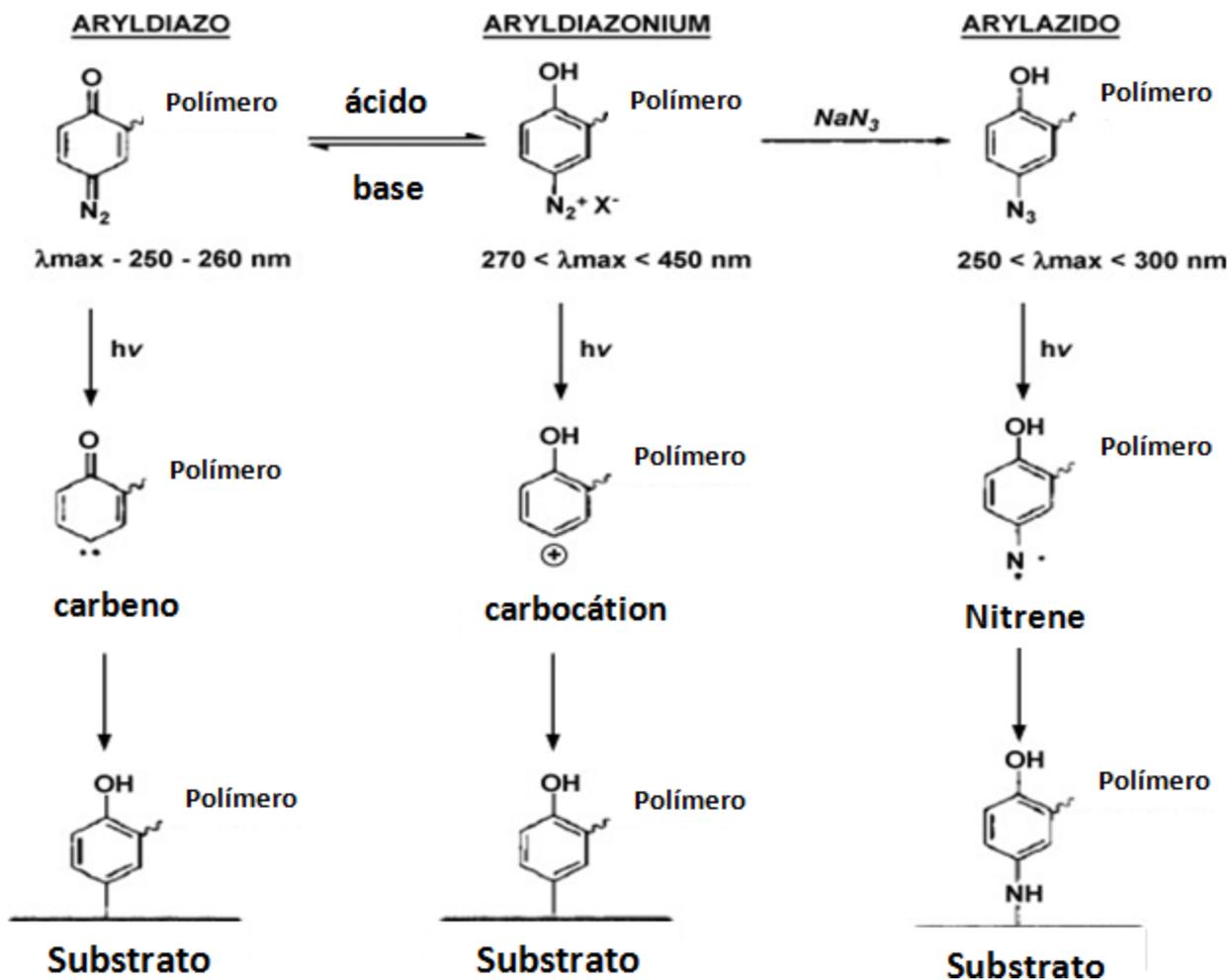


Figura 18: Representação esquemática dos processos fotoquímicos envolvidos na modificação da superfície de substratos de polímero.[112]

2.2.2 Enxerto em superfície de polímeros utilizando fotoiniciadores com radiação UV

2.2.2.1 Polietileno de baixa densidade (LDPE)

Yang e Rånby[114] utilizaram BP como fotoiniciador na solução de fotoenxertia de monômero em (polietileno de baixa densidade) PEBD que introduz cadeias de enxerto final

niveladas com grupos semibenzopinacol para LDPE; seguido por polimerização de monômeros por reativação dos grupos terminais pendentes por qualquer aquecimento ou irradiação de UV realizada, utilizando 2000 W em da lâmpada de mercúrio de alta pressão (HPM 15, da Philips) para formar radicais livres de superfície. O esquema para a reação é mostrado na figura 19.

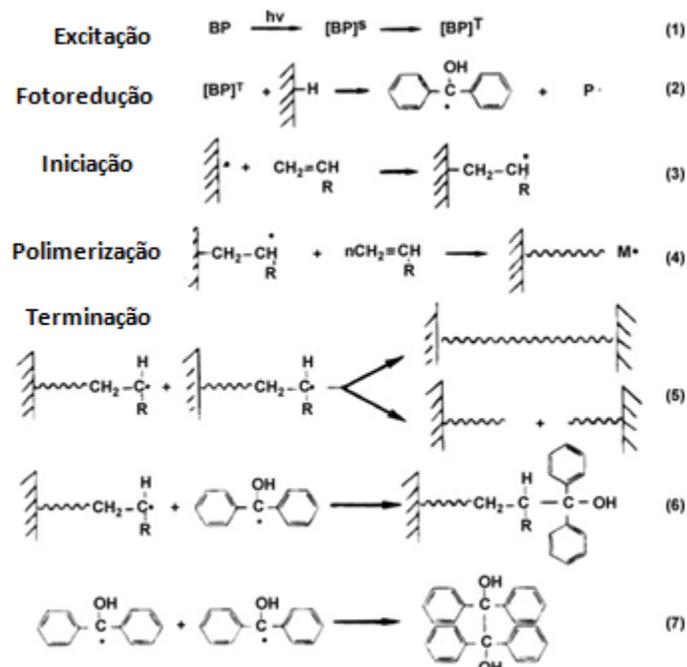


Figura 19: O mecanismo de polimerização viva de enxerto desenvolvido por Yang e Rånby.[114]

A maioria das polimerizações por fotoenxerto requerem a adição de fotoiniciadores. No entanto, alguns monômeros especiais demonstraram habilidades únicas de auto-iniciadores, isto é, submetidos a polimerização por fotoenxerto sem qualquer fotoiniciador. Anidrido maléico (MAH) é um dos tais monômeros.[115] Com LDPE como o substrato e depois da irradiação UV usando 1000 W com lâmpada de mercúrio de alta pressão, a percentagem de conversão (CP) e eficiência do enxerto (GE: definido como a massa do polímero enxertado, dividido pelo peso total do polímero produzido) do MAH pode atingir cerca de 80 e 70%, respectivamente, mesmo que nenhum fotoiniciador tenha sido apresentado. Verificou-se ainda que a luz UV distante (200-

300 nm) desempenhou um papel decisivo na polimerização por enxerto do MAH. Além disso, a reação de reticulação do substrato LDPE foi encontrada para ocorrer simultaneamente durante a polimerização de enxerto, e o teor de gel foi cerca de 45%. O mecanismo proposto está representado esquematicamente na Figura 21,[115] O MAH introduzido na superfície do LDPE irá aumentar a sua hidrofiliçidade.

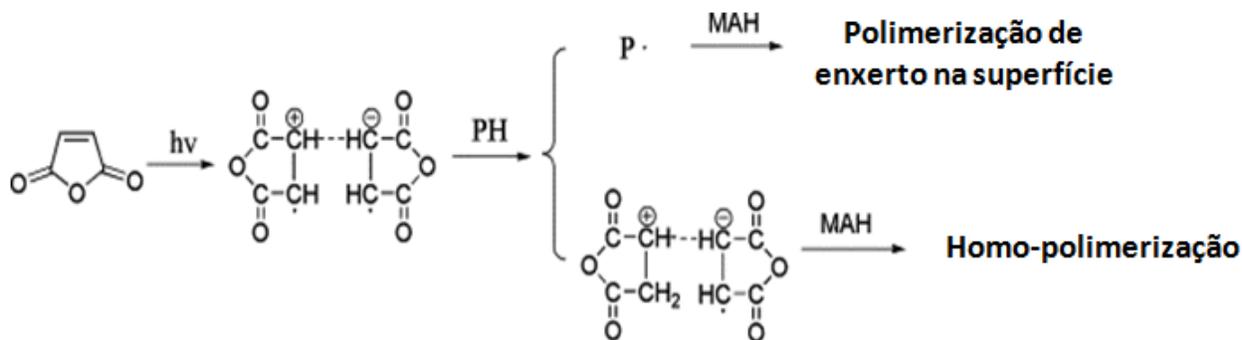


Figura 20: Representação esquemática da polimerização auto-iniciada do miocárdio e reação de reticulação de MAH.[115]

Nas nossas experiências, o ácido acrílico foi usado por causa da auto-iniciação capacidades. Com poliuretano, poliestireno, polipropileno e poli-sulfona como os substratos e depois da irradiação UV usando 250 W lâmpada de mercúrio de baixa pressão, uma fina película de ácido poliacrílico foi formado nos substratos. O ângulo de contacto da água diminui com o aumento do tempo de irradiação e atinge um valor inferior para todos os polímeros, quando comparado com polímeros não-tratados. A presença de grupo electronegativo (carbonilo) e grupo hidrofílico (hidroxilo) na superfície do polímero tratado são responsáveis pela hidrofiliçidade e diminuir o ângulo de contacto da água de um polímero modificado.

2.2.2.2 Poli (tetrafluoretileno)

Asano et al.[116] prepararam membranas condutoras de prótons para uma célula de combustível de polímero eletrólito (PEFC) pela indução por UV de fotoenxerto de estireno em

filmes de poli (tetrafluoroetileno) (PTFE) e subsequente sulfonação. Estas membranas serviram como um separador para evitar a mistura dos gases reagentes e simultaneamente atuar como um eletrodo para o transporte de prótons a partir do ânodo para o cátodo. Um passo importante no processo de polimerização também requer o revestimento de fotossensibilizadores sobre a superfície de PTFE e irradiação UV de lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W em uma mistura de acetona estireno e água. Sob estas condições, o fotossensibilizador induz a quebra de ligações CF, e radicais de PTFE podem ser formados, levando à polimerização de enxerto de estireno. Além disso, as membranas condutoras de prótons de foto enxerto UV foram comparadas com as membranas γ de enxertia por raios-radiação e da membrana Nafion comercialmente. O procedimento realizado é apresentado na Figura 20.

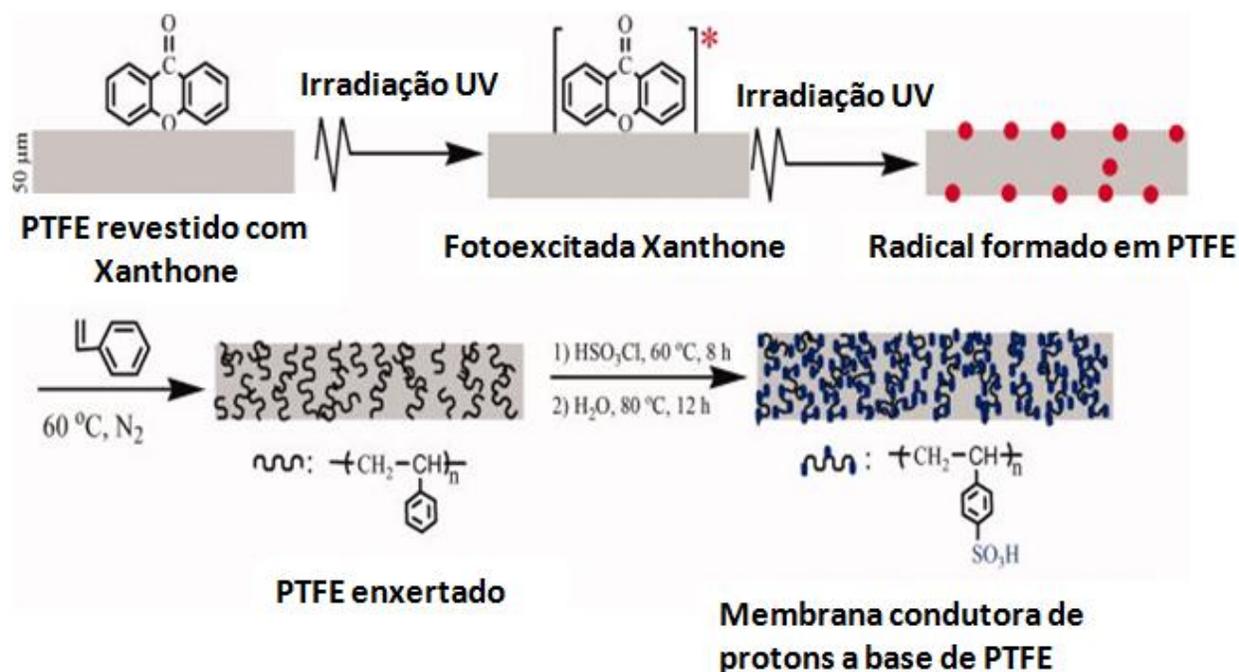


Figura 21: Processo de preparação de membranas condutoras de prótons pelo método de foto enxerto UV.[116]

O método de foto enxerto por UV para a preparação das membranas condutoras de prótons à base de PTFE mostraram condutividade alta de prótons e melhores propriedades mecânicas do que as membranas comerciais. As membranas de estireno foto enxerto UV mostraram capacidade de troca de íons muito mais baixa (IEC) do que a membrana Nafion IEC. Por outro lado, uma elevada condutividade de prótons e menor absorção de água pode ser obtida. Os autores concluíram que as membranas novas com alta condutividade de prótons e com baixo grau de enxertia poderiam ser preparadas por foto enxerto UV.

2.2.2.3 Polipropileno

A superfície de polipropileno (PP) com molhabilidade desejável e reatividade versátil foi facilmente fabricada pela indução de foto enxerto UV na superfície de N-vinilpirrolidona (NVP) / anidrido maléico (MAN) monômeros binários usando lâmpada de 1000 W com alta pressão de vapor de mercúrio.[117] O princípio da reação é resumido na Figura 22. Verificou-se que o processo de foto enxerto de NVP / MAn é muito mais rápido do que o NVP individual ou o MAn; tanto a eficiência do enxerto (E_g) e rendimento do enxerto (Y_g) atingem um máximo de cerca de 1:1 razão molar de alimentação de NVP ao MAn. Estes resultados indicam que os monômeros doadores e aceitadores de elétrons podem sinergicamente promover superfície de foto enxerto por um mecanismo conhecido de carga de transferência complexa (CTC). Além disso, as unidades NVP e MAn enxertadas cooperativamente aumentam a hidrofiliabilidade da superfície; o ângulo de contato da água da superfície modificada diminuiu drasticamente a partir do original $99,4^\circ$ para menos de 36° no prazo de 30 s de tempo de irradiação.

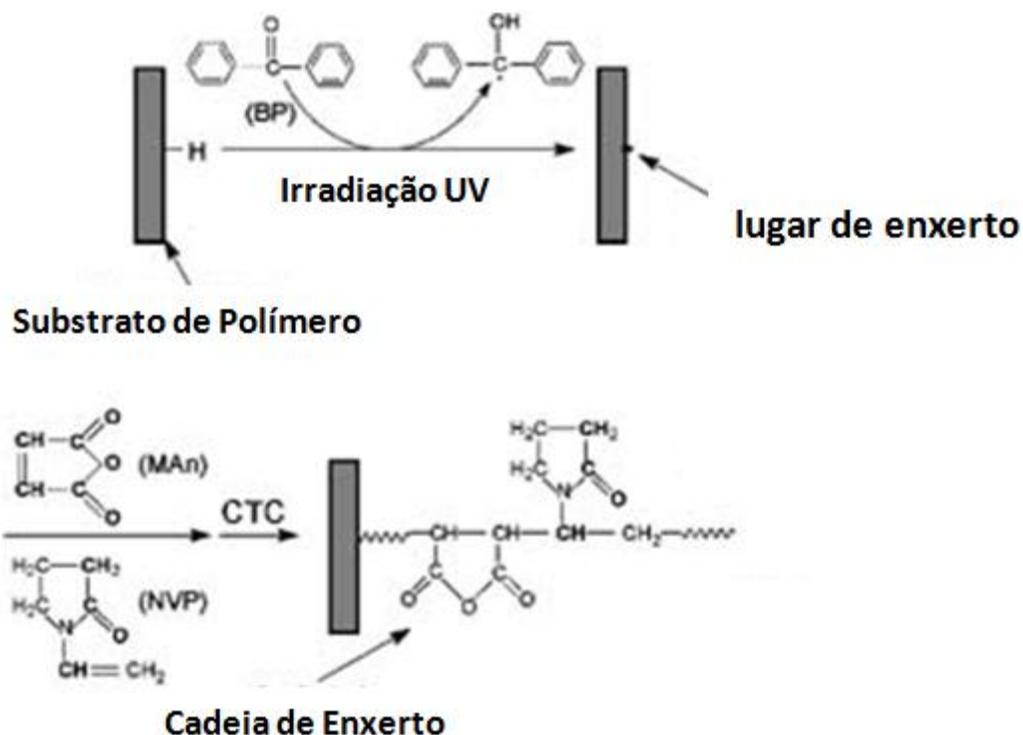


Figura 22: Princípio químico da superfície de foto enxerto de NVP / MAAn e as reações pós de superfície enxertadas de grupos anidrido e grupos pirrolidona.[117]

2.2.2.4 Borracha natural

O metil metacrilato (MMA) foi diretamente enxertado na de superfície de borracha natural (NR). A folha de borracha foi primeiramente tratada com plasma de argônio, seguido por exposição ao ar para gerar grupos ativos funcionais. Depois de se mergulhar em uma mistura de peróxido de hidrogênio a 30% e MMA em etanol e água (1:1), o enxerto de MMA (concentração de 9, 11, 13, 15, 16, 17 e 19% em peso) ocorreu após a irradiação UV utilizando lâmpada (Phillips) de mercúrio com 1000 W HPLN durante 30-120 min.[118] Os resultados da medição do ângulo de contato e espectroscopia infravermelha de transformação total atenuada de Fourier (ATR-FTIR) (Figura 23) mostraram que a maior quantidade de enxerto de MMA foi conseguido quando se utilizou 13% em peso de MMA e tempo de irradiação UV de 60 min.

