

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

**FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS INDUZIDA POR
RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM PRESENÇA DE GASES E VAPORES
REATIVOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Felipe Kessler

Porto Alegre, junho de 2010

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

FELIPE KESSLER

**FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS INDUZIDA
POR RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM PRESENÇA DE GASES E VAPORES
REATIVOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul para obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel
Orientador

Porto Alegre, junho de 2010

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2008 e junho/2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Daniel Eduardo Weibel. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^o. Dr^o. João H. Zimnoch dos Santos
Instituto de Química - PPGQ – UFRGS

Prof^a. Dr^a. Nadya Pesce da Silveira
Instituto de Química - PPGQ - UFRGS

Prof^o. Dr. Edilson Valmir Benvenuti
Instituto de Química - PPGQ – UFRGS

Prof^o. Dr. Ricardo V. Bof de Oliveira
Instituto de Química- PGCIMAT - UFRGS

Prof^o. Dr. João Carlos Krause
URI

Prof^o. Dr. Nilson Cristino da Cruz
UNESP

Prof^o. Dr. Daniel Eduardo Weibel
Orientador - IQ - PPGQ – UFRGS

Felipe Kessler

“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado, porém nada pode ser modificado até que seja enfrentado.”

Albert Einstein

“Somos somente o que decidimos ser.”

Ápio Claudio

“Vida longa e próspera”

Sr. Spok

Aos meus pais Osmar e Beatriz

Agradecimentos

A Deus, que sempre guiou meus passos.

Ao meu orientador, Professor Daniel, pelos ensinamentos, paciência, amizade e companheirismo que jamais faltaram nestes quase dois anos e com quem muito aprendi como pessoa e profissional, a quem espero espelhar-me como futuro pesquisador.

Ao CNPq, pela bolsa de auxílio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em especial, a equipe de técnicos e pesquisadores da Linha de VUV e Raios-X moles.

Aos Professores Claudio, Jairton, Alexandre, Nadya, Dimitrios e Clara pelas colaborações para a realização das análises.

Aos Professores Tânia Haas e Edilson, do LSS, que tão bem me receberam nesta universidade antes e após ao ingresso no mestrado.

A minha família, Osmar, Beatriz, Walquíria, Silvio, Ana, Anna Maria, Pedro e Lúcia, Francisco e Elizane, que são as pessoas mais importantes da minha vida e sempre me apoiaram em todos os sonhos, e em todas as lutas para que pudesse realizá-los.

Aos queridos amigos que fiz ao chegar aqui Débora, Marina, Carol, Michael, Adriana, Natali, Priscila, Geraldo e Silvia, que iniciaram na universidade, na cidade e na vida de mestrando, vocês estão no meu coração.

A Francine, Tiago, Janice, Ricardo, Valquíria e Marcieli, que não importando o tempo ruim, o meu mau-humor, minha teimosia, meu egocentrismo, minha instabilidade, minha inquietude ou excesso de felicidade, sempre estiveram ao meu lado em tempo bom ou ruim, em dia de festa ou dia de trabalho.

Aos amigos e colegas do LAFOS, Sidiney, Pedro, Mariana, Camila e Raja, que não somente foram fundamentais no trabalho, mas também sempre tornaram cada dia de pesquisa em ótimos e insólitos momentos de convivência e amizade.

A minhas inesquecíveis amigas e colegas de disciplinas, Gisele e Joice, que sempre estavam a devanear comigo, a arrancar-me um sorriso, a caçoar da minha cara ou a deixar-me caçoar delas.

Aos amigos e colegas de laboratório, Yasmini, Maria, Giulia, Quelen, Diego, Simone, Vanessa, Andressa e todos que fazem parte do LINDIM.

Aos amigos e colegas do LAMOCA, Melissa e Marcelo, em especial, Dagoberto e Crestina, que sempre foram tão solícitos para comigo.

Aos funcionários Pedro, Fernando, Isaías, Mari, Vanessa, Luzia e Marchiori que sempre me ajudaram em momentos cruciais do trabalho.

E a todos os meus amigos de festas Francine, Carol, Débora, Michael, Marina, Priscila, Ricardo, Valquíria, Janice, Marcelo, Tiago, Marcieli, Camila, Gisele, Joice, Andressa, Harry, Aline e Diego, que até mesmo em um clima polar, juntamente com José Cuervo, Natasha, Stella, celebraram amizade e a alegria de viver.

Lista de Trabalhos Gerados

Artigos

Selective surface functionalization of polystyrene by inner-shell monochromatic irradiation and oxygen exposure.

Polymer Chemistry, 2010.

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

Macromolecular Symposia (in press), 2010.

Surface functionalization of Polystyrene by monochromatic synchrotron radiation and oxygen exposure.

Activity Report (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), 2008.

Apresentações Orais em Congressos

Modificação Superficial de Filmes de Polissulfona por Irradiação UV assistida em Presença de Gases ou Vapores Reativos.

10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

Modificación superficial de Polihidroxibutirato inducida por irradiación UV en presencia de oxígeno.

I Congreso Iberoamericano de Química, Bioquímica y Ingeniería Química y VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. Habana-Cuba, 2009.

Apresentações em Posters em Congressos

Selective surface functionalization of Polystyrene by K-shell excitation or UV Assisted Treatments in presence of Oxygen or Acrylic Acid Vapours.

Frontiers in Polymer Science, Mainz- Germany, 2009.

Modification of Polysulfone films by UV-Assisted Treatments in the Presence of Reactive Gases.

Frontiers in Polymer Science, Mainz- Germany, 2009.

Modificação Superficial de Filmes de Polissulfona por Irradiação UV assistida em Presença de Gases ou Vapores Reativos.

10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

Funcionalização Superficial Seletiva de Poliestireno induzida por Radiação Ultravioleta e Síncrotron.

10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

Índice Geral

Abreviaturas e Símbolos	XIV
Resumo	XVI
Abstract	XVII
1. Introdução	18
2. Referencial Bibliográfico	23
2.1 Modificação Superficial de Materiais Poliméricos	23
2.1.1 Técnicas de modificação superficial de polímero	23
2.1.1.1 Tratamentos com Plasma	24
2.1.1.2 Tratamentos com Descarga em Corona	25
2.1.1.3 Enxertia por meio Químico	27
2.1.2 Enxertia induzida por Radiação Eletromagnética (UV, VUV e SR)	28
2.2.1 Radiação Eletromagnética (UV, VUV e SR)	30
2.2.1.1 Fontes e radiações UV, VUV e SR	32
2.2.2 Interação da Radiação Eletromagnética (UV, VUV e SR) com a matéria	35
2.2.3 Uso da Radiação Eletromagnética na modificação de Polímeros	43
3. Objetivos	48
3.1 Objetivo Geral	48
3.2 Objetivos Específicos	48
4. Metodologia	49
4.1 Preparo dos filmes	49
4.2 Fotólises	49
4.3 Análises e Caracterização	51
4.3.1 Ângulo de Contato em Água (WCA – <i>Water Contact Angle</i>)	51
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR – <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)	52
4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS – <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)	53
4.3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X	53
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
5. Resultados e Discussões	56
5.1 Funcionalização superficial de materiais poliméricos assistida por radiação UV em presença de gases reativos	56
5.1.1 Poliestireno (PS)	56
5.1.2 Polissulfona (PSU)	61
5.1.3 Polihidróxibutirato (PHB)	74
5.1.4 Discussão da Funcionalização UV	84
5.2 Funcionalização de PS induzida por radiação SR	92
5.2.1 Discussão da Funcionalização SR	96
6. Conclusões	98
7. Referências	100
Anexos	105

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular do PS.....	21
Figura 2: Estrutura molecular da PSU.....	21
Figura 3: Estrutura molecular do PHB.....	22
Figura 4: Esquema simplificado de configuração experimental utilizados nos tratamentos com plasma.	25
Figura 5: Esquema simplificado da configuração “ponta-plano” empregada nos tratamentos de descarga em corona.	26
Figura 6: Fotoiniciadores e fotosensibilizador, bem como o mecanismo de formação de radicais	29
Figura 7: O espectro eletromagnético e seus comprimentos de onda	31
Figura 8: Imagem e esquemas simplificados do acelerador síncrotron com suas linhas de luz no LNLS, Campinas –SP.....	34
Figura 9: Representação do diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes (σ_s , σ_x e π_{yz}) e antiligantes (σ_s^* , σ_x^* e π_{yz}^*) formados a partir de orbitais 1s, 2p _x e 2p _x + 2p _z	35
Figura 10: Diferentes transições eletrônicas conforme o tipo de excitação para o grupo carbonila,	40
Figura 11: Diferentes processos decorridos na eletrosfera conforme a radiação utilizada. ...	41
Figura 12: Diferentes processos de decaimento Auger. Adaptado Ertl e Küppers	43
Figura 13: Reator fotoquímico de aço utilizado nas fotólises.	50
Figura 14: Esquema simplificado da configuração experimental na Linha SGM, do LNLS, para a realização dos procedimentos propostos.....	50
Figura 15: Representação do equilíbrio de forças de superfície que originam o WCA.....	51
Figura 16: Representação simplificada do módulo de ATR, de ângulo fixo.....	52
Figura 17: Variação do WCA em função do tempo de fotólise das amostras de PS.....	56
Figura 18: Espectros FTIR-ATR das amostras de PS irradiadas com UV em presença de AA e de O ₂	57

Figura 19: Espectro XPS para amostras de PS sem tratamento e após tratamentos de 60 min com UV em presença de vapores de AA e O ₂	58
Figura 20: Espectro HR-XPS para amostras de PS sem tratamento e após tratamento de 60 min com UV em presença de vapores de AA e O ₂	59
Figura 21: Espectros NEXAFS para amostras tratadas com UV em presença de AA.....	60
Figura 22: Variação do WCA em função do tempo de fotólise das amostras de PSU.....	62
Figura 23: Espectros FTIR-ATR das amostras de PSU não irradiadas e com tratamentos UV em presença de AA, de O ₂ e TMPSi.	63
Figura 24: Espectro XPS das amostras de PSU sem tratamento e após tratamentos com UV em presença de AA e O ₂ por 60 min.	65
Figura 25: Espectros XPS C1s das amostras de PSU sem tratamento, e irradiadas com UV em presença de AA e O ₂ por 60 min.	66
Figura 26: Espectros XPS O1s das amostras de PSU sem tratamento, e irradiadas com UV em presença de AA e O ₂ por 60 min.	67
Figura 27: Espectros XPS S2p das amostras de PSU sem tratamento, e irradiadas com UV em presença de AA e O ₂ por 60 min.	67
Figura 28: Espectros NEXAFS de C 1s para PSU sem tratamento.....	70
Figura 29: Espectros NEXAFS de C 1s para PSU com 60 min de AA.....	71
Figura 30: Espectro NEXAFS de C 1s para PSU tratada em presença de O ₂ por 60 min.....	72
Figura 31: Imagens de MEV para amostras de PSU não tratadas e após os tratamentos com AA e O ₂ por 60 min.	73
Figura 32: Gráfico WCA em função do tempo de fotólise das amostras de PHB tratadas com UV em presença de AA (30, 60, 120 e 210 min) e O ₂ (30, 60, 120 e 210min).....	74
Figura 33: Espectros FTIR-ATR das amostras de PHB sem tratamento e irradiadas com UV em presença de AA e O ₂	75
Figura 34: Espectro XPS das amostras de a PHB sem tratamento, em presença de AA por 60 min e em presença de O ₂ por 210 min.....	76

Figura 35: Espectros XPS de C 1s das amostras de PHB sem tratamento com tratamento de UV em presença de AA por 60 min e de O ₂ por 210 min.....	77
Figura 36: Espectros XPS de O 1s das amostras de PHB sem tratamento com tratamento de UV em presença de AA por 60 min e de O ₂ por 210 min.....	78
Figura 37: Espectros NEXAFS de C 1s para PHB sem tratamento e em presença de O ₂ por diferentes tempos de fotólise.	79
Figura 38: Espectros NEXAFS de C 1s para PHB sem tratamento e em presença de O ₂ nos tempos de fotólise de 30min e 120 min	80
Figura 39: Imagens de MEV para amostras de PHB não tratadas e após os tratamentos com O ₂ por 60 min.	83
Figura 40: Mecanismo simplificado de ligação entre moléculas de silano e uma superfície metálica oxidada,.....	85
Figura 41: Mecanismo de fotopolimerização de PAA sobre a superfície de PSU.....	87
Figura 42: Mecanismo simplificado de enxertia de oxigênio sobre a superfície de PS.....	88
Figura 43: Esquema simplificado da superfície obtida com os tratamentos da PSU com UV em presença de vapores de TMPSi.....	88
Figura 44: Esquema simplificado das possíveis reações baseadas na cisão “Norrish I” para ésteres.....	90
Figura 45: Esquema simplificado do mecanismo de abstração de hidrogênio intramolecular “Norrish Tipo II”.	90
Figura 46: Espectros XPS de filmes de PS irradiados a energias de excitação correspondentes a camada K do carbono.....	92
Figura 47: Espectros HR-XPS de C 1s de filmes de PS sem e com irradiação SR seletiva...93	
Figura 48: Espectros AR-XPS de C 1s de filmes de PS sem e com irradiação SR a 293,5 eV, variando-se o ângulo de emissão eletrônica.....	94
Figura 49: Espectros NEXAFS de Carbono 1s de filmes de PS sem e com tratamento por radiação SR por 15 min a 293,5 eV	95
Figura 50: Espectros NEXAFS de O 1s de filmes de PS sem e com tratamento por radiação SR.....	95

Figura 51: Mecanismo simplificado de reação sugerido para a funcionalização induzida por radiação SR.....97

Índice de Tabelas

Tabela 1: Porcentagens nas contribuições de enxofre, carbono e oxigênio presentes na superfície das amostras após os diferentes tratamentos. Dados obtidos por espectroscopia XPS.....70

Tabela 2: Razão entre picos dos espectros NEXAFS deconvoluídos, tomado como referência o pico A correspondente a transição ressonante $C1s \rightarrow \pi^*_{O-C=O}$ em 288,4 eV.....81

Tabela 3: Composição percentual dos espectros de HR-XPS de C1s das amostras de PS sem tratamento e tratada com diferentes energias de excitação.93

Abreviaturas e Símbolos

AA – Ácido Acrílico

ASID – Dessorção Induzida Por Estimulação Auger

AR-XPS – XPS de Ângulo Resolvido

C 1s – Orbital 1s do Carbono

E – Energia do fóton

eV – elétron-Volt

FTIR-ATR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no Módulo de Refletância Total Atenuada

h - Constante de Planck

HR-XPS – XPS de Alta Resolução

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

min - minutos

NEXAFS - Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Estrutura Fina Próxima da Borda

nm - nanômetros

N₂ - Gás Nitrogênio

O₂ – Gás Oxigênio

O 1s - Orbital 1s do Oxigênio

PAA – Poliacido Acrílico

PEEK – Poliéter-éter-cetona

PESU – Poliétersulfona

PHB – Polihidróxibutirato

PSU- Polissulfona

S_{2p} – Orbital 2p do Enxofre

SGM – Monocromador de grade esférica

SR – Síncrotron

TMPSi – Trimetóxi-propil-silano

TOM – Teoria do orbital molecular

UV – Ultravioleta

VUV- Ultravioleta de Vácuo

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X

W – Watts

WCA – Ângulo de Contato em Água

ν – Frequência

λ – comprimento de onda

ψ – função de onda

c – valor da velocidade da luz

Φ – rendimento quântico

σ – orbital sigma

π – orbital pi

* - Indica um estado excitado

Resumo

A modificação da superfície de materiais poliméricos demonstra-se extremamente útil em inúmeras áreas em que propriedades superficiais do material (molhabilidade, biocompatibilidade, adesividade, microestrutura, etc.) regem seus usos e aplicações, em setores como na tecnologia de membranas, aplicações medicinais e biotecnológicas e na tecnologia de materiais de recobrimentos. Muitas técnicas de tratamento superficiais já conhecidas apresentam bons resultados reportados na literatura, como descarga em corona, tratamentos com plasma, enxertia por meio químico e tratamentos com UV-VUV/ ozônio.

As superfícies de dois polímeros sintéticos (poliestireno e polissulfona) e de um polímero natural (polihidroxibutirato), que inicialmente demonstravam superfícies hidrofóbicas foram modificadas utilizando-se radiação UV em presença de oxigênio ou vapores reativos (ácido acrílico ou trimetoxi propil silano), atribuindo-se características hidrofílicas e superhidrofílicas, sendo que em alguns tratamentos observou-se um processo de fotopolimerização com formação de um filme fino de poliácido acrílico sobre o polímero original. A caracterização das modificações produzidas nas superfícies poliméricas deu-se por técnicas de análise de superfícies (WCA, FTIR-ATR, XPS, NEXAFS, MEV).

A utilização da radiação síncrotron monocromática como agente de excitação seletiva foi investigada irradiando-se superfícies de poliestireno sob condições de ultra alto vácuo e posterior exposição à atmosfera de O₂. Os resultados demonstram funcionalização seletiva e eficiente de grupos COO e C=O (até 70%) pelo enxerto destes grupos no anel aromático, ocorrendo sobre as camadas mais superficiais do filme, comprovados por análise de XPS e NEXAFS.

A funcionalização superficial induzida por radiação eletromagnética (UV ou SR) em presença de gases e ou vapores reativos mostrou excelentes resultados, com vantagens como a grande seletividade química aliada à isenção do emprego de reagentes tóxicos e à simplicidade experimental.

Abstract

The modification of a polymer surface proves to be extremely useful in several areas in which the surface properties of a material (wettability, biocompatibility, adhesion, microstructure, etc.) controls their uses and applications. Areas such as membrane technology, biotechnology and medical applications and materials and coatings technology depends on surface properties. Many surface treatment techniques well known in the literature report good results, such as corona discharge, plasma treatments, grafting by chemical treatments and UV-VUV / ozone.

Surfaces of two synthetic polymers (polystyrene and polysulphone) and one natural polymer (polyhidroxibutirato) were modified by ultraviolet-assisted modification in the presence of reactive Oxygen or vapors (acrylic acid or trimetoxi propil silane). Pristine hydrophobic surfaces were modified to hydrophilic or superhidrofilic. Some treatments led to a process of photo-polymerization with formation of a thin polyacrílico acid film formed on top of the original polymer. Characterization of the treated surfaces was carried out using sensitive surface analysis techniques (WCA, FTIR-ATR, XPS, NEXAFS, and SEM).

The use of monochromatic synchrotron radiation for selective excitation was investigated by irradiation of polystyrene films under conditions of ultra high vacuum and subsequent Oxygen exposure to one atmosphere. The results showed efficient functionalization of COO and C = O groups (up to 70%) by grafting the functionalities mainly onto the aromatic rings. XPS and NEXAFS results showed that the grafting occurred on the most top monolayer of the polymers.

Surface functionalization induced by electromagnetic radiation (UV or SR) in the presence of reactive gases or vapors showed excellent results. The main advantages are set-up simplicity, no need of toxic reagents and high chemical selectivity when synchrotron radiation is used as excitation source.

1. Introdução

A superfície de um material é de suma importância para definir suas propriedades e aplicações, sendo o primeiro ponto de contato com outros sistemas, suas características determinam as possibilidades de aplicação e interação com outros meios. Conhecer as propriedades físico-químicas das superfícies como microestrutura, adesividade, molhabilidade, resistência térmica e mecânica, biocompatibilidade, etc, é importante para o desenvolvimento de produtos e metodologias que explorem ao máximo o potencial do material.

Os polímeros têm sido utilizados com êxito em inúmeras áreas tais como a adesão, revestimentos protetores, atrito e desgaste, dispositivos microeletrônicos, tecnologias de filmes finos, de membranas e biomateriais. A aplicação de polímeros tem avançado em áreas que antes correspondiam exclusivamente a materiais metálicos ou cerâmicos. No entanto, há algumas limitações que reduzem a oferta de materiais poliméricos para estas aplicações devido a propriedades da superfície requeridas no que diz respeito à composição química, hidroflicidade, rugosidade, cristalinidade, condutividade elétrica, lubrificação e densidade de ligações cruzadas.

Os polímeros mecanicamente fortes, quimicamente estáveis e de fácil processamento. Geralmente possuem superfícies com relativa inércia química e biológica. Já os polímeros com superfícies ativas e hidrofílicas geralmente não possuem excelente resistência mecânica, uma propriedade essencial para a sua aplicação. Isto nos leva a dois principais problemas: O primeiro é que superfícies hidrofóbicas têm baixa interação com outros meios polares, muitas vezes necessárias em ambientes que exijam alta aderência, como revestimentos, adesivos, tintas, matérias para impressão etc. O segundo envolve algumas utilizações especiais de polímeros como membranas, biosensores e aplicações medicinais e biotecnológicas, que necessitam características hidrofílicas e boas propriedades mecânicas¹⁻⁴.

O uso de biomateriais na medicina e áreas afins é uma esfera onde os polímeros são cada vez mais utilizados substituindo rapidamente outros materiais. A tendência atual prediz que para os próximos anos muitos dos materiais permanentes utilizados na medicina para aplicações terapêuticas temporais serão substituídos por peças biodegradáveis ajudando o corpo a reparar e regenerar os tecidos danificados⁵. A principal tendência que leva à substituição, por exemplo, de implantes permanentes bioestáveis por biodegradáveis é a biocompatibilidade em longo prazo, problema não resolvido com materiais utilizados hoje.

A engenharia de tecidos tem mostrado interesse no desenvolvimento de superfícies biocompatíveis que permitem fixação e proliferação celular. Baseado no entendimento do mecanismo da interação entre células e superfícies de biomateriais, busca-se a imobilização de biomoléculas que podem ser reconhecidos pelas células do corpo, evitando a rejeição. Estas biomoléculas incluem proteínas adesivas como, colágeno, fibronectina, peptídeos e fatores de crescimento com grupamentos específicos de interação com as células. As biomoléculas podem ser covalentemente ligadas, estaticamente adsorvidas ou automontadas nas superfícies de biomateriais. Esses tipos de modificações da superfície mantêm as características mecânicas da matriz polimérica.^{1,6-7}

Quando tratamos de tecnologia de membranas, muitas são as vantagens da modificação superficial. Membranas de afinidade, por exemplo, permitem a purificação de moléculas com base nas propriedades físicas, químicas e biológicas. Várias são as pesquisas destinadas a obter membranas com propriedades morfológicas diferenciadas para que se possa obter uma seletividade maior nos processos de separações. Modificando-se a superfície de uma membrana e assim imobilizando ligantes específicos, a separação dar-se-á com base na seletividade da membrana para "capturar" as moléculas, trazendo uma nova perspectiva para os muitos materiais já disponíveis nesta área. Isso reflete diretamente nos avanços das áreas de cromatografia, filtração por membranas, pervaporação, diálise, osmose, entre outras técnicas de separação.^{1,6-7}

Como consequência, o material deve ter outra característica importante: especificidade química superficial. Em muitas aplicações as superfícies dos materiais podem requerer diferentes funcionalidades. No caso de biomateriais e sensores, por exemplo, faz-se necessário, ter uma alta seletividade a uma determinada reação química, o que leva a introdução de funcionalidades específicas na superfície do material.

Outro exemplo são os polímeros utilizados na indústria têxtil e principalmente em roupas protetoras. Atualmente o setor de roupas de proteção adota uma estrutura de multicamada composta. O carvão ativado é empregado como base para filtração de vapores. Uma roupa de proteção deve ser capaz de evitar a infiltração de aerossóis (por exemplo, agentes químicos e bioquímicos, bactérias, vírus, poeiras, etc) e, ao mesmo tempo deve ser altamente permeável ao ar e ao vapor de água para melhorar o conforto para o usuário. Fibras poliméricas alteradas superficialmente poderiam ser boas candidatas. Por absorção física e exclusão, as fibras podem fornecer uma barreira impermeável aos agentes químicos tóxicos. Para atender a essas aplicações potenciais faz-se necessário incorporar novas funcionalidades na superfície polimérica.^{1,6-8}

A modificação da superfície de materiais poliméricos sem alterar as propriedades de massa tem sido um tópico de pesquisa clássico por muitos anos e ainda recebe estudos aprofundados como novas aplicações dos materiais poliméricos, especialmente nos campos da biotecnologia, bioengenharia, e mais recentemente na nanotecnologia.

A modificação superficial oferece grandes vantagens na adequação de materiais para as características que determinado produto, processo ou uso necessite. Uma das vantagens seria que apenas a superfície é alterada, deixando-se a matriz do material intacto, e assim mantendo as propriedades originais do material. Outra vantagem seria descartar a necessidade de se projetar inteiramente o sistema molecular de um novo material que atenda as características exigidas, optando-se então pela imensa quantidade de materiais já existentes e extensivamente estudados¹⁻⁴.

Nos últimos trinta anos, muitas técnicas foram utilizadas e desenvolvidas visando o alcance deste objetivo. Algumas delas têm alcançado ótimos resultados, como descarga em corona⁹, tratamento com plasma¹⁰, polimerização por plasma¹¹⁻¹³, enxertia por copolimerização¹⁴ e tratamento com ultravioleta (UV) / ozônio¹⁵.

A escolha do método de modificação superficial é de extrema importância, pois as limitações impostas pela técnica influenciarão diretamente nas propriedades do produto obtido, além é claro, pensando-se na futura aplicação industrial, nos custos de produção.

O poliestireno (PS) é um plástico sólido incolor, rígido, com pouca flexibilidade, é vítreo no estado sólido à temperatura ambiente. Pertence à classe dos polímeros termoplásticos e pode ser fundido em moldes com detalhes finos. Por ser transparente pode ser fabricado em várias cores. Os produtos feitos a partir de PS são quase onipresentes, por exemplo, materiais de embalagem, isolamento térmico, espumas, descartáveis (talheres, copos, pratos), CDs e caixas de DVD, caixas de detectores de fumaça, etc. Não é biodegradável, e freqüentemente é abundante como uma forma de poluição no ambiente. Em sua estrutura apresenta apenas átomos de carbono e hidrogênio (Figura 1), o que realmente é muito útil para nossos estudos com excitação seletiva, pois se pode acompanhar qualquer mudança na superfície pelo monitoramento da inserção de grupos oxigenados. Além disso a modificação da superfície do PS traria novas perspectivas de uso deste polímero tão utilizado em nossa sociedade.^{7,16-17}

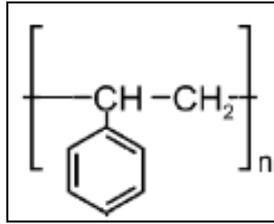


Figura 1: Estrutura molecular do PS.

A polissulfona (PSU) pertence à classe dos polímeros termoplásticos e é formada por dois monômeros: difenilsulfona e bisfenol-A. É altamente resistente aos ácidos minerais, álcalis e eletrólitos, em pH variando de 2 a 13, e em muitos solventes não-polares. É resistente a agentes oxidantes, tem alta resistência à compactação, sendo muito utilizada em meios que necessite altas pressões, tem a mais alta temperatura de trabalho de todos os termoplásticos. Sua resistência a altas temperaturas, dá-lhe um papel de um retardante de chama, sem comprometer a sua estrutura. Sua alta estabilidade à hidrólise alta permite o uso em aplicações médicas que exigem autoclave e esterilização a vapor. Usada na fabricação de membranas para aplicações em hemodiálises, recuperação de águas residuárias, processamento de alimentos e bebidas, separação de gases. Ainda como resina é utilizada na fabricação de peças e equipamento elétricos, médicos, domésticos e na indústria automobilística e eletrônica. As modificações químicas feitas na PSU têm como objetivo principal aumentar sua afinidade pela água, melhorando assim as suas propriedades como suporte de membranas de purificação da água e aplicações biotecnológicas. A estrutura da PSU é apresentada na Figura 2. Sua molécula claramente difere da molécula de PS, tanto em geometria quanto em grupos químicos que compõe a estrutura, o que pode ser explorado para a verificação da extensividade do método.¹⁸⁻²⁰

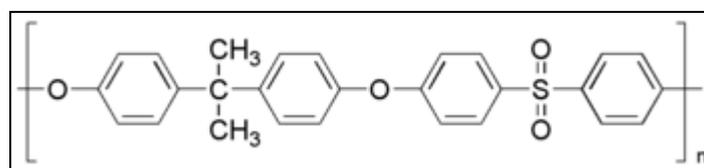
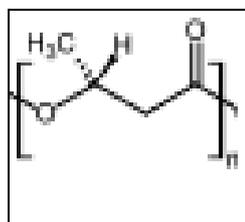


Figura 2: Estrutura molecular da PSU.

Dentre os plásticos biodegradáveis, destaca-se o polihidroxibutirato (PHB), que é um polímero natural do tipo poliéster obtido por meio de bactéria que, hiperalimentada com açúcar ou com outra fonte de carbono, armazena energia na forma de poliéster. O PHB pode ser processado como um termoplástico convencional por diversas técnicas para ser utilizado

nas mais diversas aplicações, como embalagens, recipientes e materiais descartáveis, com propriedades mecânicas similares às dos plásticos convencionais e com a propriedade de ser completamente biodegradável. O PHB também apresenta uma boa resistência ao vapor da água e à umidade, além de ser estável sob circunstâncias de armazenamento normais e durante o seu uso, podendo durar mais de quatro anos em prateleiras e armários. Mas, quando depositado em ambientes ricos em bactérias, como aterros sanitários, sofre biodegradação, transformando-se em gás carbônico e água, sem a geração de resíduos tóxicos. A sua decomposição por meios biológicos vai depender de um número de fatores tais como a atividade microbial do ambiente e da área de superfície exposta. Outros fatores são também importantes, como a temperatura (de 20 a 60°C), pH (de 5 a 8), peso molecular e cristalinidade do material, presença de oxigênio, umidade e nutrientes minerais.^{20-22,23}

Figura 3: Estrutura molecular do PHB.



A estrutura molecular do PHB em geral é apresentada na Figura 3, sendo totalmente diferente do PS e da PSU, sua estrutura molecular não apresenta ligações duplas entre carbonos, tampouco qualquer grupo ciclo, além é claro está em total oposição aos demais polímeros deste estudo por ser um biopolímero biocompatível e biodegradável. Porém alguns trabalhos demonstram que a sua degradação ocorre de forma lenta. Uma forma de aumentar a sua degradabilidade seria aumentando a hidrofiliabilidade da superfície do polímero.

No presente trabalho, a factividade no uso de radiação ultravioleta (UV) em presença de gases e vapores reativos, como metodologia de modificação superficial, foi avaliada com dois polímeros sintéticos (PS e PSU)^{12,25}, e um polímero natural (PHB)^{4,23-24}. Também se utilizou o PS visando o estudo e a possibilidade de aplicação da excitação seletiva utilizando radiação SR na funcionalização superficial polimérica.

2. Referencial Bibliográfico

2.1 Modificação Superficial de Materiais Poliméricos

O principal objetivo da modificação da superfície é alterar a superfície do material em questão, sob qualquer forma de ação, sem que necessariamente desconfigure-se as características térmicas, físicas e mecânicas da matriz. Para tanto, existem alguns fatores a considerar em relação às limitações oferecidas pela técnica ⁷:

- Espessura da superfície modificada: camadas finas de modificação são desejáveis para que as propriedades mecânicas do material não sejam alteradas;
- Estabilidade da nova superfície: ligações covalentes são essenciais para que a modificação seja efetiva por um longo tempo;
- Transparência, principalmente em aplicações óticas: uma fina camada que não altera as propriedades óticas do material faz-se necessária;
- Homogeneidade, reprodutibilidade, estabilidade, velocidade e custo razoáveis, e controle de processos devem ser rigorosamente considerados. A capacidade de atingir o tratamento de superfície com uniformidade em complexas formas e geometrias pode ser essencial para as aplicações biomédicas;
- Controle preciso sobre grupos funcionais. Este ainda é um desafio a ser alcançado. Muitos grupos funcionais ligados à superfície, tais como hidroxila, éter, grupos carbonila, carboxila e carbonato podem não ser diferenciados pela técnica no momento da enxertia.

2.1.1 Técnicas de modificação superficial de polímeros

Nos últimos trinta anos, muitas técnicas foram desenvolvidas visando o máximo potencial de exploração desta área de estudo. Algumas delas têm alcançado ótimos resultados, como descarga em arco⁹, tratamento com plasma¹⁰, polimerização por plasma¹¹⁻¹³ enxertia por meio químico¹⁴ e tratamento com ultravioleta (UV) / ozônio¹⁵, UV-VUV²⁴⁻²⁵ e SR²⁶.

Para maior compreensão da esfera que este trabalho engloba, algumas destas técnicas serão brevemente apresentadas a seguir.

2.1.1.1 Tratamentos com Plasma

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria e pode ser definido como um gás contendo muitas espécies carregadas ou não, tais como elétrons, íons positivos ou negativos, radicais, átomos e moléculas. Podem ser classificados como^{12-13,29}:

- Plasmas de alta temperatura: com temperaturas médias entre 1500 e 3500° C;
- Plasma de baixa temperatura: com temperaturas abaixo de 100° C, sendo este o mais utilizado nas técnicas de tratamento de polímeros.

O plasma é produzido pela aceleração de elétrons contra espécies gasosas. Estes elétrons poderão colidir elasticamente ou inelasticamente com as espécies gasosas. As colisões inelásticas são consideradas de maior importância pois são elas que promovem a transferência de energia para a molécula do gás de modo que haja a ejeção de um elétron (ionização), a excitação da molécula (e por conseguinte a geração de um radical) ou simplesmente a emissão de radiação ultravioleta e visível (UV-Vis). Estas espécies geradas em primeira instância poderão colidir com novas espécies resultando em uma cascata de reações contínuas que compõe a nuvem de plasma. Esta nuvem reativa é que reagirá com a superfície polimérica promovendo a formação de radicais e íons na mesma. As espécies ativas geradas na superfície poderão por si mesmo ser o enxerto, ou então, quando expostas ao ar, outro gás ou monômero pode promover a ligação covalente.²⁷⁻²⁹

A Figura 4 ilustra de maneira simples a configuração experimental, lembrando que há alterações de método para método. O equipamento consiste basicamente em uma câmara de vácuo, a qual sistemas de controle de vácuo e pressão são acoplados. Dentro desta câmara, geralmente há dois eletrodos dispostos paralelamente a certa distância onde será gerada a descarga de plasma. A fonte de potência pode ser contínua ou alternada, sendo ainda que o sistema possa constar de uma fonte de radiofrequência, ao qual, alternará a corrente em função do tempo a fim de evitar o carregamento da amostra ou a saturação de cargas sobre a superfície do polímero, ou ainda aumentar a taxa de ionização e fragmentação molecular. Ainda podem-se aplicar campos magnéticos exteriores a câmara, para que seja possível selecionar quais as espécies que deverão chegar ao polímero (elétrons, íons positivos, radiação, etc.).

A modificação induzida depende muito do gás ou do monômero utilizado para gerar o plasma, sendo que estes podem ser:

- Vapores orgânicos ou gases reativos (N₂, O₂, H₂, CH₄, SiH₄, SiF₄, etc);
- Gases nobres (Ar, He).

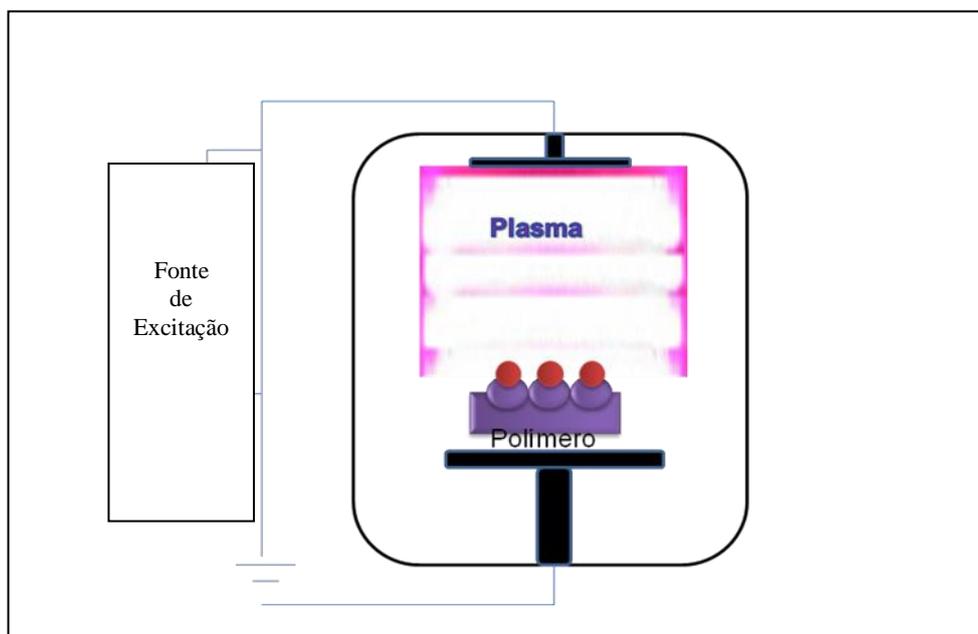


Figura 4: Esquema simplificado de configuração experimental utilizados nos tratamentos com plasma, lembrando que as fontes podem ser contínuas ou alternadas, com o uso ou não de uma fonte de radiofrequência.

Nas aplicações tradicionais de plasma com o controle de determinados parâmetros experimentais (potência, pressão do gás, etc.) é possível controlar a magnitude das modificações produzidas na superfície do material, mas não é possível controlar especificamente que tipos de ligações deveriam ser conservadas. Além de mais, o uso de determinadas condições (densidade do plasma, tempo de aplicação, etc.) podem limitar seriamente o processamento dos materiais, inclusive no uso de plasmas pulsados³⁰. Em um tratamento com plasmas não se tem a possibilidade de controlar com precisão a química superficial final obtida.

2.1.1.2 Tratamentos com Descarga em Corona

Descarga em corona pode ser considerada um plasma de alta pressão, sendo que os processos de geração da descarga são os mesmos descritos acima para os tratamentos com plasma. As diferenças entre as técnicas são grandes em termos de configuração experimental, pois a técnica dá-se a temperatura e pressão ambientes^{13,29}.

A técnica é largamente utilizada nas indústrias que necessitam algum tipo de modificação de superfícies poliméricas, especialmente quando há a necessidade de atribuir hidrofiliabilidade. O sucesso do seu uso é justificado pela velocidade do processo de tratamento (alguns segundos), simplicidade de aparelhagem e operação.

Geralmente a configuração mais empregada é a configuração ponta-plano (Figura 5), onde o polímero é colocado sobre o plano. Entre este e a ponta é aplicada uma diferença de potencial ao qual induzirá a aceleração de elétrons que colidirão com as moléculas da atmosfera gerando espécies metaestáveis de nitrogênio e oxigênio.^{13,29}

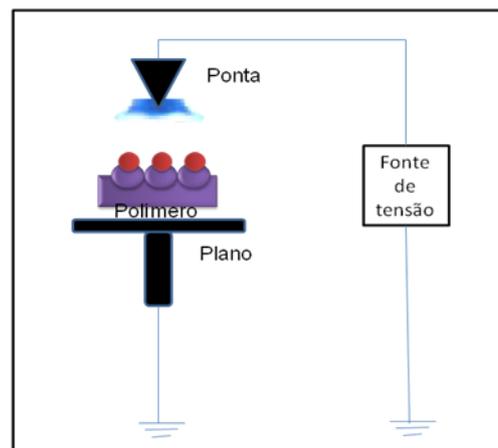


Figura 5: Esquema simplificado da configuração “ponta-plano” empregada nos tratamentos de descarga em corona.

Estas espécies atuarão na modificação superficial de duas maneiras:

1. Reagirão com o oxigênio atmosférico dando origem ao ozônio. Como o ozônio é um forte agente oxidante, este promoverá a formação de radicais peróxidos e hidróxidos na superfície dos filmes, os quais reagirão com o oxigênio do ar, dando origem a novas funcionalidades oxigenadas;
2. Reagirão com moléculas da superfície polimérica, dando origem a radicais peróxidos que reagirão da mesma forma que a anterior.

