

RAFAEL DA SILVA

**MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS A PARTIR
DE SUPERFÍCIES QUIMICAMENTE FUNCIONALIZADAS**

MARINGÁ
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS A PARTIR
DE SUPERFÍCIES QUIMICAMENTE FUNCIONALIZADAS**

Dissertação apresentada por
Rafael da Silva ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos
requisitos para obtenção do título
de Doutor em Ciências.

Orientador: *Prof. Dr. Adley Forti Rubira*

MARINGÁ
2008

*A minha família,
especialmente a minha
Mãe Jandira e Minha
Namorada Franciele, pelo
amor incondicional a
mim ofertado.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Adley Forti Rubira pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência e liberdade.

A Prof.^a Gizilene M. de Carvalho pelo incentivo, discussões e ensinamentos.

Aos demais professores do GMPC pelas contribuições diretas ao trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química pelas contribuições a minha formação acadêmica.

Aos Meus Amigos Fernando e Ricardo, que mesmo distantes sempre me apóiam e influenciam minha conduta pessoal e profissional.

Aos colegas e companheiros de laboratório: Thelma, Shirani, Letícia, Jacqueline, Adriano, Marcos Roberto, Marcos Kunita, Marcos Leite, Francisco, Gedalias e Thiago, os quais proporcionam um ambiente de trabalho agradável e descontraído.

Ao Guilherme, aluno de IC, pela ajuda valiosa no desenvolvimento do trabalho, amizade, e pelos ensinamentos.

Aos demais colegas do departamento de Química.

Ao Claudemir e à Cristina, da secretaria de pós-graduação, pela prestatividade.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas”

Nietzsche

Resumo

A modificação química de filmes de polietileno (PE) pode ser explorada para a preparação de matérias com características inovadoras. O polietileno é o polímero mais consumido no mundo, este fato se deve ao seu baixo custo e a suas características de volume, entretanto, o PE possui uma superfície hidrofóbica e de baixa reatividade.

A preparação de materiais que conciliam as propriedades de volume com as desejadas propriedades de superfície tem por finalidade agregar valores ao PE, possibilitando seu emprego em áreas tecnológicas e biomédicas. Visando a aplicação destes materiais, foram desenvolvidas varias estratégias para a modificação de polietileno por meio do ancoramento de grupos funcionais na superfície de PE, via funcionalização química. Foram priorizadas procedimentos de boa reprodutibilidade, de fácil execução e envolvendo reagentes de baixo custo.

As estratégias desenvolvidas permitiram a obtenção de superfícies poliméricas de maior complexidade: i) Produção de múltiplas camadas ultrafinas de polímeros hidrofílicos covalentemente ligados a superfície de PE; ii) Preparação de nano e micro camadas de hidrogel immobilizadas na superfície de PE; iii) Síntese de grupos maleimidas na superfície de PE e aplicação destes grupos como iniciadores de fotopolimerização e iv) Mineralização de compostos inorgânicos cristalinos na superfície de PE.

Abstract

The chemical modification of polyethylene (PE) films can be explored for the preparation of materials with innovative properties. Polyethylene is the most consumed polymer in the world, this fact is due to the low cost and the good bulk properties of the PE, however, polyethylene has a hydrophobic surface and low reactivity.

The preparation of materials with suitable bulk and surface properties had been wanted for join values to PE, making possible the use in technologic and biomedical areas. Seeking the application of these materials, it were developed some strategies for the modification of polyethylene films through of functional groups attaching onto the surface of PE by chemical modification. It were prioritized the procedures of good reproducibility, of easy accomplishment and using reagents of low costs.

The strategies developed allowed the obtaining of major complexity polymer surface. i) Production of multiple hydrophilic polymer ultra-thin layers covalently anchored to polyethylene films; ii) Preparation of strategies for to prepare nano and micro layer of hydrogel covalently linked on PE; iii) Synthesis of maleimide immobilized on PE surface: Preparation, characterization and application as a free radical photoinitiator and iv) Mineralization of inorganic crystalline compound onto the surface of PE films.