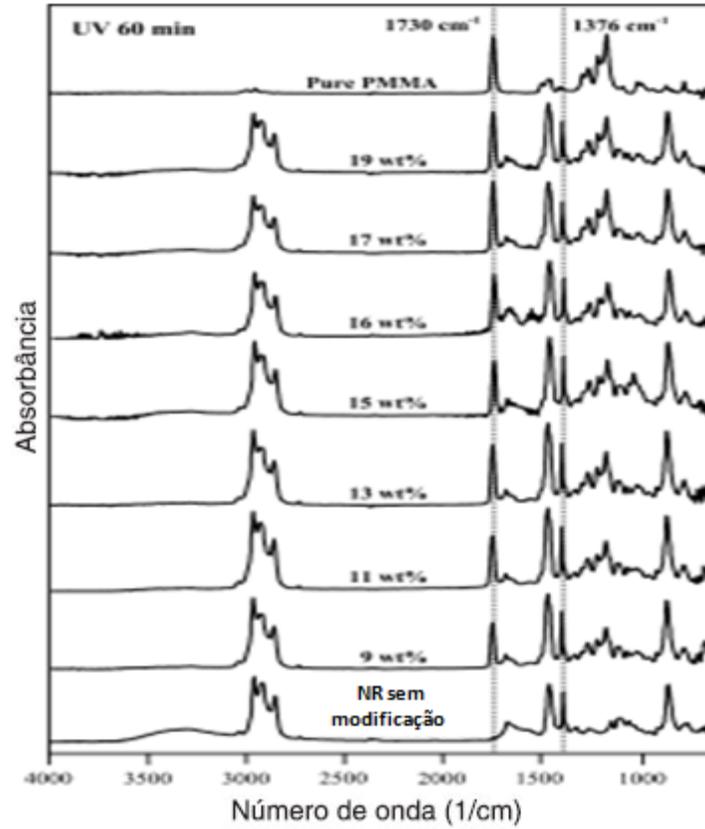


Figura 23: A modificação da superfície da película de borracha natural por copolimerização de enxerto com metil metacrilato induzida por UV.[118]

2.2.3 Fotodegradação de polímeros utilizando radiação UV

Os polímeros sofrem deterioração nas propriedades devido a um fenômeno chamado degradação, que é caracterizado por uma mudança descontrolada no peso molecular ou na constituição do polímero. Os tipos de degradação que o polímero vai sofrer são devidos aos efeitos térmicos, mecânicos, de ondas ultra-sônicas, fotodegradação e fotodegradação oxidativa. Entre os tipos de degradação, a fotodegradação, fotodegradação oxidativa usando radiação UV é muito útil para alterar as propriedades do polímero. Em fotodegradação, acredita-se geralmente que os radicais livres são inicialmente formados e em muitos casos, o curso subsequente da reação dos radicais livres depende do estado físico do polímero. As reações fotoquímicas em películas de polímeros podem induzir a várias alterações nas propriedades físicas dos filmes poliméricos, tais como a solubilidade, a transparência, a espessura de molhabilidade e índice de refração.[119]

Degradação da foto-oxidativa em presença de radiação VUV normalmente leva a mudanças endurecimento descoloração, e de superfície. A facilidade de degradação oxidativa do polímero depende principalmente da sua estrutura. Os polímeros insaturados tais como polibutadieno são muito propensos à oxidação na presença de radiação UV. Polímeros saturados como o polipropileno resistentes à oxidação. Nos nossos experimentos, o polipropileno foi sujeito a degradação oxidativa utilizando radiação VUV em ar atmosférico e radiação síncrotron na presença de oxigênio do fluxo suave. Fotólise VUV foi realizada utilizando VUV lâmpada de deutério (Hamamatsu L-10366-12, Japão). Os fótons de energia VUV 7,653 eV (162 nm) foi utilizada para irradiar as películas de PP em ar atmosférico.

2.2.3.1 Policarbonato

Migahed et al.[120] estudaram a influência da radiação UV sobre a estrutura e as propriedades ópticas das películas de policarbonato. Os filmes de policarbonato foram preparados pela técnica de fundição. A irradiação das amostras foi realizada utilizando-se uma

fonte de luz monocromática de comprimento de onda de 254 nm a partir de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão Cole-Parmer (100 W). A distância entre a fonte de luz e a amostra foi de 5,0 cm. Os efeitos térmicos da lâmpada de UV foram compensados através da regulação da temperatura da amostra a ser fixada em torno de 303 K. A análise de absorção espectral mostrou que o PC não irradiado não tem bandas de absorção, enquanto que as películas irradiadas têm duas bandas de ombro sugerindo que o PC sofre um foto-processo de degradação (Figura 24). As duas bandas podem ser devidas às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonilo, respectivamente. A intensidade destas bandas de absorbância está mudando com o aumento do tempo de irradiação, enquanto as suas posições ligeiramente deslocaram-se para o lado de comprimento de onda superior como mostrado na Figura 25.

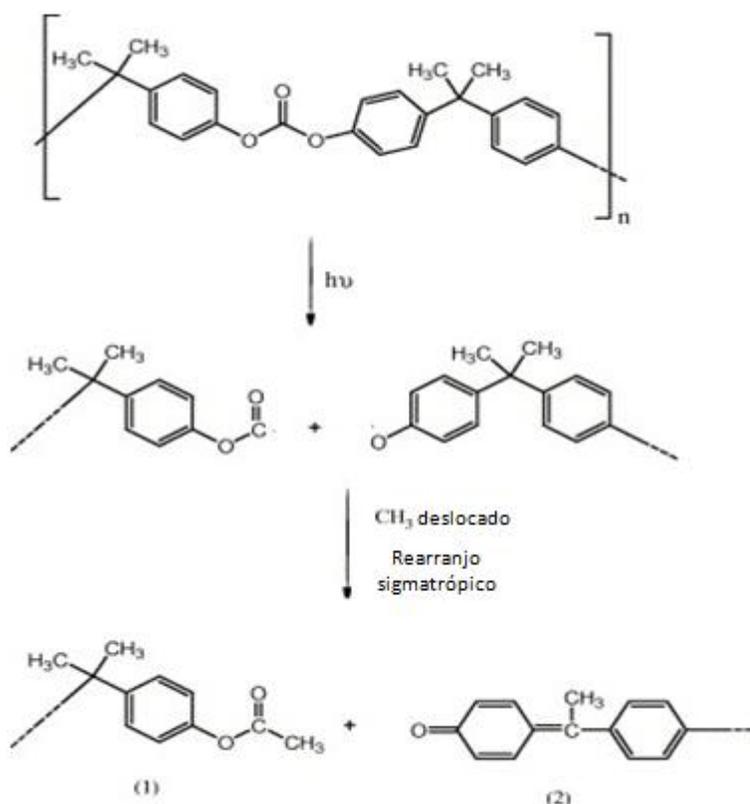


Figura 24: Fotodegradação da PC.

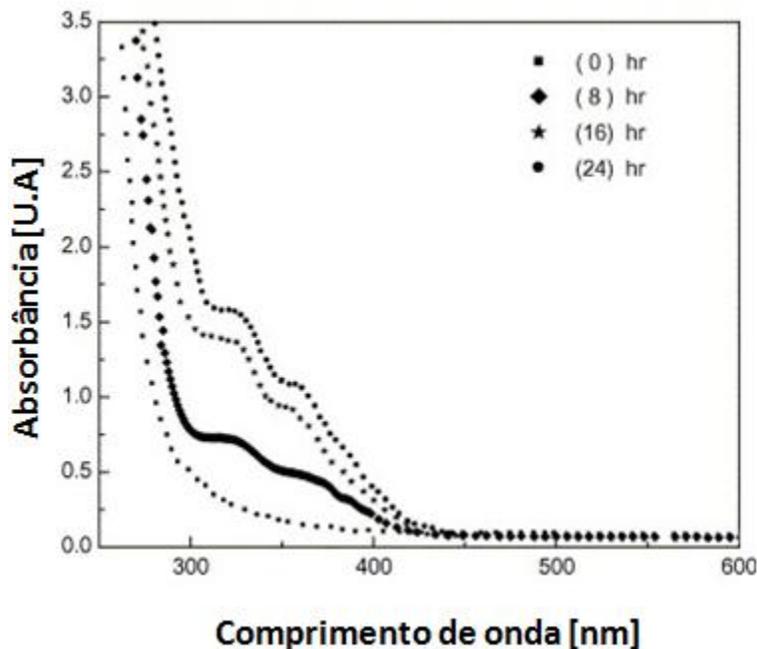


Figura 25: Os espectros de absorção eletrônica para filmes de PC antes e depois de radiação UV.

2.2.3.2 Poliisoprenos

Santos et al.[121] expuseram os filmes de poliisoprenos (PI), a fontes de luz UV diferentes e depois analisaram por infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de UV, antes e após exposição à fonte de UV. As películas de padrões de PI foram separadamente irradiadas por fontes de UV de comprimentos de onda diferentes: 253, 300 e 350 nm. A fotooxidação foi monitorada observando-se a dependência das absorbâncias de IV dos C = C, C = O, e S-H alongamento e os modos de = C-H abanando de *cis e trans*-PI. A irradiação a 253 nm conduz a reticulação do polímero e cruzamento evitando a oxidação completa do filme de polímero. Sob irradiação 300 nm, as reações de cisão de cadeia ocorrem preferencialmente levando à oxidação completa do filme. A irradiação a 350 nm leva a foto-oxidação somente para tempos de exposição maiores do que 12 h.

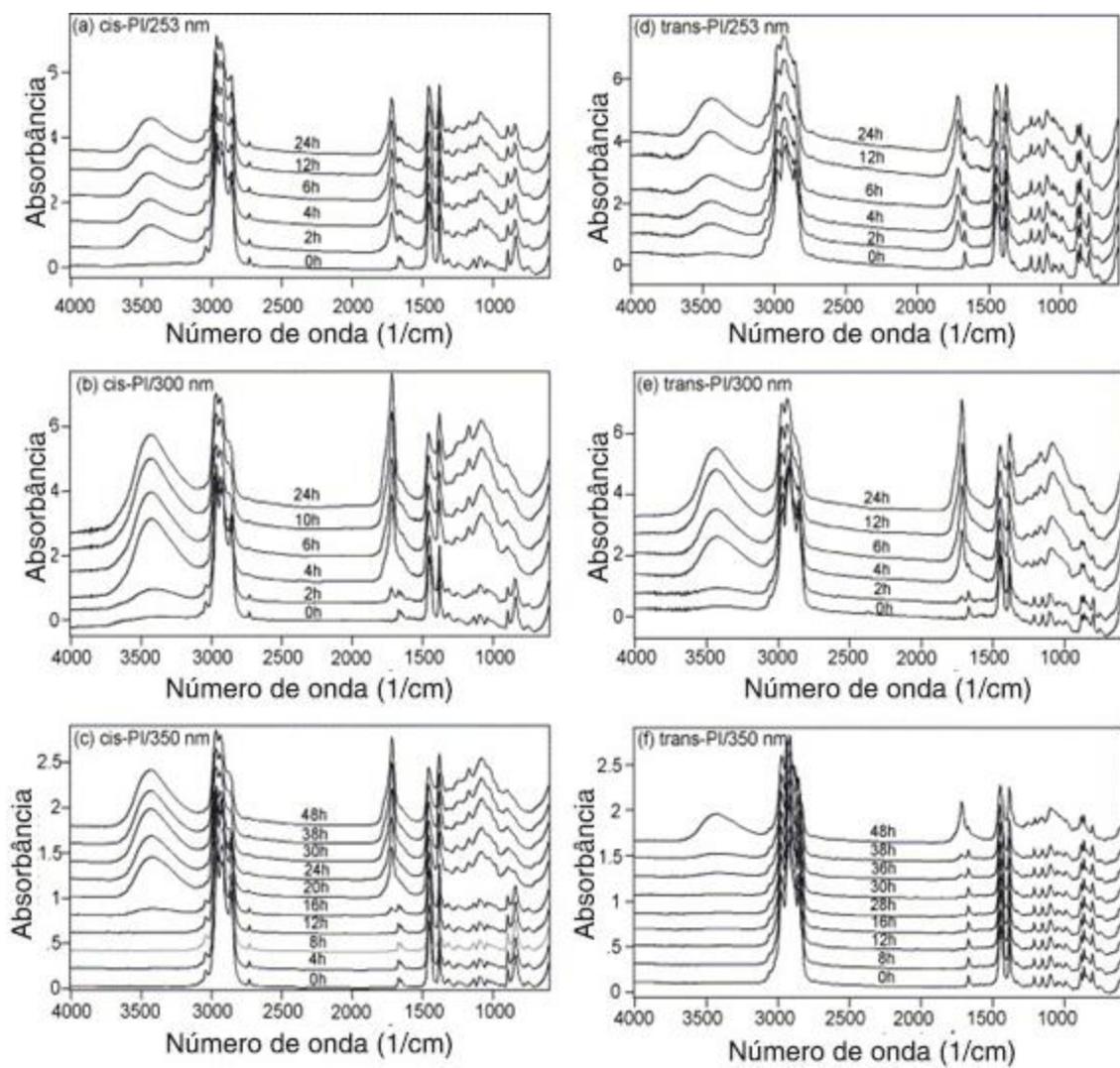


Figura 26: Espectros FTIR de cis-(a-c) e trans-PI (d-f) padrões irradiados com os intervalos de tempo indicados e comprimentos de onda. As espessuras do filme (em mm) são: (a) 26, (b) 15, (c) 50; (d) 22, (e) 10 (f) 43.[121]

2.2.3.3 Polietileno

Geetha et al.[122] estudaram a degradação foto-oxidativa das amostras temperadas de baixa densidade linear (BDL), a densidade do meio (DM) e dois tipos de alta densidade (AD) de filmes de polietileno (PE) usando uma lâmpada de mercúrio de meia pressão Toshiba H-400P ($\lambda \geq 250$ nm). Maiores quantidades de reticulação e acúmulo de produtos de oxidação foram observadas no LLDPE do que nas outras amostras. Os produtos primários da interação entre dienos e oxigênio foram considerados para participar na iniciação das reações de foto-oxidação. O esquema para o foto-oxidação de polietileno é mostrado abaixo.

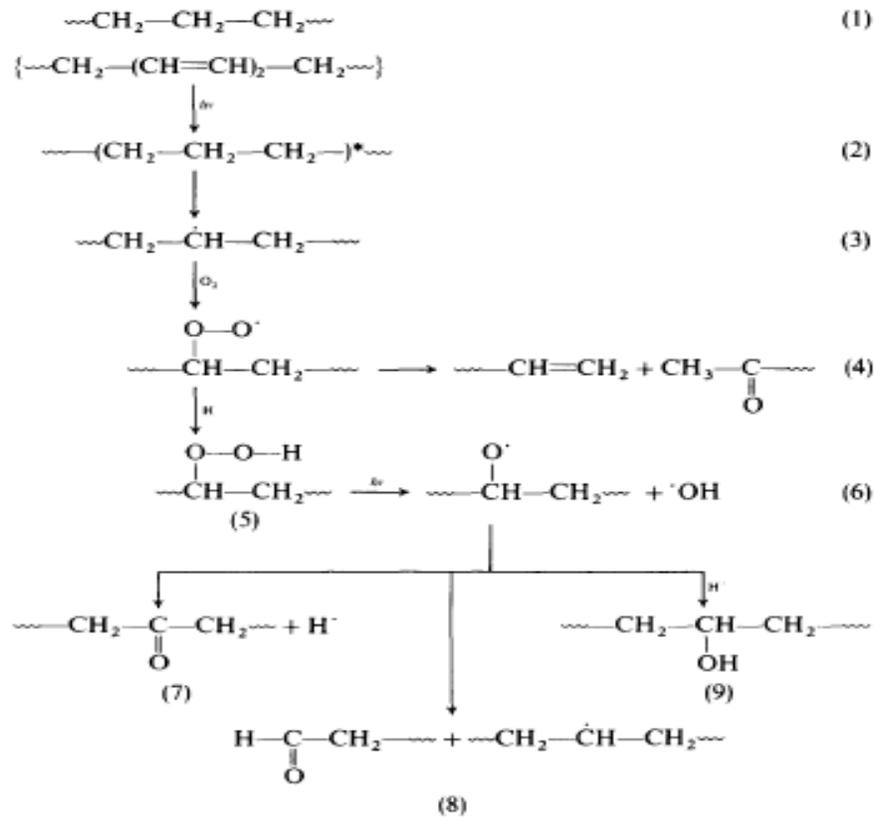


Figura 27: O esquema para a foto-oxidação de polietileno.[122]

2.2.3.4 Poliuretano

Rosu et al.[123] investigaram a mudança IR e amarelamento de poliuretano, como resultado da radiação UV usando uma lâmpada fluorescente tipo UVA-351. A lâmpada tinha um espectro de emissão policromático na gama de 300-540 nm, com o comprimento de onda de pico a 365 nm, e uma intensidade de luz de 30 mWcm^{-1} . A radiação mais energética ($\lambda < 300 \text{ nm}$), não foi encontrada no espectro de luz solar na superfície da terra e foi eliminada usando-se um filtro de vidro borossilicato. As amostras da película foram montadas sobre um dispositivo de rotação, que foi posicionado a uma distância de 60 mm a partir da lâmpada. Os filmes montados foram retirados do dispositivo em tempos diferentes e analisados utilizando-se FT-IR e UV-Vis. Na presença de radiação UV (200 h, $\lambda > 300 \text{ nm}$), o poliuretano aromático sintetizado sofre fotodegradação com a mudança gradual da sua cor. A degradação fotoquímica do poliuretano está associada com a cisão do grupo uretano (Figura 28) e de foto oxidação do CH_2 central de grupo (Figura 29) entre os anéis aromáticos. Estas reações são combinadas com o amarelamento da superfície de poliuretano. A formação de quinona como o produto da reação de degradação de poliuretano cromófora é responsável pelo amarelamento da superfície de poliuretano.