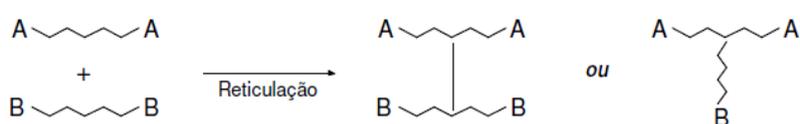
Embora muito vantajosos no que diz respeito à simplicidade experimental os tratamentos com corona possuem algumas desvantagens como a fácil contaminação pela atmosfera (espécies gasosas presentes no momento da descarga, umidade), a fácil incrustação e oxidação dos eletrodos, e ainda não permite o controle sobre os grupos enxertados na superfície.

2.1.1.3 Enxertia por meio Químico

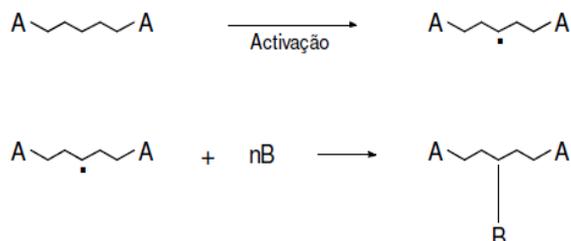
A enxertia por meio químico talvez seja o processo mais antigo e mais conhecido também possui uma variante, a enxertia por co-polimerização. Trata-se de uma técnica que se utiliza de compostos químicos para promover a enxertia de grupos químicos específicos na superfície da cadeia polimérica.

Os vários processos de tratamento e os vários compostos estudados refletem o volume de publicações na área, que tornou a enxertia uma área específica da ciência. Segundo Bhattacharya³¹, o processo pode ser desencadeado por dois métodos:

1. Pela reticulação de cadeias poliméricas na superfície;



2. Pela ativação da cadeia polimérica através da promoção da formação de radical e posterior ligação covalente com a espécie a ser enxertada.



Tanto um processo como o outro podem ocorrer por duas vias:

1. Via iônica: onde se faz uso dos mais diversos agentes promotores (Metais alcalinos suspensos em alguma base de Lewis, compostos organometálicos, promotores de reações redox, etc) da abstração de um hidrogênio da cadeia polimérica ou então do enxerto a ser utilizado gerando um potencial eletrofílico ou nucleofílico que induzirá a ligação;
2. Via radical: onde se usa poderosos agentes oxidantes (ozônio, peróxidos, etc) radiações (UV-Vis, com ou sem o uso de foto sensibilizador ou Foto iniciador), etc, para induzir a formação de radicais ao longo da cadeia polimérica ou do enxerto e estes então induzirem a ligação covalente.

Geralmente os processos envolvidos nesta técnica dão-se na interface polímero/reagente (sólido/líquido). Esta característica induz a um grande problema: a plastificação da matriz polimérica. A plastificação é o processo em que a matriz polimérica incha devido ao contato de algum solvente com o composto químico em fase líquida. Quando ocorre a plastificação é necessário o uso de pós-tratamentos para a remoção de todo reagente em excesso que possa estar difundido na matriz ou aderido na superfície, e que posteriormente agirá como contaminante interferido no uso ou aplicação a que o produto foi destinado.³¹

Sendo assim, o grande volume de reagentes e compostos químicos utilizados e/ou transformados em resíduos é visto como desvantagem da técnica. Mesmo assim a técnica possui muitas vantagens tais como: capacidade de modificar as superfícies do polímero através da escolha do monômero, relativo controle da introdução dos enxertos e promoção de ligação covalente.

2.1.2 Enxertia induzida por Radiação Eletromagnética (UV, VUV e SR)

Outra opção para modificar a superfície do material é o tratamento com radiação UV, VUV e SR. O mecanismo de ação da técnica baseia-se na excitação eletrônica das moléculas, induzindo o rompimento das ligações, podendo gerar radicais que, em presença de outro composto ou monômero, podem formar ligações covalentes, enxertando-se assim novos grupos funcionais nas moléculas¹. A discussão destes processos será ampliada nas seções seguintes.

Os processos de funcionalização, assim como na enxertia por meio químico ocorrem na interface polímero/reagente, sendo o reagente líquido como na enxertia por meio químico, ou gasoso, o que evita problemas de plastificação e contaminação de superfície. É de fundamental importância que os polímeros e reagentes selecionados atendam a um dos seguintes requisitos:

- O polímero deve conter em sua estrutura pelo menos um grupo foto-reativo, ou seja, um sítio na molécula (átomo, ligação, elétron) que ao absorver um fóton de radiação ative-se (excitação, rearranjo, ejeção de elétrons, rompimento de ligação) promovendo um estado metaestável (radical ou íon) que posteriormente em contato com o grupo a ser enxertado forme a ligação química;
- Caso o polímero não possua nenhum grupo foto-reativo, a espécie a ser enxertada deve contê-lo.

- Caso nenhum dos dois (polímero e enxerto) possuam grupos foto-reativos, pode-se fazer uso de compostos fotos sensibilizadores ou foto iniciadores.

Segundo Ulbricht et al.⁶, um foto iniciador é um composto que quando exposto a radiação (UV-Vis) é promovido a um estado energético superior e pode decompor-se em moléculas radicalares, ou então promover a abstração de hidrogênio da cadeia polimérica, originando um sítio ativo para o enxerto. Ainda há outra classe de moléculas foto reativas denominadas fotos sensibilizadores, as quais ao absorver radiação passam a um estado energético superior e quando relaxam transferem a energia para a cadeia polimérica ou para o monômero, originando assim radicais na molécula. A Figura 6 ilustra estes dois processos.

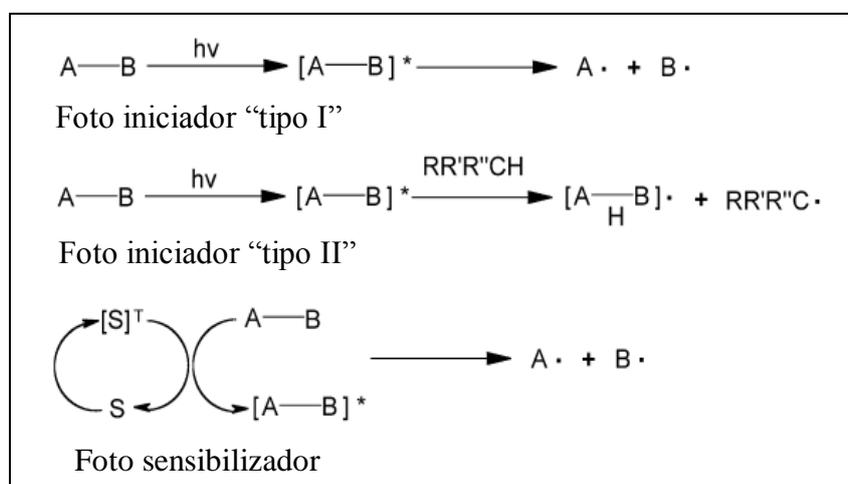


Figura 6: Fotoiniciadores e fotosensibilizador, bem como o mecanismo de formação de radicais. Ulbricht (2009)⁶.

A disponibilidade de diferentes fontes de radiação e o controle do fluxo de energia das irradiações possibilita o ajuste de parâmetros reacionais como a velocidade de iniciação e propagação e a extensão das modificações.⁸ Todos os processos dão-se a temperatura ambiente e dispensa-se quase que totalmente o uso de catalisadores, solventes poluentes ou com elevado grau de toxicidade. Pode-se ressaltar também como vantagens a elevada eficiência reacional, o elevado grau de pureza e homogeneidade do produto final e é claro, a simplicidade experimental, com considerável economia de energia e recursos. A principal desvantagem é o tempo de irradiação que é relativamente grande (ordem de minutos a horas dependendo da potência da fonte) em relação a técnicas como os tratamentos com plasma.⁶⁻²⁹

2.2.1 Radiação Eletromagnética (UV, VUV e SR)

A radiação eletromagnética pode ser definida como uma combinação de um campo elétrico e um magnético perpendiculares entre si que se propagam simultaneamente. A energia do fóton (E) é correlacionada com a com frequência (ν) e pode ser definida como:

$$E = h\nu \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck. A frequência está relacionada com o inverso do comprimento de onda (λ):

$$\lambda = c/\nu \quad (2)$$

onde c é a velocidade da luz. Usando a equação (1), pode-se calcular a energia equivalente a cada comprimento de onda. Assim, levando-se em conta a quantidade de energia por mol de fótons para os comprimentos de onda de 200, 300 e 400 nm, por exemplo, suas energias equivalem, respectivamente a 598, 448 e 299 kJ. Estas faixas de energia correspondem ao valor energético de um mol de algumas ligações químicas, especialmente as ligações de compostos orgânicos.

A unidade "einstein" corresponde à quantidade de energia concentrada em cada mol de fótons envolvido em determinada reação fotoquímica. O efeito de um fóton sobre determinada molécula depende, evidentemente, da quantidade de energia que ele concentra.

De acordo com as equações (1) e (2), em que h , λ e c são constantes, a energia concentrada em um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida. Por isso, a radiação infravermelha, com comprimento de onda superior a 1200 nm e baixa energia associada, é praticamente incapaz de causar alguma modificação química nos compostos. Seu principal efeito é o aumento de temperatura por intermédio da conversão, associada à radiação, em calor, se considerarmos as fontes tradicionais, pois em processos multifotônicos (absorção simultânea de muitos fótons) a absorção leva ao rompimento de ligações químicas.

Por outro lado, se a absorção de um fóton por uma molécula promove fotólise, a energia dos fótons é suficiente para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem a molécula. O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando ruptura das ligações químicas, fragmentando-as.

O espectro eletromagnético compreende todos os comprimentos de onda, desde as ondas de rádio até os raios gama (Figura 7) e apenas uma pequena parte, compreendida entre 400 e 800 nm é visível ao olho humano. Como mostra a Figura 7 a radiação UV situa-se entre 400 e 200 nm. O intervalo entre 200 e ~40 nm é correspondente a radiação VUV, que somente pode ser alcançada em condições de vácuo. A radiação SR possui todos os comprimentos de onda deste o infravermelho longínquo até o raios-X duros.

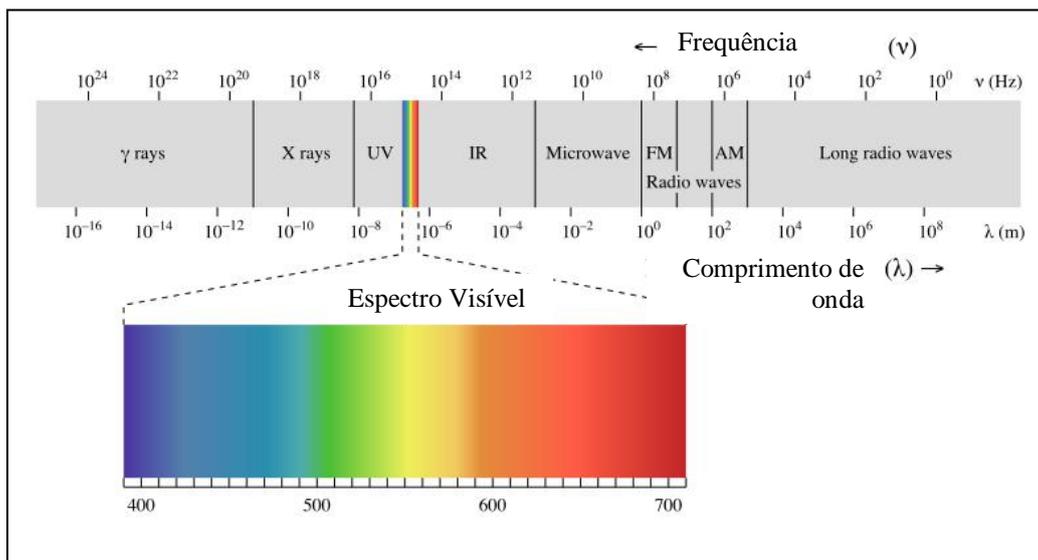


Figura 7: O espectro eletromagnético e seus comprimentos de onda ⁵.

As ondas menores que 250 nm causam a dissociação do oxigênio molecular do ozônio; ondas menores que 160 nm podem causar a dissociação do nitrogênio molecular o qual reage formando óxido de nitrogênio; ondas menores que 190 nm causam a decomposição de hidrocarbonos clorados.³⁴

Em relação aos efeitos biológicos, Gonçalves⁷ afirma que a radiação UV é dividida em três faixas:

- UV-A (315 a 400 nm): é a menos perigosa, devido à baixa energia. É a faixa utilizada para causar fluorescência em materiais sendo muito utilizado em fototerapia e câmaras de bronzeamento. A chamada “luz negra” encontra-se nesta faixa.

- UV-B (280 a 315 nm): é a mais destrutiva forma da luz UV, porque tem energia suficiente para gerar danos em tecidos biológicos e em quantidade mínima para não ser completamente absorvido na atmosfera. A UV-B é conhecida como causadora do câncer de pele.

- UV-C (200 a 280 nm): é a faixa aplicada como germicida. Os fótons de luz nesta faixa têm tanta energia, que a mesma é completamente absorvida no ar em poucas centenas de metros. Ao colidir com o oxigênio a troca energética causa a formação de ozônio.

2.2.1.1 Fontes e radiações UV, VUV e SR

UV e VUV

A fonte primária de radiação UV-VUV é o sol, mas também pode ser emitida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, solda elétrica, maçarico de plasma, , equipamentos a laser, entre outras. A radiação VUV, recebe este nome devido à característica que somente é propagada em condições de vácuo pois a maioria dos gases absorve a radiação na região abaixo de 200 nm. Graças a esta característica é que a vida na terra é possível, pois a atmosfera absorve a maioria da radiação UV-VUV emitida pelo sol.

Segundo Phillips³², Gonçalves³⁴ e Calvert e Pitts³⁶ as lâmpadas mais utilizadas para geração radiação UV são as de vapor de Hg, dentre elas podemos destacar quatro tipos:

Lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade de radiação

As lâmpadas de baixa pressão emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, podendo ser consideradas monocromáticas. A energia emitida neste comprimento de onda representa de 30 a 50% da potência nominal consumida pela lâmpada, sendo o restante dissipado na forma de calor. Há no mercado lâmpadas com potências variando de 4 a 60 W. A mistura de vapor mercúrio-argônio encontra-se a uma pressão de 0,007 mmHg em seu interior e sua temperatura ótima de trabalho é de 40° C.

Lâmpadas de baixa pressão e alta intensidade de radiação

Basicamente, são lâmpadas muito semelhantes as descrita anteriormente, à exceção da mistura mercúrio-índio que substitui o mercúrio-argônio do caso anterior. Sua capacidade de emitir radiação UV a 254 nm é de 2 a 4 vezes superior à das lâmpadas convencionais de baixa pressão. A pressão no interior das lâmpadas dessa natureza pode ser de 0,001 a 0,01 mmHg. Esse tipo de lâmpada é mais eficiente e mais resistente do que as lâmpadas da baixa pressão e baixa intensidade, em função da mistura mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor.

Lâmpadas de média pressão e alta intensidade de radiação

Este tipo de lâmpada opera sob pressões entre 100 e 10000 mmHg, próximas da pressão atmosférica, dentro de uma faixa de temperatura ideal de 600 a 800 °C. Sob tais condições, praticamente todo o mercúrio existente em seu interior é vaporizado. As lâmpadas de média pressão e alta intensidade são policromáticas, emitindo radiações com comprimento de ondas de 180 a 1370 nm. As principais linhas são 254, 280, 297, 303, 313, 334, 366 nm. Dentro do espectro visível possui emissão em maior intensidade do que as linhas de ultravioleta (com as principais linhas em 405, 436, 546 e 577 nm). A potência nominal varia de 0,1 a 5 kW. Estas lâmpadas geram quantidade de UV de 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade.

Lâmpadas de alta pressão e alta intensidade

São extremamente luminosas, com alta intensidade (comparável a uma lâmpada de tungstênio de 1000W). Seu espectro de emissão é quase um contínuo compreendendo de 260 nm até 690 nm. São muito utilizadas para iluminação de alta intensidade e em aplicações que a seletividade de comprimento de onda não são uma regra. A pressão de trabalho desta lâmpada pode exceder 100 atmosferas.

Além das lâmpadas de vapor de mercúrio, há também as lâmpadas de haletos metálicos. Estas lâmpadas de operação similar as lâmpadas de vapor de Hg, contém vapor de Hg mais um haleto de algum metal. Suas linhas de emissão são características do metal adicionado a lâmpada, e acompanham algumas linhas de emissão do Hg. Operam geralmente em um regime de média pressão. Dentre as principais podemos citar as de haletos de Tálío, Gálío, Antimônio, Magnésio, Ferro, etc. O espectro de emissão destas lâmpadas abrange distintas linhas entre 200 e 600 nm.^{32,36}

Podemos citar também as lâmpadas de gases nobres ou inertes, que podem ser pulsadas, ou do tipo flash. As lâmpadas de Xe possuem um gama espectral (~589 linhas) compreendidas entre 140 e 1000 nm sendo possível selecioná-las dependendo do *design*, configuração (uso de filtros) e potência aplicada à lâmpada. Argônio, criptônio (123,6 nm) e deutério (110 a 170 nm), também são utilizadas.^{32,36}

Lâmpadas de cátodo quente utilizam em regime de baixa pressão H₂, He, Ar e N₂, e emitem radiação em comprimentos de onda compreendidos entre 5 e 165 nm.³⁶

Ainda é necessário mencionar as tecnologias de Lasers, que além de oferecer superior monocromaticidade, coerência e colimação, são as fontes (fora a radiação SR) mais intensas. Podem ser de emissão contínua ou pulsada, sendo que a largura de pulsos pode ser de até

femtosegundos. Os principais lasers são: ArF excimer (193nm), KrF (248nm), XeCl excimer (308nm), He-Cd (325-442nm), XeF eximer (351nm), N₂ (387nm), Ar (351-315nm), Kr (351-800nm) entre outros que apresentam comprimentos de onda maiores.⁴⁵

Radiação SR

A radiação SR é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. Abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético indo do infravermelho (0,1 eV) até os raios-X duros (100.000 eV). Neste intervalo, estão incluídos os raios-X, luz ultravioleta e infravermelha, além da luz visível. Poucos são os países com o desenvolvimento científico suficiente para montar uma fonte de luz síncrotron. O Brasil foi o primeiro país do hemisfério sul a possuir um laboratório deste porte. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) está localizado em Campinas, no estado de São Paulo (ver Figura 8).

Quando elétrons são acelerados a velocidades relativísticas, sua emissão de radiação deixa de ser circular e em uma única frequência e passa a ser emitida em uma única direção com um ângulo muito pequeno em relação à direção do movimento do elétron e em uma grande faixa de frequências. A interação de um campo magnético não paralelo com a trajetória de um elétron provoca a curvatura de seu movimento, exercendo uma força sobre ela perpendicular à direção do elétron está se movendo conferindo uma trajetória circular. Como resultado obtêm-se um feixe de radiação extremamente colimado, de alta intensidade, pulsado e com a emissão de quase todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético. A esta radiação dá-se o nome de radiação SR (Síncrotron originalmente é o nome do acelerador de partículas e por isso deu-se o nome a radiação gerada por eles).

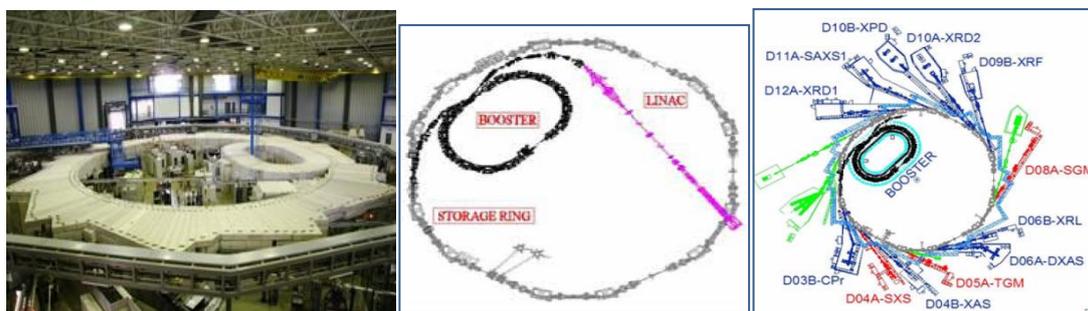


Figura 8: Imagem e esquemas simplificados do acelerador síncrotron com suas linhas de luz no LNLS, Campinas –SP. Adaptado LNLS (2010)³⁷.

Em geral, um acelerador de partículas, como o do LNLS, pode ser desmembrado em cinco partes fundamentais: o acelerador linear, o acelerador circular intermediário, o anel de armazenamento, as linhas de luz e suas respectivas estações de trabalho (Figura 8). O

acelerador de partículas linear é um tipo de acelerador, onde os elétrons são acelerados em uma trajetória reta, após serem extraídos de uma placa metálica por ação de ondas de rádio. O acelerador linear do LNLS gera elétrons com energia de 120 MeV. O acelerador circular intermediário, também chamado de “*booster*”, é constituído por câmaras de vácuo, ímãs dipolares e cavidades de rádio-freqüência. O acelerador circular do LNLS possui 33 metros de circunferência e é utilizado para receber os elétrons provenientes do acelerador linear e ampliar a energia desses, fazendo-os percorrer uma trajetória circular. Após percorrerem essa trajetória, os elétrons saem desse acelerador com uma energia de 500 MeV e são direcionados ao anel de armazenamento.³⁷

Assim, os elétrons oriundos do acelerador circular intermediário são direcionados ao anel de armazenamento, que possui 93 m de circunferência. Os elétrons ao circularem nesse anel têm sua energia aumentada, podendo gerar feixes com energia de até 1,37 GeV. O anel de armazenamento possui 12 ímãs, aos quais podem ser acopladas duas linhas de luz em cada um. Assim, no LNLS tem-se a possibilidade de acoplar 24 linhas de luz, porém atualmente somente 12 estão em funcionamento, sendo que duas dessas linhas operam na região do VUV e oito na região de raios-X. Estas linhas de luz possuem dispositivos ópticos denominados monocromadores. Pelo alinhamento de sucessivos espelhos e fendas, cada monocromador pode fornecer um intervalo específico de energia dentro do espectro emitido pela radiação, e ainda oferecer também uma energia específica conforme a necessidade do experimento.³⁷

2.2.2 Interação da Radiação Eletromagnética (UV, VUV e SR) com a matéria

A teoria quântica nos diz que a energia de um átomo ou de uma molécula somente pode adquirir certos valores de energia E ($E_1, E_2, E_n \dots$) alcançando estados que sejam descritos pelas funções de onda correspondentes $\psi_1, \psi_2, \psi_n \dots$. Usualmente os átomos ou moléculas se encontram em seu estado fundamental (nível energético mais baixo) e ao serem irradiados podem ser excitados até outro nível energético, sempre quando a energia da radiação corresponde exatamente à diferença de energia entre os níveis.^{35,38}

Em 1817, Grotthus enunciou o que hoje se conhece como a primeira lei da fotoquímica. Segundo ele “somente a luz absorvida por um composto pode conduzir a uma reação química”. A lei de Grotthus foi mais tarde completada por Draper, que descobriu que a velocidade de uma reação é proporcional a intensidade da luz que a provoca. Esta lei que explica que a determinação do espectro de absorção seja o primeiro passo quando irá-se realizar um estudo fotoquímico de uma molécula, pois desta maneira irá saber-se a que comprimento de onda há a possibilidade de ocorrer uma reação química.³⁸

A segunda lei, também conhecida como a “Equivalência Fotoquímica”, foi enunciada por Albert Einstein. Segundo ela, “cada molécula ativada pela luz somente requer a absorção de um quantum ($h\nu$) para que possa ocorrer o processo fotoquímico”. Isto significa que para o processo primário da reação, o número de moléculas ativadas será igual ao número de quantos absorvidos. Um mol de moléculas ($6,02 \cdot 10^{23}$) absorveram $6,02 \cdot 10^{23}$ quantos, se a reação possui um rendimento quântico igual a 1. Assim podemos definir o rendimento quântico como:

$$\Phi = \frac{\text{número de mols consumidos na reação}}{\text{número de quantos absorvidos}} \quad (3)$$

Por último, quando se trata da interação entre energia e matéria, cabe mencionar a lei de Lambert-Beer, a qual rege os líquidos e os gases. Segundo esta lei, a intensidade da radiação absorvida é regida pela correlação de fatores como o comprimento de onda, a distância percorrida no corpo, a concentração de substância absorvente e uma constante característica da substância:

$$A = \alpha l c \quad (4)$$

ainda pode-se definir:

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (6)$$

onde A é a absorbância; I_0 é a intensidade da luz incidente; I_1 é a intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio; l é a distância que a luz atravessa pelo corpo; c é a concentração de substância absorvente no meio; α é o coeficiente de absorção ou a absortividade molar da substância; λ é o comprimento de onda do feixe de luz; k é o coeficiente de extinção.

A energia potencial total de uma molécula é representada geralmente como a soma de suas energias eletrônica, vibracional, rotacional e nuclear:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{nuclear}} \quad (7)$$

Excluindo-se a energia nuclear, a quantidade de energia que uma molécula possui em cada uma das formas não é contínua mas uma série de níveis discretos ou níveis de estado. As diferenças de energia entre os diferentes estados são na seguinte ordem:

$$E_{\text{eletrônica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}} \quad (8)$$

Ao interagir com a matéria, levando-se em conta as três leis da fotoquímica, a radiação provoca um desequilíbrio energético da molécula. Esta então reage de forma a distribuir a energia, entre estados quantizados. Para absorção ocorrer há duas condições: i) para uma molécula no estado inicial E_m , deve haver um estado n de maior energia E_n , tal que:

$$h\nu = E_n - E_m \quad (9)$$

e ii), deve haver uma interação específica entre a componente elétrica da radiação incidente e o cromóforo, resultando na mudança de momento dipolar da molécula durante a transição. A isto se chama integral de momento de transição e é definida como:

$$R_{mn} = \langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle \quad (10)$$

onde o resultado da integral deve ser diferente de zero. Nesta equação ψ_m e ψ_n são as funções de onda dos estados m e n , respectivamente, e \hat{O} é o operador de momento de dipolo elétrico que pode ser definido como:

$$\hat{O} = e \sum_i r_i \quad (11)$$

onde e é a carga eletrônica e r_i é o vetor que corresponde ao operador de momento de dipolo elétrico i . Se estas duas condições são satisfeitas, a probabilidade de absorção ocorrer é proporcional à $|R_{mn}|^2$. Transições eletrônicas com altas probabilidade de absorção são ditas “permitidas”. Se a integral de momento de transição é pequena ou igual a zero, a transição é dita “proibida”.

Os estados de energia que uma molécula pode ter são caracterizados por um conjunto de soluções $\{ \psi_n \}$ da equação de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (12)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano mecânico-quântico. Soluções exatas para a equação de Schrödinger são extremamente difíceis de serem obtidas, porém para moléculas simples pode-se evocar a aproximação de Born- Oppenheimer:

$$\psi \sim \langle \varphi_m | \mathbf{R} | \varphi_n \rangle \langle \chi_n | \chi_m \rangle \langle S_m | S_n \rangle \quad (13)$$

Onde φ é a parte eletrônica de uma função de onda completa, χ é a função de onda nuclear e S é a função de onda de spin. Pode-se separar então a integral de momento de transição em uma componente orbital, uma componente vibracional e uma componente de spin:

Usando esta equação, certas regras de seleção são derivadas para estabelecer quais transições são permitidas e quais são proibidas, porém não há necessidade para o trabalho defini-las aqui. Uma interessante e detalhada descrição destas regras são expostas por Atkins e Friedman (2008)³⁵.

Orbitais Moleculares

A teoria dos orbitais moleculares (TOM) considera que os orbitais atômicos da camada de valência dos dois átomos ligantes deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica. Estes dois novos níveis são chamados orbitais moleculares. Dois orbitais atômicos se combinam para formar dois orbitais moleculares. As funções de onda dos orbitais atômicos são combinadas matematicamente para produzir as funções de onda dos orbitais moleculares resultantes (Figura 9).

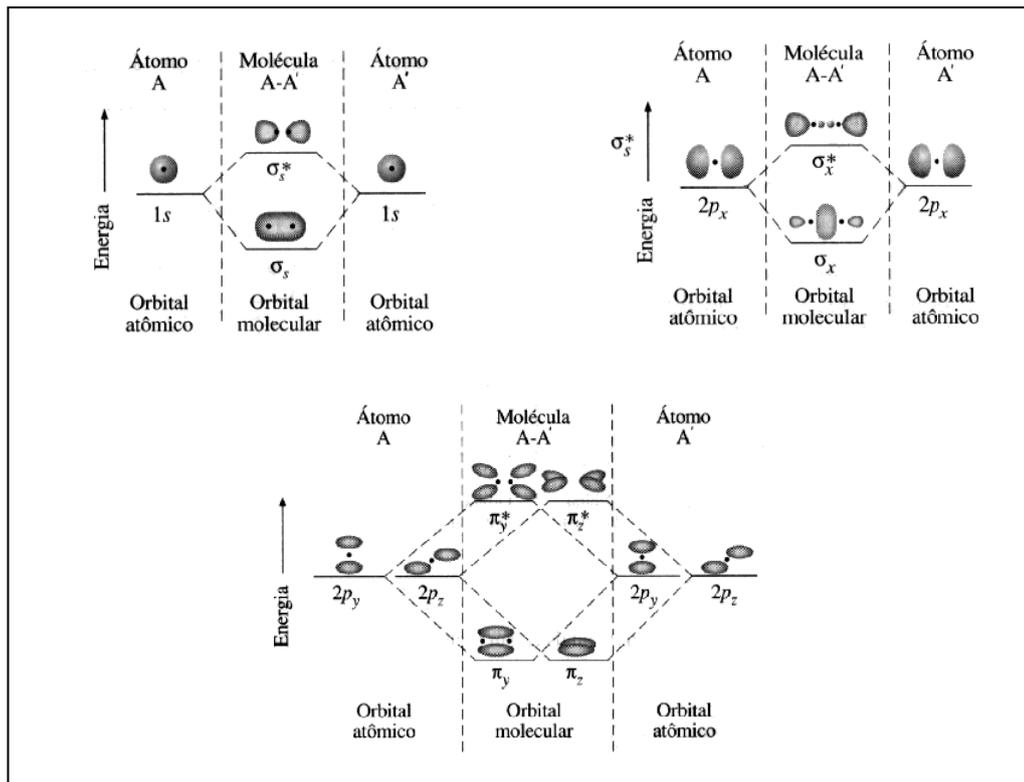


Figura 9: Representação do diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes (σ_s , σ_x e π_{yz}) e antiligantes (σ_s^* , σ_x^* e π_{yz}^*) de uma molécula diatômica homonuclear formados a partir de orbitais $1s$, $2p_x$ e $2p_x + 2p_z$.³⁹

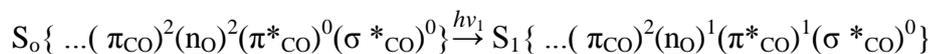
Para que o processo de formação dos orbitais moleculares seja realmente efetivo é necessário que os orbitais atômicos tenham energias comparáveis e que eles se sobreponham de maneira significativa. A combinação das funções de onda dos orbitais atômicos consiste em uma subtração e uma adição das funções de onda gerando diferentes regiões de probabilidade eletrônica do estado fundamental, como por exemplo mostrado na Figura 9, os orbitais moleculares ligantes (σ_s , σ_x e π_{yz}) e antiligantes (σ_s^* , σ_x^* e π_{yz}^*) formados a partir de orbitais $1s$, $2p_x$ e $2p_x + 2p_z$.

No estado fundamental, os orbitais antiligantes não se encontram preenchidos ou encontram-se parcialmente preenchidos dependendo da molécula. Quando há a excitação eletrônica, os elétrons passam a ocupar estes orbitais de maior energia, dependendo do valor de energia de excitação. O tipo de orbital que o elétron ocupará dependerá da energia de excitação.

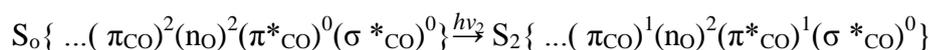
Excitações e Transições Eletrônicas

Guillet⁷ faz uso de dois cromóforos conhecidos (grupo carbonila e o anel aromático), para ilustrar os alguns tipos de transições eletrônicas. Segundo ele, dois tipos de transições eletrônicas podem ocorrer em um grupo carbonila em aldeídos e cetonas, correspondentes as excitações $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$.

$n-\pi^*$



$\pi-\pi^*$



Sabe-se por cálculos teóricos e por evidências experimentais que uma transição $n-\pi^*$ também pode ocorrer originando orbitais deslocalizados no plano de ligação C=O, como mostra a Figura 10, porém estas transições são consideradas proibidas pela regra de simetria, onde diz que a transição somente pode ocorrer em orbitais de mesma simetria.

A excitação $n-\pi^*$ de carbonilas aromáticas de anéis fenílicos promove a deslocalização do elétron nos níveis π^* do anel. Estes níveis estão deslocalizados pela ressonância da ligação dupla (Figura 10). Da mesma forma a excitação $\pi-\pi^*$ de uma ligação no anel promove o mesmo comportamento. Como podem ver na Figura tal, a excitação σ^* mantém os elétrons no mesmo plano da ligação C-O, sendo que esta mesmo comportamento pode ser estendido à ligação C-H.

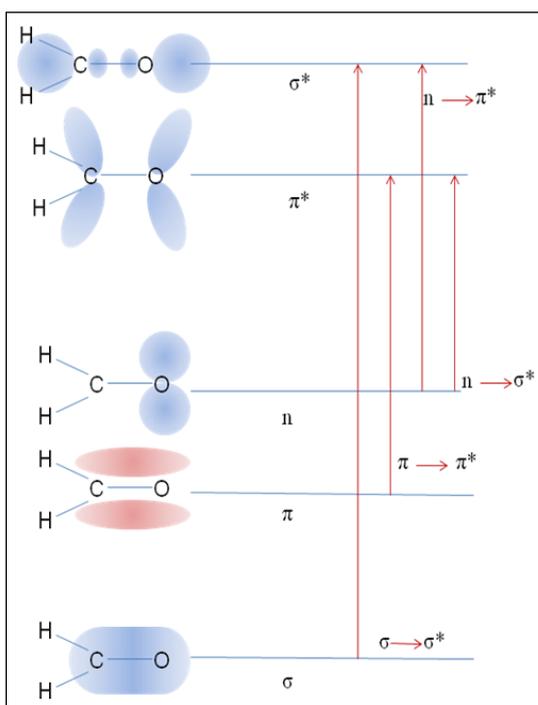


Figura 10: Diferentes transições eletrônicas conforme o tipo de excitação para o grupo carbonila, adaptado de Guillet (1987)⁷.

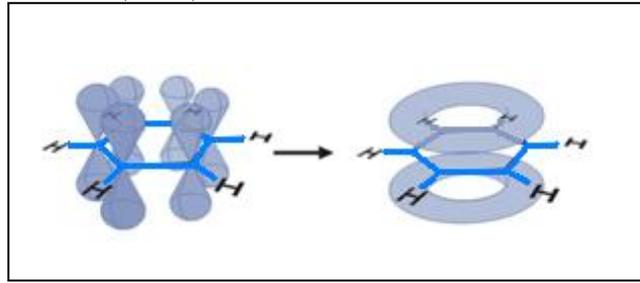


Figura 10: A deslocalização dos orbitais π^* no anel aromático, adaptado de Guillet (1987)⁷.

Estando nesta condição excitada e dependendo do ambiente químico em que está inserida, processos de rompimento de ligações, perda de elétrons e recombinação com outras moléculas podem ocorrer.

Levando-se em conta os três tipos de radiação (UV, VUV e SR), podemos diferenciá-las pelas diferentes interações com a eletrosfera. A Figura 11 ilustra estas diferenças nela podemos observar que quando um átomo absorve um fóton de comprimento de onda na faixa do UV, os elétrons de camada de valência são promovidos à orbitais de energia superior, ou seja, orbitais excitados, onde pode ocorrer então devido a instabilidade energética a formação de um radical na molécula.

Quando fótons de comprimento de onda da faixa do VUV são absorvidos pela molécula, não somente ocorre a excitação de elétrons de valência a orbitais mais energéticos, como também pode ocorrer a ejeção de um elétron da camada de valência, obtendo-se a ionização do átomo ou molécula.

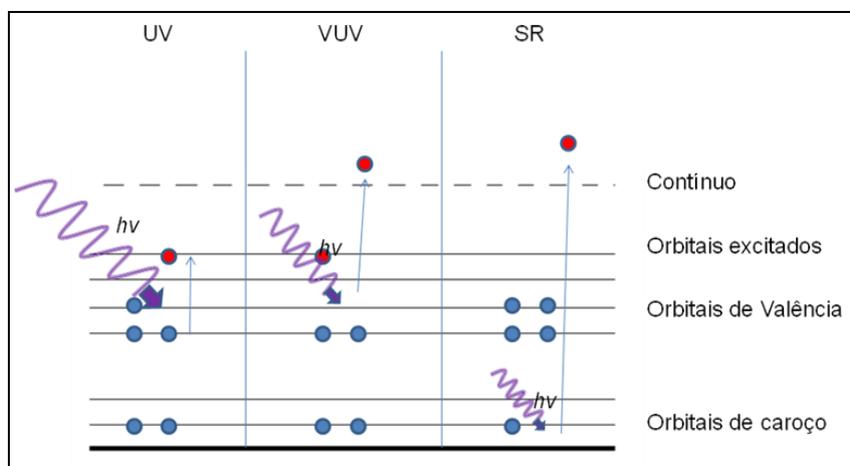


Figura 11: Diferentes processos decorridos na eletrosfera conforme a radiação utilizada.

Quando utilizamos a radiação SR, especialmente quando a faixa de excitação dos elétrons de camada mais interna, chamados elétrons de caroço (1s, 2s, 2p), ocorrem processos diferenciados na molécula. Após a ejeção do elétron de caroço, haverá uma relaxação eletrônica, ou seja uma reconfiguração da eletrosfera. A esta relaxação denomina-se relaxação Auger ou efeito Auger, devido a homenagem ao Físico Francês Pierre-August Auger, descobridor do efeito em 1925.⁴⁰

Uma das conseqüências destes processo é chamada de Dessorção Induzida por Estimulação Auger (*Auger Stimulated Ion Desorption- ASID*) e dependem estritamente da natureza da ligação química na superfície, a natureza dos orbitais antiligantes que a molécula possui e dos processos dinâmicos que ocorrem na superfície envolvendo a transferência de energia após a excitação. Este mecanismos de fragmentação são extremamente rápidos, da ordem de femtosegundos (10^{-15}).⁴¹

Segundo Ertl e Küppers⁴⁰ há dois tipos de decaimento Auger (Figura 12):

- Decaimento Auger Normal: Após a ejeção do elétron de caroço a vacância formada é ocupada por um elétron da camada de valência e conseqüentemente outro elétron de camada de valência (Auger Normal) é ejetado;
- Decaimento Auger Ressonante: com a excitação do elétron de camada de caroço (Auger espectador), um elétron da camada de valência ocupa a vacância formada, então outro elétron da camada de valência é ejetado; ou o elétron de camada de valência é ejetado e o elétron de camada de caroço que havia sido excitado retorna a vacância formada nos orbitais internos (neste caso este elétron é chamado Auger participante).