Sumário

Capítulo 1.....	1
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Superfície e interfaces	2
1.2. Modificações de superfície de polímeros	3
1.3. Reconstrução superficial.....	4
1.4. Imobilização de macromoléculas	5
1.4.1. “Grafting-to”	6
1.4.2 “Grafting-from”	7
1.5. Polietileno.....	9
1.6 Técnicas de caracterização	13
1.6.1. FTIR-ATR	13
1.6.1.1. Espectro infravermelho e vibrações moleculares	13
1.6.1.2. O modelo do oscilador harmônico	15
1.6.1.3. O modelo do oscilador Anarmônico.....	17
1.6.1.4. Espectroscopia no infravermelho baseada na transformada de Fourier (FTIR).....	19
1.6.1.5. Refletância total atenuada (ATR).....	21
1.6.2. MEV.....	24
1.6.3 AFM.....	25
Capítulo 2.....	27
FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIETILENO.....	27
2.1. Introdução.....	28
2.1.1 Oxidação com ácido crômico	28

2.1.2. <i>Enxertia de anidrido maleico</i>	29
2.2. Parte experimental	30
2.2.1. <i>Filmes virgens</i>	30
2.2.2. <i>Oxidação com Ácido Crômico</i>	31
2.2.3. <i>Enxertia de anidrido maleico</i>	31
2.3. Resultados e discussão.....	31
2.3.1. <i>Oxidação com Ácido Crômico</i>	32
2.3.2. <i>Enxertia de anidrido maleico</i>	33
2.3.3 Morfologia dos filmes modificados.....	35
2.4 Conclusão	38
Capítulo 3.....	39
<i>MÚLTIPLAS CAMADAS ULTRAFINAS DE POLÍMEROS HIDROFÍLICOS</i>	
<i>COVALENTEMENTE IMOBILIZADOS SOBRE FILMES DE POLIETILENO.</i>	
.....	39
3.1. Introdução.....	40
3.2. Parte Experimental	41
3.2.1. Procedimento de imobilização do PVA.....	42
3.2.2. Polimerização do PAA	42
3.2.3. Procedimento de imobilização do PAA.....	42
3.3. Resultados e Discussão.....	44
3.3.1. Procedimento de imobilização do PVA.....	45
3.3.2. Procedimento de imobilização do PAA.....	50
3.4. Conclusão	51
Capítulo 4.....	53