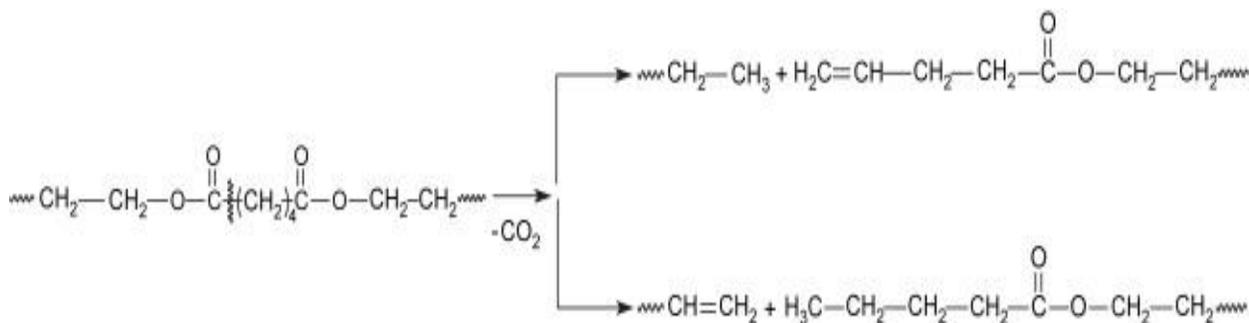


Figura 28: A decomposição das estruturas éster aromáticas (grupo uretano).[123]

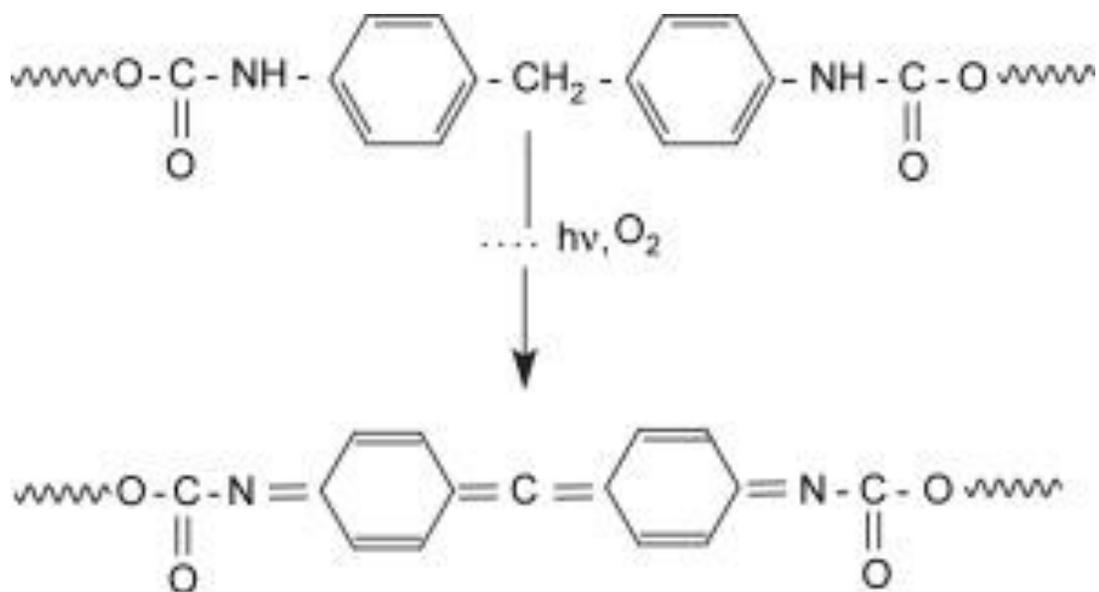


Figura 29: A oxidação do grupo metileno central.[123]

2.2.4 Modificação da superfície UV-assistida usando atmosferas reativas

A vantagem da UV-assistida por modificação da superfície utilizando atmosferas reativas é o baixo custo do método, fácil aplicação e, em muitos casos, a metodologia tem resultados comparáveis aos obtidos por tratamentos de plasma.[124] Além disso, o uso de um meio seco elimina as necessidades de imersão de todo o polímero em uma solução para o tratamento, tal como na reação de enxerto UV discutida na Seção 2.2.2.

2.2.4.1 Modificação da superfície UV-assistida usando organossilanos gasosos

Spanring et al.[94] irradiaram poliestireno na presença de triálquil silanos [etil dimetil silano] (EDMS) (ponto de ebulição 44-46 °C), trimetil silano (TRMS) (gás liquefeito com ponto de ebulição 7 °C). A irradiação UV foi realizada com uma lâmpada de Hg de pressão média (Heraeus, 1000 W). Ambos os EDMS e TRMS são absorvidos dentro da gama de emissão da

lâmpada de Hg MP. Portanto, a emissão de UV desta lâmpada é capaz de EDMS excitantes e moléculas TrMS (Figura 30)

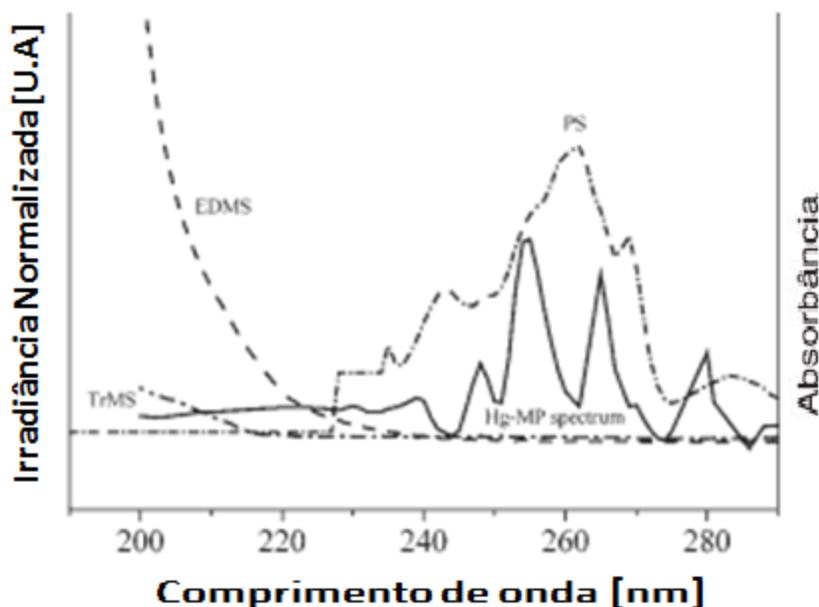


Figura 30: Espectro de emissão da lâmpada de média pressão Hg (linha sólida) em comparação com os espectros de absorção de líquidos EDMS, 98% (linha pontilhada), TRMS gasosos (linha tracejada), e 150 nm PS película (curto-traço-ponto de linha).[94]

No que respeita à energia de dissociação da unidade de Si-H em trialquil silanos R_3Si-H (380 kJ mol^{-1}), a energia de fótons com comprimentos de onda de $\lambda < 315 \text{ nm}$ seria suficiente para clivar essa ligação e a clivagem da ligação Si-C é esperada. Para EDMS, a formação do etilo radical é preferida como este radical é mais estável do que o metilo radical. Este fato tem sido demonstrado em trabalho experimental descrito na literatura e os valores podem ser verificados no *Handbook of Chemistry and CRC Physics*. [125, 126] Em PS dos anéis aromáticos levam a uma absorção de UV ampla que se estende até cerca de 280 nm (ver Figura 30). Consequentemente, tanto o polímero alvo e o trialquil silano são excitados durante a irradiação UV com a lâmpada de Hg. Além disso, os locais de defeito, impurezas vestigiais e catalisadores

residuais em polímeros podem também agir como uma fonte para os radicais durante a iluminação de UV. O mecanismo possível para a reação fotoquímica proposto por Spranring et al. é mostrado na Figura 31.

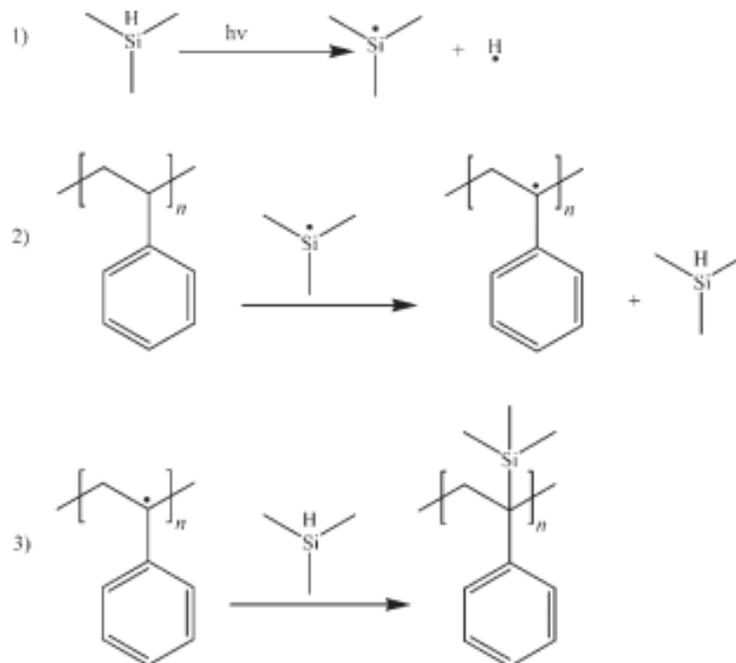


Figura 31: Propostas de reações de radicais livres do PS com trialquil silanos (além da cadeia principal) sob irradiação UV.[94]

No primeiro passo, a irradiação de UV com lâmpada de Hg trialquil silanos $\text{R}_3\text{Si-H}$ produz radicais $\text{R}_3\text{Si}\cdot$ e $\text{H}\cdot$ (passo 1) (ver Figura 31). O alquil sililo radical absorve hidrogênio (provavelmente a partir da cadeia principal α -carbono) da cadeia PS (passo 2). No terceiro passo, os radicais alquil silanos ligam-se irreversivelmente aos macro radicais PS que completar o processo de sililação. O esquema descrito na Figura 31 não considera um ataque radical direto dos radicais alquil silanos do anel fenil. Tal como referido na literatura, os radicais alquil silanos (e também anions de organo silanos) podem sofrer reações de substituição nucleofílica em anéis

aromáticos. Isto foi descoberto por Wetzel et al. em soluções alcoólicas e para reações em fase gasosa de silanos, na presença de alcoóis. Embora nas nossas experiências com alcoóis as superfícies de PS não estejam presentes, tais reações de substituição núcleo fílicas não devem ser negligenciadas.[127]

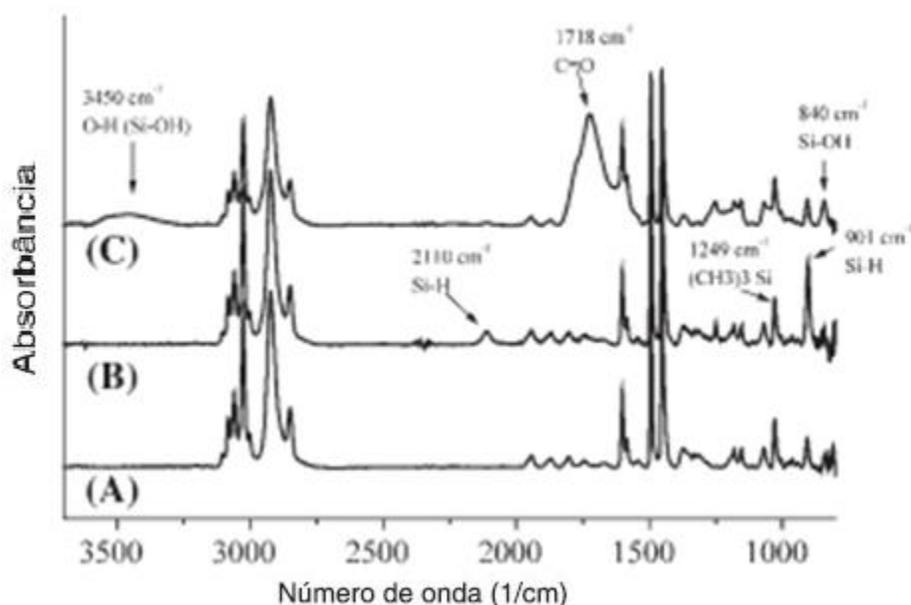


Figura 32: Os espectros de FT-IR de uma película de PS antes da irradiação UV (A), após a irradiação UV (B) sob atmosfera de EDMS (Hg lâmpada, 10 min), e depois da irradiação na presença de O₂, após 10 min de irradiação (C).

Películas de poliestireno (espessura de 150 nm) foram irradiadas com a lâmpada UV de Hg, na presença de EDMS sob exclusão de oxigênio. Os espectros de FT-IR (intervalo de 3500-800 cm⁻¹) foram registrados após diferentes períodos de tempo. De espectros FT-IR a introdução de grupos alquil silanos para a superfície de polímero foi evidenciados (ver Figura 32). Picos característicos alquil silanos apareceram logo após 10 min de iluminação UV e aumentou a irradiação UV prolongada. Uma banda acentuada em 1249 cm⁻¹ é atribuída à vibração de deformação simétrica-CH₃ e uma banda a 840 cm⁻¹ é atribuída à deformação de balanço Si-C nos

grupos, tais como Si-(CH₃)₃. Além desta banda, uma vibração de estiramento representando Si-H em 2110 cm⁻¹ e um pico a 901 cm⁻¹ (atribuído à vibração de deformação Si-H) evoluíram. Após 20 min de irradiação uma banda extremamente fraca, em torno de 1700 cm⁻¹ devido à vibração do alongamento, C=O tornou-se perceptível. Este sinal pode ser devido aos vestígios de O₂ ou pós-exposição a reações da superfície modificada com a atmosfera ambiente.

Mesmo após a irradiação muito longa de UV (até 45 min) as bandas FT-IR, típicas para as unidades de aromáticos em poliestireno (> 3000 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹), permaneceram praticamente inalteradas. Com o tempo de aumento de irradiação de UV o sinal significativo para os grupos organo silanos em 1249 cm⁻¹ aumentou em intensidade e, em seguida, manteve-se constante após 30 min de irradiação. Os sinais da unidade de Si-H tornaram-se visíveis após 5 min de irradiação e não aumentaram significativamente depois da iluminação prolongada. A introdução do grupo Si-H para a superfície de PS foi bastante inesperada. Para demonstrar a existência de grupos Si-H para a superfície de PS, uma oxidação deliberada da superfície PS modificada, carregando Si-H e unidades trialkil sililo, foi realizado por irradiação UV numa atmosfera de oxigênio (100% de O₂). Depois de um tempo de irradiação de 10 min, bandas características para os grupos hidróxilos foram detectados em 3450 cm⁻¹ (estiramento OH) e 840 cm⁻¹ (Si-OH) estiramento (ver Figura 32). Ao mesmo tempo, tanto os sinais de Si-H em 2110 e 901 cm⁻¹ desapareceram completamente. No entanto, o sinal a 1249 cm⁻¹ (típico das unidades de trialkil sililo) mantiveram-se praticamente constantes. Mesmo após a oxidação das bandas aromáticas de reação permaneceram quase constantes. Após a oxidação por UV um sinal muito intenso e amplo em 1718 cm⁻¹ também foi detectado. Este sinal pode ser atribuído a espécies de carbonilos, tais como aldeídos, que são produtos de oxidação típicos em PS. Com esta oxidação deliberada, os grupos Si-H na superfície foram oxidados a grupos Si-OH. As reações colaterais, tais como a introdução do grupo C=O, não poderiam ser evitadas.[94]

Buchgraber et al.[128] usaram os mesmos trialkil silanos para padronização foto induzidos de polímeros eletroluminescentes como um novo campo de aplicação para este tipo de compostos organo silano. Sob irradiação UV, trialkil silanos seletivamente saturaram os grupos

vinileno em poli (p-fenileno vinileno) (PPV) do tipo polímeros, deixando unidades aromáticas praticamente não afetadas (foto branqueamento seletivo).

Na nossa experimento, poliuretano, polissulfona e trimethoxypropyl silano (TMPSi) absorvem fótons UV da lâmpada de Hg e geração de radicais nas superfícies do polímero ou na fase gasosa são esperados. Esses processos complexos radicais levaria a enxertia reações. Energia dos fótons de comprimento de onda inferior a 315 nm, é suficiente para a clivagem de ligações Si-C e Si-O laços de TMPSi. Após a irradiação UV na presença de TMPSi, as amostras de polímero tratadas foram fixados a 90 ° C durante duas horas. O processo de aquecimento aumenta a velocidade de reacções de condensação de silanos que modificar a superfície de hidrofobicidade.

2.2.4.2 Modificação Assistida da superfície por UV usando PBr₃ gasoso

Um novo método para a modificação de superfícies de polímeros com grupos contendo fósforo é descrito por Buchgraber et al.[129] As películas de polibutadieno foram irradiadas usando lâmpada de média pressão UV-Hg (Heraeus 1000 W) na presença de vapor de PBr₃ como um agente de fotoreativo. Após a reação subsequente com água sob condições aeróbicas, os grupos ácidos fosfônicos estavam presentes na superfície. Do mesmo modo, a metanólise rendeu ésteres de ácido fosfônico na superfície do polímero. Estas conversões foram evidenciadas por IR e XPS. Usando máscaras de contato, uma modificação modelada com grupos contendo fósforo foi alcançada (Figura 33). O acessório induzido por UV de grupos de ácido fosfônicos sobre superfícies de polímeros é um caminho para superfícies biocompatíveis, por exemplo, para materiais protéticos.