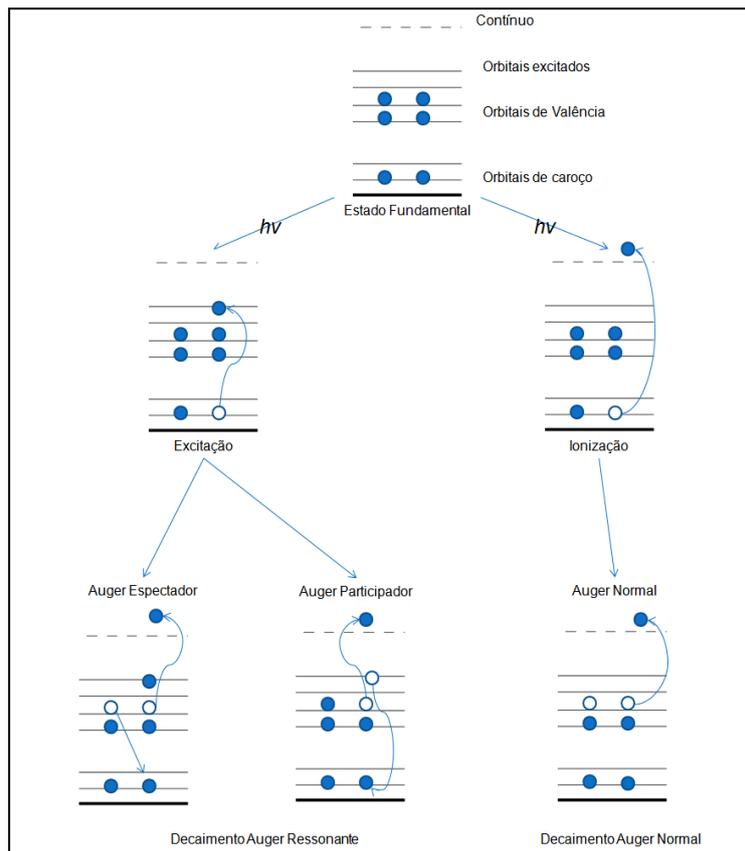


Figura 12: Diferentes processos de decaimento Auger. Adaptado Ertl e Küppers⁴⁰

Nos dois casos as vacâncias formadas são tomadas como buracos de potenciais positivos, estes buracos, por ação de repulsão coulombiana promovem a quebra de ligações originando assim um sítio ativo na molécula.

2.2.3 Uso da Radiação Eletromagnética na modificação de Polímeros

O tratamento de materiais poliméricos com radiação UV-VUV produz efeitos semelhantes ao tratamento com plasma, tal como hidrofiliabilidade e alteração das propriedades químicas superficiais, porém, com diferenças que induzem à vantagens e desvantagens⁴¹. As vantagens apresentadas pelo tratamento com radiação UV fizeram com que alguns grupos de pesquisa iniciassem a utilização de luz UV e VUV para controlar a formação de espécies radicais na superfície do material e transformar a química superficial de maneira desejada. Alguns estudos utilizando radiação laser⁴², lâmpadas de alta potência⁴² ou uma combinação de radiação UV com oxidação com ozônio⁴³, mostram as importantes modificações produzidas pela radiação e a incorporação de diferentes grupos funcionais na superfície.

Dentro dos tratamentos assistidos ou induzidos por radiação UV se destacam as pesquisas utilizando organossilanos⁴⁴. Esses trabalhos vêm mostrando nos últimos anos as vantagens práticas e de baixo custo no uso da radiação UV para modificar seletivamente polímeros não saturados, sem necessidade de usar um tratamento de plasma ou químico envolvendo equipamento altamente custoso e complexo ou reagentes tóxicos.

Dahayal e colaboradores⁴⁵, investigando o tratamento com plasma de baixa potência de filmes de poliestireno, mostrou que quando os íons são impedidos de atingir a superfície do polímero mediante a aplicação de campos elétricos repulsivos, os resultados obtidos são os mesmos que em ausência de campo elétrico. A conclusão desses estudos contradiz a idéia geral prevalecente nos tratamentos com plasma de baixa potência, já que os resultados estão indicando que a geração de espécies radiculares na superfície de materiais poliméricos é realizada principalmente pela radiação UV-VUV gerada no plasma e não pelos íons. Foi demonstrado que os íons participam minoritariamente na modificação superficial do polímero. Conseqüentemente, esses resultados abrem novas possibilidades para funcionalizar superfícies de polímeros ou outros materiais utilizando somente radiação UV-VUV, onde os custos envolvidos e complexidade experimental são muito menores.

Sem sombra de dúvida a enxertia induzida por radiação UV é uma ótima ferramenta para a modificação superficial polimérica, especialmente quando deseja alterar propriedades de superfícies. Tais propriedades como molhabilidade, biocompatibilidade, adesividade estão intrinsecamente correlacionadas com o tipo de grupamento químico enxertado na superfície. Por exemplo, quando deseja-se melhorar a molhabilidade de uma superfície, o enxerto de grupamentos oxigenados, nitrogenados e grupamentos hidrofílicos mostra-se realmente efetivo no aumento da hidrofiliidade.⁴⁶ Da mesma forma estes grupos são fundamentais para o aumento de crescimento celular em tais superfícies, ou seja melhoram a biocompatibilidade.⁴⁷⁻⁴⁹ A imobilização de proteínas requer tanto superfícies hidrofóbicas quanto hidrofílicas, mas a presença de grupos nitrogenados revela-se imprescindível para a facilitação da formação de ligação peptídica.⁵⁰

Nahar et al.⁵¹ prepararam uma membrana de celulose foto reativa através da reação de 1-fluoro-2-nitro-4-azidobenzeno, um foto-iniciador com os grupos hidroxila das moléculas celulósicas da membrana. Após a membrana obtida foi exposta a tratamentos com UV em presença de diferentes soluções contendo diferentes tipos de carboidratos. A irradiação induziu a uma ligação covalente sem a modificação estrutural dos carboidratos comprovados por testes de imobilização de proteínas seletivas àquelas substâncias.

Meier e colaboradores⁵² estudaram o mecanismos de reação de várias membranas de poliimididas contendo grupos cromóforos ftalimida. As membranas sofreram um processo fotoxidativo induzindo a modificação na superfície quando a membrana foi irradiada com UV. O mecanismo proposto sugere a abstração de hidrogênio do cromóforo. Os radicais formados reagem rapidamente com oxigênio formando radicais peróxidos (ROO·) e também com átomos de hidrogênio abstraídos formando peróxidos (ROOH).

Bormashenko et al.⁵³ expuseram a radiação UV, filmes de PSU e Poliétersulfona, (PESU) em presença de água deionizada induzindo a grande redução do ângulo de contato em água (WCA). Segundo os autores a redução deu-se pela foto-oxidação dos filmes e também pela liberação de surfactantes de baixo peso molecular (ácido dissulfônico), pela reação das moléculas de sulfato liberadas pela quebra das ligações da PSU e PESU. Porém os filmes demonstraram recuperação da característica hidrofóbica de antes do tratamento.

Wang e Brown⁵⁴⁻⁵⁵ descobriram que ao tentar enxertar-se ácido metacrílico e ácido acrílico em superfícies de polietileno utilizando radiação UV, o solvente tem grande interferência nos resultados obtidos. Ao comparar em seus estudos diferentes solventes alifáticos, aromáticos e polares, os autores observaram que os solventes mais favoráveis á maior modificação superficial são clorofórmio e o ciclo hexano, enquanto etanol e tolueno não são favoráveis a enxertia pois interferem na absorção de radiação UV. Isto reflete diretamente nos graus de hidrofiliicidade obtidos no final do processo.

Os problemas na utilização de solventes para dissolução de monômeros ou como carreadores vão além da interferência nos resultados finais. A contaminação de superfície é algo iminente no uso da interface sólido/líquido. Por maior incompatibilidade que haja entre solvente e superfície polimérica, sempre há a interpenetração de solvente entre as cadeias poliméricas, induzindo ao inchamento da matriz e consigo a contaminação da superfície final. Muitas vezes os processos de purificação empregados nas superfícies obtidas interferem na modificação induzida, como a remoção de grupos funcionais por reações secundárias, ou até mesmo, adicionando novos grupos a superfície.⁵⁶ Uma alternativa a este método é a utilização da interface sólido/gás ou sólido/vapor. Este método muitas vezes livre de solventes evita tais problemas, além é claro da grande economia de compostos utilizados, e também acrescenta como parâmetros controláveis a pressão do gás ou vapor utilizado, que demonstra papel fundamental na modificação de superfície.⁵⁶⁻⁵⁸

Outro aspecto interessante no uso da radiação eletromagnética é a possibilidade de selecionar a excitação. Recentemente começou a ser de interesse aproveitar também a

excitação seletiva para otimizar tanto os processos fotoquímicos como a introdução de funcionalidades na superfície de materiais poliméricos⁵⁹.

A fim de conhecer que tipos de ligações seriam preferíveis quebrar (gerando espécies radicalares reativas na superfície) é preciso localizar a energia de excitação em determinados centros cromóforos dos polímeros. Isso é possível de fazer excitando transições eletrônicas específicas das ligações de valência ou produzindo excitações profundas nas camadas internas dos átomos. No primeiro caso seria necessário utilizar fótons de energia na faixa de aproximadamente 3-25 eV para ter acesso ao total de configurações possíveis e no segundo caso dependeria do átomo que forma parte da ligação (C: 285 eV, O: 532 eV, etc.). Na região de valência se produziria toda uma serie de processos fotoquímicos bastante conhecidos com geração de radicais e que na superfície e em vácuo teriam baixa probabilidade de ser neutralizados. É conhecido que em polímeros tratados com plasmas, as espécies radicalares reativas permanecem na superfície até que o polímero é colocado em contato com a atmosfera⁶⁰. Na faixa de excitação do caroço, acessível utilizando radiação síncrotron, é possível produzir excitações muito localizadas e quebrar uma ligação em muitos casos com alta seletividade. Os processos de fragmentação superficial são processos ASID.^{41,61}

Ueno e Tanaka⁶² utilizaram três polímeros diferentes, porém com estrutura muito similares para verificar a fragmentação de íons CH_3^+ é seletivamente induzida pela energia de excitação. No estudo eles promoveram a excitação de elétrons de caroço O 1s a orbitais π^* (C=O) e orbitais σ^* (COCH_3), e, verificaram que a maior produção de íons CH_3^+ e CH_2^+ ocorria quando era utilizada a excitação a orbitais σ^* .

Sekitani et al.⁶³, em seu estudo sobre os mecanismos PSID que governavam a abstração de hidrogênio de filmes de poliestireno (PS) deuterado, verificou que promovendo a excitação de elétrons de caroço do carbono a orbitais σ^* (C-H), os íons formados proviam estritamente do anel aromático e não da cadeia alifática, e que durante a abstração de hidrogênio era formada por dois diferentes mecanismos de relaxação Auger.

Kanda et al.⁶⁴⁻⁶⁵ expuseram filmes de politetrafluoretileno (PTFE) a doses de radiação de raios-X moles e observaram uma dependência da dose de radiação com o acréscimo do WCA. Segundo eles, ao aumentar a dose de radiação houve um aumento na formação de micro protuberâncias as quais elevam o hidrofobicidade do filme.

A idéia subjacente em muitos destes estudos é que a absorção desta quantidade de energia e a conseqüente excitação do sistema podem ser altamente localizadas em átomos específicos dos materiais. A diferença que existe entre a energia de ligação de elétrons pertencentes às camadas internas de diferentes átomos é suficientemente grande para permitir

a excitação de elementos diferentes ou de um mesmo elemento em ambientes químicos distintos, existindo a possibilidade de que a ruptura da ligação química também se localize ao redor do sítio de excitação com alta especificidade^{61,66}. Assim, a radiação SR poderia utilizar-se como uma “tesoura molecular” para posteriormente funcionalizar a superfície do material da forma desejada ou estudar seus mecanismos de ligação.

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Implementação de uma técnica de modificação de superfícies poliméricas através da combinação de excitação por radiação eletromagnética (UV e SR) com a presença de gases e vapores reativos para a obtenção de superfícies seletivamente funcionalizadas.

3.2 Objetivos Específicos

- Modificação de superfícies de filmes poliméricos sintéticos (PS e PSU) induzida por radiação UV em presença de O₂, AA e TMPSi;
- Modificação de superfícies de um filme polimérico natural biodegradável (PHB) induzida por radiação UV em presença de O₂ e AA;
- Estudo da possibilidade de funcionalização seletiva da superfície de filmes de PS utilizando a radiação SR monocromática como fonte de excitação;

4. Metodologia

4.1 Preparo dos filmes

Os polímeros utilizados foram: PSU Sigma-Aldrich (Mw: 67.000), PS Sigma-Aldrich (Mw: 100.000) e PHB (Mw: 60.000), fornecido em colaboração com a professora Norma Gallego Fernandez, da Universidade de Habana, Cuba. Para as soluções de PS e PSU utilizou-se Clorofórmio Fmaia (99,8%). Para as soluções de PHB utilizou-se Tetrahidrofurano Fluka (99,5%).

Por se tratar de um trabalho na área de superfícies, todos e quaisquer instrumentos, vidrarias, materiais de manuseio foram lavados com uma sequência de três solventes crescentes em ordem de polaridade e ainda em todas as etapas de trabalho. Todo o manuseio foi realizado utilizando luvas de látex, devido a possibilidade de contaminação. Utilizou-se nesta etapa Heptano Synth (99,0 %), Clorofórmio Fmaia (99,8%) e Alcool Isopropílico Synth (99,5%).

Preparou-se as amostras de polímeros pela técnica de *spin-casting* (~ 1500-2000 rpm) colocando-se duas gotas (~0,1mL) de uma solução 10^{-4} mol L⁻¹ do polímero a ser estudado sobre um substrato de aço inoxidável de 1 cm x 1 cm. Mensurou-se a espessura desses filmes compreendida entre 100 e 200 nm (Perfilômetro Ambios, XP-2, sensor de 0,2 µm), evitando-se assim problemas de carregamento quando utilizada a radiação SR como fonte de excitação.

4.2 Fotólises

As experiências com irradiação UV foram realizadas a temperatura ambiente com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (250 W comercial), na qual eliminou-se o vidro externo, deixando-se o bulbo interior de quartzo. O feixe UV foi colimado utilizando uma lente de quartzo para produzir uma região de iluminação homogênea de ~ 1 cm² na amostra. Amostras de polímeros foram inseridas em um reator fotoquímico de aço (Figura 13) construído a tal efeito de possuir uma janela também de quartzo de 2,54 cm de diâmetro permitindo a passagem da radiação UV. Realizou-se a irradiação UV policromática na presença de diferentes gases a fim de funcionalizar a superfície dos polímeros com os grupos funcionais de interesse. Utilizou-se principalmente os seguintes gases: oxigênio (O₂), White Martins 99,99%, vapores de ácido acrílico (AA), Sigma-Aldrich 99%, e trimetóxiopropilsilano (TMPSi), Sigma-Aldrich 97%. Um fluxo de nitrogênio (N₂) White Martins 99,99%, foi utilizado para introduzir os vapores de líquidos de baixa pressão (AA e TMPSi) dentro do reator fotoquímico. Manteve-se o fluxo dos gases constante e controlado em

aproximadamente $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e a pressão no reator de 1 atm. As séries de amostras foram obtidas variando-se o tempo de fotólise (0, 15, 30, 60, 120, 150, 210min). Após cada fotólise cada amostra foi lavada com 500ml de água deionizada, e deixada ser seca em temperatura ambiente, para somente então realizar-se as análises de superfície.

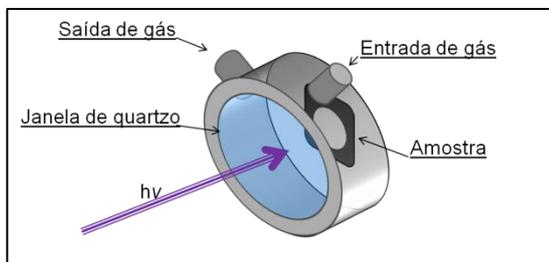


Figura 13: Reator fotoquímico de aço utilizado nas fotólises.

As experiências com irradiação Síncrotron foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, na linha SGM (Monocromador de Grade Esférica) para VUV e raios-X moles (250 - 1000 eV). Como pode ser visto na Figura 14, os filmes fixados em porta amostra com fita dupla face condutora foram submetidos a condições de ultra alto vácuo (UAV) com uma base de pressão 10^{-7} Pa e então irradiados com fótons de energia correspondentes as transições específicas $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*_{\text{C-C}}$ (285.2 eV e 287.2 eV) e $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C}}$ (293.5 eV) por 15 min, após inseriu-se na câmara de UAV uma atmosfera de O_2 por 30 min.

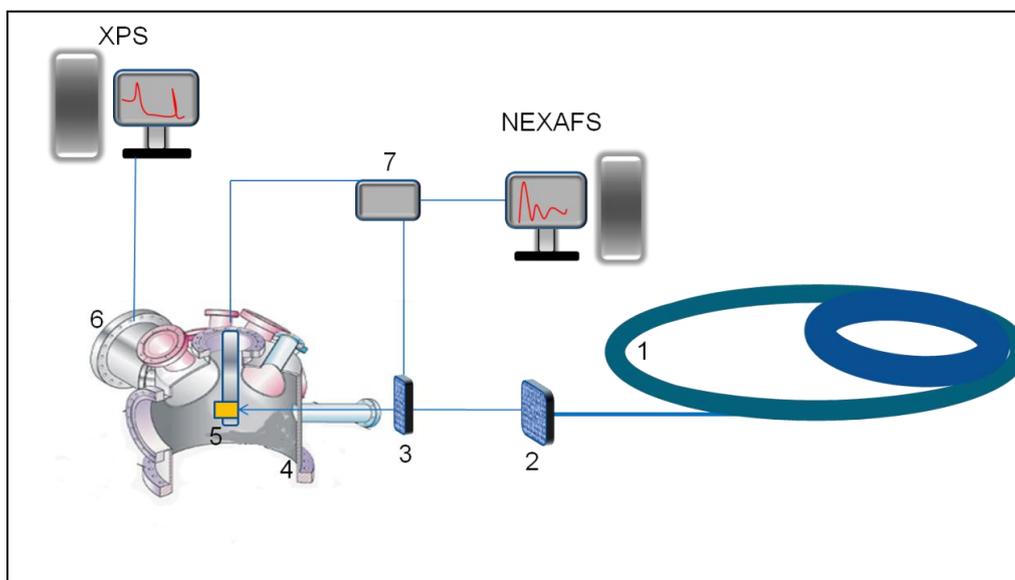


Figura 14: Esquema simplificado da configuração experimental na Linha SGM, do LNLS, para a realização dos procedimentos propostos. 1: Anel Síncrotron; 2: Monocromador; 3: Grade de Ouro (monitoramento da intensidade do fóton); 4: Câmara de UAV; 5: Amostra; 6: Analisador hemisférico (XPS); 7: Amperímetro (monitoramento do fluxo de fótons na amostra, NEXAFS).

4.3 Análises e Caracterização

Por se tratar de modificação superficial, técnicas sensíveis de análise de superfícies que são largamente utilizadas nos últimos anos foram empregadas, dentre elas:

4.3.1 Ângulo de Contato em Água (WCA – *Water Contact Angle*)

O WCA de uma superfície depende apenas das propriedades físico-químicas dos três meios de contato (sólido, líquido e vapor). Como mostra a Figura 15, o ângulo obtido (θ) é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais (γ) ao longo da linha de contato, pela equação de Young:

$$\theta = \cos^{-1}[\gamma_{sg} - \gamma_{sl} / \gamma_{lg}] \quad (14)$$

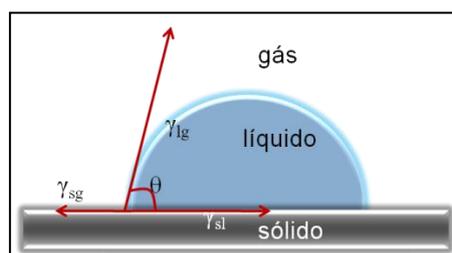


Figura 15: Representação do equilíbrio de forças de superfície que originam o WCA.

O comportamento da gota sobre a superfície indicará diferentes situações de molhabilidade de uma superfície sendo que para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica e para $90^\circ < \theta < 180^\circ$ a superfície é considerada hidrofóbica.

O método da gota séssil consiste na medida do ângulo de contato de um líquido de energia de superfície conhecida, depositado sobre a superfície do sólido a ser caracterizado. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a superfície do substrato e a linha tangente no ponto de contato da gota com o substrato.

Utilizando este método, o WCA das amostras foi mensurado antes e depois dos tratamentos utilizando um microscópio óptico (Digital Blue QX5) com câmera acoplada para captura de imagens e calculado pelo “software” SurfTens 3.0.®

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

A FTIR fornece informações sobre a natureza química e da estrutura molecular de materiais orgânicos, moléculas poliatômicas inorgânicas e componentes óxido-metálicos.

Ao incidir radiação eletromagnética sobre a amostra que absorve energia em determinados comprimentos de onda, átomos ou grupos de átomos vibram apresentando deformações nas suas ligações, assim absorvendo energia. A diferença entre o total de energia incidida e registrada após a passagem pela amostra é que resulta no espectro de infravermelho, que constará de banda e picos de vibração e estiramentos característico de cada átomo ou grupo de átomos.

O método de refletância total atenuada (ATR – Attenuated Total Reflectance) é empregado em análises onde se necessita apenas informação superficial. Neste método a amostra é comprimida contra uma superfície de um prisma ou um cristal de reflexão interna. A profundidade de penetração depende do ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, bem como a eficiência do contato da amostra com o cristal. com o ângulo apropriado, o feixe de radiação passa por múltiplas reflexões antes de sair do compartimento do cristal e ser detectado

A configuração mais utilizada é a configuração de ângulo fixo (45°), como exemplifica a Figura 16, porém há também a configuração de ângulo variável, a qual se pode ajustar por intermédio de espelhos, o ângulo de incidência, e assim obter diferentes níveis de informação superficial.

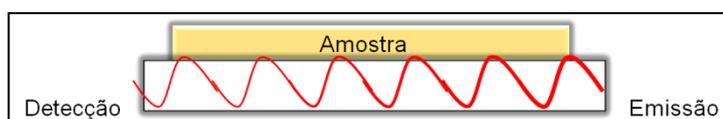


Figura 16: Representação simplificada do módulo de ATR, de ângulo fixo.

As informações de FTIR do nosso trabalho foram obtidas com aparelho Bruker modelo Alpha-P de módulo de ATR com prisma de diamante. Os espectros foram obtidos com corridas de 24 scans, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

No XPS, a amostra que é submetida a condições de Ultra Alto Vácuo (UAV) e então irradiada com fótons de raios-X. O fóton de raios-X interage diretamente com um elétron de camada interna de um átomo, causando completa transferência de energia para o elétron. Este então chamado fotoelétron é ejetado da eletrosfera com energia suficiente para escapar da superfície da amostra e ser registrado pelo detector.

A energia cinética (E_k) do fotoelétron é determinada pela diferença da energia do fóton de raios-X ($h\nu$), a energia de ligação (E_b) do elétron de camada interna e a função trabalho do espectrômetro (ω), obedecendo a equação do efeito fotoelétrico de Einstein.

$$E_k = h\nu - E_b - \omega \quad (15)$$

Os dados de XPS foram obtidos utilizando um analisador hemisférico de sete *channeltrons* (Omicron) com uma fonte de excitação Mg K α ($h\nu= 1253.6$ eV), com passo de energia de 50 eV para os espectros totais (*surveys*), enquanto os espectros de sinais específicos (C1s, O 1s, S 2p) foram registrados com passo de energia de 20 eV. O sinal de C 1s (posição dos carbonos saturados e insaturados), 285 eV, foi utilizado para a calibração de todos os espectros. Para as medidas realizadas no LNLS, utilizou-se um analisador hemisférico (Perkin Elmer 10-360) com uma energia de passo de 58,7 eV (Energia de excitação de 700 eV). Nos espectros de alta resolução (HR) a energia de passo foi de 23,5 eV (Energia de excitação de 380 eV). O sinal de C 1s (posição dos sinais C-C/C-H), 285 eV, foi usado para a calibração dos espectros XPS. Os sinais de C 1s, O 1s e S 2p, foram analisados e deconvolvidos usando a forma Gaussiana-Lorenziana obtidas pelo “*software*” CasaXPS[®].

4.3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

Na espectroscopia de absorção, a intensidade de absorção de radiação incidente é monitorada à medida que a radiação varia em um determinado intervalo de energia. A absorção de raios-X, produz excitações de níveis de caroço, levando elétrons estados superiores de energia, um orbital desocupado. Para cada elemento químico a absorção tem em valor específico, ainda deste valor específico é possível diferenciar-se a diferentes tipos de

ligação, e diferentes tipos de excitação eletrônica de um mesmo elemento, pois as energias os elétrons de caroço são específicas de cada elemento e sua ligação.

Quando se analisa o sistema próximo da borda de absorção, ou seja, próximo ao valor de energia ao qual o sistema começa a absorver, a técnica é chamada de Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Estrutura Fina Próxima da Borda (NEXAFS - *Near-edge X-ray absorption fine structure*).

Os espectros NEXAFS indicam a energia necessária para excitar o elétron de caroço para orbitais acima do nível de valência, orbitais antiligantes. Quando a energia do fóton é exatamente igual à energia necessária para que o elétron seja excitado do seu orbital de camada interna para um orbital desocupado ou excitado, a probabilidade de absorção é maior, o que faz com que a intensidade de absorção aumente.

Os espectros de NEXAFS foram obtidos no LNLS na linha SGM. Obteve-se os espectros através da medição da corrente total (na amostra) em simultâneo com um monitoramento do fluxo de fótons (utilizando uma grade de ouro), como mostrado na Figura 14. Os dados finais foram normalizados por este fluxo para corrigir as flutuações na intensidade do feixe.

As deconvoluções dos espectros foram realizadas através da utilização do “*software*” BGAUSS (1994, T. Tyhczszack), sendo efetuada primeiramente a subtração da linha de base da pré-borda do carbono. A altura, a posição e a largura das funções de erro e das gaussianas atribuídas foram atribuídas dentro dos limites no algoritmo de minimização.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo a interação, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte o sinal de imagem de elétrons retro espalhados, ou então a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários.

Para a análise de polímeros, que geralmente apresentam-se como materiais não condutores, é necessário o recobrimento com uma camada de material condutivo (metalização). Esta pode ser realizada tanto por evaporação em alto vácuo, quanto por sputer de baixo vácuo. Tais condutores incluem ouro, ouro/paládio, platina, cobre, tungstênio, grafite, etc.

Os equipamentos utilizados foram os microscópios eletrônicos de varredura, JEOL-JSM 5800 e JEOL – JSM 6060, do Centro de Microscopia Eletrônica, com uma voltagem de aceleração de 10 kV, com quatro valores diferentes de magnificações para cada amostra no intervalo de magnificação de 1000x a 30.000x.

5. Resultados e Discussões

5.1 Funcionalização superficial de materiais poliméricos assistida por radiação UV em presença de gases reativos.

5.1.1 Poliestireno (PS)

Filmes de PS irradiados com radiação UV policromática, tanto em presença de O_2 quanto AA apresentaram uma grande redução de seu WCA. O PS normalmente apresenta um WCA no valor de 90° , ou seja, com característica hidrofóbica. Após as fotólises a diferentes tempos como mostrado na Figura 17, os filmes mostraram uma tendência de redução de WCA com o tempo de fotólise. A menores tempos o decréscimo do ângulo é mais acentuado para as amostras irradiadas em presença de AA, como visto na Figura 17, para um tempo de tratamento com AA de 15 min as amostras apresentaram um WCA de $\sim 42^\circ$, enquanto que para as amostras tratadas com O_2 o WCA foi de $\sim 70^\circ$. Já a tempos maiores de fotólise há uma tendência das amostras tratadas com AA de estabilizar-se o valor do WCA em $\sim 22-24^\circ$, enquanto que para o PS tratado com O_2 a redução do WCA continua a tempos maiores chegando a 18° para 120 min de fotólise.

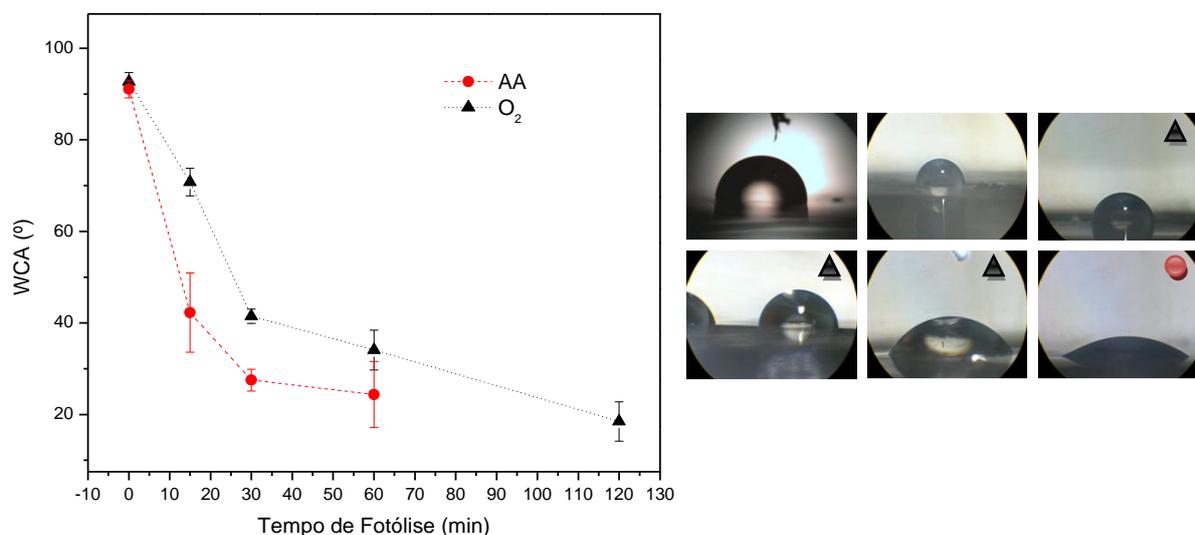


Figura 17: Variação do WCA em função do tempo de fotólise das amostras de PS tratadas com UV em presença de AA (15, 30 e 60 min) e O_2 (15, 60, 60 e 120 min), Ao lado, imagens do comportamento da gota sobre a superfície do PS tratada a diferentes tempos.

A redução do WCA tanto nos tratamentos com AA como nos tratamentos com O_2 deve-se a inserção de grupos eletronegativos na superfície do PS. Com o objetivo de identificar estes grupos funcionais realizou-se análise de FTIR-ATR, a qual vem a confirmar estes dados, como se pode observar na Figura 18 (a), os espectros FTIR-ATR para o PS sem

tratamento e com 15 e 60 min de fotólise com AA. As bandas correspondentes a grupos hidroxila e carbonila aparecem com sinais intensos em seus intervalos correspondentes. Além disso, há o aparecimento do pico de estiramento em 1540 cm^{-1} , do grupo $-\text{COOH}$ ⁶⁷. Um forte indicativo de um possível filme de poliácido acrílico (PAA) também é realçado pela estabilização do WCA. Para as séries que foram tratadas com radiação UV e O_2 , os espectros mostrados na Figura 18 (b) revelam os mesmos grupos, porém com uma banda de hidroxila não tão intensa como no caso em que se utiliza o AA. Outra banda também revelada no espectro é a banda de flexão $-\text{C}-\text{O}$ ⁶⁸, nos arredores de 1280 cm^{-1} , indicando a formação de éster. Nota-se também nestes dois casos que a intensidade dos picos e bandas dos espectros é proporcional ao tempo de fotólise, ou seja, quanto maior o tempo de fotólise, maior é a intensidade, comparada com os espectros das amostras sem tratamento.

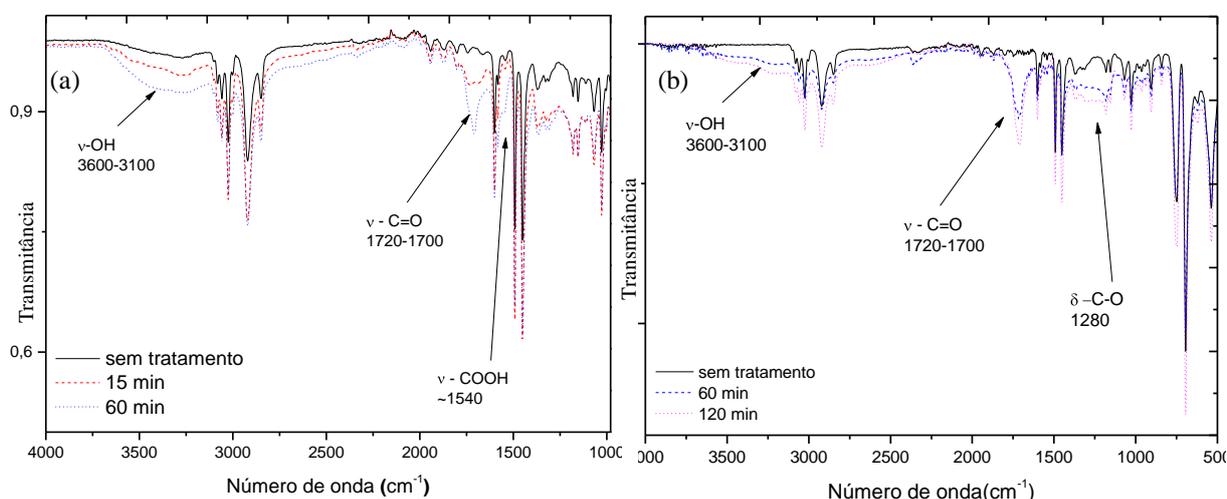


Figura 18: Espectros FTIR-ATR das amostras de PS irradiadas com UV em presença de (a) AA e de (b) O_2 .

Tendo em vista uma maior compreensão dos dados anteriores, realizou-se a análise de XPS. Na Figura 19, constam os espectros XPS de filmes de PS sem irradiar e irradiados na presença de vapores de AA (esquerda) e também em presença de O_2 (direita). Nota-se nos dois casos a enxertia de grupos contendo oxigênio pelo aparecimento do pico do O 1s em 532 eV ⁶⁹.

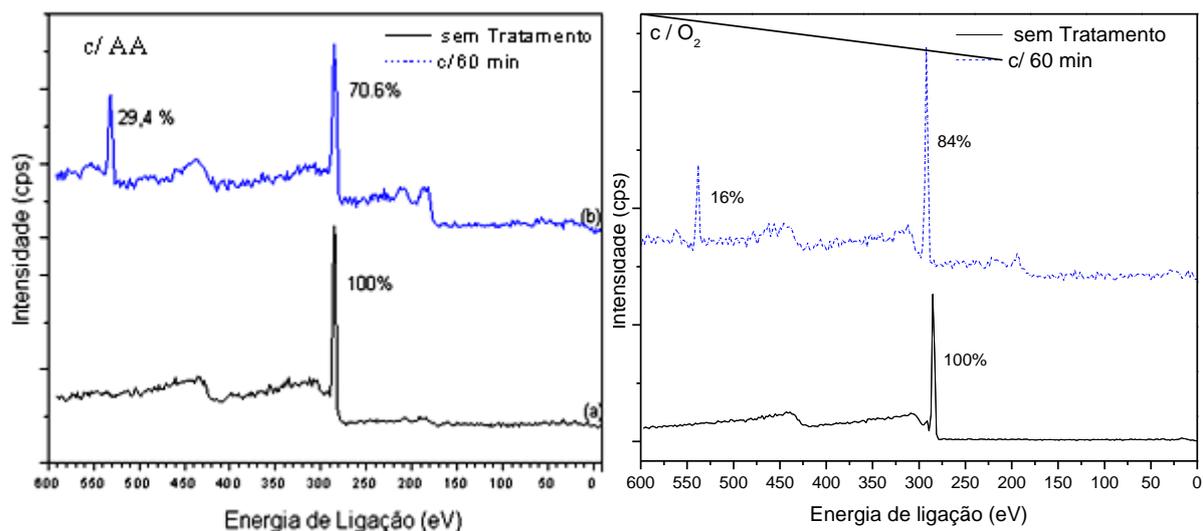


Figura 19: Espectro XPS para amostras de PS sem tratamento e após tratamentos de 60 min com UV em presença de vapores de AA e O₂.

Como pode ser visto nos espectros XPS do sinal do C1s da Figura 20 (a) o PS apresenta apenas contribuições das ligações alifáticas e aromáticas. Após os tratamentos com O₂ e AA por 60 minutos, representando os espectros respectivos em (b) e (c), notamos o aparecimento de contribuições de ligações de grupos oxigenados (C-O, C=O, COO, COO-R)⁶⁹. Também as contribuições aromáticas reduzem sensivelmente em relação às contribuições alifáticas indicando assim a provável modificação no anel aromático. Outra particularidade a ser destacada na Figura 20(b) é que o espectro de XPS do sinal do C1s, PS tratado com AA é muito similar ao espectro de filmes de PAA⁷⁰.

Os dados de XPS vêm a confirmar o que foi observado nos valores de WCA e nos espectros de FTIR-ATR: quando se utiliza o tratamento com UV em presença de vapores de AA há a fotopolimerização de um novo filme sobre a superfície do filme de PS. Este filme apresenta características bem diferenciadas do filme de PS e muito semelhantes ao PAA.

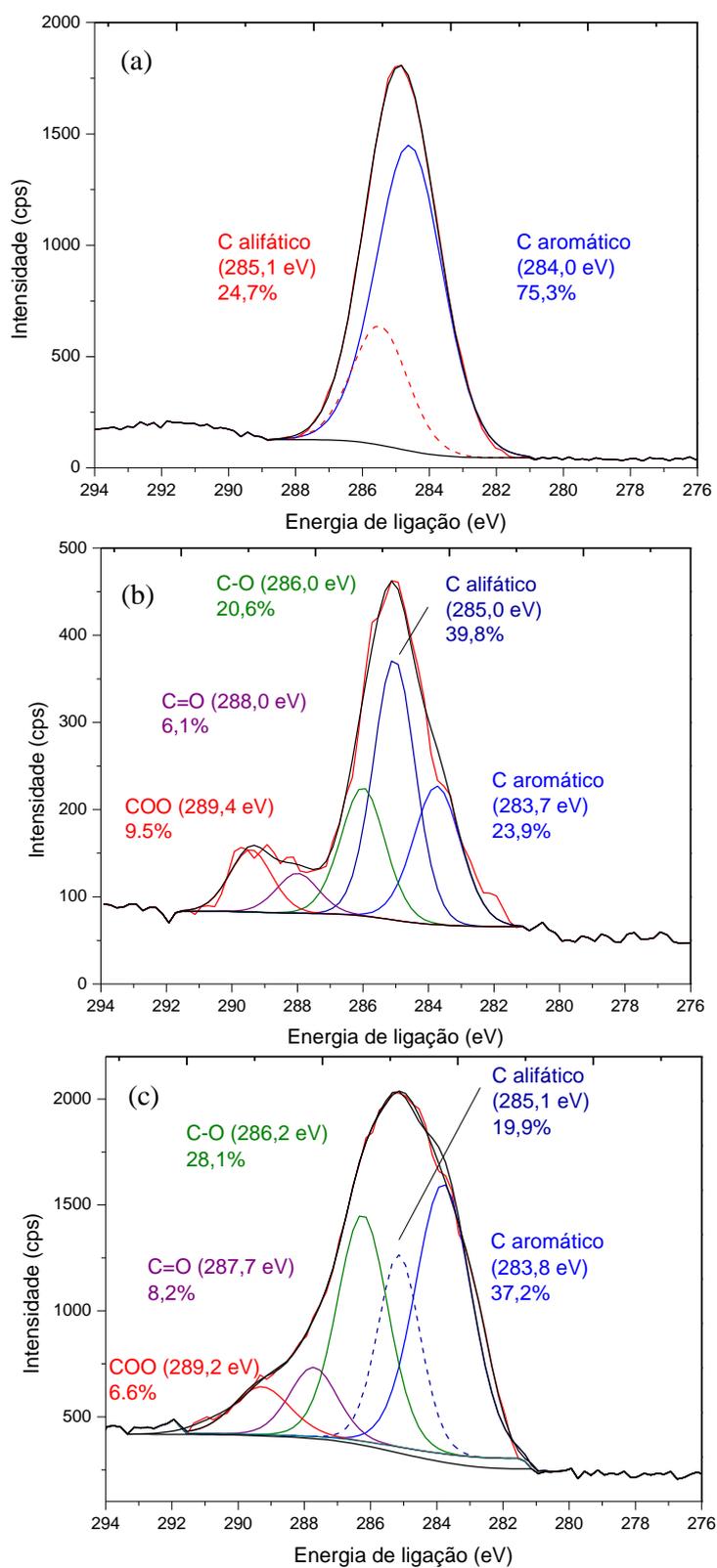


Figura 20: Espectro HR-XPS para amostras de (a) PS sem tratamento e após tratamento de 60 min com UV em presença de (b) vapores de AA e (c) O₂.

Com o objetivo de ter certeza da formação de um filme sobre a superfície do PS, espectros NEXAFS foram obtidos a diferentes tempos de fotólise. A Figura 21 mostra quatro espectros NEXAFS do intervalo correspondente ao sinal de transições do carbono. O espectro superior da figura mostra um espectro NEXAFS da amostra de PS não tratada, nela podemos notar a presença do pico correspondente a excitações ressonantes $\pi^*_{C=C}$, estas transições caracterizam-se por ser as primeiras transições que aparecem no espectro NEXAFS, e situam-se abaixo do potencial de ionização do C 1s. Há dois espectros na parte central da figura, correspondentes os tempos de tratamentos com UV e AA por 5 e 15 min. Aqui podemos notar que quando o tempo de fotólise aumenta, as características típicas do filme de PS começam a ser menos importantes até desaparecer. No espectro inferior, com um tempo de fotólise de 60 min, o sinal correspondente a excitação ressonante $\pi^*_{ROC=O}$ ($288,3 \pm 0.1$) eV é dominante e o sinal de PS não está presente no espectro NEXAFS sinalizando a presença de outro filme com características químicas diferentes ao PS.

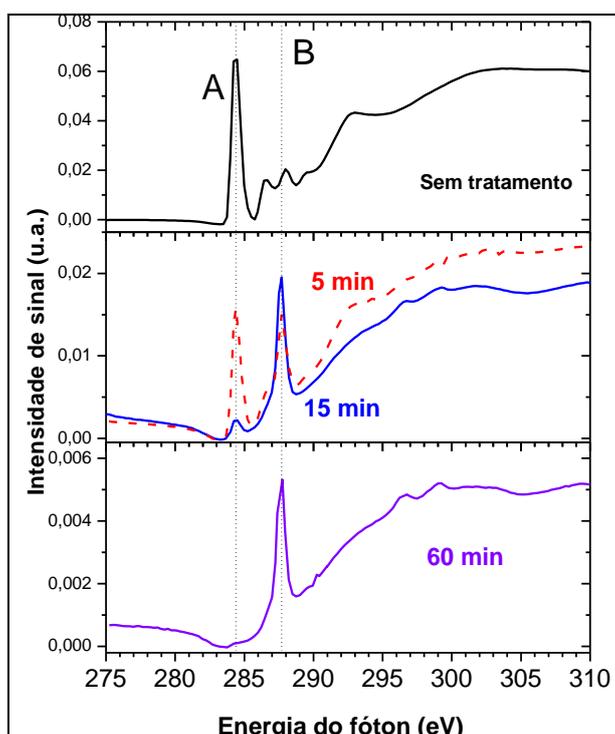


Figura 21: Espectros NEXAFS para amostras tratadas com UV em presença de AA, sem tratamento e com 5, 15 e 60 min de fotólise. Os picos A e B correspondem as contribuições das transições eletrônicas C 1s K-edge $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ e C 1s K-edge $\rightarrow \pi^*_{ROC=O}$ respectivamente.

Filmes de PAA foram preparados por reações de polimerização por plasma e estudados por espectroscopia NEXAFS como uma função da potência e número de ciclos aplicados no plasma. Swaraj e colaboradores⁷¹ mostraram que os filmes por eles obtidos

apresentavam picos nas energias 284,4, 286,4, 288,3 e 295 eV, que correspondiam às excitações ressonantes $\pi^*_{C=C}$, $\pi^*_{C=O}$, $\pi^*_{ROC=O}$, σ^*_{C-O} , respectivamente. Quando o plasma era contínuo ou o número de ciclos aumentava, as transições a 284,4 e 286,4 eV desapareciam rapidamente e o espectro NEXAFS apresentava somente duas transições ressonantes: $\pi^*_{ROC=O}$, σ^*_{C-O} . Isso foi explicado pela maior fragmentação do monômero de AA ao aumentar a potência do plasma⁷². A forma do espectro obtido por Swaraj e colaboradores é coincidente com o espectro mostrado na Figura 21. Além do mais, o máximo da transição C 1s K-edge $\rightarrow \pi^*_{ROC=O}$, 288,3 eV⁷² é igual ao encontrado em nosso estudo. A relação A/B varia de ~ 3,8 para PS sem tratamento até 0,017 quando o tempo de irradiação é de 60 min. Os dados obtidos por espectroscopia NEXAFS mostram a formação de um filme de características químicas muito similares ao PAA e confirmam a presença de um processo de foto-polimerização durante o tratamento de UV assistido no filme de PS.

5.1.2 Polissulfona (PSU)

A Figura 22 mostra a dependência do WCA em função do tempo de fotólise para três séries de amostras que foram irradiadas em presença de vapores de AA, O₂ e vapores de TMPSi.

Quando utiliza-se AA, p/ 15 min de tratamento o WCA decresce para 42°, ou seja, uma queda acentuada. Com 30, 60 e 120 min, o decréscimo mostra-se mais tênue, ficando entre 30 e 13°. Com 150 min de fotólise o filme apresentou características quase superhidrofílicas com o valor de WCA ao valor de 6°.

Nas amostras tratadas com O₂, com 15 min de tratamento o WCA é de ~75°, com 30 min, há o acentuado decréscimo para ~31° e para os tempos de 60 e 120 min de fotólise, obteve-se os valores de 13 e 6°, respectivamente. Com um tempo de fotólise entendido a 150 min, no valor de 6° é mantido, mostrando uma provável saturação da superfície com grupos oxigenados.

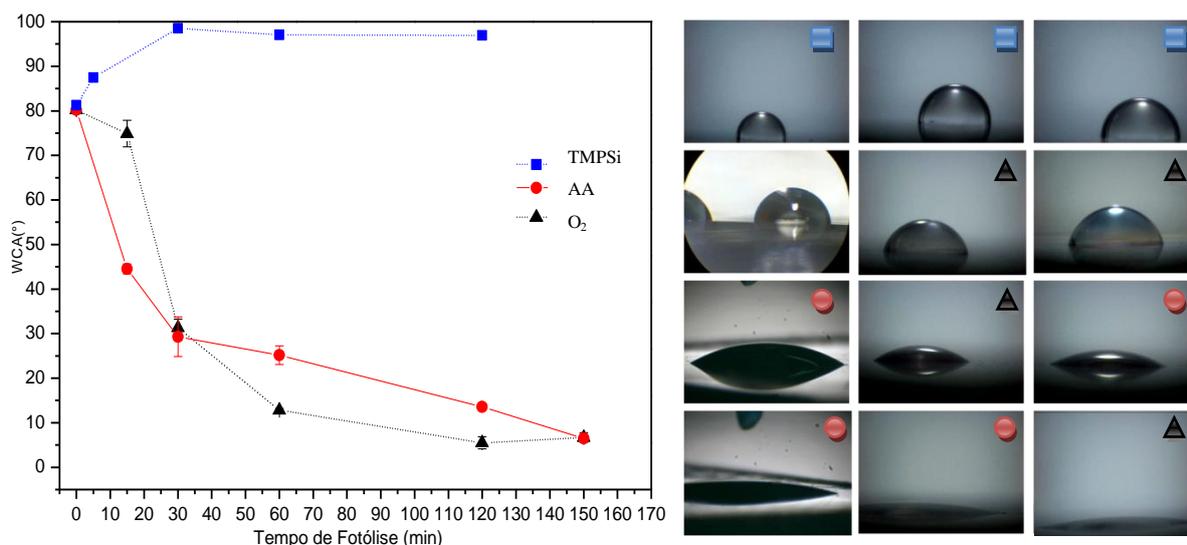


Figura 22: Variação do WCA em função do tempo de fotólise das amostras de PSU tratadas com UV em presença de AA (15, 30, 60, 120 e 150 min) , O₂ (15, 30, 60, 120 e 150 min) e TMPSi (5, 30, 60, 120 min). Ao lado, imagens obtidas a partir de amostras com diferentes tempos e tratamentos.

Há um comportamento diferenciado de redução nos dois casos. Enquanto a tempos menores há uma significativa redução de WCA para tratamentos com AA, para tratamentos com O₂ esta redução dá-se com o dobro de tempo. Porém para tempos longos de fotólise, os valores mostram-se similares. No caso em que se utilizam AA, nota-se a 15 min de tratamentos o mesmo valor de WCA para os tratamentos do PS com AA (Pag. 50), indicando possivelmente o mesmo mecanismo de fotopolimerização de PAA.

Com o intuito de verificar a extensibilidade do método utilizou-se também nos tratamentos da PSU, monômeros de TMPSi. Já é conhecido na literatura⁷³ que filmes de TMPSi apresentam caráter hidrofóbico. Geralmente quando há a polimerização destes filmes sobre algum substrato, os grupos silanol sofrem hidrólise, ligando-se a por estes sítios ao substrato em questão, ou formando o polímero por uma ligação éster com outra molécula de silano. Sendo assim os grupos propil (apolares) ficam orientados sobre a superfície de forma com que o filme assumira característica hidrofóbica.

Com nossos tratamentos de PSU com TMPSi, pode-se notar o acréscimo do WCA na Figura 22. A PSU que já possui uma superfície levemente hidrofílica (81°), e com os tratamentos seu WCA cresceu para ~98° a 30 min de fotólise mantendo-se constante para demais tempos.

Nos dois casos de redução do WCA, onde atribui-se um caráter hidrofílico a superfície, deve-se a inserção de grupamentos eletronegativos, possibilitando maior interação

da amostra tratada com meios polares. Já no caso que há o acréscimo de WCA, o filme adquire um caráter hidrofóbico maior devido à inserção de grupamentos pouco eletronegativos presentes em monômeros de TMPSi.

Verificou-se então por FTIR-ATR quais grupos eram responsáveis pelas superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas. A Figura 23 (a) mostra os espectros de FTIR-ATR da série de amostras de polissulfona com vapores de AA. Nota-se que quanto maior o tempo de fotólise, maior é o aumento da banda localizada entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, característico do estiramento de grupos hidroxila (O-H)⁶⁸, e do pico localizado em 1720 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos carbonila (C=O)⁶⁷⁻⁶⁸. A Figura 23 (b) mostra que o mesmo comportamento é observado nos espectros de FTIR-ATR das amostras de PSU com O_2 . A banda característica de grupos hidroxila mostra-se entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ ⁶⁸ e o pico no intervalo de $1720-1680\text{ cm}^{-1}$ ⁶⁷⁻⁶⁸ referentes aos grupos carbonila.

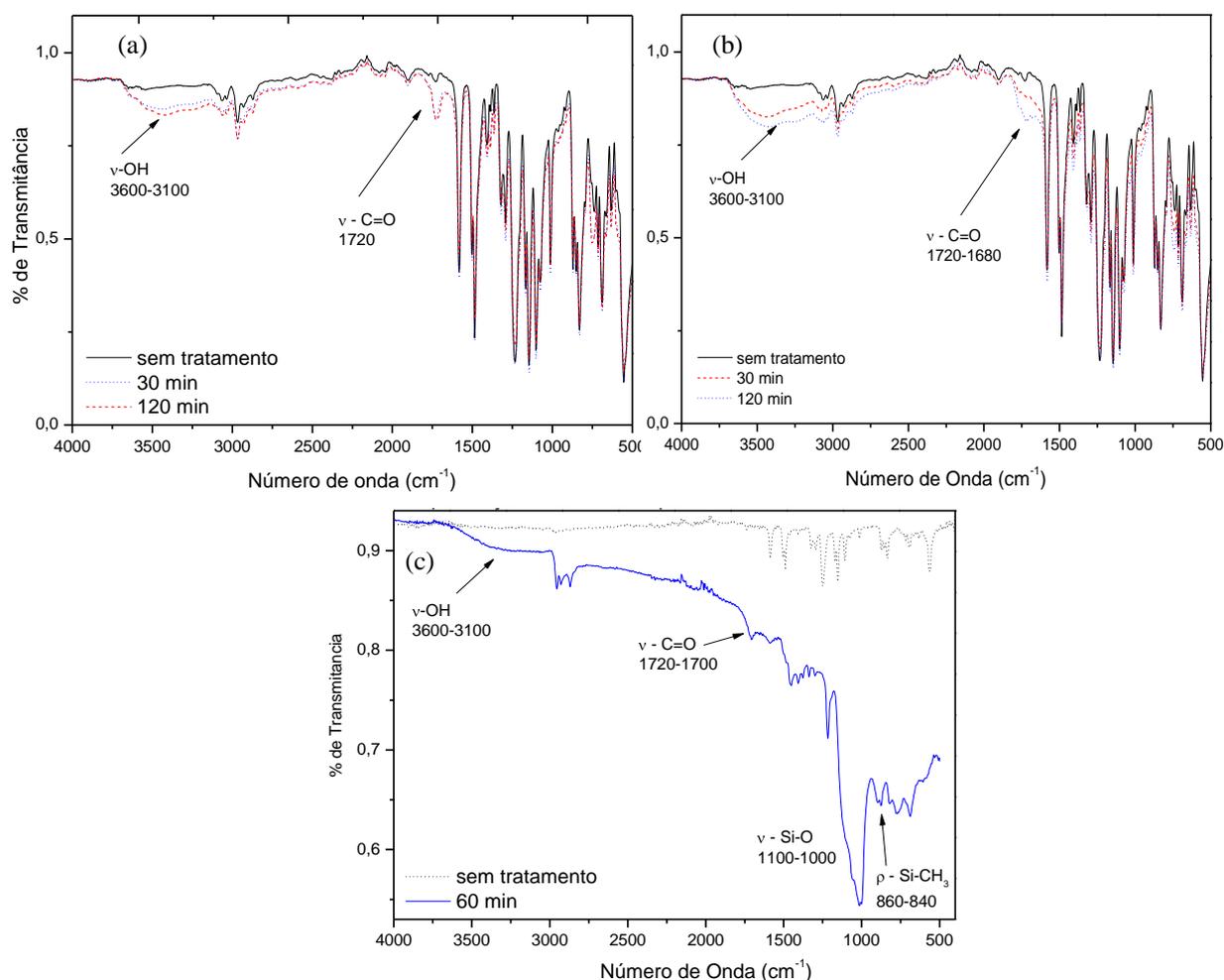


Figura 23: Espectros FTIR-ATR das amostras de PSU não irradiadas e com tratamentos UV em presença de (a) AA, de (b) O_2 e (c) TMPSi.

Ainda na Figura 23 (c) temos os espectros FTIR-ATR das amostras de PSU com TMPSi. Neles observa-se o aparecimento de banda mostrando a presença de hidroxila (O-H)⁶⁸, pelo estiramento em 3600-3100 cm⁻¹, ligações C=O, pelo aparecimento de banda de estiramento em 1720-1700 cm⁻¹⁶⁷⁻⁶⁸ e ainda a presença de grupos com silício, confirmados pela intensa banda em 1100-1000 cm⁻¹ (Si-O)⁷⁴⁻⁷⁶ e pelos picos em 860-840 cm⁻¹ (-Si-CH₃)⁷⁴⁻⁷⁶. A presença de grupos -Si-CH₃ e -Si-O justifica a hidrofobicidade adquirida pelo filme após as fotólises, a grande intensidade das bandas relativas ao silício mostram a provável formação de muitas camadas de moléculas de silano na superfície⁷³ do filme de PSU porém a presença de bandas e picos dos grupos -OH e -C=O nos espectros de FTIR-ATR, mostra também que algumas unidades reagem quebrando a ligação O-C do grupo Si-O-C⁷³ resultando em diferentes grupos. Este fato explicaria o discreto acréscimo do WCA, pois ao mesmo tempo em que as cadeias alquílicas dos grupos silanos enxertados conferem a superfície um caráter hidrofóbico, os grupos hidroxila e carbonila originados na superfície do PSU, conferem o caráter hidrofílico, e também o aparecimento das banda OH o espectro de FTIR-ATR, pois Na quebra dos grupos Si-O-C, geraria-se também SiOH.

Na análise de XPS, como mostram os espectros da Figura 24, os picos correspondentes aos elétrons 1s do oxigênio (532 eV)⁷⁷⁻⁷⁹ das amostras tratadas em presença de AA e de O₂ sofrem um significativo aumento com relação ao mesmo pico correspondente a PSU sem tratamento. Além disso, os picos correspondentes aos elétrons 1 s do carbono (285 eV)⁷⁷⁻⁷⁹ sofrem pequena redução, comprovando assim a inserção de grupamentos contendo oxigênio na superfície dos filmes estudados. No caso do sinal 2 p do enxofre (167,8 eV)⁷⁷⁻⁷⁹ observa-se um decréscimo muito significativo quando AA é utilizado como atmosfera reativa.

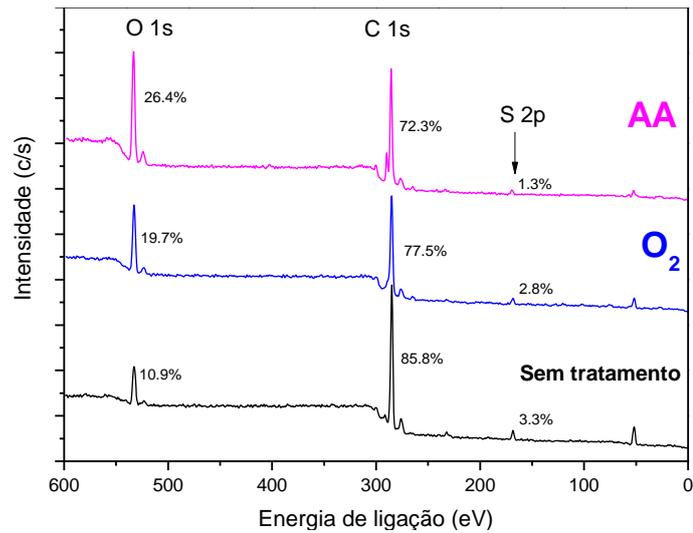


Figura 24: Espectro XPS das amostras de PSU sem tratamento e após tratamentos com UV em presença de AA e O₂ por 60 min. Note as porcentagens dos sinais da esquerda para direita, O 1s, C 1s e S 2p, respectivamente.

Para PSU sem tratamento os espectros XPS do C1s (Figura 25 (a)) nota-se as contribuições dos elétrons referentes às ligações C-C alifática e aromática (284,8 eV), C-S (285,3 eV) e C-O (286,3 eV)⁷⁷⁻⁷⁹. Após as fotólises, o sinal do C1s (Figura 25 (b)) mostraram também o aparecimento das contribuições dos elétrons secundários referentes às ligações COO (289,8 eV)⁷⁷⁻⁷⁹ para as amostras tratadas em presença de AA e do aparecimento das contribuições dos elétrons referentes as ligações COO (289,8 eV) e C=O (289,0 eV)⁷⁷⁻⁷⁹ para as amostras tratadas com O₂ (Figura 25 (c)). O espectro C 1s da Figura 25 (b) é muito similar ao espectro do poli-ácido acrílico (PAA)⁷⁰ que foi também obtido em experiências de irradiação UV de PS (Página 50) em presença de vapores de AA.

Os espectros XPS do O1s (Figura 26) mostraram as contribuições dos elétrons referentes às ligações O=S=O (531,6 eV), C-O-C (533,2 eV)⁷⁷⁻⁷⁹. Após as fotólises, os sinais do O1s mostraram o aparecimento também das contribuições referentes as ligações O=C (532,1 eV)⁷⁷⁻⁷⁹ para as amostras tratadas com AA e para as amostras tratadas com O₂, e também o decréscimo da contribuição dos elétrons das ligações O=S=O (531,6 eV)⁷⁷⁻⁷⁹.

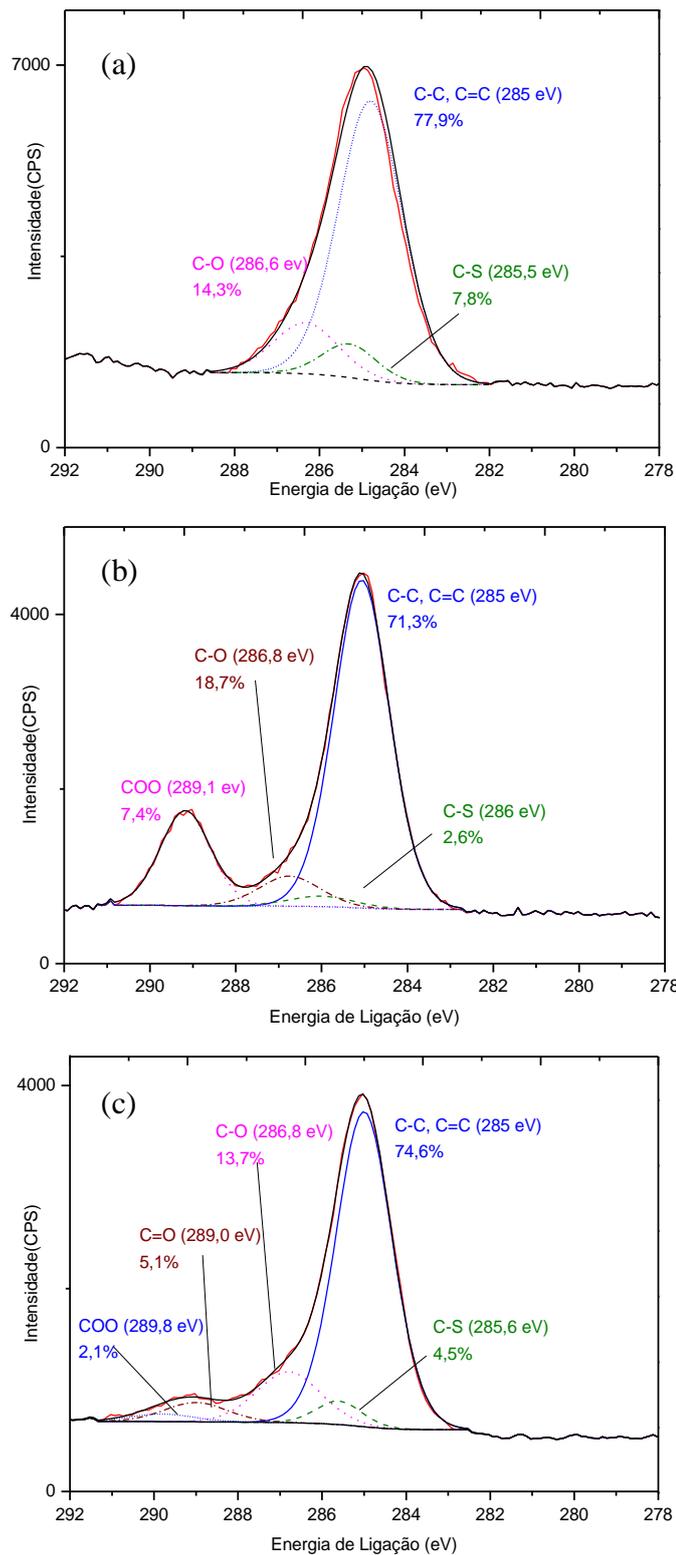


Figura 25: Espectros XPS C1s das amostras de PSU (a) sem tratamento, e irradiadas com UV em presença de (b) AA e (c) O₂ por 60 min.

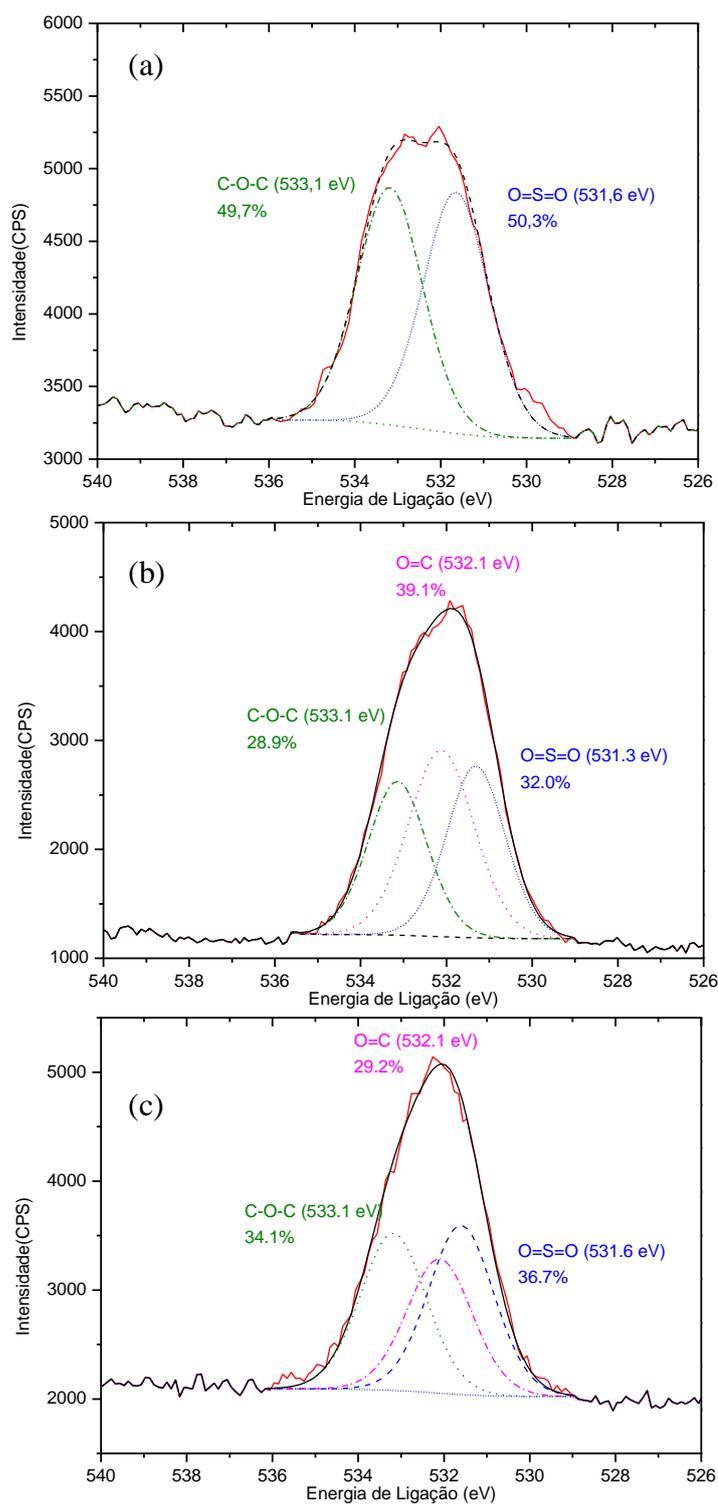


Figura 26: Espectros XPS O1s das amostras de PSU (a) sem tratamento, e irradiadas com UV em presença de (b) AA e (c) O₂ por 60 min.

A Figura 27 (a) mostra o espectro de XPS S2p da amostra de PSU não tratada. Pelas deconvoluções nota-se a presença de duas componentes características ao sinal do S2p⁷⁸.

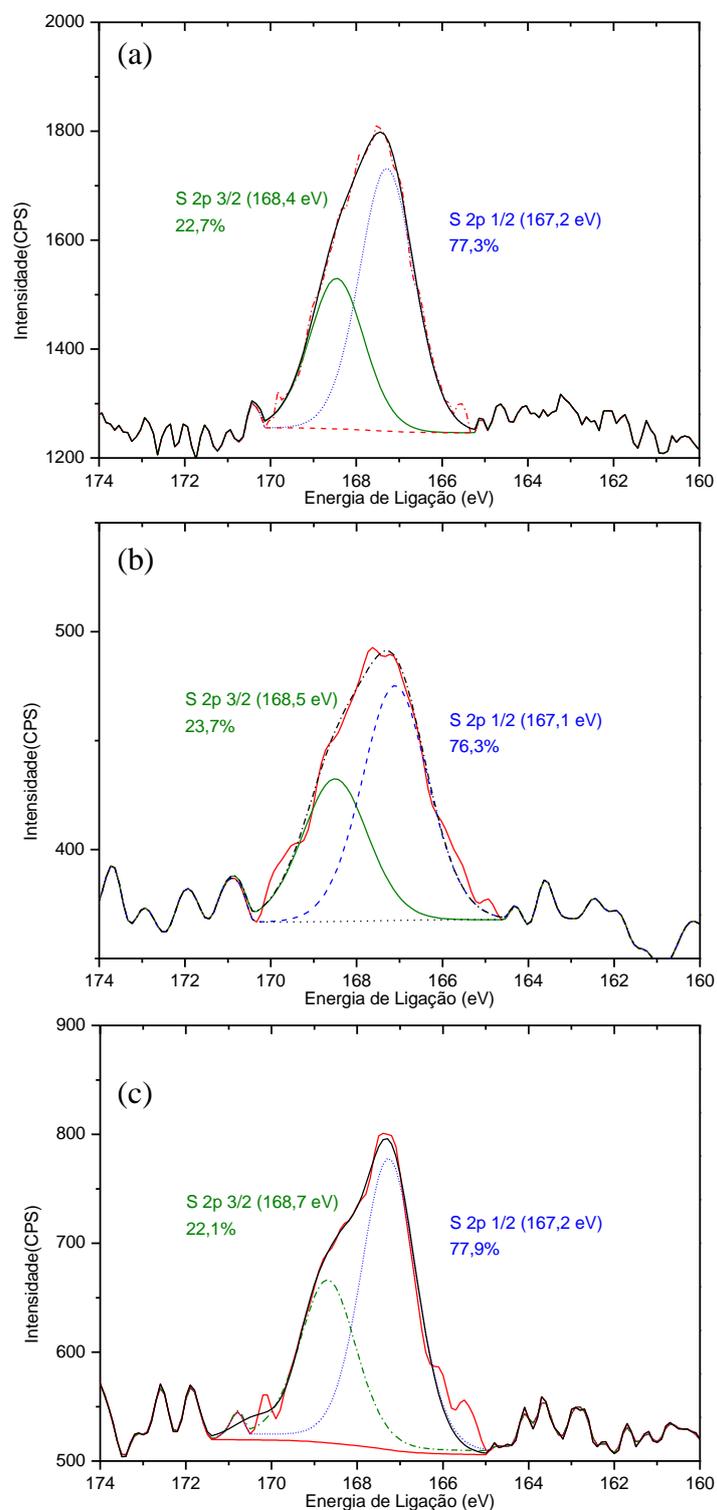


Figura 27: Espectros XPS S2p das amostras de PSU (a) sem tratamento, e irradiadas com UV em presença de (b) AA e (c) O₂ por 60 min.

Pode-se notar que nos espectros seguintes tanto para os tratamentos com AA (Figura 27 (b)), quanto para os tratamentos com O₂ (Figura 27 (c)) parece não haver modificação na ligação do enxofre. Feng et al.⁷⁸, em seus tratamentos de PSU com plasma de O₂, encontraram modificação nos sinais de S2p após os tratamentos, mostrando a presença de sulfatos induzidos pela ação do plasma. Bormashenko et al.⁷³ também relata em seus trabalhos com PSU irradiada com UV em presença de água, a presença destes surfactantes após os tratamentos. Porém em nossos espectros tais grupos sulfatos não foram encontrados, ou pelo menos as convoluções não necessitaram de adição de alguma componente que pode vir a ser de estrutura diferente. A análise de FTIR-ATR também não mostrou a presença de qualquer grupo sulfato. Embora o grupo O=S absorva radiação UV no mesmo comprimento de onda da carbonila, os tratamentos aqui utilizados parecem preservar as ligações do enxofre, lembrando que estas ligações podem fazer parte de algum processo intramolecular.

O que fica evidente, tanto nos espectros de XPS totais quanto nos espectros de XPS de C1s e S2p, é o grande decréscimo do sinal correspondente às ligações de enxofre nos tratamentos com AA. Esta mesma tendência, antes observada nos tratamentos com PS e AA, indica que nos tratamentos de PSU com AA também há a fotopolimerização de um filme de PAA. Partindo desta ideia, tratamentos com tempos mais elevados deveriam mostrar uma saturação/estabilização dos sinais correspondentes a O1s e C1s, e como um filme de PAA não possui enxofre em sua estrutura, os sinais de S 2p deveriam desaparecer.

Este comportamento é observado nos dados da Tabela 1, que apresenta a porcentagem calculada a partir dos espectros completos de XPS. Tanto para tratamentos com AA quanto para tratamentos com O₂ a porcentagem de oxigênio na superfície dos filmes aumenta com o aumento do tempo de irradiação, enquanto as porcentagens de carbono e de enxofre diminuem. Porém são os tratamentos com AA que evidenciam a presença de um filme de características diferentes da PSU. Observe que para um tempo de 150 min de tratamento, a porcentagem dos sinais de C1s e O1s quase não varia em relação aos tratamentos com 60 min. Enquanto isso se pode notar a grande redução gradual do sinal correspondente ao S 2p, onde nos tratamentos com 150 min de fotólise, o sinal torna-se próximo do valor zero. Esta informação obtida por XPS concorda com os dados obtidos na análise de WCA que mostra que nas amostras tratadas com AA, a partir de 60 min de fotólise há uma estabilização do WCA em valores próximos a 20°.

Tabela 1: Porcentagens nas contribuições de enxofre, carbono e oxigênio presentes na superfície das amostras após os diferentes tratamentos. Dados obtidos por XPS.

Tratamento	Tempo de Fotólise (min)	Composição superficial (%)		
		O 1s (532 eV)	C 1s (285 eV)	S 2p (167,8 eV)
Sem tratamento	zero	10.9	85.8	3.3
UV + O ₂	60	19.7	77.5	2.8
UV + O ₂	150	20.7	75.6	3.7
UV + AA	60	26.4	72.3	1.3
UV + AA	150	27.4	72.1	0.5

Com o objetivo de conferir a presença de um filme sobre a superfície do PSU, espectros NEXAFS foram obtidos a diferentes tempos de fotólise. A Figura 28 mostra os espectros NEXAFS das amostras de PSU sem e com 60 min de irradiação UV em presença de vapores de AA.

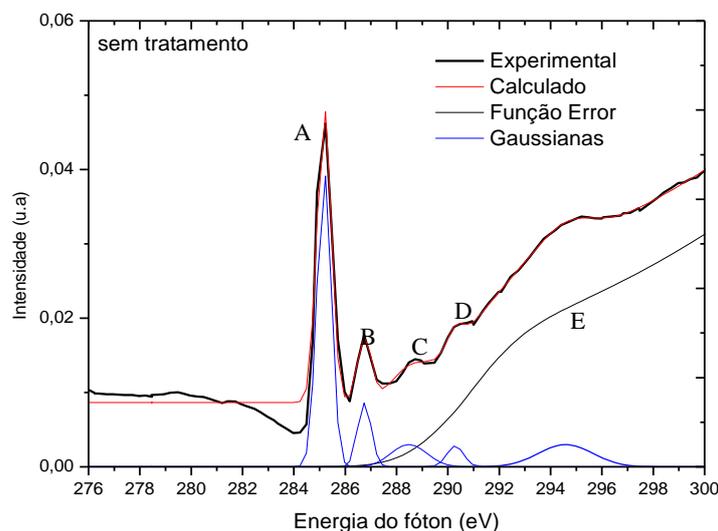


Figura 28: Espectros NEXAFS de C 1s para PSU sem tratamento. As letras indicam as transições ressonantes: A: C1s \rightarrow $\pi^*_{C=C}$; B: C1s \rightarrow $2\pi^*_{C=C}$; C: C1s \rightarrow $\pi^*_{C=O/C-O}$; D: C1s \rightarrow σ^*_{C-O} ; E: C1s \rightarrow σ^*_{C-C} .

As deconvoluções mostraram a contribuição de cinco gaussianas para o espectro de PSU sem tratamento. Em um espectro NEXAFS, os primeiros picos que localizam-se a energias mais baixas, são provenientes das excitações ressonantes π^* como discutido anteriormente, que aparecem proeminentemente no espectro da PSU sem tratamentos. Já a valores de energia mais altas, aparecem as contribuições excitações ressonantes σ^* , que são menos intensas, Dhez et al.⁸⁰ em seus estudo de obtenção de espectros NEXAFS de vários polímeros, encontraram dentre eles as contribuições de transições ressonantes para filmes de

poliéter-éter-cetona (PEEK), de estrutura muito similar a PSU, a qual atribuímos os mesmos valores como visto nas Figuras 26, 27 e 28 os picos A: $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,2 eV) ; B: $C1s \rightarrow 2\pi^*_{C=C}$ (286,4 eV); C: $C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (286,7 eV); D: $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ (290,2 eV) ; E: $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ (294,6 eV).

Após os tratamentos com 60 min em presença de AA (Figura 29), os picos característicos do espectro da PSU desaparecem e o sinal a 288,3 eV é dominante. Isso sinaliza a presença de outro filme com características químicas diferentes.

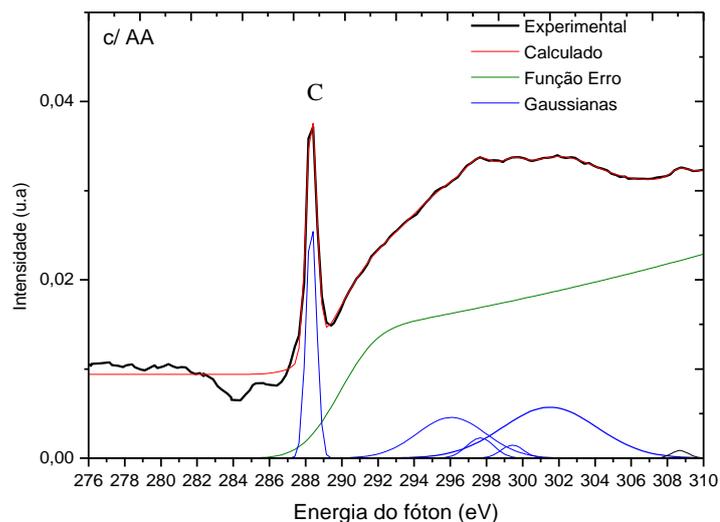


Figura 29: Espectros NEXAFS de C 1s para PSU com 60 min de AA. A letra C indica as transição ressonante $C1s \rightarrow \pi^*_{ROC=O}$.

Pode-se notar aqui que para PSU há o mesmo processo de fotopolimerização de um filme de PAA sobre o filme de PSU observado anteriormente para o PS e descrito por Swaraj e colaboradores.⁷¹ A forma do espectro obtido por Swaraj e colaboradores é coincidente com o espectro mostrado na Figura 29. Além do mais o máximo da transição C 1s K-edge $\rightarrow \pi^*_{ROC=O}$, 288,3 eV⁴⁴ é igual ao encontrado em nosso estudo.

Quando o oxigênio é utilizado como atmosfera reativa, o espectro NEXAFS (Figura 30) mostra a diminuição do sinal correspondente à transição $C1s \text{ K-edge} \rightarrow \pi^*_{C=C}$ com a aparição de um novo sinal a $\sim 288,5$ eV originado de uma transição $C1s \text{ K-edge} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ devido à introdução de funcionalidades contendo grupos $C=O$ ⁸⁰, ou seja, NEXAFS mostra uma conversão das ligações duplas $C=C$ para $C=O$. O decréscimo significativo do sinal das ligações sugere que para os tratamentos de PSU com UV o mecanismos de geração de radicais deve-se ao rompimento das duplas ligações dos anéis aromáticos. No caso da espectroscopia XPS essa diferenciação é mais difícil de ser obtida, pois impor uma

deconvolução do sinal aromático – alifático a 285 eV (Fig. 25) é difícil onde a superposição dos picos é preponderante.