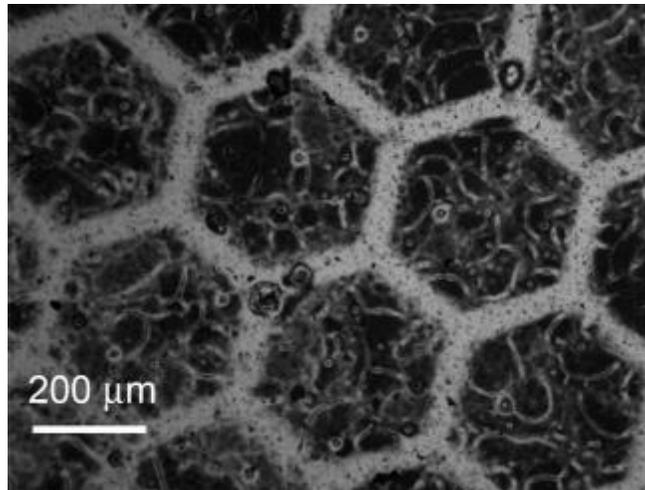


Figura 33: Micrografia óptica de um filme de polibutadieno modelado após 120 s de irradiação UV em PBr_3 atmosfera e posterior hidrólise.[128]

2.2.4.3 Modificação da superfície assistida por UV utilizando ar

Bormashenko et al.[130] estudaram a irradiação UV de filmes polissulfona e poliétersulfona com uma lâmpada de Hg a um comprimento de onda de 254 nm por fotólise de tempo variando de 10 a 90 minutos em atmosfera de ar. Os filmes expostos a estes tratamentos demonstraram uma redução importante no seu ângulo de contato. A partir dos ângulos de contato iniciais de polissulfona (84°) e poliétersulfona (79°) a irradiação UV diminuiu o ângulo de contato final para 20° para ambos os polímeros após 90 minutos de irradiação. O ângulo de contato sobre os substratos irradiados demonstrou efeito de envelhecimento típico. Por exemplo, quando uma película poliétersulfona foi irradiada durante 90 minutos e depois mantida em condições ambiente durante 60 minutos, o ângulo de contato aumentou para 35° e voltou aos seus valores iniciais após enxaguar a película com água bidestilada e secagem. Com base nestes resultados, Bormashenko et al.[130] sugeriram que este tipo de irradiação UV pode fornecer um meio de controlar a propagação de líquidos em filmes polissulfona e poliétersulfona que podem ser promissores para uso em aplicações micro fluídicas.

III. Conclusões

Os resultados obtidos na presente tese de doutorado geraram a publicação de dois artigos nas áreas de modificações de polímeros por irradiação UV e super-hidrofobicidade, uma patente na área de preparação de superfícies super-hidrofóbicas e pelo menos um artigo que está em preparação na área de super-hidrofobicidade.

A metodologia de preparação de superfícies super-hidrofóbicas foi desenvolvida utilizando metodologias simples e ambientalmente corretas com o uso de nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas com compostos de silanos. As superfícies tratadas mostraram comportamento super-hidrofóbico tanto no modo estático com dinâmico com histereses menores a 10 graus.

Foi possível controlar o grau de histereses através das condições de hidrólise dos grupos silanois. Controlando a hidrólise em presença de água, o número de grupos OH na superfície dos materiais tratados pode ser controlado e em função disso puderam ser obtidas superfícies super-hidrofóbicas com idêntico comportamento estático super-hidrofóbico a das superfícies autolimpantes, mas com histereses maiores de ~ 30 graus onde a gota não rola e somente cai quando a amostra é virada. A concentração de agrupamentos OH foi cuidadosamente caracterizada por técnicas sensíveis à concentração química superficial como FTIR-ATR, XPS e NEXAFS.

Filmes de polipropileno de diversas espessuras, desde ~ 200 nm até 2 mm, foram modificados com radiação eletromagnética assistida na presença de atmosferas reativas obtendo superfícies hidrofílicas e com grupos funcionais específicos que dão ao material propriedades físico-químicas permanentes. Por exemplo:

- A utilização de radiação UV em presença de vapores de ácido acrílico produz um recobrimento de ácido poliacrílico permanente nos filmes de PP mudando completamente suas características físico-químicas superficiais, mas mantendo as características de volume do PP intactas. Os

resultados são muito similares aos tratamentos de plasma por polimerização com ácido acrílico com a vantagem da simplicidade experimental no uso de radiação UV.

- Quando filmes de PP foram irradiados com radiação VUV na presença de ar as superfícies de PP passaram de hidrofóbicas (~110 graus) a hidrofílicas. A hidrofilicidade obtida permaneceu por longos períodos de tempo o que contrasta com tratamentos tradicionais de plasma ou coroa.

- Finalmente a utilização de radiação síncrotron permitiu estudar o processo de funcionalização em atmosferas de oxigênio puro. Filmes de PP foram irradiados a diferentes energias antes e depois da borda *K* de absorção do C em condições de ultra alto vácuo e expostos a atmosferas de oxigênio a baixas pressões. Os resultados mostraram eficientes processos de funcionalização a específicas energias de excitação onde a absorção do grupo metilo do PP pode ter uma participação importante na oxidação superficial observada.

IV. Referências Bibliográficas

- [1] T. Shi, M. Shao, H. Zhang, Q. Yang, X. Shen, Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 1474-1479.
- [2] Y. Zhou, B. Wang, X. Zhang, M. Zhao, E. Li, H. Yan, The modifications of the surface wettability of amorphous carbon films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335 (2009) 128-132.
- [3] T.P. Goloub, L.K. Koopal, B.H. Bijsterbosch, M.P. Sidorova, Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Surface Charge Effects, *Langmuir*, 12 (1996) 3188-3194.
- [4] D. Aronov, G. Rosenman, Surface energy modification by electron beam, *Surface Science*, 601 (2007) 5042-5049.
- [5] J.L. Cezeaux, C.E. Romoser, R.S. Benson, C.K. Buck, J.E. Sackman, VUV modification promotes endothelial cell proliferation on PTFE vascular grafts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 193-196.
- [6] L.J. Jallo, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, R.N. Dave, C.E. Johnson, The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity, *Powder Technology*, 204 (2010) 63-70.
- [7] E.B. Dussan, On the Spreading of Liquids on Solid Surfaces: Static and Dynamic Contact Lines, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 11 (1979) 371-400.
- [8] Z. Cheng, S.-H. Teoh, Surface modification of ultra thin poly (ϵ -caprolactone) films using acrylic acid and collagen, *Biomaterials*, 25 (2004) 1991-2001.
- [9] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 5115-5118.
- [10] C.-T. Hsieh, M.-H. Lai, Y.-S. Cheng, Fabrication and superhydrophobicity of fluorinated titanium dioxide nanocoatings, *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (2009) 237-242.

- [11] Y. Hu, S. Huang, S. Liu, W. Pan, A corrosion-resistance superhydrophobic TiO₂ film, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 7460-7464.
- [12] W. Sun, S. Zhou, P. Chen, L. Peng, Reversible switching on superhydrophobic TiO₂ nano-strawberry films fabricated at low temperature, *Chemical Communications*, (2008) 603-605.
- [13] H. Tang, H. Wang, J. He, Superhydrophobic Titania Membranes of Different Adhesive Forces Fabricated by Electrospinning, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 14220-14224.
- [14] X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, D.A. Tryk, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, Superhydrophobic TiO₂ Surfaces: Preparation, Photocatalytic Wettability Conversion, and Superhydrophobic-Superhydrophilic Patterning, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 14521-14529.
- [15] Y. Berdichevsky, J. Khandurina, A. Guttman, Y.H. Lo, UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97 (2004) 402-408.
- [16] G. Cantero, A. Arbelaz, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 1247-1254.
- [17] S.R. Holmes-Farley, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Wetting of functionalized polyethylene film having ionizable organic acids and bases at the polymer-water interface: relations between functional group polarity, extent of ionization, and contact angle with water, *Langmuir*, 4 (1988) 921-937.
- [18] J.E. Kilduff, S. Mattaraj, J.P. Pieracci, G. Belfort, Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter, *Desalination*, 132 (2000) 133-142.
- [19] É. Kiss, I. Bertóti, E.I. Vargha-Butler, XPS and Wettability Characterization of Modified Poly(lactic acid) and Poly(lactic/glycolic acid) Films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245 (2002) 91-98.
- [20] H. Lim, Y. Lee, S. Han, J. Cho, K.-J. Kim, Surface treatment and characterization of PMMA, PHEMA, and PHPMA, in, *AVS*, 2001, pp. 1490-1496.
- [21] Z. Ma, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane, *Journal of Membrane Science*, 272 (2006) 179-187.
- [22] B. Pukánszky, E. Fekete, *Adhesion and Surface Modification*

Mineral Fillers in Thermoplastics I, in: J. Jancar, E. Fekete, P. Hornsby, J. Jancar, B. Pukánszky, R. Rothon (Eds.), Springer Berlin / Heidelberg, 1999, pp. 109-153.

[23] P.H. Sellenet, B. Allison, B.M. Applegate, J.P. Youngblood, Synergistic Activity of Hydrophilic Modification in Antibiotic Polymers, *Biomacromolecules*, 8 (2006) 19-23.

[24] J.M. Yang, H.T. Lin, T.H. Wu, C.-C. Chen, Wettability and antibacterial assessment of chitosan containing radiation-induced graft nonwoven fabric of polypropylene-g-acrylic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) 1331-1336.

[25] W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, Temperature/Light Dual-Responsive Surface with Tunable Wettability Created by Modification with an Azobenzene-Containing Copolymer, *Macromolecules*, 39 (2006) 1300-1303.

[26] R.N. Wenzel, RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER, *Industrial & Engineering Chemistry*, 28 (1936) 988-994.

[27] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40 (1944) 546-551.

[28] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets, *Langmuir*, 18 (2002) 5818-5822.

[29] D. Öner, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, *Langmuir*, 16 (2000) 7777-7782.

[30] S.H. Kim, J.-H. Kim, B.-K. Kang, H.S. Uhm, Superhydrophobic CF_x Coating via In-Line Atmospheric RF Plasma of He-CF₄-H₂, *Langmuir*, 21 (2005) 12213-12217.

[31] M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Groups, *Langmuir*, 21 (2005) 7299-7302.

[32] J. Carpentier, G. Grundmeier, Chemical structure and morphology of thin bilayer and composite organosilicon and fluorocarbon microwave plasma polymer films, *Surface and Coatings Technology*, 192 (2005) 189-198.

[33] X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, S. Nishimoto, H. Saito, T. Murakami, A. Fujishima, Preparation and Photocatalytic Wettability Conversion of TiO₂-Based Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 22 (2006) 9477-9479.

[34] D. Quéré, Rough ideas on wetting, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 313 (2002) 32-46.

- [35] J. Jopp, H. Gröll, R. Yerushalmi-Rozen, Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size, *Langmuir*, 20 (2004) 10015-10019.
- [36] H.Y. Erbil, C.E. Cansoy, Range of Applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter Equations for Superhydrophobic Surfaces†, *Langmuir*, 25 (2009) 14135-14145.
- [37] L. Gao, T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie Were Wrong, *Langmuir*, 23 (2007) 3762-3765.
- [38] M.V. Panchagnula, S. Vedantam, Comment on How Wenzel and Cassie Were Wrong by Gao and McCarthy, *Langmuir*, 23 (2007) 13242-13242.
- [39] A. Marmur, E. Bittoun, When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations, *Langmuir*, 25 (2009) 1277-1281.
- [40] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 202 (1997) 1-8.
- [41] X. Gao, L. Jiang, Biophysics: Water-repellent legs of water striders, *Nature*, 432 (2004) 36-36.
- [42] M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, Y. Chen, Artificial Lotus Leaf by Nanocasting, *Langmuir*, 21 (2005) 8978-8981.
- [43] T. Sun, L. Feng, X. Gao, L. Jiang, Bioinspired Surfaces with Special Wettability, *Accounts of Chemical Research*, 38 (2005) 644-652.
- [44] W. Lee, M.-K. Jin, W.-C. Yoo, J.-K. Lee, Nanostructuring of a Polymeric Substrate with Well-Defined Nanometer-Scale Topography and Tailored Surface Wettability, *Langmuir*, 20 (2004) 7665-7669.
- [45] A. Lafuma, D. Quere, Superhydrophobic states, *Nat Mater*, 2 (2003) 457-460.
- [46] N.A. Patankar, Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces, *Langmuir*, 20 (2004) 7097-7102.
- [47] W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. Öner, J. Youngblood, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples, *Langmuir*, 15 (1999) 3395-3399.
- [48] A. Marmur, The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability, *Langmuir*, 20 (2004) 3517-3519.

- [49] L. Barbieri, E. Wagner, P. Hoffmann, Water Wetting Transition Parameters of Perfluorinated Substrates with Periodically Distributed Flat-Top Microscale Obstacles, *Langmuir*, 23 (2007) 1723-1734.
- [50] C.W. Extrand, Criteria for Ultralyophobic Surfaces, *Langmuir*, 20 (2004) 5013-5018.
- [51] B. He, N.A. Patankar, J. Lee, Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 19 (2003) 4999-5003.
- [52] R.E. Johnson, R.H. Dettre, Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 1744-1750.
- [53] H. Kusumaatmaja, J.M. Yeomans, Modeling Contact Angle Hysteresis on Chemically Patterned and Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 23 (2007) 6019-6032.
- [54] G. McHale, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 20 (2004) 10146-10149.
- [55] J. Zhang, D.Y. Kwok, Contact Line and Contact Angle Dynamics in Superhydrophobic Channels, *Langmuir*, 22 (2006) 4998-5004.
- [56] S. Wang, L. Jiang, Definition of Superhydrophobic States, *Advanced Materials*, 19 (2007) 3423-3424.
- [57] M. Jin, X. Feng, L. Feng, T. Sun, J. Zhai, T. Li, L. Jiang, Superhydrophobic Aligned Polystyrene Nanotube Films with High Adhesive Force, *Advanced Materials*, 17 (2005) 1977-1981.
- [58] K. Autumn, Y.A. Liang, S.T. Hsieh, W. Zesch, W.P. Chan, T.W. Kenny, R. Fearing, R.J. Full, Adhesive force of a single gecko foot-hair, *Nature*, 405 (2000) 681-685.
- [59] C.A. García-González, J. Fraile, A. López-Periago, C. Domingo, Preparation of silane-coated TiO₂ nanoparticles in supercritical CO₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, 338 (2009) 491-499.
- [60] E. Hosono, H. Matsuda, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou, Synthesis of a Perpendicular TiO₂ Nanosheet Film with the Superhydrophilic Property without UV Irradiation, *Langmuir*, 23 (2007) 7447-7450.
- [61] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, 12 (1996) 2125-2127.
- [62] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, *Advanced Materials*, 14 (2002) 1857-1860.

- [63] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, A. Fujishima, Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties, *Langmuir*, 16 (2000) 7044-7047.
- [64] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chemical Reviews*, 105 (2005) 1103-1170.
- [65] N. García, E. Benito, J. Guzmán, P. Tiemblo, Use of p-Toluenesulfonic Acid for the Controlled Grafting of Alkoxysilanes onto Silanol Containing Surfaces: Preparation of Tunable Hydrophilic, Hydrophobic, and Super-Hydrophobic Silica, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 5052-5060.
- [66] F. Shi, J. Niu, Z. Liu, Z. Wang, M. Smet, W. Dehaen, Y. Qiu, X. Zhang, To Adjust Wetting Properties of Organic Surface by In Situ Photoreaction of Aromatic Azide, *Langmuir*, 23 (2006) 1253-1257.
- [67] K.K.S. Lau, J. Bico, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, G.H. McKinley, K.K. Gleason, Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests, *Nano Letters*, 3 (2003) 1701-1705.
- [68] F. Shi, X. Chen, L. Wang, J. Niu, J. Yu, Z. Wang, X. Zhang, Roselike Microstructures Formed by Direct In Situ Hydrothermal Synthesis: From Superhydrophilicity to Superhydrophobicity, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 6177-6180.
- [69] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, L. Jiang, Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 1805-1809.
- [70] M. Ma, R.M. Hill, J.L. Lowery, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge, Electrospun Poly(Styrene-block-dimethylsiloxane) Block Copolymer Fibers Exhibiting Superhydrophobicity, *Langmuir*, 21 (2005) 5549-5554.
- [71] H.Y. Erbil, A.L. Demirel, Y. Avci, O. Mert, Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface, *Science*, 299 (2003) 1377-1380.
- [72] L. Zhang, Z. Zhou, B. Cheng, J.M. DeSimone, E.T. Samulski, Superhydrophobic Behavior of a Perfluoropolyether Lotus-Leaf-like Topography, *Langmuir*, 22 (2006) 8576-8580.
- [73] H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii, Environmentally Stable Super Water-Repellent Poly(alkylpyrrole) Films, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 3453-3456.

- [74] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2003) 62-63.
- [75] T. Baldacchini, J.E. Carey, M. Zhou, E. Mazur, Superhydrophobic Surfaces Prepared by Microstructuring of Silicon Using a Femtosecond Laser, *Langmuir*, 22 (2006) 4917-4919.
- [76] N. Verplanck, E. Galopin, J.-C. Camart, V. Thomy, Y. Coffinier, R. Boukherroub, Reversible Electrowetting on Superhydrophobic Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 7 (2007) 813-817.
- [77] B. Qian, Z. Shen, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates, *Langmuir*, 21 (2005) 9007-9009.
- [78] X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Wang, L. Jiang, X. Li, Polyelectrolyte Multilayer as Matrix for Electrochemical Deposition of Gold Clusters: Toward Super-Hydrophobic Surface, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 3064-3065.
- [79] N. Zhao, F. Shi, Z. Wang, X. Zhang, Combining Layer-by-Layer Assembly with Electrodeposition of Silver Aggregates for Fabricating Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 21 (2005) 4713-4716.
- [80] D.K. Sarkar, N. Saleema, One-step fabrication process of superhydrophobic green coatings, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 2483-2486.
- [81] S. Wang, J. Shi, C. Liu, C. Xie, C. Wang, Fabrication of a superhydrophobic surface on a wood substrate, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9362-9365.
- [82] C. Liu, S. Wang, J. Shi, C. Wang, Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 761-765.
- [83] T. Ishizaki, Y. Masuda, M. Sakamoto, Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution, *Langmuir*, 27 (2011) 4780-4788.
- [84] L. Cao, A.K. Jones, V.K. Sikka, J. Wu, D. Gao, Anti-Icing Superhydrophobic Coatings, *Langmuir*, 25 (2009) 12444-12448.
- [85] F. Basarir, E.Y. Choi, S.H. Moon, K.C. Song, T.H. Yoon, Electrochemical properties of PP membranes with plasma polymer coatings of acrylic acid, *Journal of Membrane Science*, 260 (2005) 66-74.