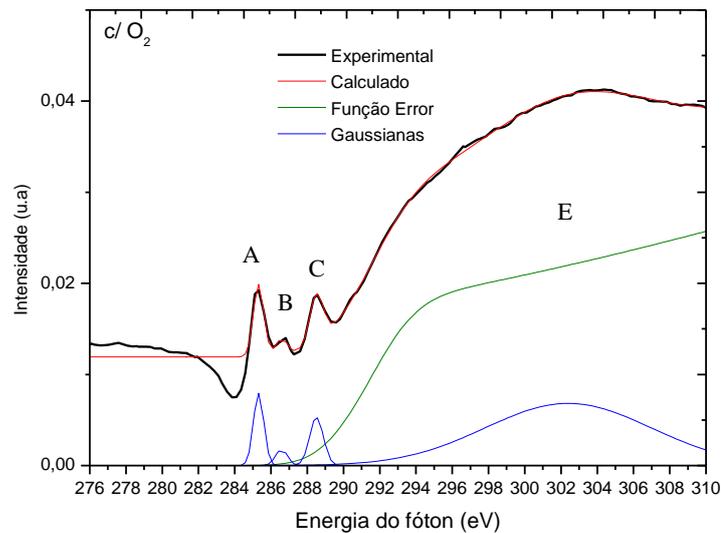


Figura 30: Espectro NEXAFS de C 1s para PSU tratada em presença de O₂ por 60 min. As letras indicam as transições ressonantes: A: C1s → π*_{C=C}; B: C1s → 2 π*_{C=C}; C: C1s → π*_{C=O}; E: C1s → σ*_{C-C}.

As imagens de MEV como mostram a Figura 31, foram realizadas em quatro magnificações: 1000x, 5000x, 10000x e 30000x, sendo possível a visualização máxima em escala micrométrica (0,5 μm).

Comparando as diferentes imagens em diferentes escalas notamos que não há variação na aparência ou na estrutura de superfície das amostras tratadas em relação às amostras não tratadas. Os filmes não tratados apresentam uma estrutura homogênea, sem granulações ou estrutura de macroporos. Da mesma forma, nas amostras tratadas, a estrutura de superfície se mantém inalterada.

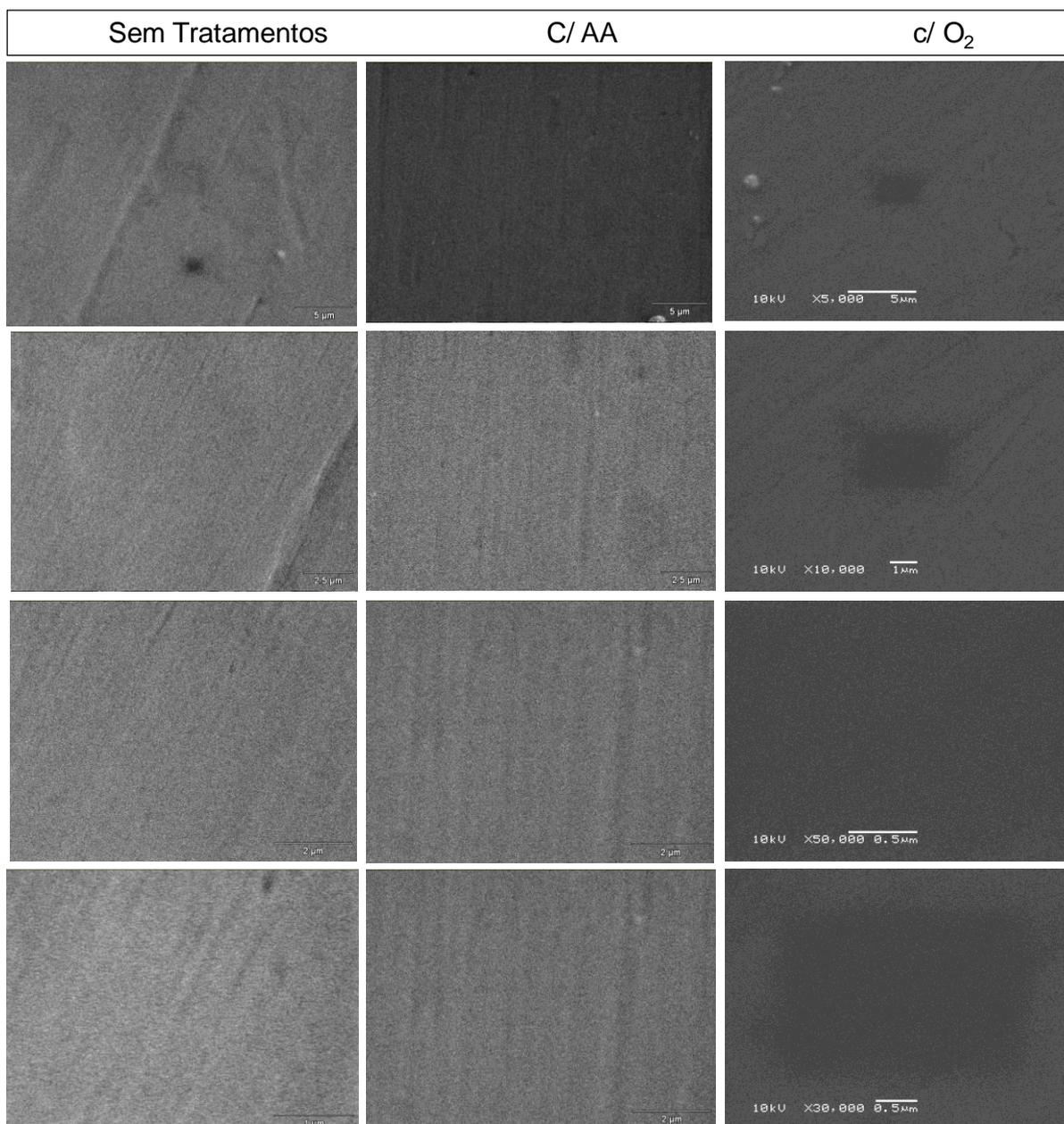


Figura 31: Imagens de MEV para amostras de PSU não tratadas e após os tratamentos com AA e O₂ por 60 min.

Todos os dados apresentados confirmam uma funcionalização eficiente das superfícies dos filmes de PSU. As reduções nos WCA's mostram eficiente atribuição de característica hidrofílica aos filmes devido à inserção de grupamentos eletronegativos pelos tratamentos com radiação UV em presença de O₂ ou vapores de AA. Estes grupamentos foram confirmados por análises de superfícies que revelaram as ligações covalentes e no caso de tratamentos com vapores de AA, houve um processo de fotopolimerização de filme de PAA sobre os filmes de PSU. Os filmes tratados com radiação UV em presença de vapores de TMPSi foram caracterizados somente com análises de WCA e FTIR-ATR, e demonstraram,

segundo estes resultados, um acréscimo de hidrofobicidade da superfície devido a inserção de grupamentos silanados. A comparação de todos os resultados mostra que através da irradiação UV em presença de gases ou vapores reativos é possível modificar a superfície da PSU seletivamente a partir do gás ou vapor utilizado.

5.1.3 Polihidróxibutirato (PHB)

Os filmes de PHB possuem um leve caráter hidrofílico e o seu valor de WCA para amostras sem qualquer tratamento ficou em torno de 70°. Com os tratamentos, a sua redução deu-se de forma mais tênue em comparação aos tratamentos com PS e PSU, como mostra a Figura 32. Nota-se nos dados apresentados, que para tempos iguais ou inferiores a 30 min, tanto em tratamentos com presença de AA ou O₂, a redução de WCA é pouco maior do que 10°. A série de amostras a qual foi submetida a tratamentos com AA apresentou valores de WCA de 60°, 45° e 42° para os tempos de fotólise de 60, 120, e 210 min, respectivamente. Já os tratamentos utilizando O₂, em 60 min de tratamento, o WCA cai para 40° e segue em queda para os tempos de 120 e 210, onde os valores de WCA são de ~12°.

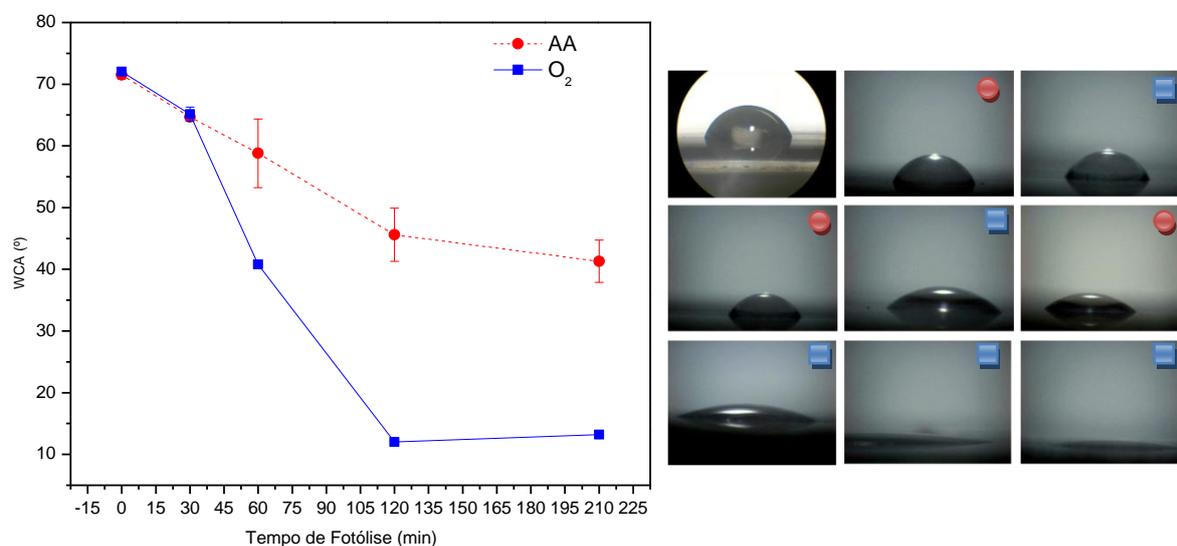


Figura 32: Gráfico WCA em função do tempo de fotólise das amostras de PHB tratadas com UV em presença de AA (30, 60, 120 e 210 min) e O₂ (30, 60, 120 e 210min).

A análise de FTIR-ATR vem confirmar o comportamento hidrofílico dos filmes, como pode-se observar na Figura 33, os espectros FTIR-ATR para o PHB sem tratamento e com 15 e 60 min de fotólise em presença de AA. A banda do grupo hidroxila aparece suavemente enquanto o pico de estiramento da carbonila apresenta uma grande intensidade em 1720-1680

cm^{-1} ⁶⁷⁻⁶⁸ para 15 minutos de tratamento. Quando observamos o espectro para 60 min de irradiação em presença de AA, notamos já uma aparência totalmente diferente dos sinais, principalmente ao que se refere ao sinal correspondente à carbonila e sinais de estiramento em 1540 cm^{-1} , do grupo $-\text{COOH}$ ⁷⁴ e sinais em 1280 cm^{-1} característicos do grupo éster⁶⁷. Comparando-se este espectro com o espectro da literatura do PAA⁷², eles são muito similares, um forte indicativo da fotopolimerização de filme de PAA. Para as séries que foram tratadas com radiação UV e O_2 , os espectros mostrados na Figura 33 revelam uma banda de hidroxila mais intensa do que no caso das amostras tratadas com AA. O aumento dos picos de carbonila em relação ao polímero sem tratamento também é evidente.

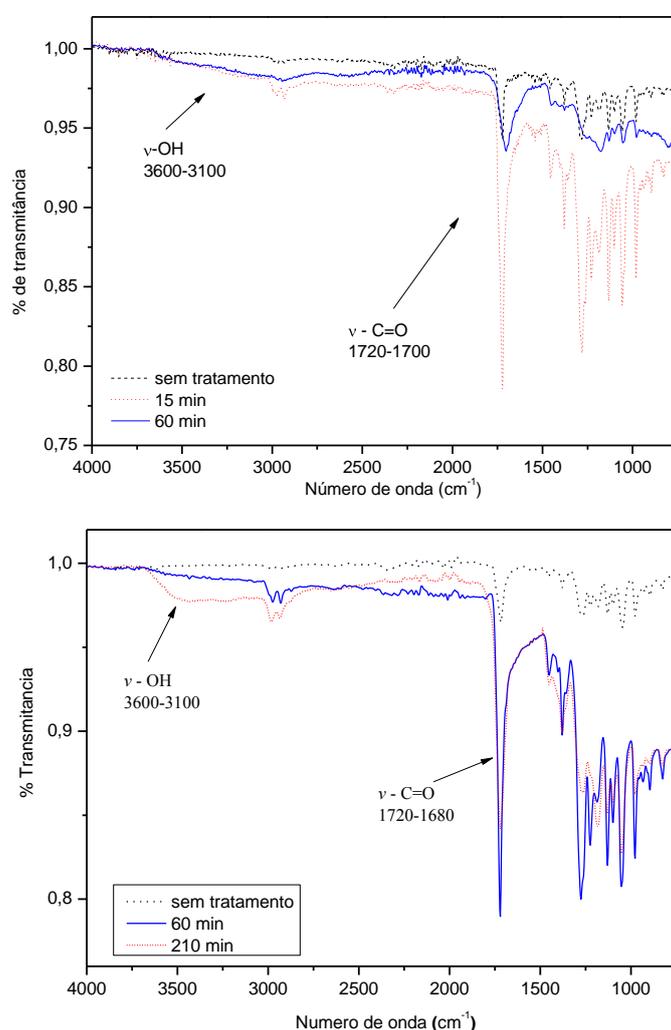


Figura 33: Espectros FTIR-ATR das amostras de PHB sem tratamento e irradiadas com UV em presença de AA (acima) e O_2 (abaixo).

Na análise de XPS, como mostra os espectros da Figura 34, os sinais das contribuições O 1s (532 eV)⁸¹ das amostras tratadas com UV em presença de AA e O_2 não sofrem variações

ao pico correspondente ao PHB sem tratamento. Porém, nos picos correspondentes ao C 1s (285 eV) ⁸² há uma discreta variação. Tal comportamento da superfície não demonstra o mesmo comportamento que para com os outros polímeros. Além disso, estes dados discordam das análises de WCA e FTIR-ATR, onde claramente vê-se o a grande redução do WCA e o acréscimo de bandas de grupos eletronegativos nos espectros de FTIR-ATR.

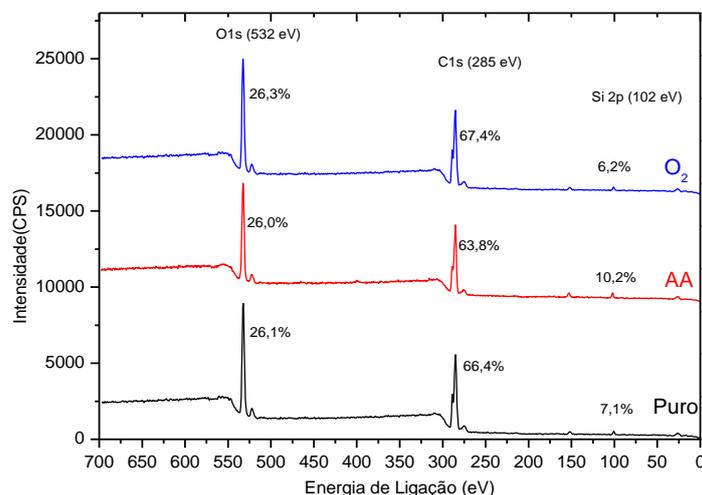


Figura 34: Espectro XPS das amostras de a PHB sem tratamento, em presença de AA por 60 min e em presença de O₂ por 210 min. Note as porcentagens dos sinais da esquerda para direita em ~532 eV (O 1s) e ~285 eV (C 1s).

Nos espectros de XPS de C 1s da Figura 35, o PHB sem tratamento apresenta as contribuições características do polímero C-C (285 eV), C-O (286,6 eV) e O-C=O (288,8 eV) ⁸¹⁻⁸². As amostras tratadas com AA apresentam além destas componentes, também o aparecimento de uma quarta componente em 287,5 eV, característica de C=O. A composição percentual não varia muito, sendo que é possível observar-se uma pequena redução nas contribuições das ligações C-C e o mínimo de enxerto de grupos carbonila.

Este comportamento se repete com os tratamentos com O₂ (Figura 36), onde a composição percentual varia pouquíssimo, demonstrando o que parece ser apenas uma leve diferenciação entre os tipos de ligação C-O, com apenas uma pequena contribuição (1%) de grupo C=O observado nos tratamentos com AA. Esta carbonila apresenta-se com um caráter eletronegativo menor do que a carbonila de éster (288,8 eV) presente no polímero.

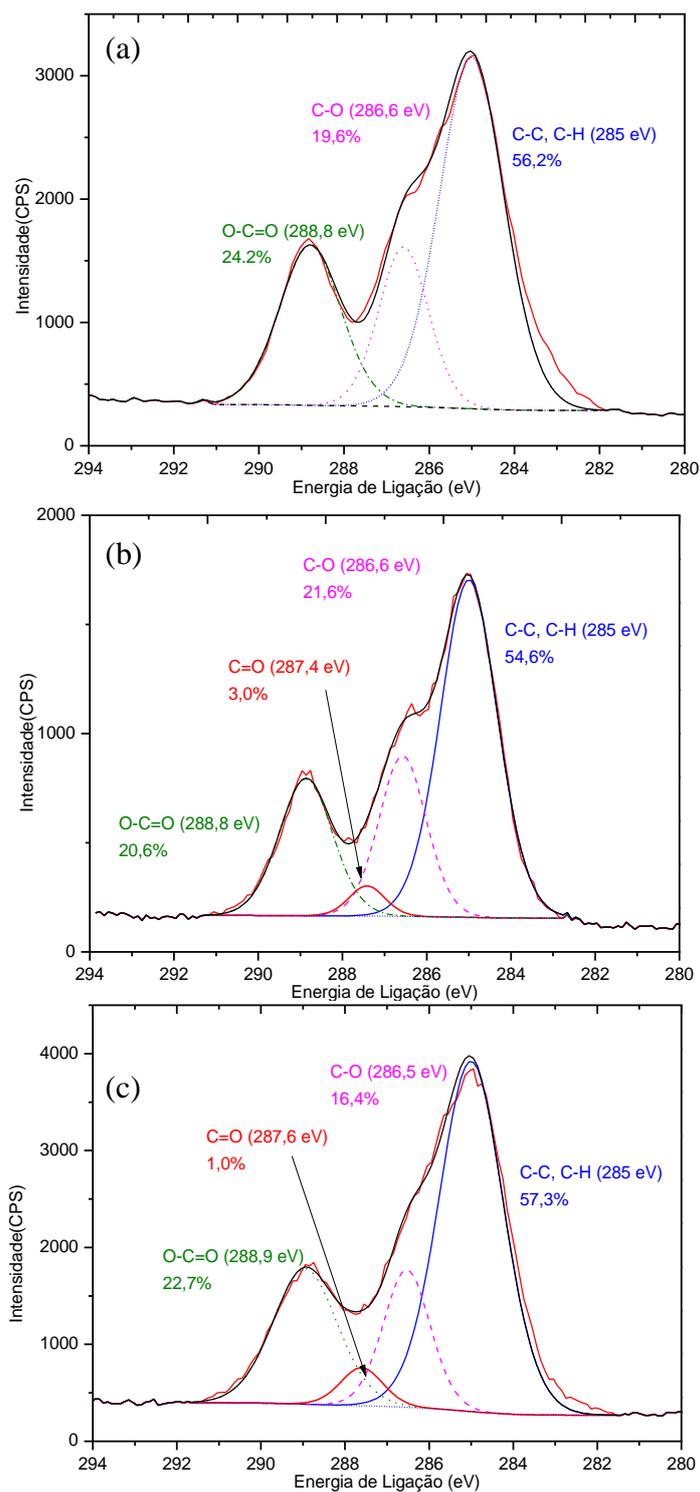


Figura 35: Espectros XPS de C 1s das amostras de PHB sem tratamento (acima) com tratamento de UV em presença de AA por 60 min (centro) e de O₂ por 210 min.

Com a análise dos espectros XPS de O 1s da Figura 36 podemos notar que contribuições O-C (531,5 eV) e O=C (532,8 eV)⁸² estão presentes em todos os espectros. Não há o surgimento de qualquer outro tipo de ligação. Pode-se notar que o percentual entre os

tipos de ligações oxigenadas varia sensivelmente, sendo que para os tratamentos com AA, há uma inversão nos percentuais, sendo predominante então a ligação O=C.

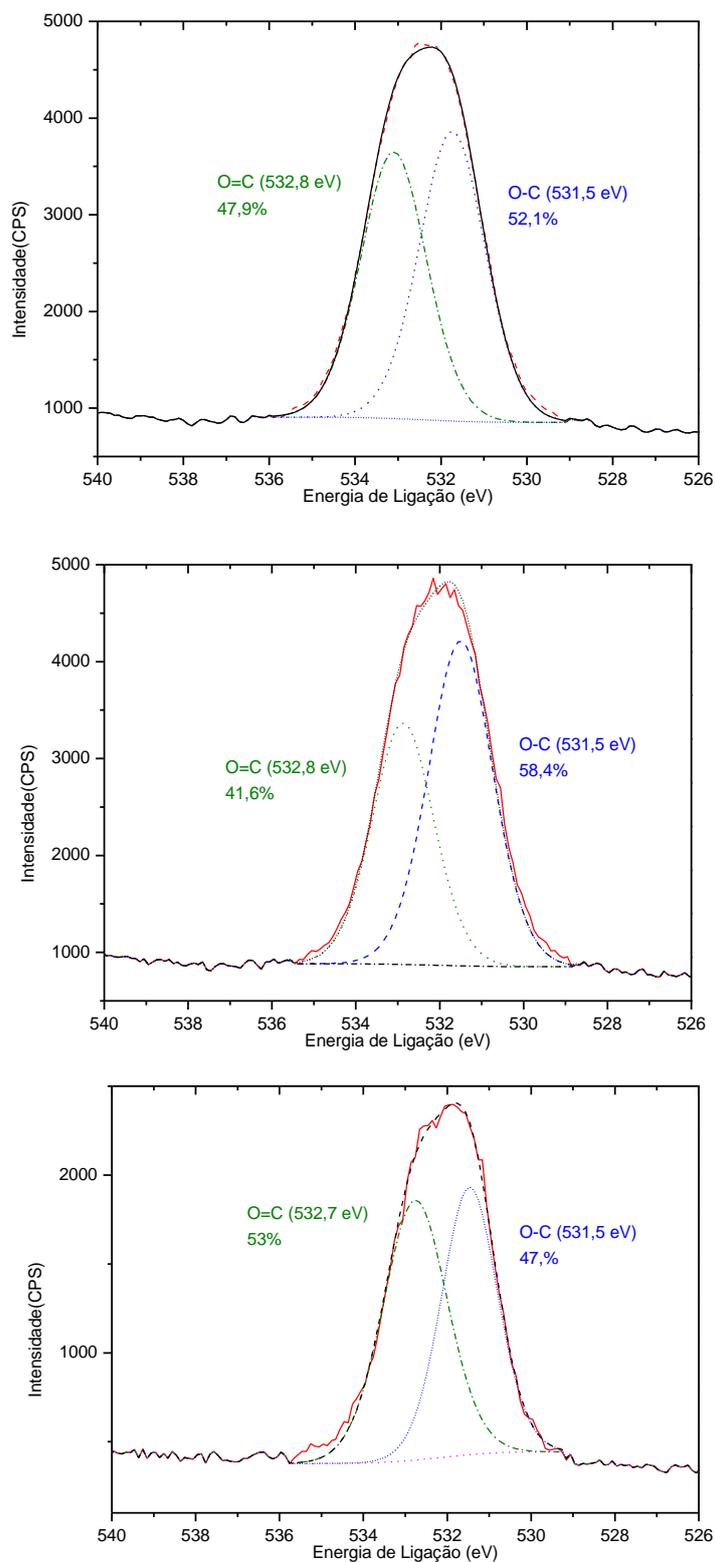


Figura 36: Espectros XPS de O 1s das amostras de PHB sem tratamento (acima) com tratamento de UV em presença de AA por 60 min (centro) e de O₂ por 210 min.

Nos tratamentos com O₂, os sinais de O 1s demonstram o comportamento inverso ao dos tratamentos com AA (Figura 36). Aqui o percentual dos sinais de ligação éster aumenta consideravelmente, indicando uma menor presença de carbonilas na superfície do polímero.

Espectros NEXAFS foram analisados da mesma forma com que nos tratamentos anteriores. A Figura 37 traz os espectros NEXAFS de C1s para diferentes tempos de fotólise de PHB em presença de O₂.

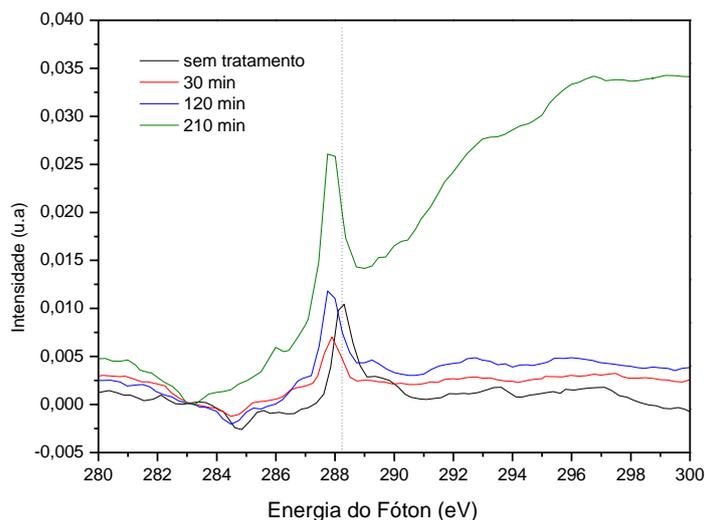


Figura 37: Espectros NEXAFS de C 1s para PHB sem tratamento e em presença de O₂ por diferentes tempos de fotólise. A reta vertical tracejada indica o pico de transição ressonante C1s → π*_{O-C=O}.

As deconvoluções mostraram a contribuição de quatro gaussianas para os espectros de PHB sem tratamento e após os tratamentos. Como não há qualquer trabalho publicado na literatura que tenha realizado a análises de NEXAFS do PHB, tomou-se como referência o trabalho de Dhez et al.⁸⁰ Em seus estudos de obtenção de espectros NEXAFS de vários polímeros os autores encontraram as contribuições de transições ressonantes para filmes de polietileno succianado (PES), um poliéster linear de estrutura muito similar ao PHB, a qual atribuímos os mesmos valores como visto na Figura 38 os picos A: C1s → π*_{O-C=O} (288,4 eV) ; B: C1s → σ*_{C-H} (289,3 eV) ; C: C1s → σ*_{C-C} (293,4 eV); D: C1s → σ*_{/C-O} (296,5 eV).

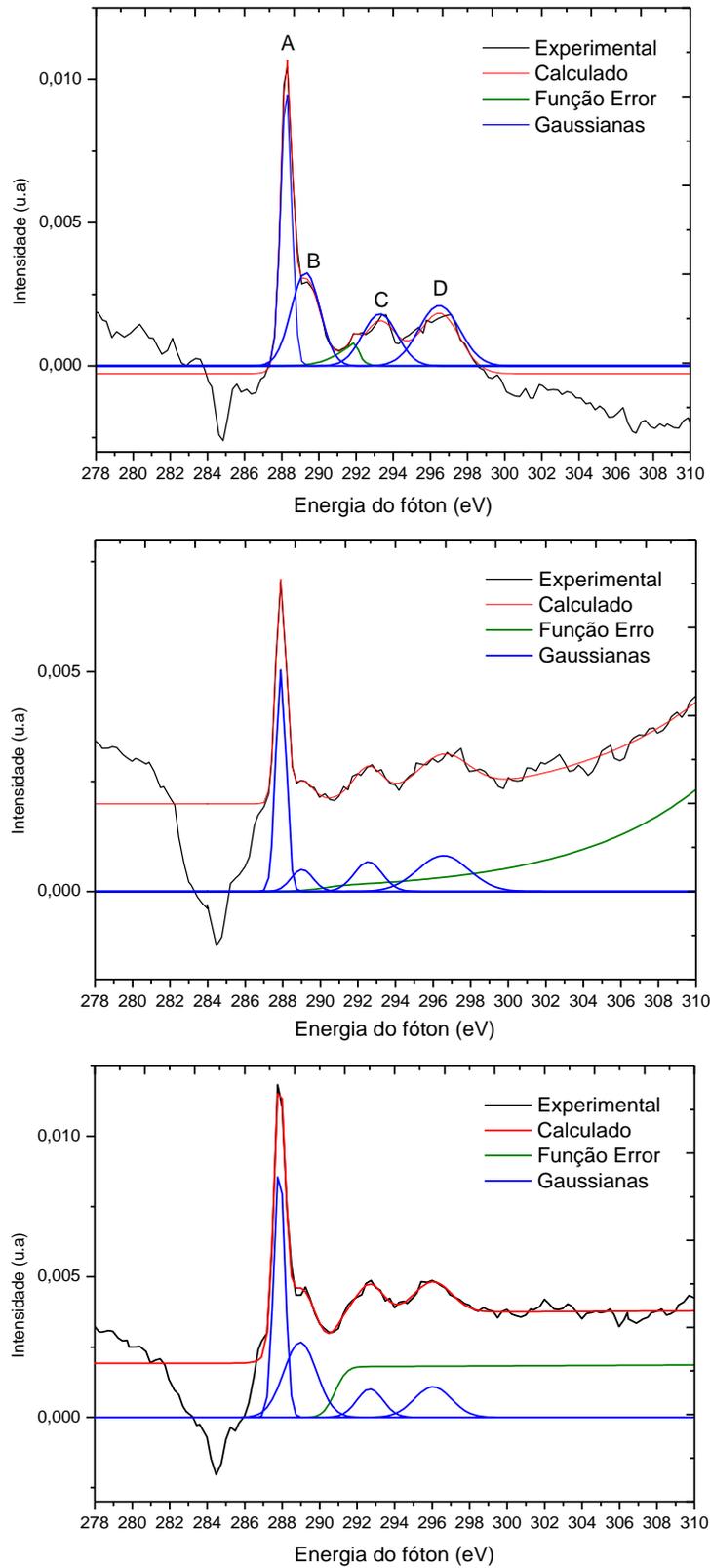


Figura 38: Espectros NEXAFS de C 1s para PHB sem tratamento (acima) e em presença de O_2 nos tempos de fotólise de 30min (centro) e 120 min (abaixo).

Após os tratamentos com O₂ (Figura 37 e 38) há um deslocamento do pico de transição ressonante C1s → π*_{O-C=O} em 288,4 eV em ~ -0,5 eV. Este deslocamento a energias mais baixas deve-se a inserção de um elemento menos eletronegativo à carbonila de éster da cadeia do PHB. Urquhart et al.⁶ observaram o mesmo efeito em seus estudos com poliuretanas.

Calculando-se a razão de intensidades entre os picos, pode-se ter uma idéia quantitativa da variação dos grupos presentes na superfície. A Tabela 2 mostra os resultados deste cálculo, onde tomou-se por referência o pico A de cada espectro de NEXAFS, que é o pico do grupo éster. Nota-se que após os tratamentos com O₂, há o decréscimo da relação entre os picos, mostrando realmente que há uma conversão deste grupo em outras funcionalidades, ou seja, a quebra de cadeia dá-se no grupo carbonila de éster.

Tabela 2: Razão entre picos dos espectros NEXAFS deconvoluídos, tomado como referência o pico A correspondente a transição ressonante C1s → π*_{O-C=O} em 288,4 eV.

Amostra	A/B	A/C	A/D
sem tratamento	6,6	3,07	5,7
30 min	2,48	2,83	2,25
120 min	2,5	2,6	2,5

Shanguana et al.²², procurando aumentar a biocompatibilidade de PHB para adesão celular, relatou que ao expor o PHB a radiação UV em presença do ar, o filme apresentou a quebra de cadeias, pela redução de sua massa molecular e acréscimo no índice de dispersividade. Seus dados de XPS são muito similares aos nossos, com exceção do novo pico de C=O.

Em sua revisão sobre fotopreparação, fotomodificação e fotofuncionalização de polímeros, Ulbricht et al.⁴ relatam vários trabalhos envolvendo o cruzamento de ligações ativadas por UV. Em sùmula, os trabalhos discutidos por ele são realizados com membranas que possuem grupos foto-reativos em sua estrutura. A atmosfera ou o reagente depositado sobre a superfície geralmente é responsável pela abstração de hidrogênio da cadeia polimérica induzindo a uma cisão homolítica da cadeia. Os radicais formados reagem com oxigênio formando peróxidos e estes pela própria ação da radiação UV, acabam formando ligações cruzadas com as outras cadeias poliméricas.

Os dados das análises apresentados anteriormente indicam um mecanismo semelhante ao dos trabalhos avaliados. Este mecanismo será discutido na seção seguinte.

As imagens de MEV, como mostra a Figura 39, foram realizadas em quatro ampliações: 1000x, 5000x, 10000x e 30000x, sendo possível a visualização máxima em escala micrométrica (0,5 μm). Somente as amostras sem tratamentos e com 60 min em presença de O_2 foram analisadas.

As imagens de MEV das amostras não tratadas coincidem com outras imagens de MEV encontradas na literatura⁸³, demonstrando que a superfície não sofreu interferência do método de preparo dos filmes. Pode-se notar nas imagens a presença de protuberâncias. Estas protuberâncias poderiam influenciar nos tratamentos com AA, pois sendo assim, a área superficial do polímero teria um grande acréscimo. A hipótese aqui desenvolvida seria de que com uma maior área superficial, o filme formado de PAA deve possuir poucas camadas. Isto explicaria o fato dos espectros XPS não apresentarem o sinal de PAA no espectro de C1s. Logo, seriam necessários tempos de fotólise muito maiores.

As imagens de MEV das amostras tratadas com O_2 revelam uma superfície heterogênea com menos protuberâncias. Porém mesmo assim a superfície é aparentemente rugosa mantendo as características morfológicas originais do filme.

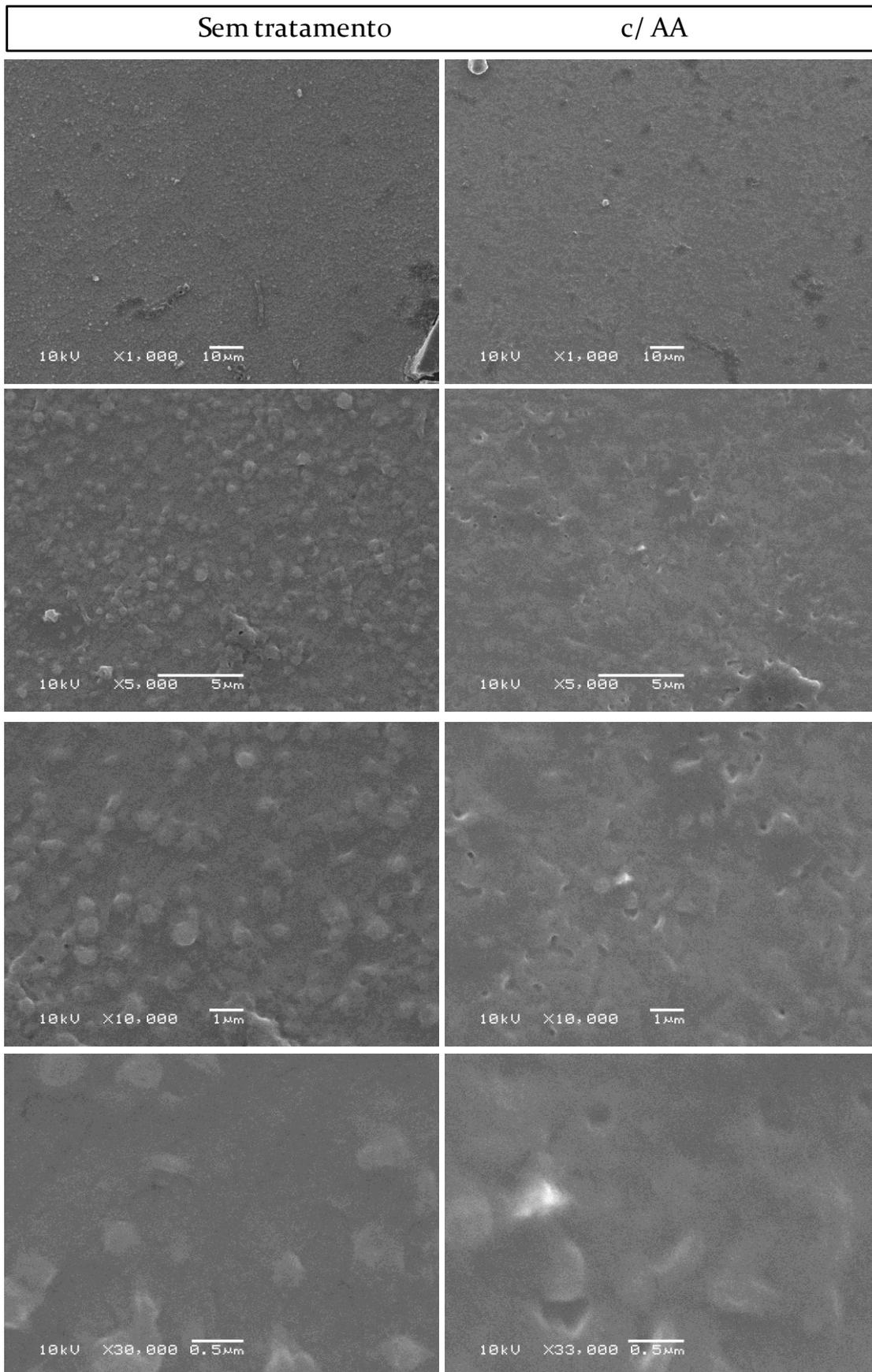


Figura 39: Imagens de MEV para amostras de PHB não tratadas e após os tratamentos com O₂ por 60 min.

5.1.4 Discussão da Funcionalização UV

Mediante os dados apresentados pode-se afirmar que todos os tratamentos induziram a modificação das superfícies dos filmes poliméricos. As reduções nos WCA's mostram eficiente atribuição de característica hidrofílica devido à inserção de grupamentos eletronegativos pelos tratamentos com radiação UV em presença de O₂ ou vapores de AA. Estes grupamentos foram confirmados por análises de superfícies (FTIR-ATR, XPS e NEXAFS) que revelaram as ligações covalentes e no caso de tratamentos com vapores de AA, houve um processo de fotopolimerização de um filme de PAA sobre os filmes de PS e PSU. As modificações também são dependentes do tempo de fotólise, sendo que para diferentes tempos, pode-se obter diferentes graus de modificação.

Porém, é necessário neste momento discutirmos alguns mecanismos reacionais que levaram a estas modificações de superficiais. Para fins de melhor entendimento subdividiu-se em três categorias:

1. Gases e Monômeros;
2. PS e PSU;
3. PHB.

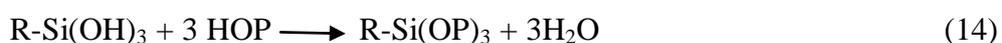
Gases e Monômeros

O₂

A formação de estados metaestáveis de oxigênio não serão discutidos neste trabalho, pois estes processos somente ocorrem quando tem-se radiação de comprimento de onda abaixo de 200 nm, o que não é o caso da lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão.

TMPSi

O comportamento fotoquímico dos trialquilsilanóis (ou silanos) já é bem conhecido na literatura^{73,84}. E geral estes compostos são conhecidos pelos seu mecanismo de hidrólise dos grupos silanóis (SiOH) que são gerados quando estão em solução aquosa. Estes grupos ao sofrerem hidrólise formam ligações covalentes com algum radical peróxido na superfície de um metal, óxido, ou polímero.