- [86] D.E. Weibel, C. Vilani, A.C. Habert, C.A. Achete, Surface modification of polyurethane membranes using RF-plasma treatment with polymerizable and non-polymerizable gases, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 4190-4194.
- [87] S. Sartori, A. Rechichi, G. Vozzi, M. D'Acunto, E. Heine, P. Giusti, G. Ciardelli, Surface modification of a synthetic polyurethane by plasma glow discharge: Preparation and characterization of bioactive monolayers, *Reactive and Functional Polymers*, 68 (2008) 809-821.
- [88] A.R. Blythe, D. Briggs, C.R. Kendall, D.G. Rance, V.J.I. Zichy, Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion, *Polymer*, 19 (1978) 1273-1278.
- [89] C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, Polymer surface modification by plasmas and photons, *Surface Science Reports*, 24 (1996) 1-54.
- [90] H.-S. Choi, Y.-S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S.-W. Myung, B.-C. Shin, Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface, *Surface and Coatings Technology*, 182 (2004) 55-64.
- [91] S.A. Voronin, M. Zelzer, C. Fotea, M.R. Alexander, J.W. Bradley, Pulsed and Continuous Wave Acrylic Acid Radio Frequency Plasma Deposits: Plasma and Surface Chemistry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 3419-3429.
- [92] S.A. Mitchell, A.H.C. Poulsson, M.R. Davidson, R.H. Bradley, Orientation and confinement of cells on chemically patterned polystyrene surfaces, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46 (2005) 108-116.
- [93] K.M. Awenat, P.J. Davis, M.G. Moloney, W. Ebenezer, A chemical method for the convenient surface functionalisation of polymers, *Chemical Communications*, (2005) 990-992.
- [94] J. Spanring, C. Buchgraber, M.F. Ebel, R. Svagera, W. Kern, UV Assisted Surface Modification of Polystyrene in the Presence of Trialkylsilanes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 (2005) 2248-2256.
- [95] J.M. Goddard, J.H. Hotchkiss, Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 698-725.
- [96] G. Tao, A. Gong, J. Lu, H.-J. Sue, D.E. Bergbreiter, Surface Functionalized Polypropylene: Synthesis, Characterization, and Adhesion Properties, *Macromolecules*, 34 (2001) 7672-7679.
- [97] J.-S. Kong, D.-J. Lee, H.-D. Kim, Surface modification of low-density polyethylene (LDPE) film and improvement of adhesion between evaporated copper metal film and LDPE, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1677-1690.

- [98] D.E. Weibel, A.F. Michels, F. Horowitz, R. da Silva Cavalheiro, G.V. da Silva Mota, Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5489-5495.
- [99] R. Rajajeyaganthan, F. Kessler, P.H. de Mour Leal, S. Kühn, D.E. Weibel, Surface Modification of Synthetic Polymers Using UV Photochemistry in the Presence of Reactive Vapours, *Macromolecular Symposia*, 299-300 (2011) 175-182.
- [100] J.G.P. Calvert, *Photochemistry* in, John Wiley, New York, 1966.
- [101] N.S.R. Allen, *New trends in the photochemistry of polymers*, in, Elsevier Applied Science Publications, London, 1985.
- [102] J.P. Deng, W.T. Yang, B. Rånby, Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride, and their charge transfer complex. I. VAc(1), *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (2000) 1513-1521.
- [103] J.P. Deng, W.T. Yang, B. Rånby, Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride, and their charge transfer complex. II. VAc(2), *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (2000) 1522-1531.
- [104] C. Decker, K. Zahouily, Light-stabilization of polymeric materials by grafted UV-cured coatings, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36 (1998) 2571-2580.
- [105] B. Pan, K. Viswanathan, C.E. Hoyle, R.B. Moore, Photoinitiated grafting of maleic anhydride onto polypropylene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (2004) 1953-1962.
- [106] T. Kondo, M. Koyama, H. Kubota, R. Katakai, Characteristics of acrylic acid and N-isopropylacrylamide binary monomers-grafted polyethylene film synthesized by photografting, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998) 2057-2064.
- [107] D. Ruckert, G. Geuskens, Surface modification of polymers—IV. Grafting of acrylamide via an unexpected mechanism using a water soluble photo-initiator, *European Polymer Journal*, 32 (1996) 201-208.
- [108] P. Böhme, H.-G. Hicke, M. Ulbricht, J.-H. Fuhrhop, FT-IR spectroscopic investigations of photochemical grafting of amphiphiles onto polyacrylonitrile surfaces, *Journal of Applied Polymer Science*, 55 (1995) 1495-1505.
- [109] M.A. Harmer, Photomodification of surfaces using heterocyclic azides, *Langmuir*, 7 (1991) 2010-2012.

- [110] V. Thom, K. Jankova, M. Ulbricht, J. Kops, G. Jonsson, Synthesis of photoreactive α -4-azidobenzoyl- ω -methoxy-poly(ethylene glycol)s and their end-on photo-grafting onto polysulfone ultrafiltration membranes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199 (1998) 2723-2729.
- [111] W. Kaminsky, I. Beulich, M. Arndt-Rosenau, Copolymerization of ethene with cyclic and other sterically hindered olefins, *Macromolecular Symposia*, 173 (2001) 211-226.
- [112] T. Matsuda, N. Saito, T. Sugawara, Ceric-Ion-Initiating Surface Graft Polymerization with Regional Control and Dimensional Precision, *Macromolecules*, 29 (1996) 7446-7451.
- [113] H. Ziani-Cherif, K. Imachi, T. Matsuda, Preparation of Aryldiazonium-, Aryldiazo-, and Arylazido-Derivatized Copolymers and Their Surface Photografting, *Macromolecules*, 32 (1999) 3438-3447.
- [114] W. Yang, B. Rånby, Radical Living Graft Polymerization on the Surface of Polymeric Materials, *Macromolecules*, 29 (1996) 3308-3310.
- [115] J.-P. Deng, W.-T. Yang, Self-initiating performance of maleic anhydride on surface photografting polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39 (2001) 3246-3249.
- [116] M. Asano, J. Chen, Y. Maekawa, T. Sakamura, H. Kubota, M. Yoshida, Novel UV-induced photografting process for preparing poly(tetrafluoroethylene)-based proton-conducting membranes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45 (2007) 2624-2637.
- [117] C.-M. Xing, J.-P. Deng, W.-T. Yang, Surface Functionalization of Polypropylene Film via UV-Induced Photografting of N-Vinylpyrrolidone/Maleic Anhydride Binary Monomers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 (2005) 1106-1113.
- [118] P. Wang, K.L. Tan, C.C. Ho, M.C. Khew, E.T. Kang, Surface modification of natural rubber latex films by graft copolymerization, *European Polymer Journal*, 36 (2000) 1323-1331.
- [119] A. Reiser, In *Photoreactive Polymers*, in, Wiley-Interscience, New York, 1989.
- [120] M.D. Migahed, H.M. Zidan, Influence of UV-irradiation on the structure and optical properties of polycarbonate films, *Current Applied Physics*, 6 (2006) 91-96.
- [121] K.A.M. dos Santos, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim, Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 34-43.
- [122] R. Geetha, A. Torikai, S. Nagaya, K. Fueki, Photo-oxidative degradation of polyethylene: Effect of polymer characteristics on chemical changes and mechanical properties. Part 1—Quenched polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 19 (1987) 279-292.

- [123] D. Rosu, L. Rosu, C.N. Cascaval, IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 591-596.
- [124] F. Kessler, S. Kühn, C. Radtke, D.E. Weibel, Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: benefits in relation to plasma treatment, *Polymer International*, (2012) n/a-n/a.
- [125] C. Chatgililoglu, Structural and Chemical Properties of Silyl Radicals, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 1229-1251.
- [126] R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, in, Chemical Rubber Comp. Press, Cleveland, 1983-1984.
- [127] D.M. Wetzel, K.E. Salomon, S. Berger, J.I. Brauman, Gas-phase acidities of organosilanes and electron affinities of organosilyl radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989) 3835-3841.
- [128] C. Buchgraber, R. Svagera, M.F. Ebel, H. Schröttner, W. Kern, UV-Assisted Surface Modification of Polybutadiene with Phosphorus-Containing Groups, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208 (2007) 1159-1167.
- [129] C. Buchgraber, J. Spanring, W. Kern, A. Pogantsch, UV-Induced Modification of Conjugated Polymers Using Gaseous Organosilanes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 (2005) 2362-2372.
- [130] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, Y. Bormashenko, R. Jager, T. Stein, A. Schechter, D. Aurbach, The Reversible Giant Change in the Contact Angle on the Polysulfone and Polyethersulfone Films Exposed to UV Irradiation, *Langmuir*, 24 (2008) 5977-5980.

V Lista de anexos

5.1 Publicações

1. NEXAFS and FTIR-ATR investigation of superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane in aqueous and non-aqueous solvent.

Rajajeyaganthan Ramanathan and Daniel E. Weibel*;

Submitted for corrections to my Ph.D supervisor.

2. Novel liquid-solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane.

Rajajeyaganthan Ramanathan and Daniel E. Weibel*;

Applied Surface Science, 258(20), 2012, 7950-7955.

3. Surface modification of synthetic polymers using UV photochemistry in the presence of reactive vapours

Ramanathan Rajajeyaganthan *, Felipe Kessler, Pedro Henrique de Moura Leal, Sidiney Kuhn, Daniel Eduardo Weibel

Macromolecule Symposia, 2011, 299/300, 175-182.

5.2 Patentes

Patente brasileira – 1

PI1106371-8, “PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS UTILIZANDO NANOPARTICULAS FUNCIONALIZADAS”.

5.3 Apresentações em Congressos

O trabalho realizado no laboratório foi apresentado em vários encontros nacionais e internacionais. (Detalhes dos encontros estão no anexo).

Participações em encontros nacionais: 1

Participações em encontros internacionais: 6



Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Applied Surface Science

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



Novel liquid–solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane

Rajajeyaganthan Ramanathan, Daniel E. Weibel*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 March 2012
Received in revised form 20 April 2012
Accepted 21 April 2012
Available online xxx

Keywords:

Superhydrophobic
TiO₂
Trimethoxypropyl silane
Hysteresis
Adhesion

ABSTRACT

The present paper reports the preparation of very simple and inexpensive superhydrophobic surfaces fabricated using titanium dioxide and lower alkyl chain silane (trimethoxypropyl silane) in aqueous or non-aqueous solvent. The superhydrophobic surfaces fabricated in aqueous or non-aqueous solvent had same static water contact angle, but showed different contact angle hysteresis and liquid–solid adhesion. Superhydrophobic surface fabricated in aqueous solvent showed high contact angle hysteresis (CAH). In addition, liquid–solid adhesion of superhydrophobic surface fabricated in aqueous solvent is different in which the water droplet roll on the surface but will not roll off out of the surface during tilting and fell down when turned upside down. The reason for such high contact angle hysteresis and novel liquid–solid adhesion behavior is explained on the basis of measurements on the superhydrophobic surface using water contact angle (WCA) data, profilometry, SEM images, XPS and FTIR-ATR analysis. These results are compared with the superhydrophobic surface fabricated in non-aqueous solvent which showed self-cleaning properties. Based on WCA, XPS and FTIR-ATR analysis, it is shown that the difference in the CAH is more chemical in origin than morphology.

© 2012 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Surfaces with contact angle for water above 150° are termed as superhydrophobic surfaces. Extensive studies carried out to study such superhydrophobic surfaces reveal the importance of surface roughness and chemical morphology [1–5]. There are two possible wetting states on rough surfaces: the Wenzel [6] (homogeneous) and the Cassie and Baxter [7] (composite) state. In Wenzel state, the water droplets pin the surface in a wet-contact mode without any movement, even if the surface is tilted to vertical position or turned upside down. In Cassie state, water droplet adopts a non-wet contact mode on the solid surface and can roll off easily owing to their low water adhesion. The contact angle hysteresis (CAH) (which is the difference between the advancing and receding water contact angle) on these superhydrophobic surfaces has a value lower than ~10°. Superhydrophobic surface with low CAH are of special interest because of properties like self-cleaning [8], anti-sticking [9] and anti-contamination [1]. These properties are very important for many industrial and biological applications [10,11]. In addition to Wenzel and Cassie–Baxter state there is another state called transition or metastable state. This metastable state is between the Wenzel and Cassie state and a water droplet on this

surface can transit from a composite to a fully wetted state upon external disturbances. For metastable state, a stochastic model of roughness [12] is proposed and in terms of energy, there would be an energy barrier between those two states which can be overcome by external disturbances [13,14]. Jiang et al. [15] proposed a new superhydrophobic state called “Gecko state” and prepared superhydrophobic polystyrene nanotubes surface [16] with high adhesive force mimicking gecko’s foot. It is well known that an increase in the liquid–solid contact area between a water droplet and a superhydrophobic surface contributes to increase in the droplet adhesion to the surface [17–19]. However, the mechanism of simultaneous superhydrophobicity and extremely high water droplet adhesion are not well comprehend [20]. The states of superhydrophobic surface are also a subject of controversy based on contact area, triple phase liquid/air/solid contact line and which state exists in different circumstances [21–24].

Compared with the lotus effect (a superhydrophobic state with low adhesive force widely observed in nature) there is another effect called rose petal effect, a superhydrophobic state with high adhesive force. A water droplet on the surface of the rose petal (rosea Rehd) is spherical in shape and it cannot roll off even when the petal is turned upside down [25]. The wetting behavior of rose petal can be explained by different designs in the surface hierarchical micro and nanostructures. The rose petal microstructure has larger pitch value than lotus leaf, so the water droplet is allowed to impregnate between the microstructure but partially penetrates into the nano structure. This is referred to the Cassie

* Corresponding author. Tel.: +55 5133086204; fax: +55 5133087304.
E-mail address: danielw@iq.ufrgs.br (D.E. Weibel).

impregnating wetting state, in which the wetted surface is less than the Wenzel state but greater than the Cassie–Baxter state [25,26]. The lotus effect tends to be in Cassie's state and rose petal effect in Cassie impregnating wetting state. A recent study confirmed that the superhydrophobic rose petals have different surface micro and nano structures, exhibiting high (Rosa Hybrid Tea, cv. Bairage) and low (Rosa Hybrid Tea, cv. Showtime) adhesion [26]. Regardless of disputes, it seems clear that rose petals offer abundant inspiration for biomimicry. Superhydrophobic surface with high adhesion have various potential application such as transport of liquid micro droplets over a surface without sliding or rolling away [16]. Liquid–solid adhesion on superhydrophobic surface is mainly governed by the surface geometrical structure and surface composition. Normally, the liquid–solid adhesion is assessed by the CAH and it is influenced by thermodynamic and kinetic factors such as surface structure and heterogeneity, chemical heterogeneity, triple phase contact line, liquid penetration, surface mobility, surface defects, etc. [27,28].

Titanium dioxide (TiO₂) has a widespread use in variety of application like photo-catalysis, solar cells, pigments and so forth. Superhydrophobic surface using titanium dioxide is an interesting area of research from a decade ago to till date [2,29–31]. Superhydrophobic titanium dioxide surfaces have gradually received attention because they exhibit extraordinary wettability conversion from superhydrophobicity to superhydrophilicity under UV irradiation [4,29,32]. Superhydrophobic surfaces of less adhesion using titanium dioxide are also fabricated and studied. In the present study, we have fabricated a superhydrophobic surface with novel adhesion behavior using titanium dioxide in which water droplet will roll on the surface on tilting but will not roll off out of surface but when turned upside down it will fall down. The prepared superhydrophobic surfaces were characterized by water contact angle (WCA) measurements, SEM images, profilometry, XPS and FTIR-ATR analysis.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Trimethoxypropyl silane (TMPSi) of purity 97% was obtained from Aldrich. Xylene (mixture of isomers) was purchased from Merck (Brazil). Titanium dioxide nanoparticle powder, AEROXIDE® TiO₂-P25, was received from Degussa Corporation and used without any further treatment.

2.2. Nanoparticles functionalization

Diluted TMPSi-aqueous solution was prepared by premixing TMPSi and ethanol in equal amounts in deionized water. The TMPSi-aqueous solution was stirred for few minutes and then aged until the solution become hazy. After aging, 20 mL of TMPSi-aqueous solution was stirred with 0.3 g of titanium dioxide for few minutes. The stirred solution was then poured in petri dish and left inside the oven at a moderate temperature to increase the condensation reaction rates. To compare the adhesion behavior of titanium dioxide film prepared from TMPSi-aqueous solution, another titanium dioxide film was prepared using same concentration of titanium dioxide and TMPSi in xylene solvent in a similar way mentioned above for the film prepared from TMPSi-aqueous solution. To avoid confusion between the surface prepared from TMPSi-aqueous solution and TMPSi-xylene solution, ATMPSi and XTMPsi will be used in the following discussions to denote the surface prepared in TMPSi-aqueous solution and in TMPSi-xylene solution.

2.3. Water contact angle measurements

Static water contact angle (WCA) was measured at ambient temperature using 4–6 μL droplet of deionized water by gently deposited on the substrate using a micro syringe. For CAH, the advancing and receding contact angles were measured at the front and back of the water droplet on the tilted surface. The tilting angle measurements were performed using a mechanical level goniometer. All the measurements were repeated at least three times and each at different position. The images were captured using digital video camera and analyzed for contact angle measurements using SurfTens 3.0 software.

2.4. Characterization of the surface morphology

Surface morphologies of the films were mainly observed under scanning electron microscopy, SEM (Joel JSM 6060) using electron acceleration between 5 and 10 kV. Profilometer measurements were carried out by using a profilometer Ambios XP-2 with a stylus of 2.5 mm radius. The arithmetic mean of the surface roughness (R_a) was calculated from the roughness profile and the RMS (root mean squared) roughness was finally informed.

2.5. Fourier transformed infrared spectroscopy (attenuated total reflectance mode)

Fourier transformed infrared spectroscopy in attenuated total reflectance mode, FTIR-ATR (Alpha-P model, Bruker) spectra of the casted films were obtained with spectral resolution of 4 cm⁻¹.

2.6. X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy, XPS (Omicron GmbH, Germany) experiments were carried out in an ultrahigh vacuum chamber using a conventional electron spectrometer equipped with a hemispherical analyzer (7 channeltrons) and using Al K α X-ray radiation (photon energy of 1486.8 eV) as excitation source. Survey spectra were recorded with pass energy of 50 eV, whereas selected atomic signals were acquired with pass energy of 10 eV. In the survey spectra, the position of the C–C/C–H was specified and other peaks of different carbon environments were fixed relative to this peak, set at 285.0 eV. The C 1s, O 1s and Ti 2p envelopes were analyzed and peak-fitted after subtraction of a Shirley background using Gaussian–Lorentzian peak shapes obtained from the Casa XPS software package.

3. Results and discussion

The wetting behavior of ATMPSi and XTMPsi surface was first investigated by WCA measurements. As water droplet is deposited on the surface, a high static WCA of $159 \pm 2^\circ$ and $160 \pm 2^\circ$ is observed for ATMPSi and XTMPsi surface, respectively (Fig. 1). From SEM images, it can be seen that the surface of ATMPSi (Fig. 2a–c) and XTMPsi (Fig. 2d–f) have heterogeneous roughness with hierarchical micro and nano structures. The titanium dioxide particles were nanometer (diameter ~20–30 nm) in dimension and their micro–nano aggregate was beneficial for the formation of superhydrophobic surface. On comparing the WCA and CAH (Fig. 3) of ATMPSi and XTMPsi surface, the WCA values were similar but the samples showed a high difference in CAH. It should be noted that the superhydrophobic surfaces exhibit comparable apparent WCAs, their adhesion to liquid may be quite different [33,34]. The static WCA of fresh and dried rose (Rosa cv. Bairage) petal showed similar WCA (152° and 150°) but their CAH difference is very high. The difference in CAH of fresh and dried state of rose petal was due to difference in pitch values

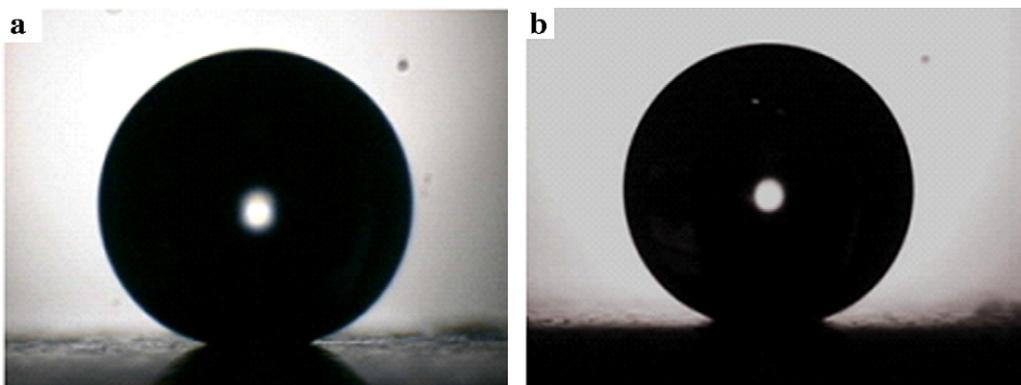


Fig. 1. Images of static water contact angle of ATMPsi and XTMPsi films.

of microstructure which changed because of drying [26]. Surface of a material can be structurally and/or energetically heterogeneous. The CAH can be regarded as an activation barrier to motion and in terms of surface energy; the advancing angle reflects the characteristics of the low-energy portion of the surface, while the

receding angle reflects the characteristics of the high-energy portion of the surface. The maximum CAH of XTMPsi surface was 10° and the mean advancing and receding angles of the water droplet on the surface are 166° and 156° , respectively, indicating that the XTMPsi surface had low CAH (low hysteresis) and in Cassie-Baxter

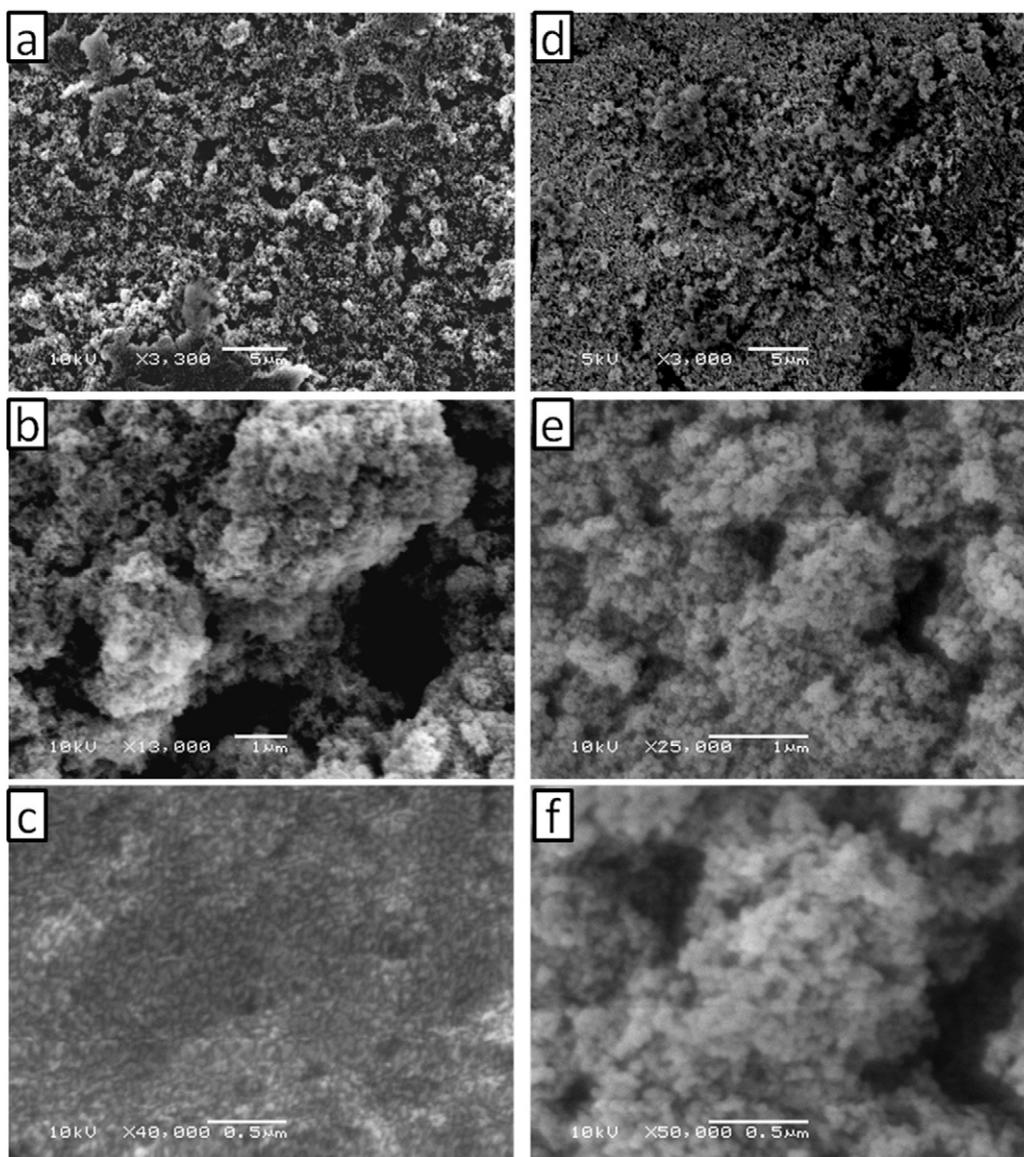


Fig. 2. SEM images of ATMPsi (a)–(c) and XTMPsi (d)–(f) films.

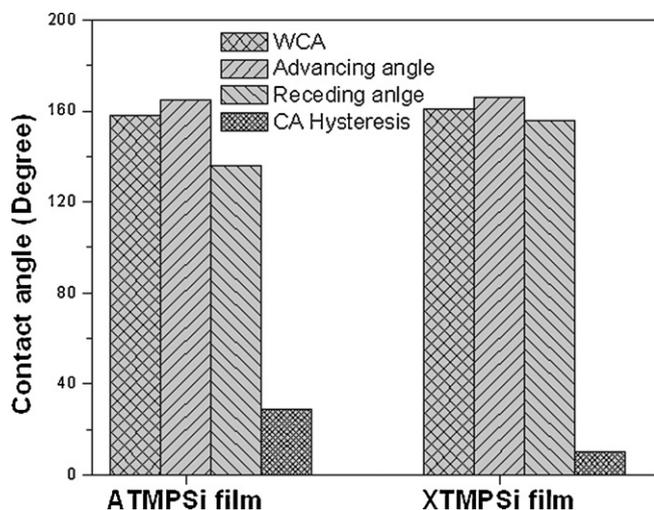


Fig. 3. Static and dynamic water contact angle of ATMPsi and XTMPsi films.

state. The CAH of ATMPsi surface was 29° with advancing angle of 165° and receding angle of 136°. The ATMPsi surface exhibited a novel adhesion behavior in which water droplet will roll on the surface on tilting but will not roll off out of surface and when turned upside down it will fall down. SEM images (Fig. 2) reveal an apparent different surface morphology in ATMPsi film than XTMPsi film with different sizes of hierarchical micro and nano structures. Profilometer measurements showed that the root mean squared (RMS) roughness of ATMPsi samples were $(0.39 \pm 0.07) \mu\text{m}$ over all the substrate and XTMPsi substrates showed RMS roughness values ranging from 0.48 to 0.04 μm .

The morphology information (SEM and profilometer measurements) indicates that XTMPsi substrates have a very heterogeneous RMS roughness ranging from 0.48 to 0.04 μm . On the contrary, ATMPsi showed a more homogeneous RMS roughness of $(0.39 \pm 0.07) \mu\text{m}$ over all the substrate. Regions with low RMS roughness ($\sim 40 \text{ nm}$) would increase the hysteresis due to the increase in the solid–liquid contact line. The CAH results showed that XTMPsi substrates have lower adhesion than ATMPsi. SEM and profilometry data cannot give a clear explanation of the obtained results on hysteresis. It is believed that the surface of ATMPsi can also be energetically heterogeneous meaning that per site or per patch, the surface energy is not constant due to heterogeneity in surface chemical composition. In consequence, the morphology information pointed out that the difference in the CAH may be due to chemical in origin than morphological. XPS is a powerful technique highly sensitive to chemical composition and it was used previously to show the change in surface composition of superhydrophobic surfaces [3,4]. Following that approach, XPS is used to investigate the surface compositions of the films.

XPS survey spectra (Fig. 4) show the signals of O 1s, Ti 2p, C 1s and Si 2p appearing in the titanium dioxide-P25 ($\text{TiO}_2\text{-P25}$), ATMPsi and XTMPsi surfaces. The elemental compositions determined from survey spectra on the surface of $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ATMPsi and XTMPsi surface are summarized in Table 1. The stoichiometric ratio of titanium and oxygen 0.60:1.0 is in agreement with the literature

Table 1
 Quantification of the surface species on $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ATMPsi and XTMPsi films by XPS measurements.

	Ti 2p (%)	O 1s (%)	C 1s (%)	Si 2p (%)
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	32.7	54.6	8.6	4.1
ATMPsi	8.6	41.1	37.4	12.9
XTMPsi	7.7	32.0	48.0	12.2

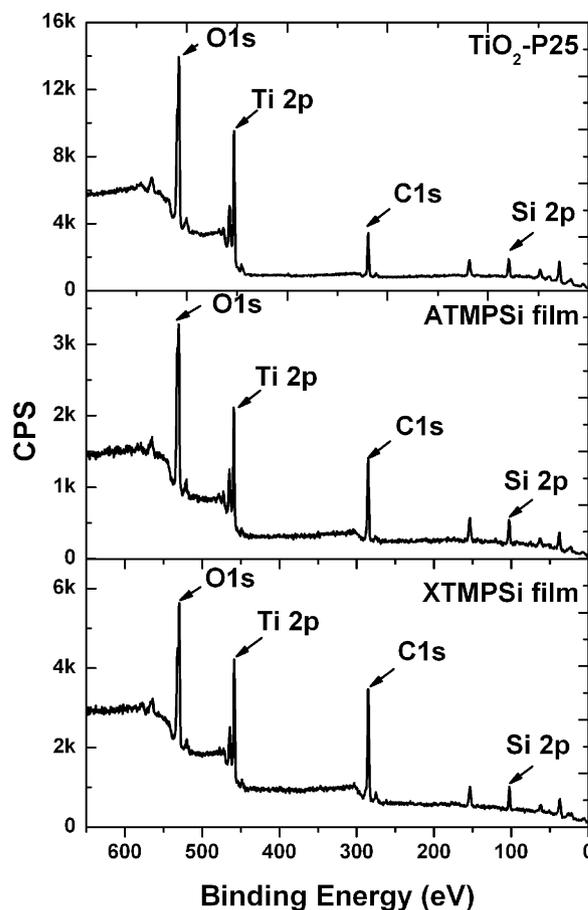


Fig. 4. XPS survey spectra of $\text{TiO}_2\text{-P25}$ and casted films.

value of 0.52:1.0 for $\text{TiO}_2\text{-P25}$ [35]. The increase in atomic percentage of C 1s and Si 2p and decrease in atomic percentage of Ti 2p and O 1s signal on the surface of ATMPsi and XTMPsi showed that titanium dioxide particles are covered by TMPsi. The carbon to silicon stoichiometric of ATMPsi and XTMPsi surface are 2.9:1.0 and 3.9:1.0, very close to the expected ratio of carbon to silica for TMPsi ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}$). TMPsi, a low surface energy material covered the hydrophilic titanium dioxide particles and helped for the transition from hydrophilicity to superhydrophobicity.

To clarify the reason for novel adhesive behavior of water droplet on ATMPsi surface, high-resolution O 1s spectra (Fig. 5) of $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ATMPsi and XTMPsi surface are taken and investigated. The oxygen elemental composition on the surface of $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ATMPsi and XTMPsi surface are summarized in Table 2. The O 1s spectra of all the surfaces has three components centered at binding energies 530.0, 532.0 and 533.0 eV corresponding to O–Ti, Ti–OH and Ti–O–Si groups. This is in good agreement with the reported literature values [35–37].

The characteristic feature of $\text{TiO}_2\text{-P25}$ and ATMPsi surface is a sharp increase of Ti–OH signal centered at 532.0 eV on ATMPsi surface compared to $\text{TiO}_2\text{-P25}$ surface. It is due to water absorption [38,39] by the titanium dioxide particles during stirring with

Table 2
 Quantification of the oxygen surface species on $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ATMPsi and XTMPsi films.

Element	O–Ti (%)	Ti–OH (%)	Ti–O–Si (%)
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	55.9	29.1	15.0
ATMPsi	48.9	36.7	14.3
XTMPsi	64.9	19.4	15.7

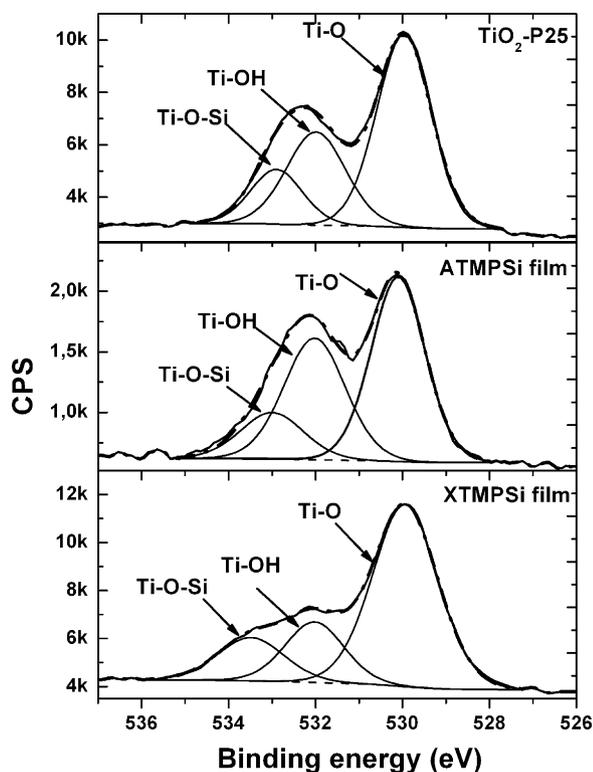


Fig. 5. XPS O 1s spectra of TiO_2 -P25 and casted films.

TMPSi-aqueous solution. Another important characteristic feature of ATMPsi and XTMPsi surface is the difference in Ti–OH and Ti–O–Si peaks intensity centered at 532.0 and 533.0 eV. The sharp intensity increase of Ti–OH peak on ATMPsi surface and intensity decrease on XTMPsi surface relative to their corresponding Ti–O–Si peak indicates that there is difference in the coverage of TMPSi present on their surface. The TMPSi-aqueous solution used for preparing ATMPsi surface has oligomeric siloxanol formed during aging [40]. Higher number of Ti–OH groups formed on ATMPsi surface due to water absorption was not completely covered or partially covered by the oligomeric siloxanol formed during aging. SEM images of ATMPsi surface, with cluster like morphology, confirm some kind of large scale bonding between titanium dioxide and oligomer siloxanes. The decline in silylation coverage is attributed to the formation of polysilanes in TMPSi-aqueous solution which decreased the accessibility of Ti–OH groups. For water droplet on ATMPsi surface, the adhesive force between water droplet and surface is due to irregular polar interactions (because of partial coverage by siloxanes) between Ti–OH groups and water molecules. This irregular polar interaction creates energetic heterogeneity and makes the surface energy per site or per patch not constant. The inconstant surface energy makes the water droplet on ATMPsi surface to roll on but not to roll off out of the surface. But the water droplet on ATMPsi surface falls down when turned upside down. This is due to the weight of water droplet which overcomes the irregular polar interactions acting between the air trapped surface and the water droplet.

In XTMPsi surface, the Ti–OH groups are covered by the TMPSi monomers more efficiently and the water droplet is suspended by the air pockets trapped in micro and nanostructures that makes triple phase contact line discontinuous (see Fig. 5 and Table 2). Thus the adhesion of the XTMPsi surface is relatively decreased and the droplet easily rolls off the surface. To support the results further FTIR-ATR spectra is taken on TiO_2 -P25, ATMPsi and XTMPsi surface (Fig. 6). FTIR-ATR spectra obtained on ATMPsi surface proves that

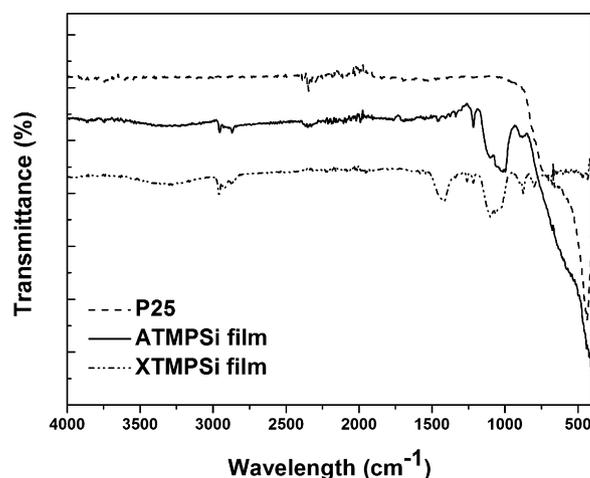


Fig. 6. FTIR-ATR spectra of TiO_2 -P25 and casted films.

the ATMPsi surface is not completely covered by TMPSi and showed a strong intensity band of titanium dioxide. But on XTMPsi surface the intensity band of titanium dioxide disappeared completely and in addition appeared new bands at 1495 and 1463 cm^{-1} . These new bands on XTMPsi surface confirm the absorption of xylene by titanium dioxide particles. The uncovered hydroxyl groups left by TMPSi on titanium dioxide surface act as active sites for xylene adsorption and the adsorbed xylene covered the sites of exposed titanium cations with unsaturated coordination [41]. So the XTMPsi has less number of Ti–OH groups on the surface (Table 2) compared to ATMPsi surface and TiO_2 -P25.