Dependendo do ambiente químico (concentração, temperatura) estes grupos podem não reagir completamente como mostrado na Figura 40:

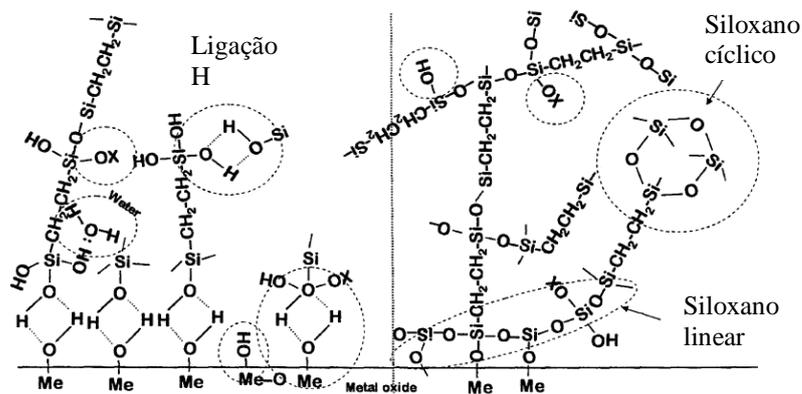
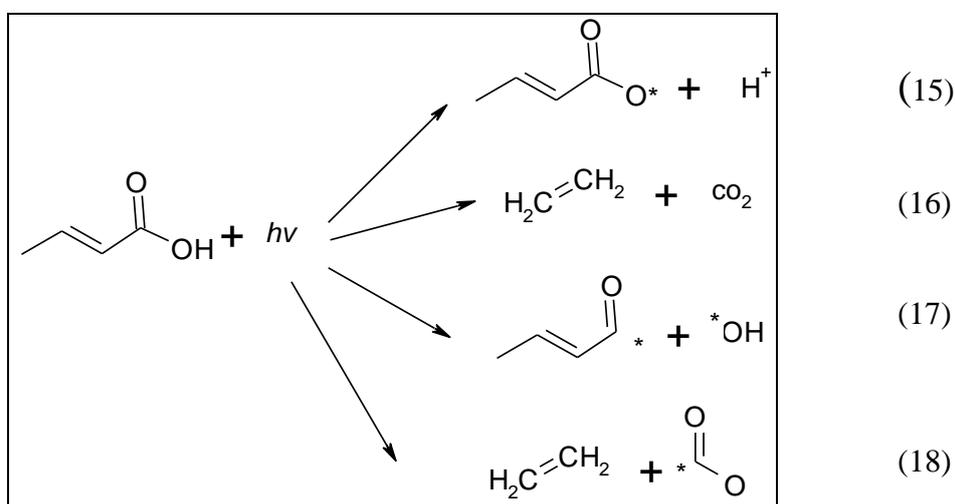


Figura 40: Mecanismo simplificado de ligação entre moléculas de silano e uma superfície metálica oxidada, segundo Ooij (2006)⁷³.

Ácido Acrílico

Há muito tempo se conhece a fotoquímica do AA, por ser um ácido carboxílico, a absorção da carbonila ocorre a partir de comprimentos de onda de ~290 nm, sendo que a absorção do AA está associada a uma superposição de banda na região de 250 nm, correspondentes as transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$. Segundo a literatura consultada^{36,85-87}, há quatro caminhos de formação de radicais no AA:



onde as clivagens (17) e (18) são as mais efetivas. Estes radicais podem reagir com outros radicais presentes na matriz polimérica, ou então provocar a abstração de H da cadeia. Esses radicais são também os responsáveis pelas eficientes reações de polimerização observadas que conduziram à formação de filmes de PAA sobre os polímeros irradiados na presença de vapores de AA.

PS e PSU

A absorção de radiação pelo estireno resulta na formação do estado excitado singleto (S_1^*) dos grupos fenil ($\pi \rightarrow \pi^*$). Segundo Weir⁸⁹, os processos ocorridos após a absorção consistem em geral em fissões α e β dos H adjacentes aos grupos fenil. Preferencialmente as fissões ocorrerão na cadeia alifática, porém a fissão α -H não é impossível.

A presença de um radical exterior favorece a abstração de H do anel aromático, considerando a formação de radicais dos monômeros de AA em fase gasosa, estes monômeros em contato com as ligações aromáticas promoverão a abstração de H e o enxerto de radicais OH e COOH.

Os dados de FTIR-ATR, XPS e NEXAFS vêm confirmar esta proposta, afirmando-se do tipo de ligações inseridas e da redução da componente aromática nos espectros de XPS e NEXAFS. Além do mais, a fotopolimerização de um filme de PAA sobre as superfícies de PSU e PS indicam uma etapa subsequente após a funcionalização superficial.

O mecanismo sugerido para a funcionalização da PSU e PS em presença de AA (Figura 41), também proposto por Gancarz⁹⁰ em seus trabalhos de polimerização por Plasma de AA para PSU consiste em três etapas:

1. Ativação da superfície do polímero pela abstração de H;
2. Grupos carbonila, éster, peróxidos e/ou carboxila ligam-se aos radicais formados;
3. Monômeros de AA enxertam-se a superfície polimerizando-se em PAA.

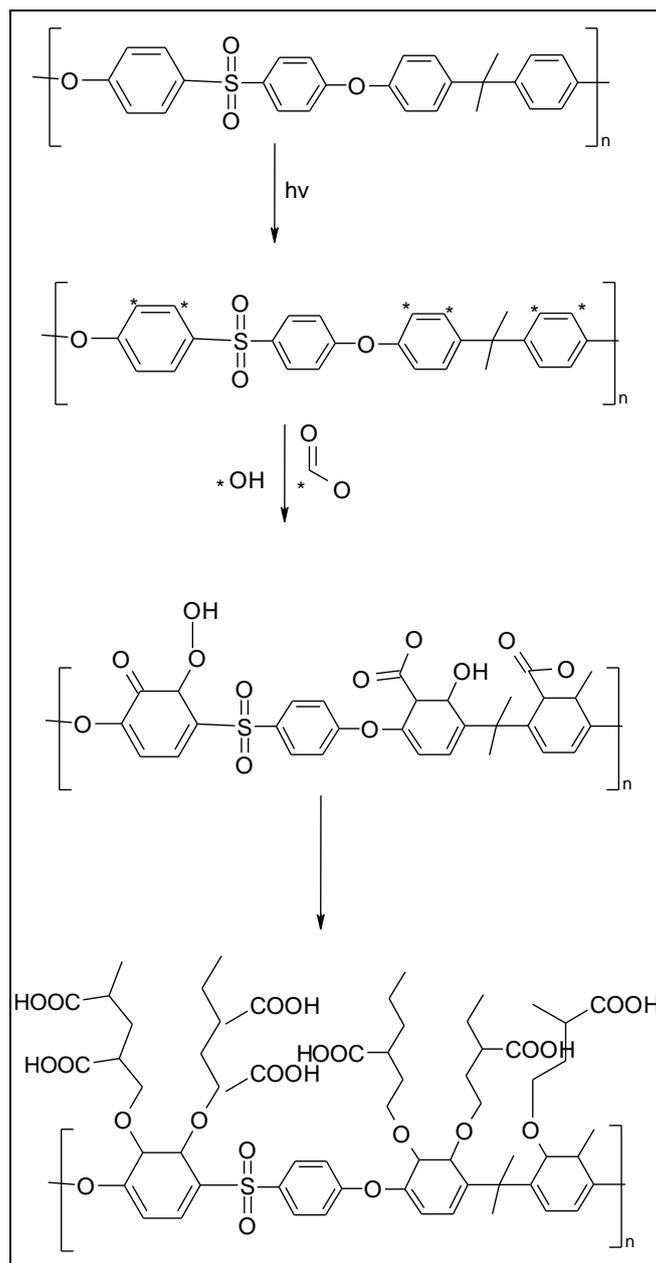


Figura 41: Mecanismo de fotopolimerização de PAA sobre a superfície de PSU. Este mecanismo representaria também os processos que podem estar acontecendo em PS durante ou após os tratamentos UV assistidos em presença de AA.

Quando utilizamos O_2 em substituição ao AA como gás reativo, o mecanismo de funcionalização superficial ocorreria de maneira similar, com formação de grupos peróxidos (Figura 42), porém, não haveria a fotopolimerização e sim apenas a enxertia de grupos oxigenados como mostram as análises de FTIR-ATR, XPS e NEXAFS.

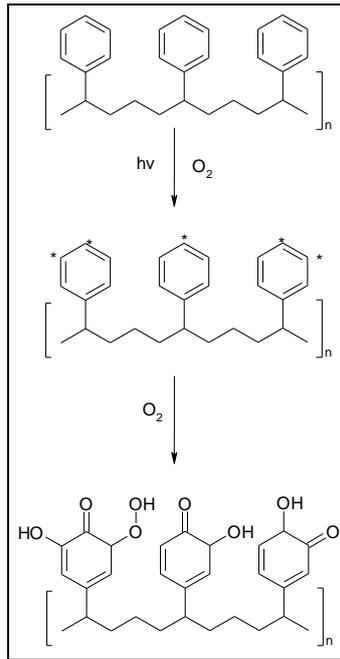


Figura 42: Mecanismo simplificado de enxertia de oxigênio sobre a superfície de PS. Este mecanismo representaria também os processos que podem estar acontecendo na PSU durante ou após os tratamentos UV assistidos em presença de O_2 . A etapa final no esquema corresponde à reação dos grupos peróxidos para dando origem aos grupos funcionais estáveis na superfície.

Baseado na discussão anterior sobre o TMPSi e nos mecanismos de abstração de H da PSU também descritos anteriormente, pode-se sugerir um esquema simplificado de enxertia de TMPSi sobre a superfície da PSU (Figura 42). Com base na hidrólise incompleta dos grupos silanóis, as informações de FTIR-ATR e WCA concordariam com estes mecanismos.

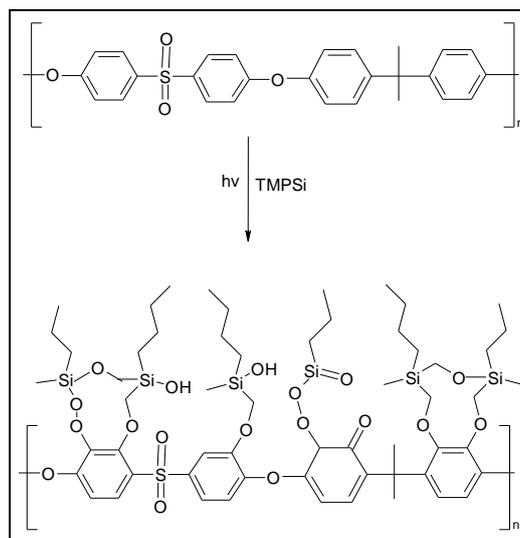


Figura 43: Esquema simplificado da superfície obtida com os tratamentos da PSU com UV em presença de vapores de TMPSi.

PHB

As análises de WCA e FTIR-ATR do PHB mostraram o acréscimo de grupos oxigenados na superfície do polímero, porém as análises de XPS evidenciam que esta inserção era em baixa concentração comparado aos outros casos do trabalho (PS e PSU). A variação da composição superficial mostrada pelas análises de XPS sinalizou a entrada de um tipo de carbonila diferente da carbonila de éster já presente no polímero. A análise de NEXAFS veio a confirmar este novo grupo, onde o deslocamento do sinal das transições ressoantes da carbonila de éster mostrou uma ligação deste grupo a um elemento menos eletronegativo como mostra a Figura 36.

Levando em conta a resolução da linha SGM (LNLS, Campinas) de 2000 (E/ Δ E) e energia de excitação correspondente, por exemplo, à transição C 1s \rightarrow $\pi^*_{C=O}$ (~288,5 eV), é possível ver que o deslocamento de ~0,3 eV é maior que a resolução da linha de ~0,14 eV. Além disso o deslocamento é sistemático para todas as amostras irradiadas. Os resultados de NEXAFS permitem concluir que realmente há um enxerto de novos grupos funcionais na superfície do PHB, que no caso de XPS não foi possível visualizar claramente devido provavelmente a alta concentração de grupos C=O presentes no polímero original sem tratamento.

A banda de absorção da carbonila de ésteres dá-se nos comprimentos de onda da radiação utilizada em nosso trabalho, onde a absorção está associada as transições do tipo n- π^* e π - π^* . Cálculos teóricos sobre compostos carbonílicos tem mostrado que o orbital n e σ C-C são orbitais sobrepostos. Sendo assim, a excitação n- π^* intrinsecamente enfraquece a ligação carbono- α -carbonila e predispõe a ruptura desta ligação.^{36,91} Nos polímeros que contém anéis aromáticos as transições π - π^* , provenientes das ligações C=C também representam mecanismos fotoquímicos de cisão importantes devido principalmente a que os coeficientes de absorção molares são várias ordens de grandeza maiores que as transições n- π^* .³⁶

Com a excitação de carbonila de ésteres, não é somente a clivagem carbono- α -carbonila que é favorecida, mas também outras cisões são possíveis, as quais são conhecidas por “Norrish tipo I” (Figura 44).

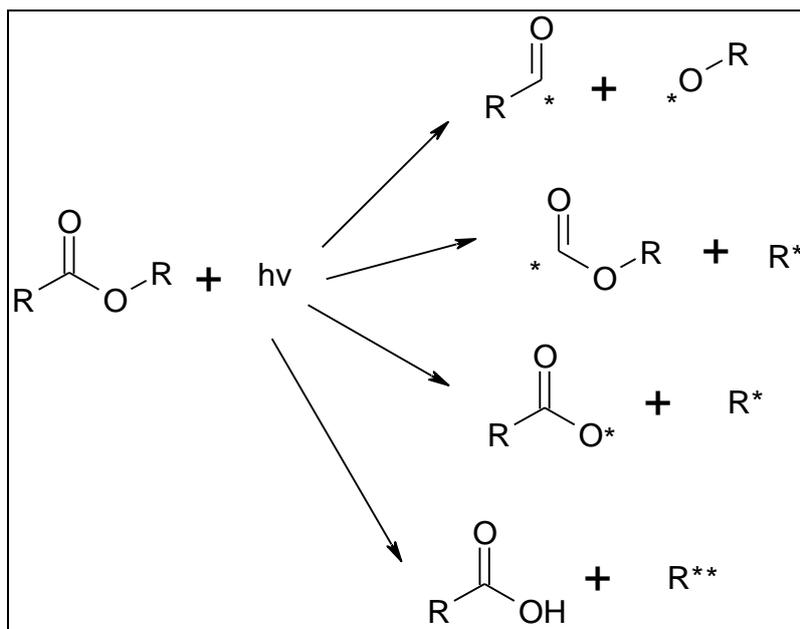


Figura 44: Esquema simplificado das possíveis reações baseadas na cisão “Norrish I” para ésteres.³⁶

Outro mecanismo também é possível quando se trata de poliésteres, especialmente no caso do PHB. Calvert e Pitts³⁶ também citam o mecanismo de abstração de gama - hidrogênio pela carbonila de éster. Conhecido como mecanismo “Norrish Tipo II” (Figura 45) este tipo de abstração também pode ocorrer, no caso de polímeros, de cadeias vizinhas, chamada então de abstração intermolecular.

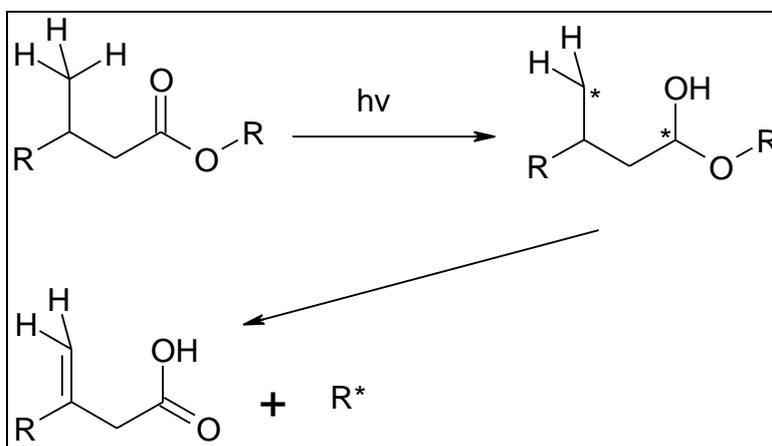


Figura 45: Esquema simplificado do mecanismo de abstração de hidrogênio intramolecular “Norrish Tipo II”.

Baseados nos dados apresentados, sugere-se que os dois mecanismos “Norrish I” e “Norrish II” possam estar ocorrendo na funcionalização do PHB em presença de O₂. Tanto a quebra de cadeia, quanto a abstração de H estão gerando radicais no PHB. Este radicais majoritariamente estão recombinando-se com outros átomos ou radicais de cadeias vizinhas,

formando ligações cruzadas, o que explicaria a pouca variação do percentual de oxigênio encontrada nas análises de XPS. Além do mais, ambos os mecanismos explicam o deslocamento do sinal da carbonila de éster nas análises NEXAFS, o aparecimento de grupos OH, nos espectros de FTIR-ATR e o decréscimo de WCA.

Da mesma forma nos tratamentos com AA, pela ausência do sinal característico do PAA no espectros de XPS, duas possibilidades podem ocorrer:

1. O mesmo mecanismo descrito acima está ocorrendo sem a polimerização de PAA na superfície de PHB.

2. Há a polimerização de PAA, porém apenas em algumas regiões da superfície devido a sua heterogeneidade, observada pelas análises de MEV. A maior heterogeneidade das superfícies de PHB indicaria uma maior área superficial comparada com as superfícies planas e homogêneas de PS e PSU (dentro da magnificação máxima mostradas nas Figuras 38). Sendo assim, outra hipótese seria que a camada de PAA fosse muito fina e localizada em áreas dispersas. Isso faria com que o sinal de PAA não tornar-se dominante no espectro de XPS. Nesse caso maiores tempos de tratamento seriam necessários para a formação uma camada homogênea de PAA sobre o filme de PHB.

5.2 Funcionalização de PS induzida por radiação SR

A fim de estudar a hipótese de funcionalização seletiva em materiais poliméricos, três energias de excitação foram selecionadas para o presente estudo na irradiação dos filmes de PS que correspondem às seguintes transições: $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,2 eV e 287,2 eV) e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ (293,5 eV) ⁹². Após a irradiação, O_2 foi introduzido na câmara de UAV para a neutralização de radicais gerados.

Na Figura 46 pode-se notar que quando o oxigênio é introduzido na câmara de UAV o sinal correspondente a $O\ 1s$ (532 eV) é evidente e mais intenso quando se utiliza a energia de excitação de 293,5 eV. O sinal de $C\ 1s$ (285 eV) reduz notavelmente sua intensidade.

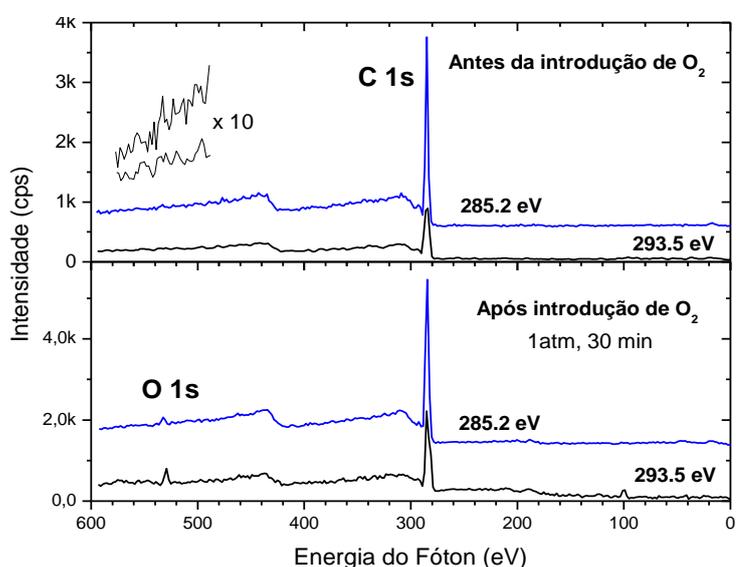


Figura 46. Espectros XPS de filmes de PS irradiados a energias de excitação correspondentes a camada K do carbono antes (superior) e após (inferior) introdução de oxigênio. O oxigênio foi introduzido na câmara de UAV a 1 atm por 30 minutos.

Os espectros HR-XPS de $C\ 1s$ (Figura 47) mostram apenas duas componentes para as amostras sem tratamento. Os sinais correspondentes às ligações aromáticas e alifáticas do carbono, localizados em 284,6 eV e 285,2 eV, respectivamente. Com os tratamentos a 285,2 eV há a inserção de grupos C-O na superfície do PS e uma redução sensível da componente aromática, como mostrado qualitativamente na Figura 47 e quantitativamente na Tabela 3. Os tratamentos a 287,5 eV mostram a mesma tendência, porém, com uma eficiência maior de enxerto de oxigênio. Já os tratamentos a 297,5 eV, como já mostrado acima e reafirmado na Figura 47, inserem uma grande quantidade de oxigênio na superfície, reduzindo grandemente a componente aromática.

Tabela 3: Composição percentual dos espectros de HR-XPS de C1s das amostras de PS sem tratamento e tratada com diferentes energias de excitação.

Energia de Excitação (eV)	Composição percentual contribuições de cada ligação					
	Aromático (284,6 eV)	Alifático (285,2 eV)	C-O (286,1 eV)	C=O (287,4 eV)	COO (290,1 eV)	COO-R (288,6 eV)
--	67,1	32,9	--	--	--	--
285,2	44,2	34,9	13,7	--	--	--
287,2	40,3	31,6	23,5	--	--	--
293,5	27,9	14,1	10,9	5,3	37,1	4,6

O percentual de oxigênio enxertado na superfície de PS chega a 58% segundo a Tabela 3, para a energia de excitação de 293,5 eV, sendo que a maior contribuição é dos grupos COO (37,1%), ou seja, esta faixa de energia promoveu uma funcionalização seletiva do PS.

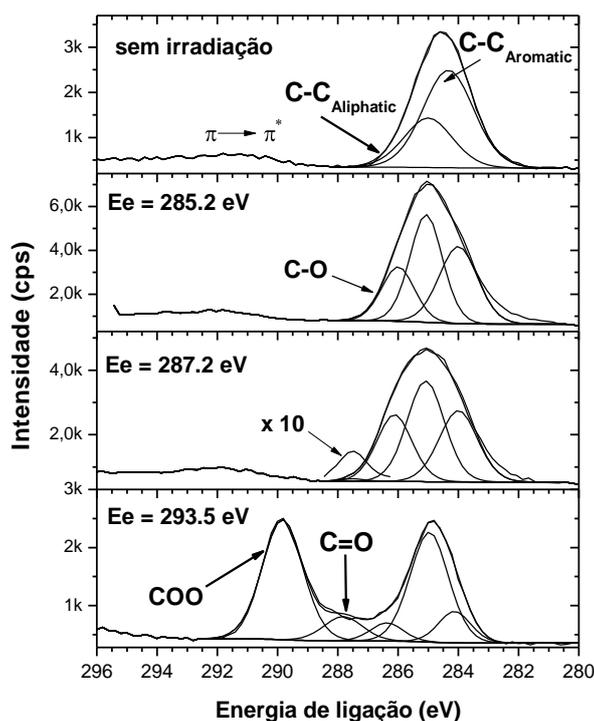


Figura 47: Espectros HR-XPS de C 1s de filmes de PS sem e com irradiação SR seletiva. De cima para baixo: sem tratamento, com irradiação síncrotron de 285,2 eV, 287,2 eV e 293,5 eV.

Com o objetivo de verificar a extensibilidade da funcionalização, procedeu-se a análise de XPS de ângulo resolvido (AR-XPS), onde variou-se o ângulo de emissão de elétrons da amostra em relação a radiação incidente. A Figura 48 mostra os resultados para os

ângulos de 45° e 75°. Nota-se que a 75° a composição percentual dos sinais de C 1s (C-O+C=O+COO) passa de 58% para 73%.

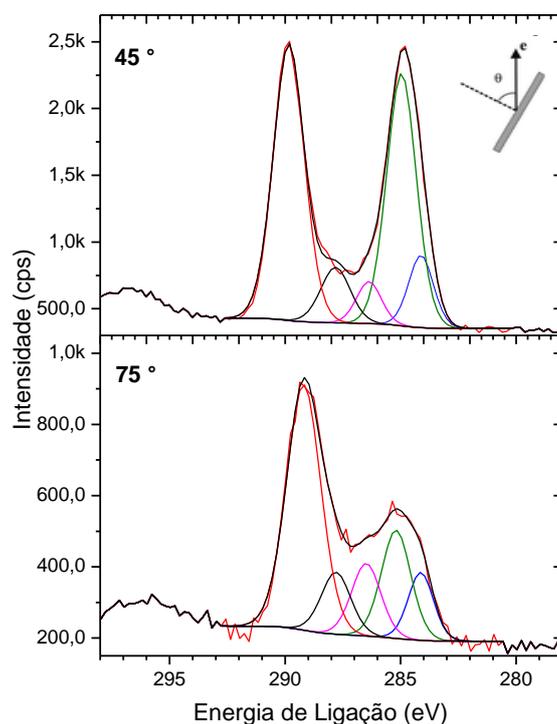


Figura 48: Espectros AR-XPS de C 1s de filmes de PS não tratado e com irradiação SR a 293,5 eV, variando-se o ângulo de emissão eletrônica.

Este resultado mostra que a funcionalização mais efetiva ocorreu nas camadas mais superficiais do filme de PS, pois a 75° a emissão de fotoelétrons dá-se majoritariamente pelas primeiras camadas atômicas da amostra, visto que os elétrons provenientes das camadas mais internas da matriz do PS têm de percorrer um caminho mais longo com a mesma energia cinética que os elétrons da superfície.

Pode-se notar nas análises de XPS, que independente da energia de excitação, a componente aromática sofre decréscimo de intensidade. A fim de confirmar esta hipótese foram obtidos espectros NEXAFS. A Figura 49 mostra os espectros NEXAFS obtidos antes e depois dos tratamentos com radiação SR (293,5 eV) e exposição a 1 atm de O₂ por 30 minutos. Como pode ser visto, aparecem mudanças importantes nos espectros NEXAFS de C 1s e após os tratamentos. O sinal C 1s → $\pi_{C=C}^*$ (285,2 eV) também diminui após o tratamento mostrando que a superfície do filmes originalmente constituída por grupos aromáticos e alifáticos agora possui o componente aromático muito menor. Ainda foi necessário acrescentar uma nova componente a 288,5 eV correspondente à excitação ressoante de C1s → $\pi_{C=O}^*$ ⁹³.

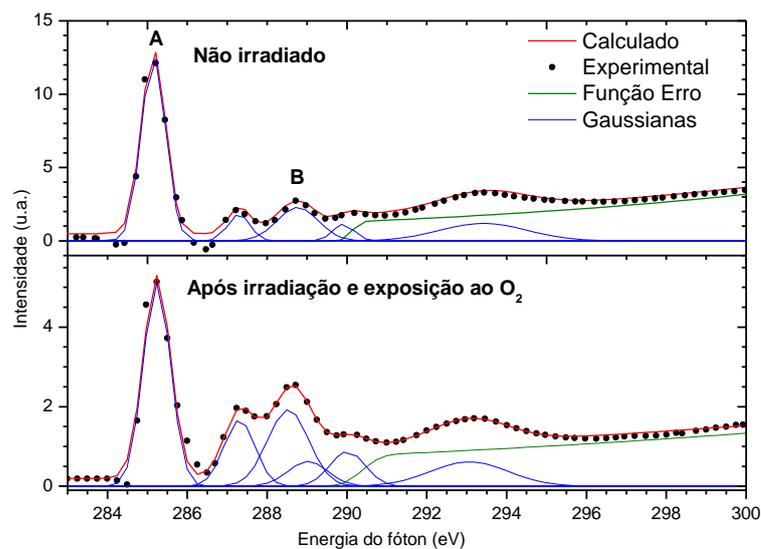


Figura 49: Espectros NEXAFS de Carbono 1s de filmes de PS sem e com tratamento por radiação SR por 15 min a 293,5 eV. Os espectros NEXAFS na borda K foram obtidos após recuperar as condições de UAV.

A variação mais evidente corresponde ao sinal de O 1s que estava ausente antes da irradiação (Figura 50) e surge claramente após o tratamento (sinais correspondentes às transições: $O\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $O\ 1s \rightarrow \sigma^{*94}$).

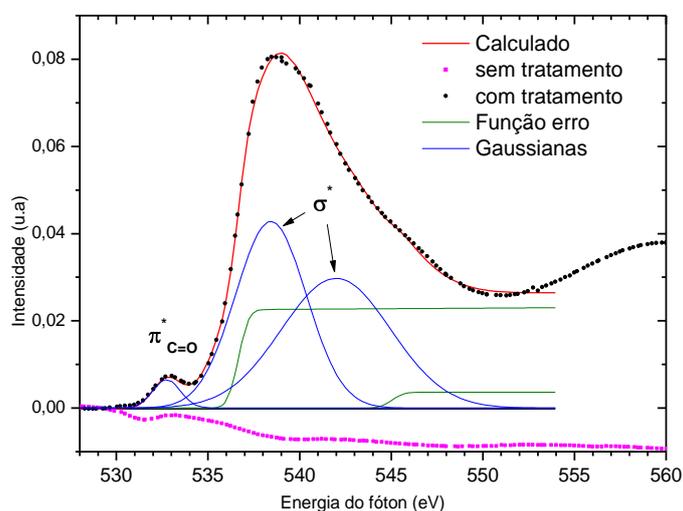


Figura 50: Espectros NEXAFS de O 1s de filmes de PS sem e com tratamento por radiação SR por 15 min a 293,5 eV. Os espectros NEXAFS na borda K foram obtidos após recuperar as condições de UAV.

5.2.1 Discussão da Funcionalização SR

Com base nos dados expostos pode-se afirmar que as excitações correspondentes às transições $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ introduziram grupos C-O e C=O em menor grau, e quando utilizou-se uma excitação $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ a introdução de grupos C=O e especialmente COO foi extremamente eficiente. Os resultados obtidos podem ser interpretados levando-se em conta o mecanismo ASID^{40-41,61} onde foi mostrado que quando um elétron da camada interna K é excitado a um orbital antiligante σ^* a ligação química se dissocia muito mais eficientemente que quando a excitação envolvida é uma π^* .

Embora a excitação π^* seja de menor energia que a excitação σ^* , o comportamento aqui observado pode ser explicado pela geometria dos orbitais excitados. As Figura 10, 11 e 12 (página 40 e 41), ajudam a compreender o processo. Quando um elétron de camada de caroço é excitado a um orbital σ^* , o elétron fica localizado em uma região entre dois núcleos de C, no mesmo plano da ligação. Já um elétron que é excitado a um orbital π^* , a geometria do orbital no anel aromático, promove a deslocalização deste elétron na ressonância do anel. Sendo assim a formação de um radical ou íon na molécula é muito mais efetiva na excitação σ^* .

Sabe-se também que após uma determinada transição de caroço acontecer segue-se o processo conhecido de “cascada Auger”. Esses processos tendem a estabilizar a alta energia originada pela absorção ressonante do fóton e preenchem rapidamente o buraco na camada K com elétrons das camadas superiores, emitindo por consequência outros elétrons de camadas superiores e produzindo outros buracos que se localizam no sítio de excitação. O processo como um todo leva a uma alta concentração de cargas positivas no sítio de excitação, que se conhece como explosão coulombiana, que leva a uma eficiente dissociação da ligação envolvida na excitação. Neste sentido uma ligação $C\ 1s \rightarrow \sigma^*$ estaria enfraquecida comparada com um $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ que mantém a ligação σ intacta.

Considerando a frequência de colisão a uma pressão UAV, aproximadamente de 10^{-7} Pa e um coeficiente de aderência de unidade, a monocamada é formada em $\sim 10^4$ s. Como consequência, os radicais, foto gerados na superfície durante a irradiação SR, mantêm-se até que o oxigênio é introduzido na câmara de UAV. Ocorrendo rapidamente a reação de neutralização com o resultado de oxidação superficial obtida (Figura 51).

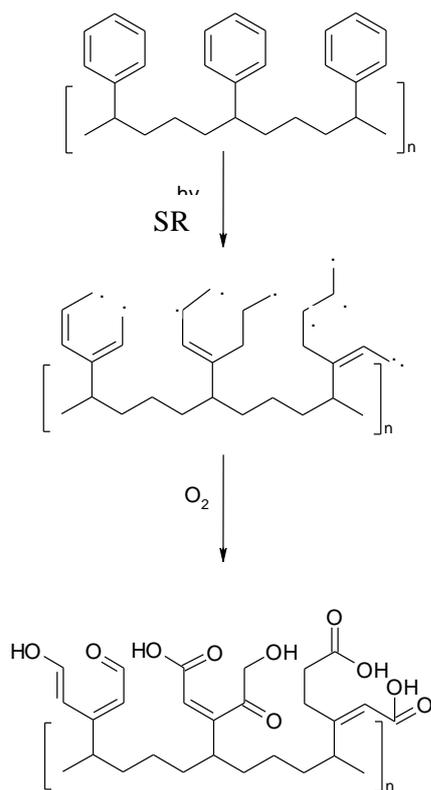


Figura 51: Mecanismo simplificado de reação sugerido para a funcionalização induzida por radiação SR (293,5 eV) e posterior neutralização dos radicais formados por uma atmosfera de O_2 . Baseado nos dados fornecidos pelas análises de XPS e NEXAFS.

Os dados apresentados mostram que a combinação de excitação SR com a neutralização de radicais por exposição a O_2 conduziram a uma funcionalização seletiva superficial. Após os tratamentos verificou-se elevadas concentrações de oxigênio na superfície do polímero. Ao selecionar uma específica excitação de caroço ($C\ 1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$), grupos COO e C=O foram enxertados com alta eficiência. As contribuições elementares para o sinal C 1s na superfície do PS foram superiores a 70%. Este trabalho abrirá novos caminhos na funcionalização de uma superfície polimérica, ainda não investigados. A combinação da excitação monocromática de caroço juntamente com um processo de neutralização de gás reativo ou a adição de vapores de monômeros, permitiria a introdução de específicas funcionalidades em uma seção especial da estrutura de um polímero.

6. Conclusões

Diante dos dados apresentados e discutidos, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados, ou seja, conseguiu-se implementar uma metodologia de modificação de superfícies poliméricas induzida por radiação eletromagnética em presença de gases e vapores reativos.

Os resultados alcançados demonstram a obtenção de diferentes superfícies poliméricas (hidrofílicas e hidrofóbicas) com diferentes graus de modificação e um bom controle de funcionalidades enxertadas.

PS e PSU quando tratadas com UV mostraram diferentes graus de funcionalização dependentes do tempo de fotólise, sendo que as funcionalidades introduzidas pelo uso de O₂ como gás reativo, como COO, CO e OH, atribuíram característica extremamente hidrofílicas a maiores tempos de fotólise. Do mesmo modo o uso de AA resultou em um processo de fotopolimerização ocorrido nos dois polímeros.

PHB quando tratado com UV em presença de O₂ demonstrou um processo de formação de uma superfície com características hidrofílicas. Esta característica demonstrou-se dependente do tempo de fotólise. Possivelmente há a formação de radicais pelo rompimento de cadeia e abstração de H, seguido por um processo de recombinação de radicais por possíveis ligações cruzadas entre cadeias do polímero. Embora a enxertia de grupos oxigenados não esteja implícita nas análises de XPS, as análises de WCA e FTIR-ATR demonstram a característica hidrofílica dos filmes tratados tanto com AA quanto com O₂, pelo ação da introdução e aumento de grupos eletronegativos (OH, CO).

Ainda, se tratando do experimentos que utilizaram a radiação SR monocromática como fonte de excitação para a modificação se superfícies de filmes de PS, os resultados das análises de XPS e NEXAFS demonstraram que a excitação de elétrons de caroço a orbitais σ^* promoveu a formação de radicais no anel aromático do PS, que quando exposto a uma atmosfera de O₂ introduziu seletivamente e eficientemente funcionalidades COO e CO na superfície do PS.

Estes resultados obtidos pela utilização da técnica com três polímeros diferentes nos dão idéia da extensibilidade e aplicabilidade do método, pois há grande potencialidade de aproveitar a monocromaticidade da radiação eletromagnética na excitação do polímero, do gás ou monômero a ser enxertado, ou até mesmo ambos. Esta característica não existe em outros métodos de modificação de superfícies. Além disso, diferentes graus de funcionalidade

e seletividade podem ser alcançados com o controle de simples parâmetros como o tempo de fotólise ou o gás ou monômero utilizado.

O estudo da utilização de radiação SR monocromática como fonte de excitação revelou a possibilidade de selecionarem-se sítios moleculares específicos da superfície dos filmes poliméricos para a funcionalização, agindo como uma tesoura molecular e obtendo-se extrema seletividade e eficiência de enxerto, o que traz a perspectiva de um novo caminho para a obtenção de superfícies funcionalizadas.

Por fim, as diferentes técnicas de análise e caracterização de superfícies utilizadas no trabalho permitiram estudar detalhadamente as superfícies tratadas, sendo possível observar diferentes processos (foto enxertia e foto polimerização) decorrentes da ação da radiação eletromagnética em presença de diferentes gases ou vapores reativos.

7. Referências

1. Chen, H.; Yuan, L.; Song, W.; Wu, Z.; Li, D. *Progress in Polymer Science*. 2008, 32, 1059-1087.
2. Ma, Z.; Mao, Z.; Gao, C. *Colloids and Surf. B*. 2007, 60, 137.
3. Murakami, T. N.; Fukushima, Y.; Hirano, Y.; Tokuoka, Y.; Takahashi, M.; and Kawashima, N. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 249, 425.
4. Weibel, D. E.; Vilani, C.; Habert, A. C.; and Achete, C. A. *J. Membr. Sci.*, 2007, 293, 124.
5. Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32, 762.
6. Ulbricht M.; He D.; Susanto H.; *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, 62–98.
7. Guillet J. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge Press, 1987.
8. Gopal , R.; Zuwei, M.; Kaur, S.; Ramakrishna, S.; *Surface Modifica. and Appli. of Functionalized Polymer Nanofibers*. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
9. Blythe, A. R.; Briggs, D.; Kendall, C. R.; Rance, D. G.; Zichy, V. J. *I. Polymer*, 1978, 19, 1273.
10. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H. *.Surface Science Reports*, 1996, 24, 3.
11. Basarir, F.; Choi, E. Y.; Moon, S. H.; Song, K. C.; Yoon, T. H. *Journal of Membrane Science*, 2005, 260, 66.
12. Voronin, S. A.; Zelzer, M.; Fotea, C.; Alexander, M. R.; Bradley, J. W. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111, 3419.
13. Voronin, S. A.; Alexander, M. R.; Bradley, J. W. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201, 768.
14. Choi, H. S.; Kim, Y. S.; Zhang, Y.; Tang, S.; Myung, S. W.; Shin, B. C. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 182, 55.
15. Mitchell, S. A.; Poulsson, A. H. C.; Davidson, M. R.; Bradley, R. H. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2005, 46, 108.
16. Tarallo, O.; Schiavone. M.M.; Petraccone, V. *European Polymer Journal*, 2010, 46, 456–464.
17. Rytlewski P., Z'enkiewicz M. *Applied Surface Science*, 2009, 256, 857–861.
18. Benavente, J.; Garcia, J. M.; Riley, R.; Lozano, A. E.; Abajo, J., *Journal of Membrane Science*, 2000, 175, 43-52.
19. Ufrano, F.; Gatto, I.; Staiti, P.; Passalacqua, E., *Solid State Ionics*, 2001, 145, 47-51.
20. Catálogo BASF Plastics Ultrason E e Ultrason S.