Regarding the temporal and mechanical stability, the prepared films remained stable and showed superhydrophobic properties with low hysteresis (XTMPsi) or high adhesion (ATMPsi) for months when stored and tested in ambient temperature. However, the nail hardness of ATMPsi surface was also better than the XTMPsi surface due to binder which binds the titanium dioxide nanoparticles. The oligomeric siloxanes act as a binder in ATMPsi and offers better resistance to nail hardness.

4. Conclusions

The present work reports a very simple and inexpensive method to fabricate superhydrophobic surface with different liquid–solid adhesion properties. The superhydrophobic surfaces are fabricated using lower alkyl chain silane in different solvents with different liquid–solid adhesion behavior. ATMPsi superhydrophobic surface with novel liquid–solid adhesive behavior is fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane in aqueous solvent (ethanol/water). XTMPsi superhydrophobic surface is fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane in xylene solvent. The WCA of ATMPsi and XTMPsi are same ($\sim 160^\circ$) with different contact angle hysteresis. The maximum CAH of XTMPsi surface is 10° and the mean advancing and receding angles of the water droplet on the surface are 166° and 156° respectively, indicating that the XTMPsi surface has low CAH and in Cassie–Baxter state. The CAH of ATMPsi surface is 29° with advancing angle of 165° and receding angle of 136° . Higher hysteresis in ATMPsi surface is due to the size difference of hierarchical micro and nano structures together with different chemical surface properties. The microstructures on ATMPsi surface are larger than the XTMPsi surface. In addition, ATMPsi exhibited a novel adhesion behavior in which water droplet rolled on the surface without rolling off out of the surface and fell down when turned upside down. This novel liquid–solid adhesive behavior in superhydrophobic ATMPsi surface is due to Ti–OH groups on titanium dioxide left uncovered

by oligomeric siloxanols formed in TMPSi aqueous solution during aging. A water droplet on XTMPsi rolled off the surface and showed self-cleaning properties due to complete coverage of titanium dioxide particles by the TMPSi monomer.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), FAPERGS/CNPq (10/0050-6), Brazil and the author R.R., recipient of TWAS-CNPq fellowship thank them for financial support. We thank the Microscopy and Microanalyses Center (CME), UFRGS for SEM analysis. We would like to thank Prof. Alexandre Fassini Michels for help in making the video images.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.140>.

References

- [1] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* 202 (1997) 1.
- [2] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, A. Fujishima, *Langmuir* 16 (2000) 7044.
- [3] Y. Lai, C. Lin, J. Huang, H. Zhuang, L. Sun, T. Nguyen, *Langmuir* 24 (2008) 3867.
- [4] W. Hou, Q. Wang, *Langmuir* 25 (2009) 6875.
- [5] D.E. Weibel, A.F. Michels, A.F. Feil, L. Amaral, S.R. Teixeira, F. Horowitz, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 13219.
- [6] R.N. Wenzel, *Industrial and Engineering Chemistry* 28 (1936) 988.
- [7] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944) 546.
- [8] A. Das, H.T. Hayvaci, M.K. Tiwari, I.S. Bayer, D. Erricolo, C.M. Megaridis, *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011) 311.
- [9] T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, Z. Kato, K. Uematsu, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 547.
- [10] M. Zielecka, E.B. Bujnowska, *Progress in Organic Coatings* 55 (2006) 160.
- [11] A. Scardino, R. De Nys, O. Ison, W.O. Connor, P. Steinberg, *Biofouling* 19 (2003) 221.
- [12] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Microsystem Technologies* 12 (2006) 231.
- [13] N.A. Patankar, *Langmuir* 20 (2004) 7097.
- [14] Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi, J. Lee, *Langmuir* 25 (2009) 6129.
- [15] S. Wang, L. Jiang, *Advanced Materials* 19 (2007) 3423.
- [16] X. Hong, X. Gao, L. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 1478.
- [17] J. Bharat Bhushan, Y. Chae, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Article id: 225010.
- [18] C. Dorrer, J. Rühle, *Langmuir* 22 (2006) 7652.
- [19] K. Koch, W. Barthlott, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 367 (2009) 1487.
- [20] W. Li, A. Amirfazli, *Advanced Materials* 19 (2007) 3421.
- [21] L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir* 23 (2007) 3762.
- [22] M.V. Panchagnula, S. Vedantam, *Langmuir* 23 (2007) 13242.
- [23] A. Marmur, E. Bittoun, *Langmuir* 25 (2009) 1277.
- [24] H.Y. Erbil, C.E. Cansoy, *Langmuir* 25 (2009) 14135.
- [25] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, *Langmuir* 24 (2008) 4114.
- [26] B. Bhushan, E.K. Her, *Langmuir* 26 (2011) 8207.
- [27] C.W. Extrand, *Journal of Colloid and Interface Science* 207 (1998) 11.
- [28] L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir* 22 (2006) 6234.
- [29] X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, S. Nishimoto, H. Saito, T. Murakami, A. Fujishima, *Langmuir* 22 (2006) 9477.
- [30] E. Hosono, H. Matsuda, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou, *Langmuir* 23 (2007) 7447.
- [31] C.-T. Hsieh, M.-H. Lai, Y.-S. Cheng, *Journal of Colloid and Interface Science* 340 (2009) 237.
- [32] X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, D.A. Tryk, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 14521.
- [33] A. Lafuma, D. Quere, *Nature Materials* 2 (2003) 457.
- [34] D. Quéré, A. Lafuma, J. Bico, *Nanotechnology* 14 (2003) 1109.
- [35] B. Erdem, R.A. Hunsicker, G.W. Simmons, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Langmuir* 17 (2001) 2664.
- [36] E. McCafferty, J.P. Wightman, *Surface and Interface Analysis* 26 (1998) 549.
- [37] G.W. Simmons, B.C. Beard, *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 1143.
- [38] Z. Zhang, O. Bondarchuk, B.D. Kay, J.M. White, Z. Dohnalek, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 21840.
- [39] V.N. Koparde, P.T. Cummings, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 6920.
- [40] E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1982.
- [41] A.J. Maira, J.M. Coronado, V. Augugliaro, K.L. Yeung, J.C. Conesa, J. Soria, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 413.

Surface Modification of Synthetic Polymers Using UV Photochemistry in the Presence of Reactive Vapours

Ramanathan Rajajeyaganthan,* Felipe Kessler, Pedro Henrique de Moura Leal, Sidiney Kühn, Daniel Eduardo Weibel

Summary: Polystyrene (PS), Polyurethane (PU), Polysulfone (PSU) and Polypropylene (PP) were surface modified using UV assisted treatment in the presence of acrylic acid (AA) vapour. In this context, PU and PSU were also modified using vapour of trimethoxy propyl silane (TMPSi). The surface changes were characterized by water contact angle measurement, Fourier transform infrared spectroscopy – Attenuated total reflection and X-ray photoelectron spectroscopy. Permanent hydrophilic surface was obtained by UV assisted treatment in the presence of AA vapour on all polymers studied. After 65 days of treatment, the polymer surfaces had the original degree of hydrophilicity as obtained immediately after treatment. By using vapour of TMPSi with UV radiation, the surface hydrophobicity of PU and PSU was increased after thermal treatment. The surface modification methodology used was simple and did not require any extensive set-up compared to traditional surface modification techniques.

Keywords: acrylic acid; photochemistry; polymers; surface modification; trimethoxy propyl silane; UV radiation

Introduction

Surface of pristine polymers tend to be chemically inert due to their low surface energy and for many applications, need to be modified to meet technical requirements. The chemical modification of polymer surfaces is of increasing importance in diverse aspects of modern technology and many research efforts are focused to change the surface properties of polymeric materials. For instance, surface modification of polyethylene^[1] and polypropylene^[2] using air plasma treatment was carried out to increase the adhesion property of the polymers. The best electrochemical properties of commercial polypropylene membrane were obtained by oxygen plasma etching followed by plasma polymerization coating of acrylic acid (AA).^[3] Surface

modification of polyurethane (PU) membrane using RF-plasma treatment with polymerizable AA vapour and non-polymerizable gases such as oxygen and nitrogen was carried out to modify and introduce specific functionalities on the PU surface.^[4,5] Among various surface modification techniques that exists up to date, the most commonly used are corona discharge,^[1] plasma,^[6] plasma polymerization,^[3,7,8] graft co-polymerization,^[9] and ultraviolet(UV) / ozone treatment.^[10] Among all surface modification technologies available, the use of UV radiation for modifying the surface is an easily applicable and economical method^[11] in contrast to other techniques employing radiation and discharges. In the past decade, under the name of UV-induced, UV-assisted or UV-surface modification, several interesting applications were published. Successful UV-surface modification result was obtained in the attachment of amine and amide groups on the polystyrene surface by

Departamento de Físico-Química, IQ, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil
E-mail: rajajeyaganthan.r@gmail.com

combined treatment of ozone aeration and UV illumination.^[12] VUV light from excimer lamp was used to prepare a multifunctional silk fabric having hydrophobic and hydrophilic surface.^[13] In addition, amine rich polyethylene surfaces were produced by using VUV irradiation through selection of excitation wavelength and gas.^[14,15] Employing UV or VUV radiations with suitable reactive gas, it is possible to modify the surface of a polymer to hydrophilic or hydrophobic nature. The hydrophilic or hydrophobic surface is desirable for many industrial and biological applications like cell adhesion, printing, wettability of coatings, stain resistant textiles, antifouling paints, antisoiling architectural coatings and many more.

The use of AA and trimethoxy propyl silane (TMPSi) has special interests due to the chemical properties of those compounds. AA is a small monomer, can produce controlled polymerization reactions and recently it was used extensively in gas-phase plasma experiments^[8] to modify the surface of different polymers like polypropylene,^[16] polysulfone^[17] and polyurethane.^[7] Additionally, the molar ratio of carbonyl group in the whole molecule is high, which should enlarge the wettability of a surface.^[17] Trialkoxysilanes (or silanes) have emerged as a very promising alternative for chromates in metal finishing industries^[18] and photochemistry of trialkoxysilanes was already used in UV assisted surface modification of polystyrene^[10] to incorporate Si group on the polymer surface.

The motivation of the present work was to modify the surface properties of a polymer in a controllable and predictable way using a simple methodology: irradiation of the polymer surface by UV light in presence of a reactive atmosphere (AA or TMPSi). The surface modifications produced by the treatments were tracked by several surface sensitive techniques. A direct expression of the wettability of the surface is the contact angle of a water droplet on it.^[19] The change in the surface hydrophilicity or hydrophobicity of the

polymers by the treatment was characterized by measuring the water contact angle (WCA) as a function of UV irradiation time. The chemical changes produced on the surface after treatments were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy – Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) and X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS).

Experimental Part

Polysulfone (PSU) and polystyrene (PS) pellets were obtained from Aldrich Chemicals Co., UK. Polypropylene (PP) in granules form was obtained from Braskem, Brazil. Polyurethane (PU) (commercial name: Ellastolan PU1185A10) was obtained from BASF, Germany. AA and TMPSi were purchased from Aldrich Chemicals Co., UK and used as received. Nitrogen (99.99%) was obtained from White Martins PRAXAIR INC, Brazil.

Polymer solutions of concentration $\sim 10^{-4}$ mol L⁻¹ were prepared by dissolving the polymers in suitable solvents. PS and PSU solution were obtained by dissolving the polymers in chloroform. PU solution was prepared by dissolving PU in THF and PP solution was obtained by dissolution of PP granules in xylene at 125 °C under continuous stirring. Polymer films were prepared by spin-coating at 2000 rpm for 30 s from their solutions onto 10 mm × 10 mm stainless steel plates. Before film preparation, the stainless steel plates were washed ultrasonically in chloroform, hexane and isopropyl alcohol for 15 min each and then dried at room temperature.

The experimental setup for surface modification of polymers using medium pressure Hg lamp was explained in detail previously.^[20] Briefly, vapour of AA or TMPSi was fed from a gas bubbler into a photochemical reactor through the inlet port of the reactor by using nitrogen as a carrier gas. The irradiated vapour gas mixture was exhaled through the outlet port. A constant flow of 4.5 cm³/s of reactive

vapour gas mixture was maintained throughout the irradiation. Surface modification of polymers with AA was carried out by keeping the gas bubbler containing AA at 50 °C. In the case of TMPSi treatment, the gas bubbler was kept at room temperature. Prior to all UV irradiation the reactor was purged for 15 minutes with the respective reactive vapour-nitrogen mixture to avoid any oxygen contamination. The irradiation was carried out for different time intervals and then the surface changes were characterized. In the case of TMPSi treated polymer films, before surface characterization, the films were introduced into an oven at ~ 90 °C for two hours to allow condensation reactions take place^[18].

The modified and unmodified polymer surfaces were characterized by WCA measured by sessile drop method. The images of the water droplet were recorded at room temperature using a digital microscope (QX5) and contact angles were calculated using SurfTens 3.0 version software. The WCA values reported were averages of six measurements performed in different areas of each sample surface. The changes in the chemical composition of modified polymer surfaces were examined using FTIR-ATR and XPS spectroscopy. FTIR-ATR spectra were obtained with spectral resolution of 4 cm^{-1} (Alpha-P model from Bruker). XPS data were obtained in a conventional electron spectrometer equipped with a hemispherical analyzer (7 channeltrons) and using Al K α radiation as excitation source (Omicron, GmbH, Germany). The operation pressure in the ultra high vacuum chamber (UHV) during analysis was 10^{-7} Pa. Pass energy of 50 eV and 10 eV were used for survey and high resolution (HR-XPS) spectra respectively. The position of C 1s signal corresponding to C-C/C-H was used for energy calibration by setting the energy value at 285.0 eV. The XPS spectra were analyzed and peak-fitted after subtraction of a Shirley background using a Gaussian-Lorentzian peak shapes obtained from the CasaXPS software package.

Results and Discussion

UV-assisted Surface Modification of Polymers Using AA Vapour

WCA measurement of polymer films treated with UV radiation in the presence of AA vapour decreased when compared to pristine polymer films. Table 1 summarizes the WCA measured of untreated and treated polymers with an illumination time of 120 minutes. The WCA decreased with the increase in the irradiation time and reach a constant value for the all the polymers after 30-60 minutes of irradiation. PP, which is the most hydrophobic polymer used in our experiments becomes hydrophilic, after the surface modification with UV radiation in the presence of AA vapour. The other polymers PS, PU and PSU also shift to more hydrophilic, after the UV treatment. In addition, the AA treated polymer films were dipped in distilled water, agitated for 30 minutes at room temperature and then dried in air to confirm if the changes on the surface of polymer films induced by the treatments were permanent or not.^[16] WCA remained unchanged before and after agitation in distilled water confirming a permanent surface modification of the film.

FTIR in ATR mode is very powerful technique to obtain chemical information on the top layers of a film. As a consequence, the chemical changes produced on the films by UV-treatment with reactive gases were studied using this technique. Spectra of all treated polymers with UV radiation in the presence of AA vapour confirmed the presence of carbonyl and hydroxyl groups on the surface of the films.

Table 1.

WCA of untreated and treated polymers with UV irradiation in the presence of AA vapour for a photolysis time of 120 minutes.

Sample	WCA of untreated polymers (degree)	WCA of treated polymers (degree)
Polystyrene	90 \pm 2	28 \pm 2
Polyurethane	85 \pm 2	27 \pm 2
Polysulfone	85 \pm 2	22 \pm 2
Polypropylene	99 \pm 2	47 \pm 2

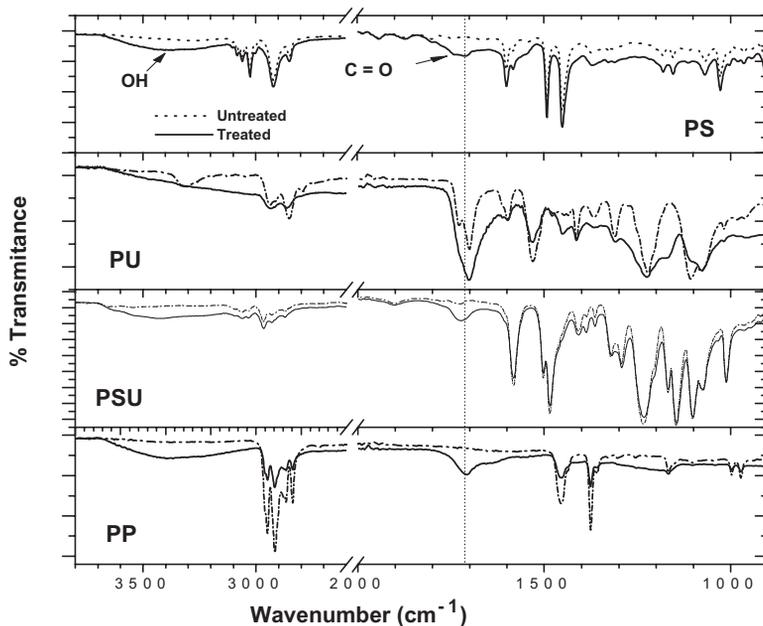


Figure 1.

FTIR-ATR spectra of untreated (solid line) and treated (dotted line) polymers with UV in presence of AA vapour. Photolysis time: 120 min.

Figure 1 shows the FTIR-ATR spectra of the untreated and the treated polymers. The broad band between $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the hydroxyl, OH (dimer-polymer)^[16] stretching vibrations and the sharp band at 1710 cm^{-1} corresponds to the carbonyl, C=O^[17] stretching vibrations. Typical FTIR-ATR signals of treated polymers in Figure 1, reveals a common process of surface modification for all the polymers. The presence of electronegative group (carbonyl) and hydrophilic group (hydroxyl) on the treated polymer surface are responsible for the hydrophilicity and the decrease in the WCA of the modified polymers.

XPS wide scan spectra of untreated and treated polymer films were recorded to obtain elemental surface composition before and after the treatments. Table 2 summarizes the elemental composition of polymers surface calculated from the respective corrected areas of the XPS survey spectra (not shown). From Table 2, pristine PS and PP films which do not have any oxygen content before treatment have a high concentration of oxygen after surface modification with UV in the presence of AA vapour. In the case of PU and PSU, the oxygen contents increased after treatment when compared to the pristine polymer. In addition, Table 2 shows

Table 2.

Elemental composition (%) of C, N, O and S calculated from the XPS survey spectra of untreated and treated polymers with UV radiation in the presence of AA vapour.

Sample	Photolysis time (min)	Untreated				Treated			
		C 1s	N 1s	O 1s	S 2p	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p
PS	60	99.5	–	0.5	–	70.6	–	29.4	–
PU ^[11]	60	88	2	10	–	84	0	16	–
PSU	60	83.7	–	10.6	5.7	72.3	–	26.4	1.3
PP	120	100	–	0	–	61	–	39	–

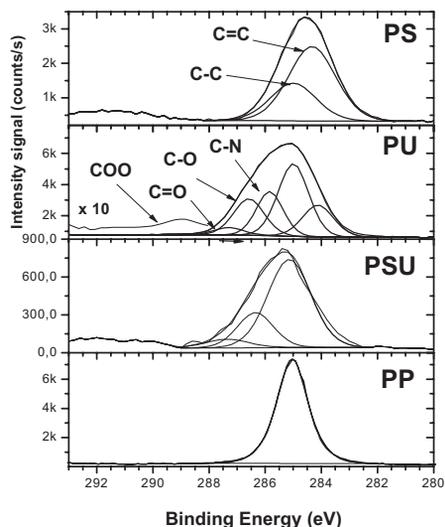


Figure 2.

C 1s HR-XPS spectra of untreated polymers.

that the signals of N 1s (untreated PU) decreased to zero and the signal of S 2p (untreated PSU) decreased more than 75% respectively, after the treatment. Those results indicate that a thin film was formed during the UV treatment. XPS data supports WCA and FTIR-ATR information and quantitatively confirming the hydrophilic properties of the treated polymer surfaces.

HR-XPS spectra of unmodified and modified polymers surface with UV assisted treatment in the presence of AA vapour were obtained to know in more detail the chemical changes produced by the treatments. Figure 2 shows the C 1s XPS spectra of the untreated polymers and Fig. 3 shows the C 1s XPS spectra of the treated polymers. The changes produced in the C 1s envelope of all the polymers are evident when Fig. 2 is compared with Fig. 3. The increase in oxygen concentration are mainly due to new C=O and COO-linkages.^[5,21] The introduction of electro-negative groups in high concentrations at the polymer surfaces creates a hydrophilic surface on the treated films. When the photolysis time increased, the HR-XPS spectra remained without any important changes after 30 minutes of irradiation for

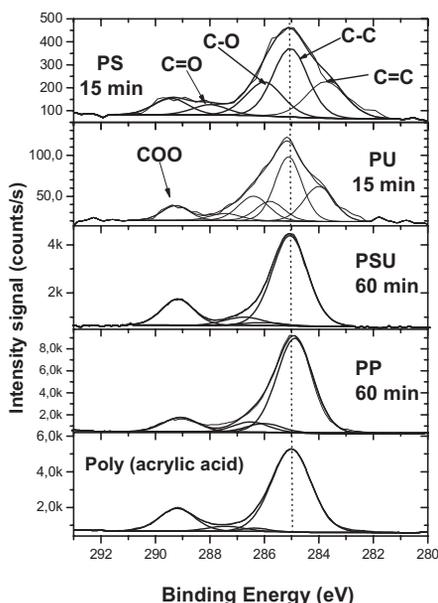


Figure 3.

C 1s HR-XPS spectra of treated polymers with UV radiation in presence of AA vapour. The irradiation time is indicated in the figure. C 1s HR-XPS spectra of PAA is shown as a reference at the bottom of the figure.

all the treated polymers. After 30 minutes of irradiation all the C 1s HR-XPS spectra of the treated polymers looked similar to a typical C 1s HR-XPS spectrum of polyacrylic acid (PAA) (see Fig. 3, PSU-PP). The HR-XPS spectra at the bottom of Fig. 3 correspond to PAA thin film prepared in the laboratory. These results suggest the formation of a PAA like film on top of the treated polymers. The process of polymerization and formation of PAA film on different substrates by plasma treatments is a well know effect^[17,22,23] and recently it was showed that similar reactions are also possible in UV treatment in presence of AA vapour.^[11]

It is often observed that the properties imparted by surface modification treatments, change with time and this phenomenon are commonly called ageing. For example, it was found that the surface changes produced using the DC glow discharge air plasma on the surface of PP films were not permanent due to migration

Table 3.

WCA after 65 days of treatment with UV irradiation in presence of AA vapour for a photolysis time of 120 minutes.

Sample	WCA of freshly treated polymers (degree)	WCA of treated polymers after 65 days of ageing (degree)
Polystyrene	28 ± 2	25 ± 2
Polyurethane	27 ± 2	26 ± 2
Polysulfone	22 ± 2	24 ± 2
Polypropylene	47 ± 2	49 ± 2

of polar groups into polymer bulk during ageing.^[2] A major recovery by the PP surface was seen in the first 10 days of ageing, decreasing the surface energy with increasing WCA. On contrary, the formation of stable PAA-like layers on PP using plasma functionalization with AA was already reported by V.Sciarratta *et al.*^[16] The effect of ageing on the changes imparted by the UV treatment in presence of AA was analysed by WCA measurement of the treated polymer films after 65 days of treatment. Table 3 shows WCA of freshly and aged treated polymers with UV radiation in the presence of AA vapour. The WCA remain unchanged even after 65 days of treatment. From the data in Table 3, the surface modification produced by UV assisted treatment in the presence of AA vapour on the polymer films is permanent within the experimental deviation and it does not vary during this time period.

UV-Assisted Surface Modification of Polymers Using TMPSi Vapour

PU, PS and TMPSi absorb UV photons from the Hg lamp and generation of radicals at the polymer surfaces or in the TMPSi gas phase are expected. Those complex radical processes would lead to grafting reactions. Photon energies at wavelength lower than 315 nm, is enough for the cleavage of Si-C and Si-O bonds of TMPSi.^[10] Table 4 shows the WCA measured for untreated and treated PU and PSU films. After UV irradiation in the presence of TMPSi, the treated polymer samples were set at ~90 °C for two hours. This heating process increases the rate of

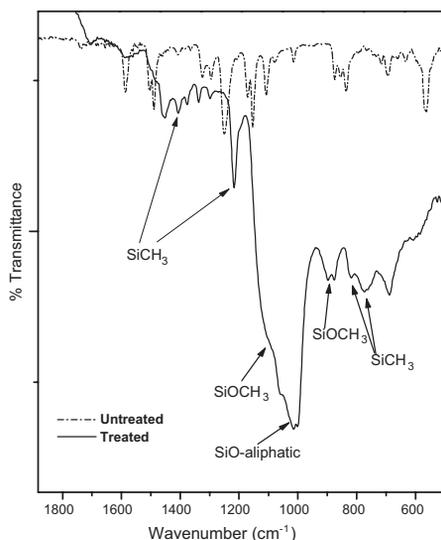
Table 4.

WCA of untreated and treated PU and PSU films with UV assisted irradiation in the presence of TMPSi vapour and followed by heat treatment. Photolysis time is indicated in bracket.

Sample	WCA of untreated polymers (degree)	WCA of treated polymers (degree)
Polyurethane (120 min)	85 ± 2	96 ± 2
Polysulfone (60 min)	80 ± 2	97 ± 2

the known condensation reactions typical for silanes compounds. As a result of UV treatment with TMPSi vapour and heating process, the WCA increased and resulted in more hydrophobic surface.

FTIR-ATR spectrum of PSU confirmed the introduction of Si groups at the polymer surface (see Fig. 4). Characteristic alkoxy-silyl and alkyl-silyl peaks appeared in the FTIR spectrum of treated PSU film. A strong band at 1010 cm⁻¹ is attributed to the Si-O absorption and bands at 892 cm⁻¹ and 1100 cm⁻¹ corresponds to the SiOCH₃ adsorption. The bands at 773, 818, 1216 and 1407 cm⁻¹ confirms the addition of SiCH₃

**Figure 4.**

FTIR-ATR spectrum of untreated and treated PSU film with UV radiation in presence of TMPSi vapour. Photolysis time: 60 minutes.

Table 5.

Elemental composition (%) of C, N, O, Si and S calculated from XPS survey spectra of untreated and treated PU and PSU films with UV radiation in the presence of TMPSi vapour and followed by heat treatment.

Sample	Untreated					Treated				
	C 1s	N	O	Si	S 2p	C	N	O	Si	S 2p
		1s	1s	2p		1s	1s	2p	2p	
PU	88	2.6	15.0	–	–	35	2.4	44.2	18.4	–
PSU	83.7	–	10.6	–	5.7	53	–	15	31	1

to the treated PSU films. Similar results were obtained for treated PU films.

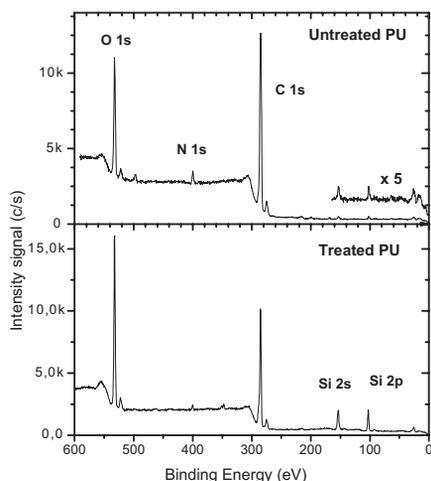
To obtain quantitative information about chemical changes produced on the polymer surface after the UV irradiation in presence of TMPSi vapour, survey XPS spectra were recorded. The effect is exemplified for PU. Untreated PU showed weak Si signals belonging to the original polymer formulations (see top figure of Fig. 5). After UV irradiation in presence of TMPSi for 120 minutes, sharp XPS signals at 102.5 eV (Si 2p) and 152.0 eV (Si 2s) were easily detectable with high intensity (see bottom figure of Fig. 5). Quantitative data presented in Table 5 shows the increasing amounts of Si and O at the polymer surface after treatments. The increase in the oxygen signal and corresponding decrease in the carbon signal are additional evidences for the TMPSi treatment because the treat-

ment was carried out in nitrogen gas atmosphere.

Conclusion

The surfaces of the four polymer thin films studied were treated by UV irradiation in the presence of AA or TMPSi vapour. The treated polymer film surfaces were modified to hydrophilic or hydrophobic when the vapour of AA or TMPSi was used respectively. UV-assisted treatment in presence of AA vapour produced a PAA like film on top of the treated polymers independent of the polymers used. These results suggest that AA polymerization reactions occur during illumination that is commonly observed in low pressure plasma experiments. The hydrophilicity obtained by the UV modification in presence of AA vapour remained intact even after 65 days of treatment. A more hydrophobic surface of PU and PSU with incorporation of Si group on the polymer surface was obtained when using UV radiation in presence of TMPSi vapour followed by heating process. The methodology used here is simple and it does not need any extensive set-up compared to other surface modification techniques.

Acknowledgements: This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. RR gratefully acknowledges the TWAS-CNPq for the fellowship. FK, PH de ML and SK also wish to express thanks to CNPq for the fellowships.

**Figure 5.**

XPS survey spectra of untreated and treated PU films with UV radiation in presence of TMPSi vapour. Photolysis time: 120 minutes.

[1] A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance, V. J. I. Zichy, *Polymer* **1978**, 19, 1273–1278.

[2] K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, C. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 3965–3971.

- [3] F. Basarir, E. Y. Choi, S. H. Moon, K. C. Song, T. H. Yoon, *J. Membr. Sci.* **2005**, 260, 66–74.
- [4] S. Sartori, A. Rechichi, G. Vozzi, M. D'Acunto, E. Heine, P. Giusti, G. Ciardelli, *React. Funct. Polym.* **2008**, 68, 809–821.
- [5] D. E. Weibel, C. Vilani, A. C. Habert, C. A. Achete, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, 4190–4194.
- [6] C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, 24, 3–54.
- [7] H. S. Choi, Y. S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S. W. Myung, B. C. Shin, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 182, 55–64.
- [8] S. A. Voronin, M. Zelzer, C. Fotea, M. R. Alexander, J. W. Bradley, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 3419–3429.
- [9] S. A. Mitchell, A. H. C. Poulsson, M. R. Davidson, R. H. Bradley, *Colloid. Surface. B* **2005**, 46, 108–116.
- [10] J. Spanring, C. Buchgraber, M. F. Ebel, R. Svagera, W. Kern, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2248–2256.
- [11] D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. D. S. Cavalheiro, G. V. d. S. Mota, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 5489–5495.
- [12] T. N. Murakami, Y. Fukushima, Y. Hirano, Y. Tokuoka, M. Takahashi, N. Kawashima, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 249, 425–432.
- [13] S. Periyasamy, M. L. Gulrajani, D. Gupta, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201, 7286–7291.
- [14] F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 1043–1049.
- [15] F. Truica-Marasescu, S. Pham, M. R. Wertheimer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2007**, 265, 31–36.
- [16] V. Sciaratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Muller, C. Oehr, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 174–175, 805–810.
- [17] I. Gancarz, G. Pozniak, M. Bryjak, A. Frankiewicz, *Acta Polym.* **1999**, 50, 317–326.
- [18] W. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J. Lamar, M. Stacy, *Silicon Chem.* **2006**, 3, 11–30.
- [19] L. Leger, J. F. Joanny, *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55, 431–486.
- [20] D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. da Silva Cavalheiro, G. V. da Silva Mota, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 5489–5495.
- [21] D. Briggs, M. P. Seach, “*Practical Surface Analysis. Volume 1. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Chichester, England 1996, p.437.
- [22] L. J. Ward, W. C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, A. J. Goodwin, P. J. Merlin, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1466–1469.
- [23] S. A. Voronin, M. R. Alexander, J. W. Bradley, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, 768–775.



Espaço reservado ao protocolo

Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
1.2 Qualificação:
1.3 CNPJ/CPF: 92969856000198
1.4 Endereço Completo: AV. PAULO GAMA, 110. CENTRO, PORTO ALEGRE - RS BR
1.5 CEP: 90040-060 1.6 Telefone: 51 3308 4236 1.7 Fax: 51 3308 4237
1.8 E-mail: SEDETEC@UFRGS.BR

continua em folha anexa

2. Natureza: Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: Patente

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido N° Data de Depósito:

5. Prioridade: interna unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

- 6.1 Nome: Daniel Eduardo Weibel
6.2 Qualificação: Professor Universitário 6.3 CPF: 058.623.497-74
6.4 Endereço completo: Rua Riveira, Apto. 201 Petropólis Porto Alegre RS BR
6.5 CEP: 90670-160 6.6 Telefone: 51-37378461 6.7 Fax:
6.8 E-Mail: danielw@iq.ufrgs.br

continua em folha anexa

7. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

em anexo

8. Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça):
(art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)

em anexo

9. Procurador (74)

9.1 Nome:

9.2 CNPJ/CPF:

9.3 API/OAB:

9.4 Endereço completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 Fax:

9.8 E-Mail:

10. Listagem de seqüências Biológicas (documentos anexados) (se houver):

- Listagem de seqüências em arquivo eletrônico: n° de CDs ou DVDs (original e cópia).
 Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.
 Listagem de seqüências em formato impresso: fls.
 Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fls.

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):
(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	16 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	3 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar) Autorizações de Cessão de Invenção; Portaria de Competência; cópia Diário Oficial da União.				6 fls.

12. Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 29 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Porto Alegre, 13/09/2011

Local e Data

Assinatura e Carimbo
Profª Raquel S. Mauier
Secretária de Desenvolvimento
Tecnológico
UFRGS

Nome: Rajajeyaganthan Ramanathan

Qualificação: Estudante Pós-Graduação

CPF: 847.772.140-87

Endereço Completo: Rua Desembargador André da Rocha, 225, Apto. 23 Centro Porto Alegre RS BR

CEP: 90050-161

Telefone: 51-9347.6676

FAX:

E-mail: rajajeyaganthan@gmail.com

5.3 Apresentações em Congressos

- Surface functionalisation of polypropylene by inner-shell monochromatic irradiation with mild oxygen flux. (Oral) Rajajeyaganthan Ramanathan, Felipe Kessler and Daniel Edurado Weibel presented in 22nd annual Users Meeting of LNLS held at Campinas, SP, Brazil. (February 28-29, 2012)
- Study on contact angle hysteresis of superhydrophobic surface fabricated using TiO₂ and trimethoxypropyl silane in aqueous and non-aqueous solvent. (Poster) Rajajeyaganthan Ramanathan and Daniel Edurado Weibel presented in Frontiers in Polymer Science held at Lyon, France. (May 29-31, 2011)
- Surface functionalisation of polypropylene films: Permanent superhydrophobic or superhydrophilic properties. (Poster) Rajajeyaganthan Ramanathan, Felipe Kessler and Daniel Edurado Weibel presented in Frontiers in Polymer Science held at Lyon, France. (May 29-31, 2011)
- Selective surface functionalisation of polymers using inner-shell monochromatic excitation and exposition to reactive gas atmosphere. (Poster) Felipe Kessler, Rajajeyaganthan Ramanathan and Daniel Edurado Weibel presented in 21st annual Users Meeting of LNLS held at Campinas, SP, Brazil. (February 22-23, 2011)
- Surface functionalisation of polypropylene using UV, VUV and Synchrotron radiation. (Poster) Rajajeyaganthan Ramanathan, Felipe Kessler and Daniel Edurado Weibel presented in X-ELAFOT held at La Serena, Chile. (October 10-14, 2010)
- Simple and facile method to fabricate superhydrophobic surfaces using nano titanium dioxide and trimethoxypropyl silane. (Oral) Daniel Edurado Weibel and Rajajeyaganthan Ramanathan presented in International Molecular Colloquium held at Gramado, RS, Brazil. (September 7-10, 2010)
- Control of hydrophilicity and hydrophobicity of polypropylene films using UV radiation in the presence of reactive vapour. (Poster) P.H. de Moura, Rajajeyaganthan Ramanathan and Daniel Edurado Weibel presented in 10^o Congresso Brasileiro de Polimeros (10^o CBPol) held at Foz do Igacu, Parana, Brazil. (October 13-17, 2009)