21. Corrêa, M.C.S.; Rezende, M.L.; Rosa, D.S.; Agnelli, J.A.M.; Nascente, P.A.P. *Polymer Testing*, 2008, 27, 447–452.
22. Shangguana Y.; Wanga Y.; Wua Q.; Chena C.; *Biomaterials*, 2006, 27 2349–2357.
23. Silva, M.G; Vargas, H.; Poleyb, L.H.; Rodriguez, R.S.; Baptista G.B J. *Braz. Chem. Soc.*, 2005, 16, 4, 790-795.
24. Wirsén A.; Sun H.; Albertsson A.C. *Polymer*, 2005, 46, 4554–4561.
25. Wirsén A.; Sun H.; Albertsson A.C. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2697–2702.
26. Sekitani T.; Fujii K.; Tanaka K.; Yamamoto S.; Okudaira K.K.; Harada Y.; Ueno N. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, 88, 91, 837-842.
27. Sanchis M.R.; Calvo, O.; Fenollar, O.; et al. *Polymer Testing* 2008, 27, 75–83.
28. Voronin, S. A.; Alexander, M. R.; Bradley, J. W. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201, 768.
29. Chan, C. M., *Polymer surface modification and characterization*. Hansen, New York, 1994.
30. Lacoste, A.; Pelletier, J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 2008, 208, 260.
31. Bhattacharya, A.; Misrab, B.N.; *Progr. Polym. Sci.* 2004, 29, 767–814.
32. Phillips, Roger. *Sources and applications of ultraviolet radiation*. Academic Press, London, 1983.
33. Ruiz, J.C.; Luc, P.; Lauriault, G.; Truica-Marasescu, F.; Pham, S.; Wertheime, M.R.; *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79, 310–314.
34. Gonçalves, R.F. *Desinfecção de Efluentes Sanitários*. PROSAB, Vitória, 2003.
35. Atkins, P.; Friedman, R.; *Molecular quantum mechanics*, Oxford, 4, New York, 2008.
36. Calvert e Pitts, J.G.; Pitts, J.N.; *Photochemistry*. John Wiley, New York 1966.
37. <http://www.lnls.br/lnls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=13&sid=1>
38. Truica-Marasescu, F.; Pham, S.; Wertheime, M.R.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 265, 31–36.
39. http://ube-167.pop.com.br/repositorio/4488/meusite/fundamental/ligacoes_quimicas.htm
40. G. Ertl; J. Küppers; *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim 1985.
41. Sekiguchi H. F. *Physical Review B*, 1996, 53, 19, 12655-12658.
42. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H. *Surf. Sci. Rep.*, 1996, 24, 3.
43. Zhu, Z. M.; Kelley, M. J. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 236, 416.
44. Mitchell, S. A.; Poulsson, A. H. C.; Davidson, M. R.; Bradley, R. H. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2005, 46, 108.
45. Spanring, J.; Buchgraber, C.; Ebel, M. F.; Svagera, R.; Kern, W. *Polymer*, 2006, 47, 156.

46. Janorkar A.V.; Proulx S.E.; Metters A.T.; Hirt D.E. *Journal Polym Sci: Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 6534–6543.
47. Gupta, B.; Plummer, C.; Bisson, I.; Frey, P.; Hilborn, J.; *Biomaterials*, 2002, 23, 863-871.
48. Vermette, P.; Maegher, L.; *Langmuir*, 2002, 18, 10137-10145.
49. Combellas, C.; Fuchs, A.; Kanoufi, F.; Mazouzi, D.; Nunige, S. *Polymer*, 2004, 45, 4669-4675.
50. Warkentin, P. H. Johansen, K.; Brash, J.L.; Lundström, I. *Journal Colloid Interface Science*, 1998, 199,131-139.
51. Bora, U.; Shama, P.; Kaman, K.; Nahar, P. *Journal Biotechnology*, 2006, 126, 220-229.
52. Meier, I. K.; Langsan, M.; *Journal of Polymer Science A: Polymer Chem* 1993, 31, 83-89.
53. Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Whyman, G.; Bormashenko, Y.; Jager, R.; Stein, T.; Schechter A.; Aurbach D. *Langmuir*, 2008, 24 ,12, 5977-5980
54. Wang, H.; Brown, H.R. *Journal of Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 253–262.
55. Wang, H.; Brown, H.R. *Journal of Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 263–270.
56. Wirsen, A.; Sun, H.; Emilsson, L.; Albertsson, A.C. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2281–2289.
57. Wirsen A.; Sun H.; Albertsson A.C. *Polymer*, 2005; 46: 4554–4561.
58. Wirsen A.; Sun H.; Albertsson A.C. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2697–2702.
59. Truica-Marasescu, F.; Pham, S.; Wertheimer, M. R. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 2007, 265, 31.
60. Choi, H. S.; Kim, Y. S.; Zhang, Y.; Tang, S.; Myung, S. W.; Shin, B. C. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, 182, 55.
61. Baba, Y. *Low Temperature Physics*, 2003, 29, 228.
62. Ueno N.; Tanak K. *Japanese Journal Applied Physics*, 1997, 36, 7605-7610.
63. Sekitani T.; Fujii K.; Tanaka K.; Yamamoto S.; Okudaira K.K.; Harada Y.; Ueno N. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, 88, 91, 837-842.
64. Kanda K.; Iodeta T.; Haruyama Y.; Ishigar H.; Matsui S. *Japanese Journal Applied Physics*, 2003, 42, 3983-3985.
65. Kanda K.; Iodeta T.; Haruyama Y.; Ishigar H.; Matsui S. *Japanese Journal Applied Physics*, 2005, 44, 3242-3244.
66. Weibel, D. E.; Rocco, M. L. M.; Pontes, F. C.; Ferreira, M.; Souza, G. G. B. *Polym. Degrad. Stab.*,2006, 91, 712.
67. Feng, B. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473, 356-362.

68. Rivaton, A.; Gardette, J.L. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 66, 385-403.
69. Larrieu, J.; Hekl, B.; Martinez, H.; Tison, Y. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200, 2310-2316.
70. Weibel, D. E.; Michels, A. F.; Horowitz, F.; Cavalheiro, R. D. S.; Mota, G. V. d. S. *Thin Solid Films*, 2009, 517, 5489.
71. Swaraj, S.; Oran, U.; Lippitz, A.; Friedrich, J. F.; Unger, W. E. S. *Surface and Coatings Technology* 2005, 200, 494-497.
72. S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, J. F. Friedrich, W. E. S. Unger, *Surf. Coat. Technol.* 2005, 200 494.
73. Wim J. van Ooij*, Danqing Zhu, Vignesh Palanivel, J. Anna Lamar and Matthew Stacy *Silicon Chemistry*, 2006, 3, 11–30.
74. Pola, J.; Morita, H. *Tetrahedron* 38, 1997, 44, 7809-7812.
75. Murbanov. L. et al. *J. Annal, Appl. Pyrolysis*, 1998, 44, 219-226.
76. Morita, H. et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2006, 179, 142-148.
77. Kim, Y. J. *Applied Science*, 2009, 205, 3648-3654.
78. Mercado; L.A.; Gali, M.; Reina, J.A., *J. Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91,1826-1831.
79. Lara, R. de. *Journal of Coloid and Interface Science*, 2007, 310, 519-528.
80. Dhez, O.; Ade, H.; Urquhart, S.G. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2003, 128, 85-96.
81. Kang, I.-K.; Choi, S.-H.; Shin, D.-S. Yoon, S.C. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2001, 28, 205-212.
82. Silva, M. G.; Vargas, H.; Poley, L. H.; Rodriguez, R. S.; Baptista, G. B. *Journal Braz. Chem. Soc.*, 2005, 4, 790-795.
83. Yew, S-P.; Tang, H-I.; Sudesh, K. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 84, 1800-1807.
85. Buchgraber, C.; Spanring, J.; Kern,w.; Pogantsch, A.; *Macromole. Chem. Phys.* 2005, 206, 2362–2372.
86. Winkerson, J.; Guilory, A.A.; *Journal Photochemistry*, 1977, 7, 251.
87. Rewa I.D.; Radchenko, E.D.; Sheina, G.G.; Blagoi, Y.P.; *Spectrochim Acta*, 1994, 50, 1107.
88. Francisco, J.S.; *J. chem. phys.*, 1992, 96, 1167.

89. Weir, N.A. Some Photoreactions of Polystyrenes: progress and Unsolved Problems cap11, 169-185.
90. Gancarz, I. G.; Pozniak, M.; Bryjak, A.; Frankiewicz, A. *Acta Polym.* 1999, 50, 317-326.
91. Brian Wardle. Principles and applications of photochemistry, John Wiley, Manchester, 2009.
92. Koprinarov, I.; Lippitz, A.; Friedrich, J. F.; Unger, W. E. S.; Woll, C. *Polymer* 1998, 39, 3001-3009.
93. Klein, R.J.; Fischer, D.A.; Lenhart; J.L. *Langmuir*, 2008, **24**, 8187–8197.
94. Weibel, D.E., Michels, A.F.; Horowitz, F.; Cavalheiro, R.D.S., Mota, G.V.S. *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 5489–5495
95. Knotek, M.L. *Rep. Prog. Phys*, 1984, 47, 1499.

Anexos

1 - **Espectros UV-Vis.** Filmes poliméricos e reagentes utilizados nas fotólises.

2 - **Espectros GPC.** Amostras de PSU sem tratamento, com 60 min AA e 60 min de tratamento com O₂

3 – Artigo: **Selective Surface Functionalization of Polystyrene by Inner-Shell Monochromatic Irradiation and Oxygen Exposure.**

Daniel Eduardo Weibel, Felipe Kessler and Gunar Vingre da Silva Mota

Polymer Chemistry, 2010.

4 – Artigo: **Surface modification of synthetic polymers using UV photochemistry in the presence of reactive vapours.**

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

Macromolecular Symposia (in press), 2010.

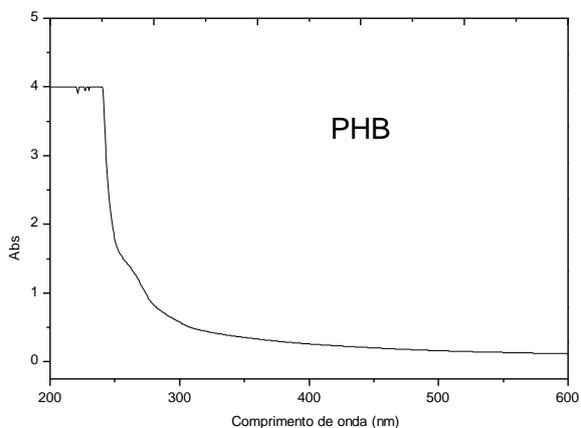
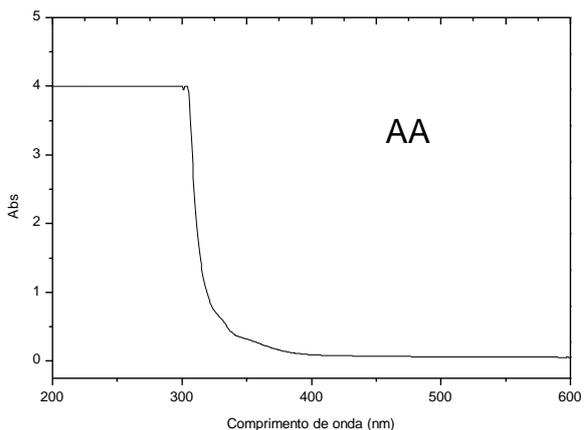
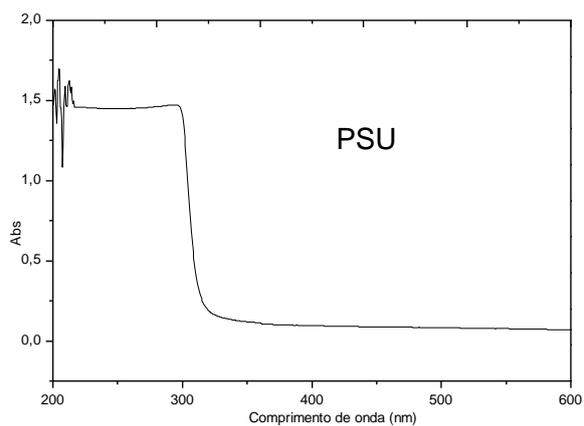
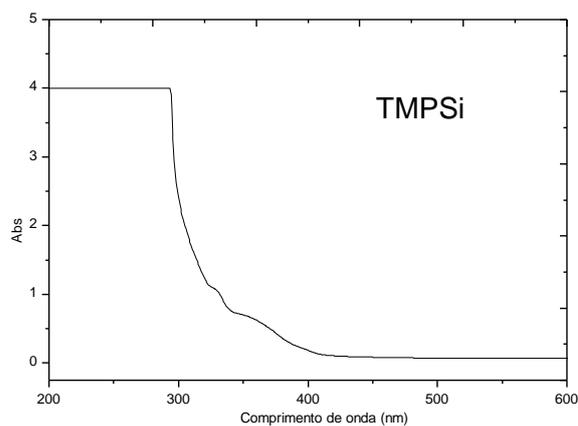
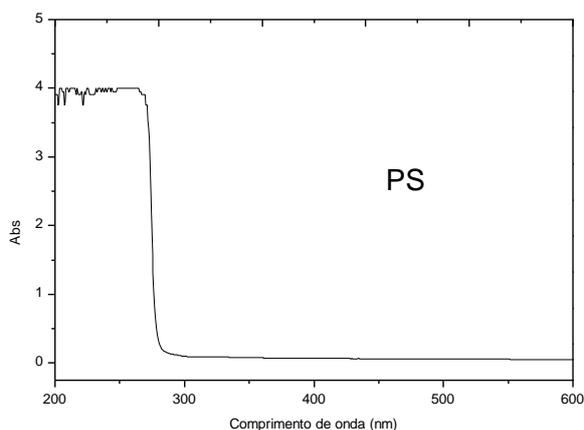
5 - Artigo: **Surface functionalization of Polystyrene by monochromatic synchrotron radiation and oxygen exposure.**

Daniel Eduardo Weibel, Felipe Kessler and Gunar Vingre da Silva Mota

Activity Report (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), 2008.

Espectros UV-Vis (esquerda) dos filmes de PS, PSU e PHB, e (direita) dos reagentes utilizados nas fotólises dos filmes.

Todas os reagentes e filmes possuem absorção na faixa do UV, inclusive no intervalo de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão.



Espectrômetro UV-Vis
Shimadzu UV-1601PC
Varreduras de 600 a 200 nm

Espectros GPC: Realizados em GPC Viscotec – modelo VE2001 – Acoplado a Tripledetector TDA 302 Viscotec com 4 colunas PS DVB.

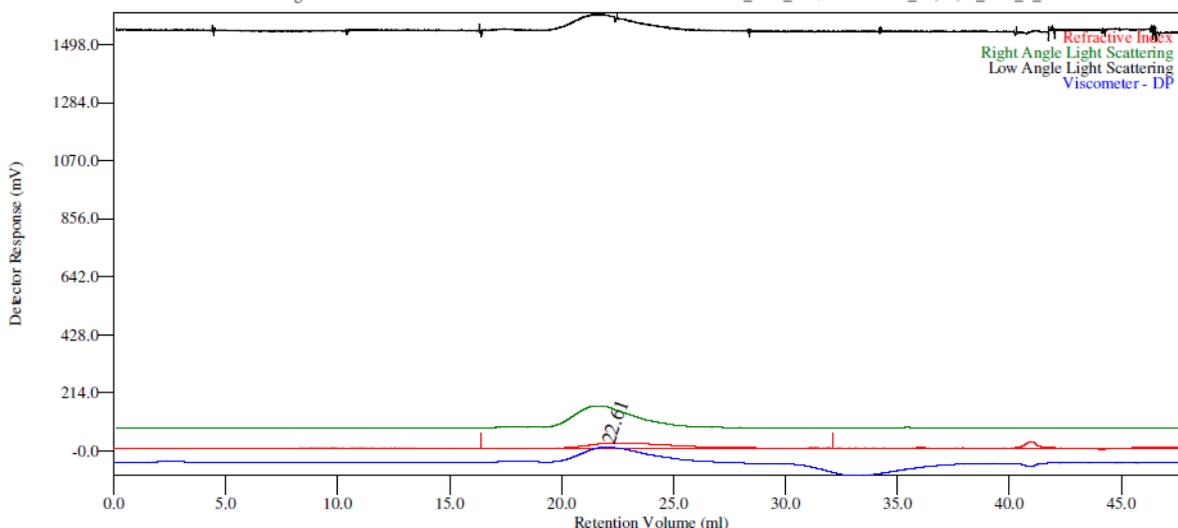
Os espectros GPC demonstram um discreto aumento na no valor de massa molecular média da PSU com os tratamentos com AA (de 85,4 Daltons para 98,3 Daltons) e O₂ (de 85,4 Daltons para 92,4 Daltons), mostrando que funcionalização ocorre somente superficialmente.

O índice de dispersividade sofreu um leve acréscimo, denotando a quebra de da cadeia em fragmentos menores.

Nas páginas a seguir: PSU1 = PSU sem tratamentos

PSU2 = PSU tratada com UV em presença de AA

PSU3 = PSU tratada com UV em presença de O₂

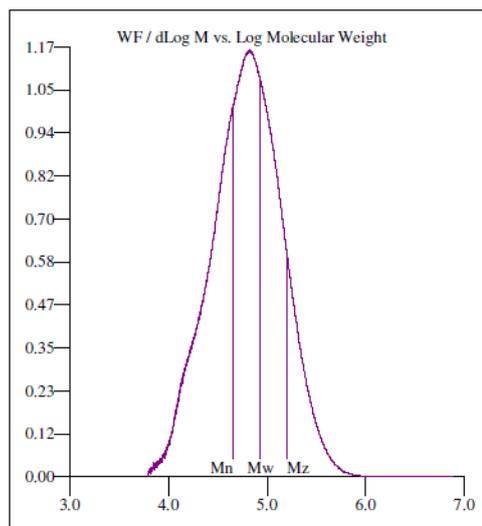
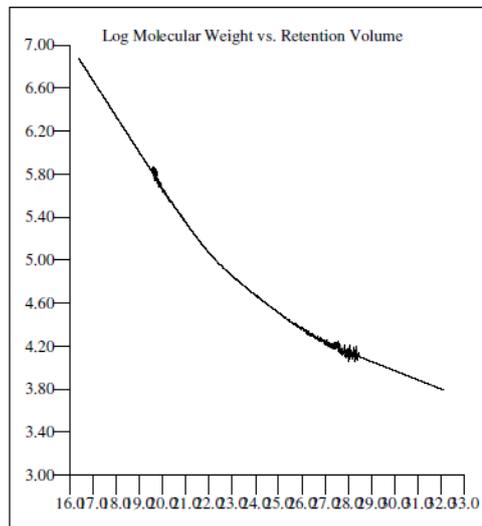


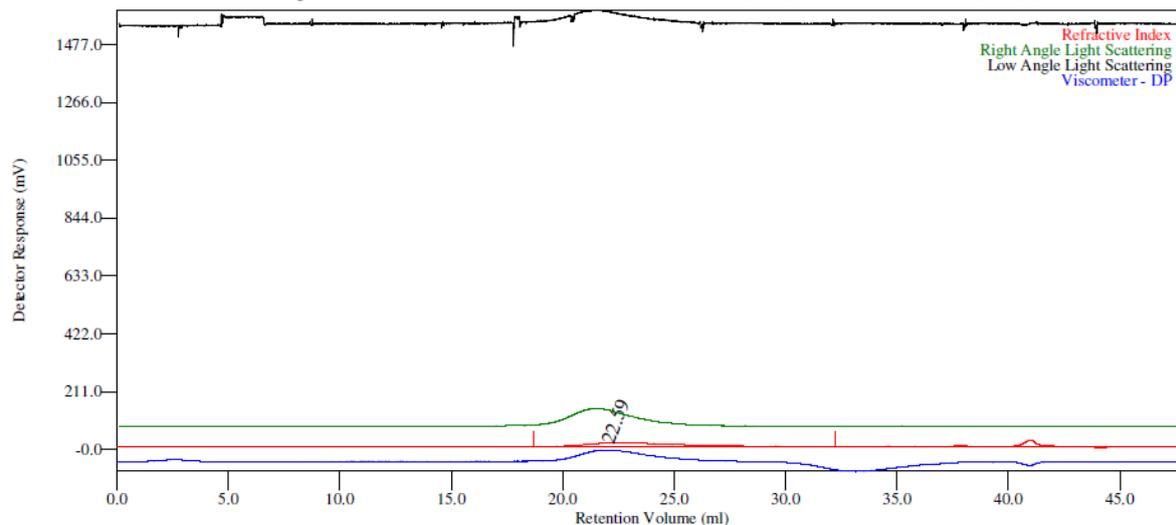
Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	22.610
Mn - (Daltons)	45,516
Mw - (Daltons)	85,874
Mz - (Daltons)	158,368
Mp - (Daltons)	84,647
Mw / Mn	1.887
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
IV - (dl/g)	0.4663
Rh - (nm)	8.131
Rg - (nm)	No Calc
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.545
Mark-Houwink logK	-2.982
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mVml)	84.95
UV Area - (mVml)	0.00
RAIS Area - (mVml)	270.74
LALS Area - (mVml)	216.40
IVDP Area - (mVml)	216.18

Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	5.100	5.097
Sample Recovery (%)	0.000	99.934
dn/dc - (ml/g)	0.1850	0.0000
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

Annotation	
Method File	Triple Detector PS-0000.vcm
Limits File	2:30:42_PSU_1_01-Triple Detector PS-0000-0000.lim
Date Acquired	Apr 14, 2010 - 12:30:42
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	HR WATERS 4E,4.3,2
System	GPC Advanced
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	150.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	45.0
Column Temp. - (deg C)	45.0
OmniSEC Build Number	354



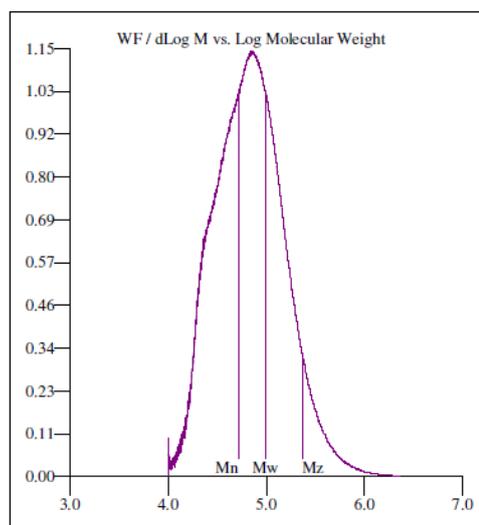
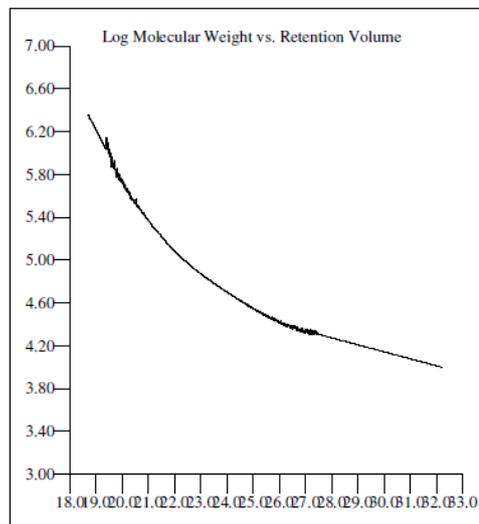


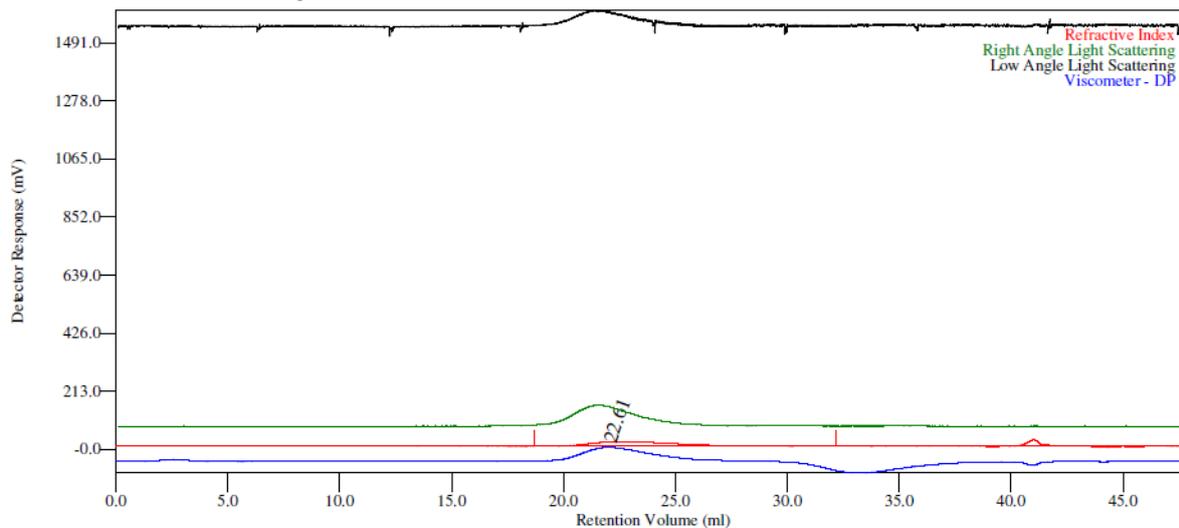
Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	22.590
Mn - (Daltons)	51,942
Mw - (Daltons)	98,389
Mz - (Daltons)	232,016
Mp - (Daltons)	89,197
Mw / Mn	1.894
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
IV - (dl/g)	0.4772
Rh - (nm)	8.516
Rg - (nm)	No Calc
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.525
Mark-Houwink logK	-2.891
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mvm)	64.10
UV Area - (mvm)	0.00
RALS Area - (mvm)	230.17
LALS Area - (mvm)	192.57
IVDP Area - (mvm)	160.63

Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	5.050	3.845
Sample Recovery (%)	0.000	76.148
dn/dc - (ml/g)	0.1850	0.0000
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

Annotation	
Method File	Triple Detector PS-0000.vcm
Limits File	3;19;56_PSU_2_01-Triple Detector PS-0000-0000.lim
Date Acquired	Apr 14, 2010 - 13:19:56
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	HR WATERS 4E,4,3,2
System	GPC Advanced
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	150.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	45.0
Column Temp. - (deg C)	45.0
OmniSEC Build Number	354



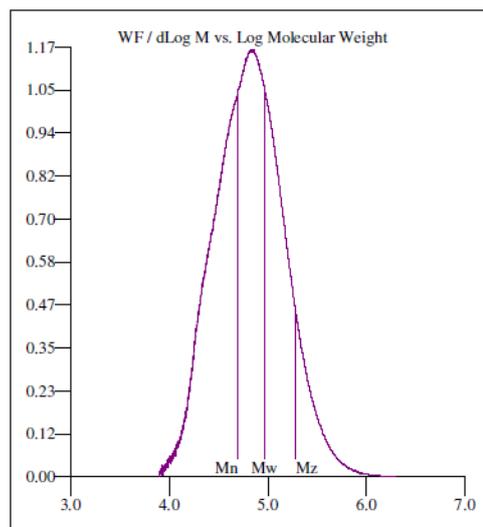
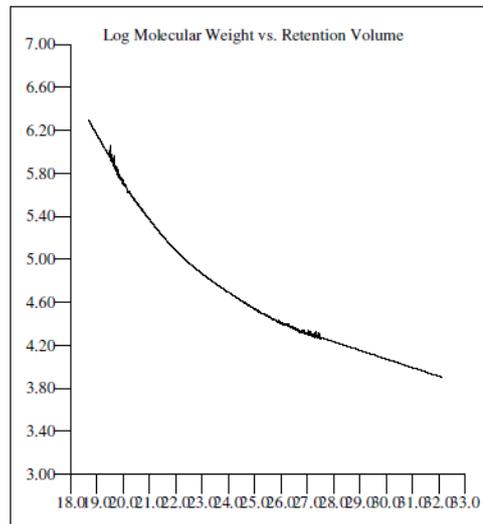


Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	22.610
Mn - (Daltons)	49,871
Mw - (Daltons)	92,448
Mz - (Daltons)	191,971
Mp - (Daltons)	87,606
Mw / Mn	1.854
Percent Above Mw:	0.000
Percent Below Mw:	0.000
IV - (dl/g)	0.4755
Rh - (nm)	8.376
Rg - (nm)	No Calc
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.530
Mark-Houwink logK	-2.909
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mvml)	77.20
UV Area - (mvml)	0.00
RALS Area - (mvml)	264.25
LALS Area - (mvml)	181.19
IVDP Area - (mvml)	191.79

Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	5.350	4.631
Sample Recovery (%)	0.000	86.567
dn/dc - (ml/g)	0.1850	0.0000
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

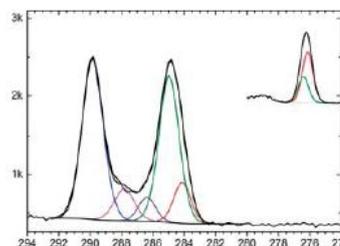
Annotation	
Method File	Triple Detector PS-0000.vcm
Limits File	4;09;09_PSU_3_01-Triple Detector PS-0000-0000.lim
Date Acquired	Apr 14, 2010 - 14:09:09
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	HR WATERS 4E,4,3,2
System	GPC Advanced
Flow Rate - (ml/min)	1.000
lnj Volume - (ul)	150.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	45.0
Column Temp. - (deg C)	45.0
OmniSEC Build Number	354



1

10 **Selective surface functionalization of polystyrene by inner-shell monochromatic irradiation and oxygen exposure**

Daniel Eduardo Weibel,* Felipe Kessler and Gunar Vingre da Silva Mota

15 **2** Polystyrene thin films were selectively functionalized by a combination of monochromatic synchrotron radiation with oxygen exposure. By selecting specific *K*-edge excitation energies, highly efficient surface functionalization was obtained. The present research will open new ways to functionalize a polymer surface.

20

Please check this proof carefully. **Our staff will not read it in detail after you have returned it.**

25 Translation errors between word-processor files and typesetting systems can occur so the whole proof needs to be read. Please pay particular attention to: tabulated material; equations; numerical data; figures and graphics; and references. If you have not already indicated the corresponding author(s) please mark their name(s) with an asterisk. Please e-mail a list of corrections or the PDF with electronic notes attached—do not change the text within the PDF file or send a revised manuscript.

30 **Please bear in mind that minor layout improvements, e.g. in line breaking, table widths and graphic placement, are routinely applied to the final version.**

We will publish articles on the web as soon as possible after receiving your corrections; no late corrections will be made.

35 Please return your **final** corrections, where possible within **48 hours** of receipt by e-mail to: polymers@rsc.org40 Reprints—Electronic (PDF) reprints will be provided free of charge to the corresponding author. Enquiries about purchasing paper reprints should be addressed via: <http://www.rsc.org/Publishing/ReSource/PaperReprints/>. Costs for reprints are below:**Reprint costs**

No of pages	Cost for 50 copies	Cost for each additional 50 copies
2–4	£190	£120
5–8	£315	£230
9–20	£630	£500
21–40	£1155	£915
>40	£1785	£1525

50 *Cost for including cover of journal issue:*
£55 per 50 copies

55

Selective surface functionalization of polystyrene by inner-shell monochromatic irradiation and oxygen exposure

Daniel Eduardo Weibel,^{*,a} Felipe Kessler^a and Gunar Vingre da Silva Mota^b

Received 6th November 2009, Accepted 10th January 2010

First published as an Advance Article on the web 2010

DOI: 10.1039/b9py00342h

The surfaces of polystyrene (PS) thin films were selectively functionalized by a combination of monochromatic synchrotron radiation with oxygen exposure. By selecting specific *K*-shell excitation energies, it was shown that highly efficient surface functionalization can be obtained. After the treatments, several oxygen functionalities were detected by XPS and NEXAFS spectroscopy. The functionalization strongly depended on the excitation energy. C 1s \rightarrow σ^*_{C-C} transitions produced an extremely efficient oxidation of the uppermost monolayer of the PS films. The COO and C=O elemental contributions in the C 1s envelope at the PS surface was higher than 70%. On the contrary, other excitation energies did not introduce COO functionalities efficiently. The obtained results were explained by taking into account the known Auger stimulated desorption mechanism. The present research will open new ways to functionalize a polymer surface by a combination of monochromatic inner-shell excitation together with exposure to a reactive gas atmosphere.

Introduction

Polymer interfaces are critical to the function of different materials, since the interfacial region either controls or plays a major role in determining several properties, such as flexural strength, durability, hydrophilicity or hydrophobicity and biocompatibility. Over the past few decades there has been an increasing demand for polymeric materials with controllable bulk and specific surface properties. For many applications, maintaining the bulk polymer properties while modifying the surface properties with respect to the pristine polymer is required. Several surface treatment techniques have been used in the past 30 years for polymer surface modification, such as: corona-discharge,¹ plasma,^{2,3} plasma polymerization,^{4,5} graft co-polymerization,⁶ and ultraviolet (UV)/ozone treatment.⁷ Among these techniques, plasma treatments have become a common process for many industrial, medical and bioscience applications. However, traditional surface treatments based on discharge and plasma processes lack the ability to improve surface properties locally and selectively.

With the field of nanotechnology in continuous expansion, new production methods combining micro-nano fabrication with surface selective functionalization will be needed. In recent years, processing of different materials by ultraviolet (UV) and vacuum-UV (VUV) radiation has received much attention largely due to the development of excimer lasers and VUV lamps based on dielectric barrier discharges.^{8,9} For instance, several polymers were modified by UV treatment in the presence of alkylsilanes, introducing Si-H groups onto the polymer surface, also providing new possibilities for further surface functionalization.¹⁰ Very

important effects in the surface hydrophilicity changes of polysulfones and polyethersulfones have also been recently reported in films exposed to UV irradiation.¹¹ N-rich organic surfaces for cell adhesion have been obtained by VUV functionalization and assisted polymerization of a hydrocarbon-ammonia mixture.⁸ López-Gelo *et al.* showed the differences between typical ozone oxidation and VUV photochemical treatments in the VUV modification of polystyrene (PS) surfaces in the presence of oxygen.¹² Ozonization of the PS led to oxidative functionalization with a much smaller rate than with VUV irradiation. Oxidative fragmentation, by backbone dissociation, was only initiated by electronic excitation of the polymer leading to C-C bond breaking and a complex oxidation process. More interestingly, a few reports using "monochromatic" VUV radiation showed superior performance than its plasma counterpart.^{8,13} In particular, it was shown that VUV photo-polymerization can be obtained by irradiation of the inorganic monomer (C₂H₄) and ammonia mixtures at reduced pressures.¹³ The authors claimed that VUV photochemistry is superior to plasma chemistry in producing almost monofunctional organic thin films.

Considering all the light sources available at the moment, synchrotron radiation (SR) is by far the most useful if a wide range of excitation energy is needed, along with high intensity, monochromaticity and tunability. The high energy resolution of SR allows selective polymer bond breaking.^{14,15} Remarkably, a few reports have appeared in the literature on polymer surface functionalization by SR.¹⁶⁻¹⁸ In a series of interesting experiments on PTFE,^{17,18} the surface wettability was modified with unmonochromatic SR. Depending on the substrate temperature, the treated film could be hydrophilic, hydrophobic or even super hydrophilic. Nevertheless, including the above studies, there are no reports, to our knowledge, on selective surface functionalization using monochromatic SR.

Recently, we have carried out studies on the surface functionalization of polyurethane by low-pressure plasma

^aDepartamento de Físico-Química, IQ, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: danielw@iq.ufrgs.br; Fax: + 55-5133087304; Tel: + 55-5133086204

^bCurso de Física, Universidade Federal do Amapá, Macapá, AP, Brazil. E-mail: gun@unifap.br

treatment^{19,20} and UV-assisted surface modification.²¹ Those results showed the importance of trying to selectively control the functionality bonded to the polymer surface. Therefore, the aim of the present work was to investigate the hypothesis that by using highly monochromatic radiation, a selective functionalization of the polymer surface can be achieved. A simple polymer such as polystyrene (PS) was chosen because new functional groups containing oxygen, for example, would be easy detected by surface sensitive techniques. By using oxygen as the reactive atmosphere, we were able to find experimental conditions to selectively functionalize the polymer surface, introducing high concentrations of COO, C=O and C-O groups at the uppermost monolayer of the films.

Experimental

Thin PS films (~100 nm thickness) were prepared by the spin-coating technique from a $\sim 10^{-4}$ M chloroform solution to avoid charging problems.²² The films were cast on $\sim 10 \times 10$ mm polished stainless steel substrates. Film thicknesses were measured by a profilometer Ambios XP-2 with a 2.5 micron radius stylus. Oxygen, 99.99% from White Martins PRAXAIR INC, was used as received.

SR experiments were carried out at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS), Campinas, Brazil. The SGM (Spherical Grating Monochromator) beam line, for VUV and soft X-ray spectroscopy (250–1000 eV), which gives a spectral resolution ($E/\Delta E$) better than 2000, was used as the monochromatic photon source. The experimental set up includes a XYZ sample manipulator housed in an ultra high vacuum (UHV) chamber with a base pressure of 10^{-7} Pa. The stainless steel substrates were directly attached to the sample holder by using conducting double sided tape and the SR beam was defocused to ~ 5 mm in diameter. No sample charging was observed throughout the experiments.

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were obtained by using a hemispherical one-channel analyzer (Perkin Elmer 10-360) with a pass energy of 58.7 eV ($E_e = 700$ eV), whereas high-resolution (HR)-XPS C 1s spectra were recorded with a pass energy ($E_e = 380$ eV) of 23.5 eV. The FWHM measured on a gold substrate ($4f_{7/2}$ transition) was 2.1 eV and 0.9 eV for survey and HR spectra respectively. The C 1s signal (position of the C-C C⁻¹-H signals), 285 eV, was used for XPS energy calibration. The C 1s envelope was analyzed and peak-fitted after subtraction of the Shirley background using Gaussian-Lorentzian peak shapes obtained from the CasaXPS software package.

Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were obtained by measuring the total electron yield (electron current at the sample) simultaneously with a photon flux monitor (Au grid). The final data were normalized by this flux spectrum to correct for fluctuations in beam intensity. NEXAFS spectra fitting was carried out using the BGAUSS multiline fitting program (1994, T. Tyliszczak) following the procedure already used for PS films.^{23,24} Spectra were analyzed by first subtracting the pre-edge linear baseline. High, position and width of the Gaussian and error functions were all allowed to be varied (within limits) in the minimization algorithm. The initial positions of the error functions were as follows:²⁴ for the carbon

edge the error function was 290.0 eV and for the oxygen edge the error functions were set at 535.0 and 545.0 eV.

When SR was used to functionalize the polymer surface, specific transitions were selected and during a fixed period of time of 15 min the polymer was irradiated under UHV conditions. After irradiation, pure oxygen at atmospheric pressure was introduced into the UHV chamber for 30 min to neutralize the remaining radicals on the PS surface. This treatment procedure was used for all the samples. Considering the collision frequency at a base pressure of 10^{-7} Pa and a sticking coefficient of unity, a monolayer is formed in $\sim 10^4$ s. As a consequence, the radicals, photogenerated at the surface during SR irradiation, remained until oxygen was introduced into the UHV chamber. Finally, XPS and NEXAFS spectra were obtained before and after irradiation. The treated samples were analyzed after three hours of the process.

Results and discussion

Fig. 1 shows the NEXAFS carbon *K*-edge spectrum of pristine PS before irradiation. Three excitation energies were selected for the present study: C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285.2 eV and 287.2 eV) and C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-C}$ transitions (293.5 eV).²⁵

XPS was one of the surface sensitive techniques used to prove the surface chemistry changes. Survey XPS spectra of irradiated PS in UHV conditions did not have an O 1s signal. When oxygen gas was allowed to fill the UHV chamber after irradiation, the O 1s signal appeared in the XPS spectra indicating incorporation of oxygen on the surface (results not shown). The incorporation of oxygen was particularly efficient when the excitation energy was tuned to 293.5 eV, where it accounted for approximately 7.7% of the elemental contribution on the surface. This oxygen concentration is close to the plateau of 7% atomic oxygen concentration already found in the systematic oxidation of PS by UV-ozone treatment.²⁴ Although the elemental oxygen concentration obtained in our work is similar to the above plasma results, the nature of the oxidation process is very different, as will be shown later in the paper.

High resolution (HR)-XPS spectra revealed a dramatic change in the surface chemistry of the PS films when the excitation

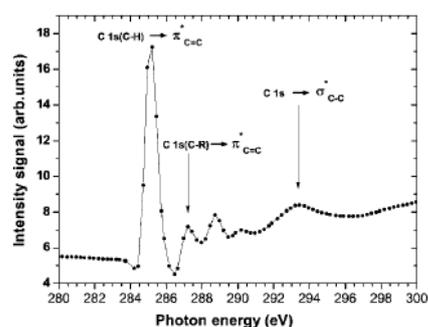


Fig. 1 The carbon *K*-edge NEXAFS spectrum of untreated poly(styrene) (PS) showing the main transitions selected in the present work for selective surface functionalization.

energy was tuned to different transitions. Fig. 2 shows that while excitations from C 1s to $\pi^*_{C=C}$ mainly led to the introduction of C-O functionalities, excitation to a σ^*_{C-C} transition produced very efficient functionalization of the PS surface. The signal intensities corresponding to COO and C=O groups were comparable to the aliphatic and aromatic contributions (see Fig. 2, bottom). Pristine XPS spectra of PS films were obtained by moving the sample up and down by ~ 5 millimetres, indicating that the functionalization only took place in the irradiated area. The nature of the functionalization process, which was obtained in our approach by SR, is completely different from previous PS plasma treatment studies.^{26,27} In plasma experiments, the maximum total carbon-oxygen functionalities grafted on the surface, in so-called "saturated" conditions, was lower than 20%.²⁷ The results obtained using selective SR/oxygen functionalization at 293.5 eV were higher than 50%, indicating that another functionalization mechanism had taken place. The difference is even larger for highly electronegative functionalities containing COO groups. With plasma treatment, the content of this electronegative contribution reached about 6%, while by using SR functionalization we obtained more than 40%.

Fig. 2 shows a weak signal contribution, especially at an excitation energy of 285.2 eV, on the low energy side of the C 1s envelope. The determination of carbon sp^2/sp^3 ratios in similar polymers, such as polystyrene/polyethylene copolymers by XPS has been evaluated in the past.²⁸ It was shown that the C 1s peak exhibited no useful variation in shape as the sp^2 concentration was varied. Therefore, if new sp^2 functionalities are formed by SR excitation it is difficult to assign them within a main C 1s

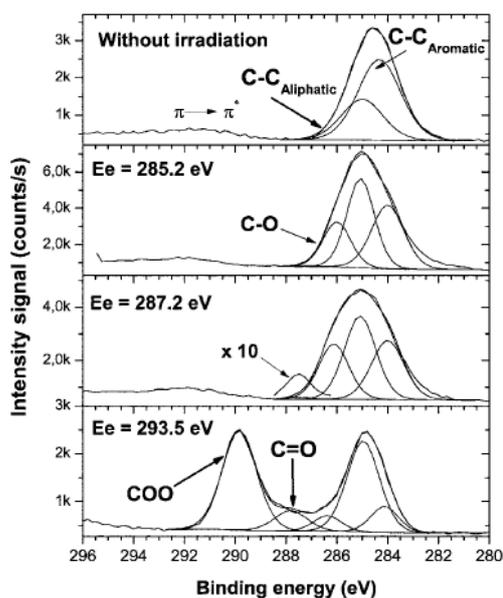


Fig. 2 High-resolution XPS spectra of the C 1s envelope of PS without treatment and after SR functionalization at the selected excitation energies shown in Fig. 1.

peak. The films were ~ 100 nm thick and the SR was defocused to ~ 5 mm in diameter. Under these experimental conditions, charging problems were ruled out. Therefore, to rationalize the changes in the C 1s peak as a function of the excitation energy only the main aromatic and aliphatic contributions were taken into account.

Angle resolved XPS measurements revealed that the functionalization of the PS films occurred on uppermost monolayer of the polymer surface. Fig. 3 shows HR-XPS results obtained for electron emission angles of 45 and 75° (the EEA is the angle with respect to the surface normal). The COO plus C=O contributions in the C 1s envelope increased from 54% to 73% when the EEA increased from 45 to 75° (Fig. 3). In addition, Fig. 4 shows the dependence of the different functionalities fitted in the C 1s envelope on the EEA. When the EEA was $\sim 85^\circ$, the contribution of the electronegative groups having oxygen is more than 70%. Those results showed that a selective functionalization of the PS surface occurred on the uppermost monolayer of the polymer surface.

The C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-C}$ transition can involve primary excitation to the aromatic or aliphatic part of the polymer. After the treatments, the functionalization mainly took place in the aromatic part of the PS (Fig. 2). The $C-C_{aromatic}$ contribution in the C 1s envelope decreased compared to the $C-C_{aliphatic}$ contribution. Those results indicated a highly selective bond breaking process, which cannot be obtained with classical surface treatment techniques.

Core-level excitation spectroscopy in its various forms is a very powerful probe of the short-range structure and bonding in molecules and solids. With respect to phenyl group-containing polymers, NEXAFS spectroscopy has shown its benefits over XPS in extracting phenyl ring sub-peak information.^{23,24,29}

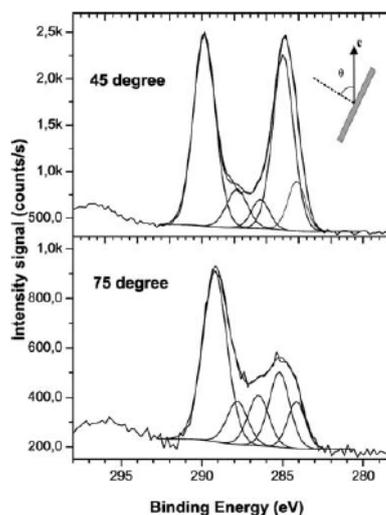


Fig. 3 The evolution of the intensity of the components in the C 1s envelope as a function of the electron emission angle (θ). θ is the angle with respect to the surface normal.

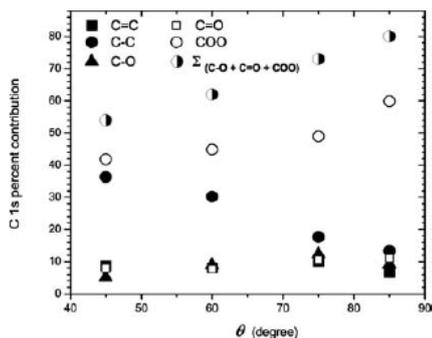


Fig. 4 Angle-resolved XPS data for PS SR treated films at an excitation energy of 293.5 eV. Data obtained from C 1s HR-XPS spectra.

Because in NEXAFS spectroscopy the C 1s $\rightarrow \pi^*$ phenyl ring resonance is one of the most prominent spectral features, its changes can be easily monitored during a surface modification treatment.

Fig. 5 shows the carbon *K*-edge NEXAFS spectra of PS before and after selective SR treatment at 293.5 eV. As can be seen in Fig. 5, important changes in the C 1s NEXAFS spectra were found after SR treatment. The C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ signal intensity strongly decreased after irradiation, indicating the lower contribution of this transition in the new modified polymer surface. The C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-C}$ primary excitation mainly affected the phenyl polymer structure. This result confirmed the XPS data that showed a decrease in the aromatic contribution of the C 1s peak (Fig. 2) at the three excitation energies studied. The A/B ratio of the peak labels in Fig. 5, top graph, decreased from 4.7 (untreated) to 2.0 (treated) when the excitation energy was tuned to 293.5 eV. In addition, it was necessary to add a new peak at ~ 288.5 eV to get a satisfactory fitting in the treated spectrum. The new signal arose from carbon with a double bond to oxygen, $\pi^*_{C=O}$, which appears to be located at energies between 286.5 and 289 eV^{24,30} depending on the polymer structure.

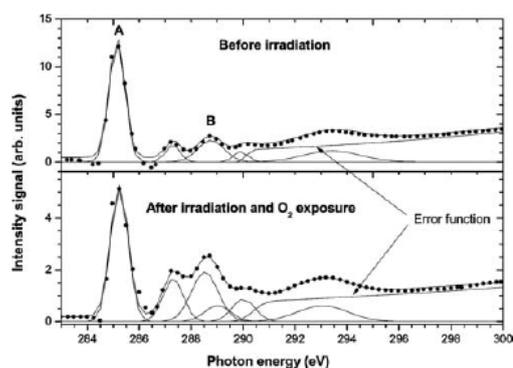


Fig. 5 Carbon *K*-edge NEXAFS spectra of untreated and SR treated PS.

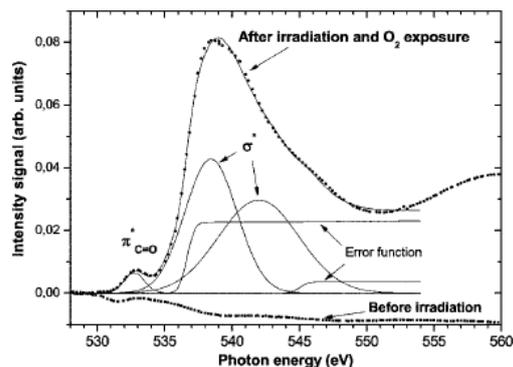


Fig. 6 Oxygen *K*-edge NEXAFS spectra of untreated and SR treated PS.

The oxygen *K*-edge NEXAFS spectra clearly revealed the presence of oxygen functionalities in the SR treated polymer films. Fig. 6 shows that before irradiation no oxygen signal is detected. However, after treatment two signals corresponding to O 1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ and O 1s $\rightarrow \sigma^*$ excitations^{24,25} can be seen in Fig. 6. Because PS does not have any oxygen contribution, the oxygen *K*-edge signal could be detected with high sensitivity over the background signals, demonstrating the presence of new functionalities on the PS surface.

Our results can be interpreted taking into account previous photon stimulated positive-ions desorption studies of polymers.³¹⁻³³ It was shown that core electron excitation to an antibonding σ^* state, led to a much more effective bond scission at the site of excitation, compared to π^* . The fragmentation and desorption of some polymer groups was taken as an indication of higher efficiency ion production by a σ^* excitation. Excitation to σ^* states has a higher probability of leaving radical species at the surface than π^* excitations. These radicals can remain in UHV conditions and be efficiently neutralized with, for example, oxygen introduction in the last step of the process.

Conclusions

Selective surface functionalization by a combination of SR excitation with oxygen radical neutralization of PS thin films was investigated. The treatment methodology led to very important changes to the chemical composition of the surfaces of the PS substrates. After the treatments, high oxygen surface concentrations were found. By selecting a specific *K*-shell excitation (C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-C}$), COO and C=O groups were introduced on the PS surface with high efficiency. The COO and C=O elemental contribution (C 1s envelope) in the PS surface was higher than 70%. This research will open new ways, that have not yet been investigated, to functionalize a polymer surface. A combination of monochromatic inner-shell excitation together with a radical neutralization process by reactive gas or monomer vapor addition, would allow specific functionalities to be introduced to a particular section of a polymer structure.

1	Acknowledgements	1
5	This work was partially supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil and LNLS – National Synchrotron Light Laboratory, Brazil. The authors would also like to acknowledge the technical assistance of the Accelerator Group, especially the VUV and Soft X-ray Spectroscopy Group.	5
10	Notes and references	10
15	1 A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance and V. J. I. Zichy, <i>Polymer</i> , 1978, 19 , 1273–1278.	15
20	2 C. M. Chan, T. M. Ko and H. Hiraoka, <i>Surf. Sci. Rep.</i> , 1996, 24 , 1–54.	20
25	3 M. Dhayal, M. R. Alexander and J. W. Bradley, <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 2006, 252 , 7957–7963.	25
30	4 S. A. Voronin, M. Zelzer, C. Fotea, M. R. Alexander and J. W. Bradley, <i>J. Phys. Chem. B</i> , 2007, 111 , 3419–3429.	30
35	5 S. A. Voronin, M. R. Alexander and J. W. Bradley, <i>Surf. Coat. Technol.</i> , 2006, 201 , 768–775.	35
40	6 H. S. Choi, Y. S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S. W. Myung and B. C. Shin, <i>Surf. Coat. Technol.</i> , 2004, 182 , 55–64.	40
45	7 S. A. Mitchell, A. H. C. Poulsson, M. R. Davidson and R. H. Bradley, <i>Colloids Surf., B</i> , 2005, 46 , 108–116.	45
50	8 F. Truica-Marasescu, S. Pham and M. R. Wertheimer, <i>Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B</i> , 2007, 265 , 31–36.	50
55	9 J. P. Deng, L. F. Wang, L. Y. Liu and W. T. Yang, <i>Prog. Polym. Sci.</i> , 2009, 34 , 156–193.	55
	10 J. Spanring, C. Buchgraber, M. F. Ebel, R. Svagera and W. Kern, <i>Polymer</i> , 2006, 47 , 156–165.	
	11 E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, Y. Bormashenko, R. Jager, T. Stein, A. Schechter and D. Aurbach, <i>Langmuir</i> , 2008, 24 , 5977–5980.	
	12 J. Lopez-Gejo, N. Manoj, S. Sumalekshmy, H. Glieman, T. Schimmel, M. Worner and A. M. Braun, <i>Photochem. Photobiol. Sci.</i> , 2006, 5 , 948–954.	
	13 F. Truica-Marasescu and M. R. Wertheimer, <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , 2008, 209 , 1043–1049.	
	14 Y. Baba, <i>Low Temp. Phys.</i> , 2003, 29 , 228–242.	
	15 M. L. M. Rocco, D. E. Weibel, L. S. Roman and L. Micaroni, <i>Surf. Sci.</i> , 2004, 560 , 45–52.	
	16 V. Skurat, <i>Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B</i> , 2003, 208 , 27–34.	
	17 Y. Ukita, M. Kishihara, K. Kanda, S. Matsui, K. Mochiji and Y. Utsumi, <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 2008, 47 , 337–341.	
	18 Y. Kato, K. Kanda, Y. Haruyama and S. Matsui, <i>Radiat. Phys. Chem.</i> , 2006, 75 , 2049–2053.	
	19 D. E. Weibel, C. Vilani, A. C. Habert and C. A. Achete, <i>J. Membr. Sci.</i> , 2007, 293 , 124–132.	
	20 C. Vilani, D. E. Weibel, R. R. M. Zamora, A. C. Habert and C. A. Achete, <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 2007, 254 , 131–134.	
	21 D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. D. S. Cavalheiro and G. V. d. S. Mota, <i>Thin Solid Films</i> , 2009, 517 , 5489–5495.	
	22 S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, A. P. Smith, H. W. Ade, W. Lidy, E. G. Rightor and G. E. Mitchell, <i>J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.</i> , 1999, 100 , 119–135.	
	23 D. A. Outka and J. Stohr, <i>J. Chem. Phys.</i> , 1988, 88 , 3539–3554.	
	24 R. J. Klein, D. A. Fischer and J. L. Lenhart, <i>Langmuir</i> , 2008, 24 , 8187–8197.	
	25 I. Koprinarov, A. Lippitz, J. F. Friedrich, W. E. S. Unger and C. Woll, <i>Polymer</i> , 1998, 39 , 3001–3009.	
	26 R. M. France and R. D. Short, <i>Langmuir</i> , 1998, 14 , 4827–4835.	
	27 R. M. France and R. D. Short, <i>J. Chem. Soc., Faraday Trans.</i> , 1997, 93 , 3173–3178.	
	28 S. Turgeon and R. W. Paynter, <i>Thin Solid Films</i> , 2001, 394 , 43–47.	
	29 S. Hofmann, <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 2005, 241 , 113–121.	
	30 O. Dhez, H. Ade and S. G. Urquhart, <i>J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.</i> , 2003, 128 , 85–96.	
	31 K. Tanaka, M. C. K. Tinone, H. Ikeura, T. Sekiguchi and T. Sekitani, <i>Rev. Sci. Instrum.</i> , 1995, 66 , 1474–1476.	
	32 H. I. Sekiguchi, T. Sekiguchi and K. Tanaka, <i>Phys. Rev. B: Condens. Matter</i> , 1996, 53 , 12655–12658.	
	33 N. Ueno and K. Tanaka, <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 1997, 36 , 7605–7610.	



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

Journal:	<i>Macromolecular Symposia</i>
Manuscript ID:	masy.200900128.R2
Wiley - Manuscript type:	Full Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Rajajeyaganthan, Ramanathan; UFRGS, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química Kessler, Felipe; UFRGS, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de Moura Leal, Pedro; UFRGS, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química Kühn, Sidiney; UFRGS, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química Weibel, Daniel Eduardo; UFRGS, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química
Keywords:	photochemistry, polymers, UV radiation, surface modification, acrylic acid, trimethoxy propyl silane



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

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 and Daniel Eduardo Weibel*
Departamento de Físico-Química, IQ, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil
E-mail: rajajeyaganthan.r@gmail.com

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 surfaces were obtained by UV assisted treatment in the presence of AA vapour on all polymers studied. After 65 days of treatment, the polymer surfaces have 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 not required any extensive set-up compared to traditional surface modification techniques.

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

Introduction

Surface of pristine polymers tend to be chemically inert due to their low surface energy and for many applications, need to be tailored 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) /

1
2
3 ozone treatment.^[10] Within all the available surface modification technologies, the use of
4 UV light for modifying the surface is an easily applicable and economical method^[11] in
5 contrast to other techniques employing radiation and discharges. In the past decade, under
6 the name of UV-induced, UV-assisted or UV-surface modification, several interesting
7 applications were published. Successful UV-surface modification result was obtained in
8 the attachment of amine and amide groups on the polystyrene surface by combined
9 treatment of ozone aeration and UV illumination.^[12] VUV light from excimer lamp was
10 used to prepare a multifunctional silk fabric having hydrophobic and hydrophilic
11 surface.^[13] In addition, amine rich polyethylene surfaces were produced by using VUV
12 irradiation through selection of excitation wavelength and gas.^[14, 15] Employing UV or
13 VUV radiations with suitable reactive gas, it is possible to modify the surface of a
14 polymer to hydrophilic or hydrophobic nature. The hydrophilic or hydrophobic surface is
15 desirable for many industrial and biological applications like cell adhesion, printing,
16 wettability of coatings, stain resistant textiles, antifouling paints, antisoiling architectural
17 coatings and many more.

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

29
30 The motivation of the present work was to modify the surface properties of a polymer in a
31 controllable and predictable way using a simple methodology: irradiation of the polymer
32 surface by UV light in presence of a reactive atmosphere (AA or TMPSi). The surface
33 modifications produced by the treatments were tracked by several surface sensitive
34 techniques. A direct expression of the wettability of the surface is the contact angle of a
35 water droplet on it.^[19] The change in the surface hydrophilicity or hydrophobicity of the
36 polymers by the treatment was characterized by measuring the water contact angle (WCA)
37 as a function of UV irradiation time. The chemical changes produced on the surface after
38 treatments were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy – Attenuated
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Total Reflection (FTIR-ATR) and X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS).
4
5
6

7 **Experimental Part**

8
9 Polysulfone (PSU) and polystyrene (PS) pellets were obtained from Aldrich Chemicals
10 Co., UK. Polypropylene (PP) in granules form was obtained from Braskem, Brazil.
11 Polyurethane (PU) (commercial name: Ellastolan PU1185A10) was obtained from BASF,
12 Germany. AA and TMPSi were purchased from Aldrich Chemicals Co., UK and used as
13 received. Nitrogen (99.99%) was obtained from White Martins PRAXAIR INC, Brazil.

14
15 Polymer solutions of concentration $\sim 10^{-4}$ mol L⁻¹ were prepared by dissolving the
16 polymers in suitable solvents. PS and PSU solution were obtained by dissolving the
17 polymers in chloroform. PU solution was prepared by dissolving PU in THF and PP
18 solution was obtained by dissolution of PP granules in xylene at 125°C under continuous
19 stirring. Polymer films were prepared by spin-coating at 2000 rpm for 30 s from their
20 solutions onto 10 mm x 10 mm stainless steel plates. Before film preparation, the stainless
21 steel plates were washed ultrasonically in chloroform, hexane and isopropyl alcohol for 15
22 min each and then dried at room temperature.

23
24 The experimental setup for surface modification of polymers using medium pressure Hg
25 lamp was explained in detail previously.^[20] Briefly, vapour of AA or TMPSi was fed from
26 a gas bubbler into a photochemical reactor through the inlet port of the reactor by using
27 nitrogen as a carrier gas. The irradiated vapour gas mixture was exhaled through the outlet
28 port. A constant flow of 4.5 cm³/s of reactive vapour gas mixture was maintained
29 throughout the irradiation. Surface modification of polymers with AA was carried out by
30 keeping the gas bubbler containing AA at 50°C. In the case of TMPSi treatment, the gas
31 bubbler was kept at room temperature. Prior to all UV irradiation the reactor was purged
32 for 15 minutes with the respective reactive vapour-nitrogen mixture to avoid any oxygen
33 contamination. The irradiation was carried out for different times and then the surface
34 changes were characterized. In the case of TMPSi treated polymer films, before surface
35 characterization, the films were introduced into an oven at $\sim 90^\circ\text{C}$ for two hours to allow
36 condensation reactions take place^[18].

37
38 The modified and unmodified polymer surfaces were characterized by WCA measured by
39 sessile drop method. The images of the water droplet were recorded at room temperature
40 using a digital microscope (QX5) and contact angles were calculated using SurfTens 3.0
41 version software. The WCA values reported were averages of six measurements
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4 performed in different areas of each sample surface. The changes in the chemical
5 composition of modified polymer surfaces were examined using FTIR-ATR and XPS
6 spectroscopy. FTIR-ATR spectra were obtained with spectral resolution of 4 cm^{-1} (Alpha-
7 P model from Bruker). XPS data were obtained in a conventional electron spectrometer
8 equipped with a hemispherical analyzer (7 channeltrons) and using Al K α radiation as
9 excitation source (Omicron, GmbH, Germany). The operation pressure in the ultra high
10 vacuum chamber (UHV) during analysis was 10^{-7} Pa. Pass energy of 50 eV and 10 eV
11 were used for survey and high resolution (HR-XPS) spectra respectively. The position of
12 C 1s signal corresponding to C-C/C-H was used for energy calibration by setting the
13 energy value at 285.0 eV. The XPS spectra were analyzed and peak-fitted after subtraction
14 of a Shirley background using a Gaussian-Lorentzian peak shapes obtained from the
15 CasaXPS software package.
16
17
18
19
20
21
22
23
24

25 26 **Results and discussion**

27 **UV-assisted surface modification of polymers using AA vapour**

28
29 WCA measurement of polymer films treated with UV radiation in the presence of AA
30 vapour decreased when compared to pristine polymer films. Table 1 summarizes the WCA
31 measured of untreated and treated polymers with an illumination time of 120 minutes. The
32 WCA decreased with the increase in the irradiation time and reach a constant value for the
33 all the polymers after 30-60 minutes of irradiation. PP, which is the most hydrophobic
34 polymer used in our experiments becomes hydrophilic, after the surface modification with
35 UV radiation in the presence of AA vapour. The other polymers PS, PU and PSU also
36 shift to more hydrophilic, after the UV treatment. In addition, the AA treated polymer
37 films were dipped in distilled water, agitated for 30 minutes at room temperature and then
38 dried in air to confirm if the changes on the surface of polymer films induced by the
39 treatments were permanent or not.^[16] WCA remained unchanged before and after agitation
40 in distilled water confirming a permanent surface modification of the film.
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

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 ± 2	28 ± 2
Polyurethane	85 ± 2	27 ± 2
Polysulfone	85 ± 2	22 ± 2
Polypropylene	99 ± 2	47 ± 2

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. Figure 1 shows the FTIR-ATR spectra of the untreated and the treated polymers. The broad band between 3700-2800 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.

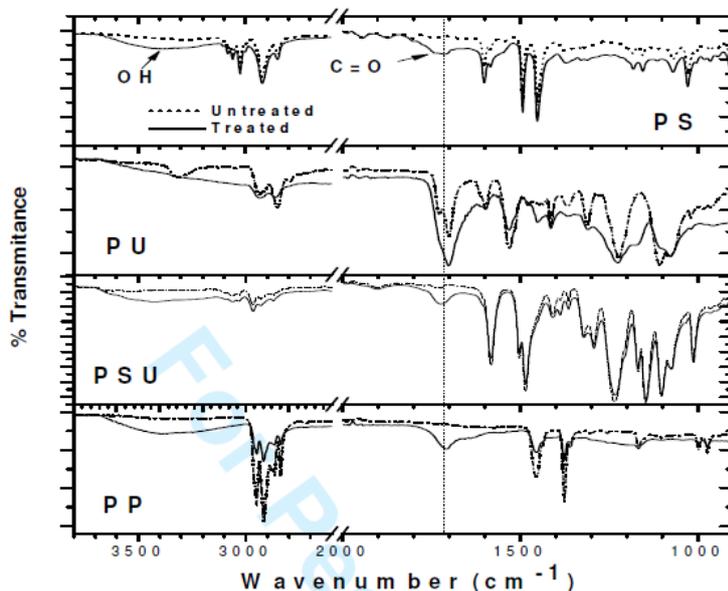


Figure 1. FTIR-ATR spectra of untreated (solid line) and treated (dotted line) polymers with UV in presence of AA vapour. Photolysis time: 120 min.

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 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.

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 ^[111]	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	--

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 electronegative 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 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 poly-acrylic 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^[111].

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 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

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

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.

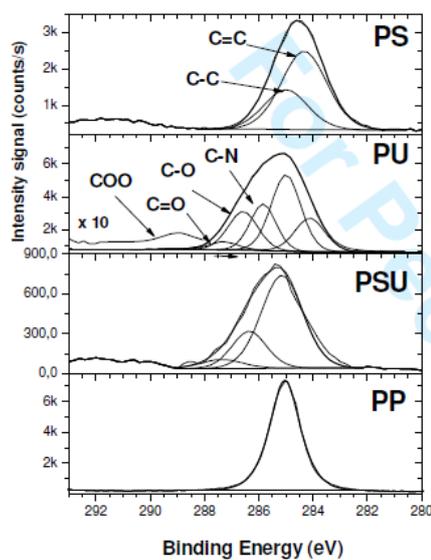


Figure 2. C 1s HR-XPS spectra of untreated polymers.

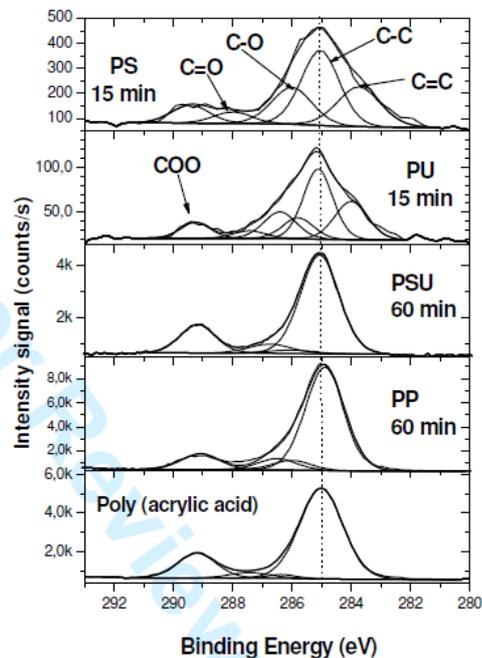


Figure 3. C 1s HR-XPS spectra of treated polymers with UV radiation in presence of AA vapour. The irradiation time is indicated in the figure. C 1s HR-XPS spectra of PAA is shown as a reference at the bottom of the figure.

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

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 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.

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

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 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 treatment was carried out in nitrogen gas atmosphere.

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 1s	N	O	Si	S 2p
	1s	1s	1s	2p		1s	1s	1s	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

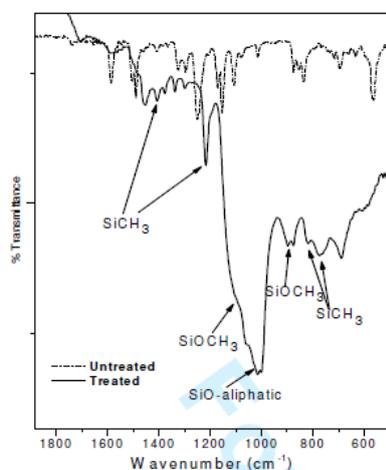


Figure 4. FTIR-ATR spectrum of untreated and treated PSU film with UV radiation in presence of TMPSi vapour. Photolysis time: 60 minutes

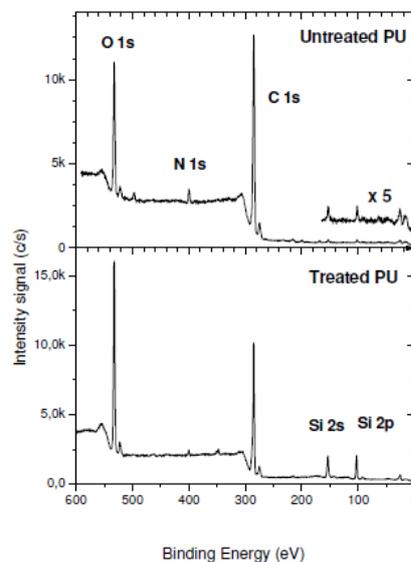


Figure 5. XPS survey spectra of untreated and treated PU films with UV radiation in presence of TMPSi vapour. Photolysis time: 120 minutes.

Conclusions

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.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Acknowledgments

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.

References

- [1] A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance and V. J. I. Zichy, *Polymer* **1978**, *19*, 1273-1278.
- [2] K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh and C. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3965-3971.
- [3] F. Basarir, E. Y. Choi, S. H. Moon, K. C. Song and T. H. Yoon, *J. Membr. Sci.* **2005**, *260*, 66-74.
- [4] S. Sartori, A. Rechichi, G. Vozzi, M. D'Acunto, E. Heine, P. Giusti and G. Ciardelli, *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 809-821.
- [5] D. E. Weibel, C. Vilani, A. C. Habert and C. A. Achete, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 4190-4194.
- [6] C. M. Chan, T. M. Ko and H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 3-54.
- [7] H. S. Choi, Y. S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S. W. Myung and B. C. Shin, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *182*, 55-64.
- [8] S. A. Voronin, M. Zelzer, C. Fotea, M. R. Alexander and J. W. Bradley, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3419-3429.
- [9] S. A. Mitchell, A. H. C. Poulsson, M. R. Davidson and R. H. Bradley, *Colloid. Surface. B* **2005**, *46*, 108-116.
- [10] J. Spanring, C. Buchgraber, M. F. Ebel, R. Svagera and W. Kern, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2248-2256.
- [11] D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. D. S. Cavalheiro and G. V. d. S. Mota, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5489-5495.
- [12] T. N. Murakami, Y. Fukushima, Y. Hirano, Y. Tokuoka, M. Takahashi and N. Kawashima, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *249*, 425-432.
- [13] S. Periyasamy, M. L. Gulrajani and D. Gupta, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7286-7291.
- [14] F. Truica-Marasescu and M. R. Wertheimer, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1043-1049.
- [15] F. Truica-Marasescu, S. Pham and M. R. Wertheimer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2007**, *265*, 31-36.
- [16] V. Sciaratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Muller and C. Oehr, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *174-175*, 805-810.
- [17] I. Gancarz, G. Pozniak, M. Bryjak and A. Frankiewicz, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 317-326.
- [18] W. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J. Lamar and M. Stacy, *Silicon Chem.* **2006**, *3*, 11-30.
- [19] L. Leger and J. F. Joanny, *Rep. Prog. Phys.* **1992**, *55*, 431-486.
- [20] D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. da Silva Cavalheiro and G. V. da Silva Mota, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5489-5495.
- [21] D. Briggs and 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 and P. J. Merlin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1466-1469.
- [23] S. A. Voronin, M. R. Alexander and J. W. Bradley, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 768-775.

Surface functionalization of Polystyrene by monochromatic synchrotron radiation and oxygen exposure

Kessler, F.,¹ Mota, G.V.S.,² and Weibel, D. E. or Weibel, D.¹

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

²Universidade Federal do Amapá - Macapá AP Brazil

INTRODUCTION

Over the last decades there was an increasing demand for polymeric materials with controllable bulk and surface properties. For many applications it is required to maintain the polymer bulk properties intact while the surface properties have to be modified with respect to the pristine polymer. Several surface treatment techniques have been used for surface treatment, such as: corona-discharge [1], plasma [2], plasma polymerization [3], graft co-polymerization, and ultraviolet (UV)/ozone treatment [4]. But all the above techniques lack the ability to functionalize a polymer surface selectively. Taking into account our recent work carried out on surface functionalization of Polyurethane by low-pressure plasma treatment [5] and UV-assisted surface modification [6], we started a series of studies on Synchrotron Radiation (SR) selective functionalization. The aim of the present work was to investigate the hypothesis that by using a highly monochromatic radiation, a selective functionalization of a polymer surface can be obtained. The Polystyrene (PS) was chosen because new functional groups containing oxygen would be easily detected. Oxygen gas was used as a reactive atmosphere.

EXPERIMENT

Thin PS films (~ 100 - 200 nm thickness) were prepared by the spin-coating technique from a $\sim 10^{-4}$ M chloroform solution. SR experiments were carried out at the SGM (Spherical Grating Monochromator) beam line, for VUV and Soft X-ray Spectroscopy (250 - 1000 eV). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were obtained by using a hemispherical one-channel analyzer (Perkin Elmer 10-360). Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were obtained by measuring the total electron yield simultaneously with a photon flux monitor. When SR was used to functionalize the polymer surface specific transitions were selected and during a fix period of time the polymer was irradiated under UHV conditions. After irradiation, one atmosphere of oxygen was introduced into the UHV chamber for 30 min.

RESULTS AND DISCUSSION

Three excitation energies were selected for the present study: C 1s - $\pi^*_{C=C}$ (285.2 eV and 287.2 eV) and C 1s - σ^*_{C-C} transitions (293.5 eV). Figure 1 shows the NEXAFS

spectra of PS before and after selective irradiation at 293.5 eV for C 1s and O 1s excitations. After 15 minutes of irradiation, 1 atm of oxygen was introduced in the UHV chamber for 30 min and finally NEXAFS spectra were obtained. Before ir-

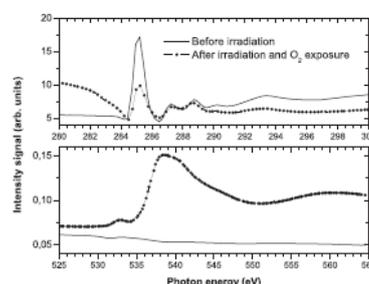


FIG. 1: Carbon (top) and oxygen (bottom) K-edge spectra of untreated and SR treated PS with Oxygen exposure. After 15 min of irradiation at 293.5 eV, Oxygen was introduced into the UHV chamber.

radiation no signal of O 1s could be detected, however, after treatment two signals corresponding to O 1s - $\pi^*_{C=O}$ and O 1s - σ^*_{C-C} excitations [4] can be seen in Fig. 1-bottom. Because PS does not have any oxygen contribution, the O 1s signal could be detected with high sensitivity over the background signal confirming the presence of new functionalities on the PS surface. C 1s NEXAFS signal gives also important information about the chemical modifications produced at the PS surface after irradiation at 293.5 eV and oxygen introduction (Fig. 1-top). The C 1s - $\pi^*_{C=C}$ signal intensity strongly decreased after irradiation indicating a lower contribution of this transition in the new modified polymer surface.

XPS spectroscopy was used to prove the surface chemistry. Figure 2 shows survey XPS spectra of irradiated PS at two excitation energies before and after oxygen exposure. Before a reactive oxygen atmosphere filled the UHV chamber, no evidence of O 1s signal was detected at the surface (Fig. 2-top). When oxygen was allowed to fill the UHV chamber at 1 atm for 30 minutes, survey XPS spectra showed incorporation of oxygen at the surface confirming the results obtained by NEXAFS spectroscopy. The incorporation of oxygen was particularly efficient when the excitation energy was tuned to 293.5 eV (see Fig. 2, bottom), reaching approximately 7.7% of elemental contribution at the surface. HR-XPS spectra revealed a dramatic change in surface chemistry of the PS

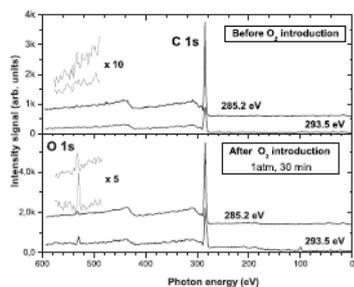


FIG. 2: Survey XPS spectra of irradiated PS (15 min) at selected excitation energies before (top) and after Oxygen introduction (bottom).

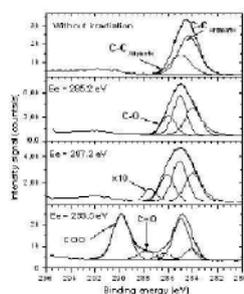


FIG. 3: HR-XPS spectra of the C 1s envelope of PS without treatment and after SR functionalization at the selected excitation energies.

films when the excitation energy was tuned to different transitions. Figure 3 shows that while excitations from C 1s to π^* led mainly to introduction to C-O functionalities, excitation to a σ^* transition produced a very efficient functionalization of the PS surface. The signal intensities corresponding to COO and C=O groups were comparable to the aliphatic and aromatic contributions (see Fig. 3, bottom). Those results showed that in addition to a selective functionalization of the PS surface, the functionalization or chemical modification occurred on the very top most monolayers of the surface. Our results can be interpreted taking into account previous photon stimulated positive-ions desorption studies of polymers [7]. It was shown that core electron excitation to an antibonding σ^* state, led to a much more effective bond scission at the site of excitation, compared to π^* . The fragmentation and desorption of some polymer groups was taken as an indication of the higher efficiency of ion production by the σ^* excitation.

Excitation to σ^* states may leave at the surface radical species with probability higher than π^* excitations. Those radicals can remain in UHV conditions to be neutralized efficiently, for example, with oxygen introduction in a last step of the process.

CONCLUSION

Selective surface functionalization by a combination of SR excitation with oxygen radical neutralization of PS thin films was investigated. By selecting the right K-shell excitation energy, it was shown that a high efficient surface functionalization of a polymer could be obtained. After the treatments, it was found an increase in the oxygen surface concentration of PS. The contributions of several oxygen functionalities strongly depended on the excitation energy. Transitions to σ^*_{C-C} state produced an extremely high efficient functionalization of the most top monolayers of PS films. The COO and C=O elemental contribution in the C 1s envelope was higher than 70%. A combination of monochromatic inner-shell excitation together with a radical neutralization process by reactive gas addition, may allow introducing specific functionalities in a particular section of a polymer structure. Such important result will produce a polymer with a very high added value.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under proposal D08A - SGM 8024 and by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. The authors would also like to strongly acknowledge the technical assistance of the Accelerator Group, especially the VUV and Soft X-ray Spectroscopy Group.

- [1] A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance and V. J. I. Zichy, *Polymer* 19, 1273 (1978).
- [2] C. M. Chan, T. M. Ko and H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.* 24,3 (1996).
- [3] F. Basarir, E. Y. Choi, S. H. Moon, K. C. Song and T. H. Yoon, *J. Membr. Sci.* 260, 66 (2005).
- [4] S. A. Voronin, M. Zelzer, C. Fotea, M. R. Alexander and J. W. Bradley, *J. Phys. Chem. B* 111, 3419 (2007).
- [5] D. E. Weibel, C. Vilani, A. C. Habert and C. A. Achete, *J. Membr. Sci.* 293, 124 (2007).
- [6] D. E. Weibel, A. F. Michels, F. Horowitz, R. D. S. Cavalheiro and G. V. d. S. Mota, *Thin Solid Films* 517, 5489 (2009).
- [7] Sekiguchi, H. I.; Sekiguchi, T.; Tanaka, K. *Phys. Rev. B*, 53, 12655 (1996).