ESTRATÉGIAS PARA PREPARAR CAMADAS ULTRAFINAS E MICROMÉTRICAS DE HIDROGEL COVALENTEMENTE LIGADAS SOBRE

PE. 53

4.1 Introdução 54

4.2. Parte Experimental 55

4.2.1. Aminoação da superfície de PE funcionalizada com ácido carboxílico. 56

4.2.2. Aminoação da superfície de PE funcionalizado com anidrido. 56

4.2.3. Polimerização do PAA 56

4.2.4. Procedimento de imobilização do PAA. 56

4.2.5. Reticulação do PAA imobilizado. 57

4.3 Resultados e discussão..... 60

4.3.1. Aminoação da superfície de PE funcionalizada com ácido carboxílico. 60

4.3.2. Aminoação da superfície de PE funcionalizado com anidrido. 61

4.3.3. Preparo das camadas micrométricas de hidrogel sobre filmes de PE. 64

4.3.4. Preparo de camadas ultrafinas de hidrogel sobre filmes de PE. 69

4.4 Conclusão 72

Capítulo 5..... 74

MALEIMIDAS IMOBILIZADAS SOBRE PE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO FOTOINICIADOR DE RADICAL

LIVRE..... 74

5.1 Introdução 75

5.2. Parte Experimental 77

5.2.1. Aminoação da superfície de PE funcionalizada com ácido carboxílico..... 77

5.2.2. Aminoação da superfície de PE funcionalizado com anidrido..... 77

5.2.3. Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas.	78
5.2.4. A formação de maleimida através da reação de ciclização.	78
5.2.5. Polimerização de PAA e PGMA iniciada por via dos grupos maleimida suportados sobre PE.	78
5.3. Resultados e discussão.....	80
5.3.1 Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas.	80
5.3.2. A formação de maleimida através da reação de ciclização.	82
5.3.3. Polimerização de PAA e PGMA iniciada pelos grupos maleimida suportados sobre PE.....	83
5.4. Conclusão	93
Capítulo 6.....	94
<i>MINERALIZAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE PE MODIFICADO.....</i>	<i>94</i>
6.1. Introdução.....	95
6.2. Parte experimental	96
6.2.1. Mineralização por meio de ciclos via Dip-Coating	97
6.2.2. Tratamento térmico	98
6.3. Resultados e discussão.....	98
6.3.1 Mineralização do $CaCO_3$	100
6.4. Conclusão	111
Capítulo 7.....	112
<i>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</i>	<i>112</i>
<i>REFERÊNCIAS.....</i>	<i>115</i>

Índice de Figuras

Figura 1.1. “ <i>Grafting-to</i> ”: Imobilização de moléculas com extremidade reativas em relação à superfície. _____	8
Figura 1.2. “ <i>Grafting-from</i> ”: Polimerização iniciada por grupos imobilizados na superfície de um substrato sólido. _____	9
Figura 1.3. Dois átomos diferentes unidos por uma ligação química representando um oscilador harmônico, cuja constante da mola é k . _____	15
Figura 1.4. Energia potencial para um oscilador simples. _____	16
Figura 1.5. Variação da energia potencial em função da distancia entre os dois centros de massas para um oscilador anarmônico. _____	18
Figura 1.6. Esquema básico de um espectrofotômetro de FTIR. _____	20
Figura 1.7. Esquema da onda evanescente formada na reflexão interna da interface cristal-amostra. A profundidade de penetração da onda na amostra é representada como d_p . _____	23
Figura 2.1. Estruturas e equilíbrio das espécies H_2CrO_4 e $H_2Cr_2O_7$. _____	28
Figura 2.2. Mecanismo da enxertia radicalar do anidrido maleico na cadeia de PEBD. _____	30
Figura 2.3. Espectros de ATR-FTIR do (a) PE virgem, (b) PE oxidado e (c) PE oxidado tratado com solução de 1 mol/L de NaOH. _____	33
Figura 2.4. Espectros de ATR-FTIR do (a) PE virgem, (b) PE enxertado com anidrido maleico e (c) PE enxertado com anidrido maleico tratado com solução de NaOH 1 mol/L. _____	35
Figura 2.5. Micrografias de MEV do (a) PE virgem, (b) PE oxidado e (c) PE enxertado com anidrido maleico. _____	36

- Figura 2.6.** Imagens de AFM do (a) PE virgem, (b) PE oxidado e (c) PE enxertado com anidrido maleico. _____ 37
- Figura 3.1.** Representação esquemática de reações químicas propostas para os procedimentos de modificação do PE. _____ 43
- Figura 3.2.** Ilustração das reações químicas dos polímeros (PVA e PAA) nas interfaces durante o processo de imobilização. _____ 44
- Figura 3.3.** Espectros de FTIR-ATR do (a) PE virgem, (b) PE oxidado, (c) PE após a imobilização do PVA e (d) PE após a imobilização do PAA. _____ 46
- Figura 3.4.** Espectros de FTIR-ATR do (a) PE virgem, (b) PE enxertado com anidrido maleico, (c) PE após a imobilização do PVA e (d) PE após a imobilização do PAA. _____ 47
- Figura 3.5.** Micrografias de MEV (a) PVA imobilizado sobre filme de PE oxidado, (b) PVA imobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico, (c) PAA imobilizado sobre filme de PE oxidado e (d) PAA imobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico. _____ 48
- Figura 3.6.** Imagens de AFM dos (a) PVA imobilizado sobre filme de PE oxidado, (b) PVA imobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico, (c) PAA imobilizado sobre filme de PE oxidado e (d) PAA imobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico. _____ 49
- Figura 4.1.** Seqüência dos procedimentos e de reações químicas envolvidas na síntese das camadas de hidrogel sobre os substratos de PE. _____ 58
- Figura 4.2.** Representação esquemática dos procedimentos para o prepare de camadas micrométricas e ultrafinas de hidrogel de PAA sobre o substrato de PE, partindo dos filme amino funcionalizados com e sem etilenodiamina impregnado. _____ 59
- Figura 4.3.** Espectros de FTIR-ATR do (a) PE oxidado, (b) PE oxidado e funcionalizado com amina e (c) PE oxidado e funcionalizado com amina e submetida ao processo de extração com água em soxhlet. _____ 61
- Figura 4.4.** Espectros de FTIR-ATR do (a) PE enxertado com anidrido, (b) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido e (c) PE

funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido, e submetido ao procedimento de extração com água soxhlet. _____ 63

Figura 4.5. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme oxidado e (b) PE oxidado com a camada micrométrica de hidrogel. _____ 66

Figura 4.6. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido e (b) PE enxertado com anidrido com a camada micrométrica de hidrogel. _____ 66

Figura 4.7. Micrografias de MEV das superfícies do (a) PE oxidado com a camada micrométrica de hidrogel e (b) PE enxertado com anidrido com a camada micrométrica de hidrogel. _____ 67

Figura 4.8. Micrografias de MEV das superfícies das fraturas do (a) PE oxidado com a camada micrométrica de hidrogel e (b) PE enxertado com anidrido com a camada micrométrica de hidrogel. _____ 69

Figura 4.9. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme oxidado, (b) com uma camada ultrafina de PAA e (c) do PE oxidado com a camada ultrafina de hidrogel. _____ 70

Figura 4.10. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido, (b) com uma camada ultrafina de PAA e (c) do PE enxertado com anidrido com a camada ultrafina de hidrogel. _____ 71

Figura 4.11. Micrografias de MEV das superfícies dos (a) do PE oxidado com a camada ultrafina de hidrogel e (b) do PE enxertado com anidrido com a camada ultrafina de hidrogel. _____ 72

Figura 5.1. Mecanismo de conversão de grupos maleimida em radicais livres [161]._ _____ 77

Figura 5.2. Representação esquemática das reações químicas propostas para a síntese dos grupos maleimida na superfície do PE. _____ 79

Figura 5.3. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PE (a) funcionalizado com ácido carboxílico (PEoxi), (b) funcionalizados com amina (POE), (c) após a reação com anidrido maleico e (d) funcionalizado com os grupos maleimida (POEMI)._____ 81

Figura 5.4. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PE (a) funcionalizado com anidrido (PEenx), (b) funcionalizados com amina (PEE), (c) após a reação com anidrido maleico e (d) funcionalizado com os grupos maleimida (PEEMI)._____ 82

Figura 5.5. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de POEMI após a fotopolimerização do PAA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45 e (d) 60 minutos.____ 84

Figura 5.6. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PEEMI após a fotopolimerização do PAA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45 e (d) 60 minutos.____ 85

Figura 5.7. Espessura da camada de PAA em função do tempo de irradiação._____ 85

Figura 5.8. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de POEMI após a fotopolimerização do PGMA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45, (d) 60 e (e) 90 minutos._____ 86

Figura 5.9. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PEEMI após a fotopolimerização do PGMA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45, (d) 60 e (e) 90 minutos._____ 87

Figura 5.10. Espessura da camada de PGMA em função do tempo de irradiação.____ 89

Figura 5.11. Micrografias de MEV das superfícies dos filmes de (a) POEMI e (b) PEEMI._____ 89

Figura 5.12. Micrografias de MEV das superfícies dos filmes de (a) POEMI e (b) PEEMI após a polimerização do PAA com 90 minutos de irradiação._____ 90

Figure 5.13. Micrografias de MEV do filmes de (a e b) POEMI e do (c e d) PEEMI, após a polimerização do PGMA com tempo de irradiação de 90 minutos._____ 91

Figure 5.14. Micrografias de MEV da fratura dos filmes de (a e b) POEMI e do (c e d) PEEMI, após a polimerização do PGMA com tempo de irradiação de 90 minutos____ 92

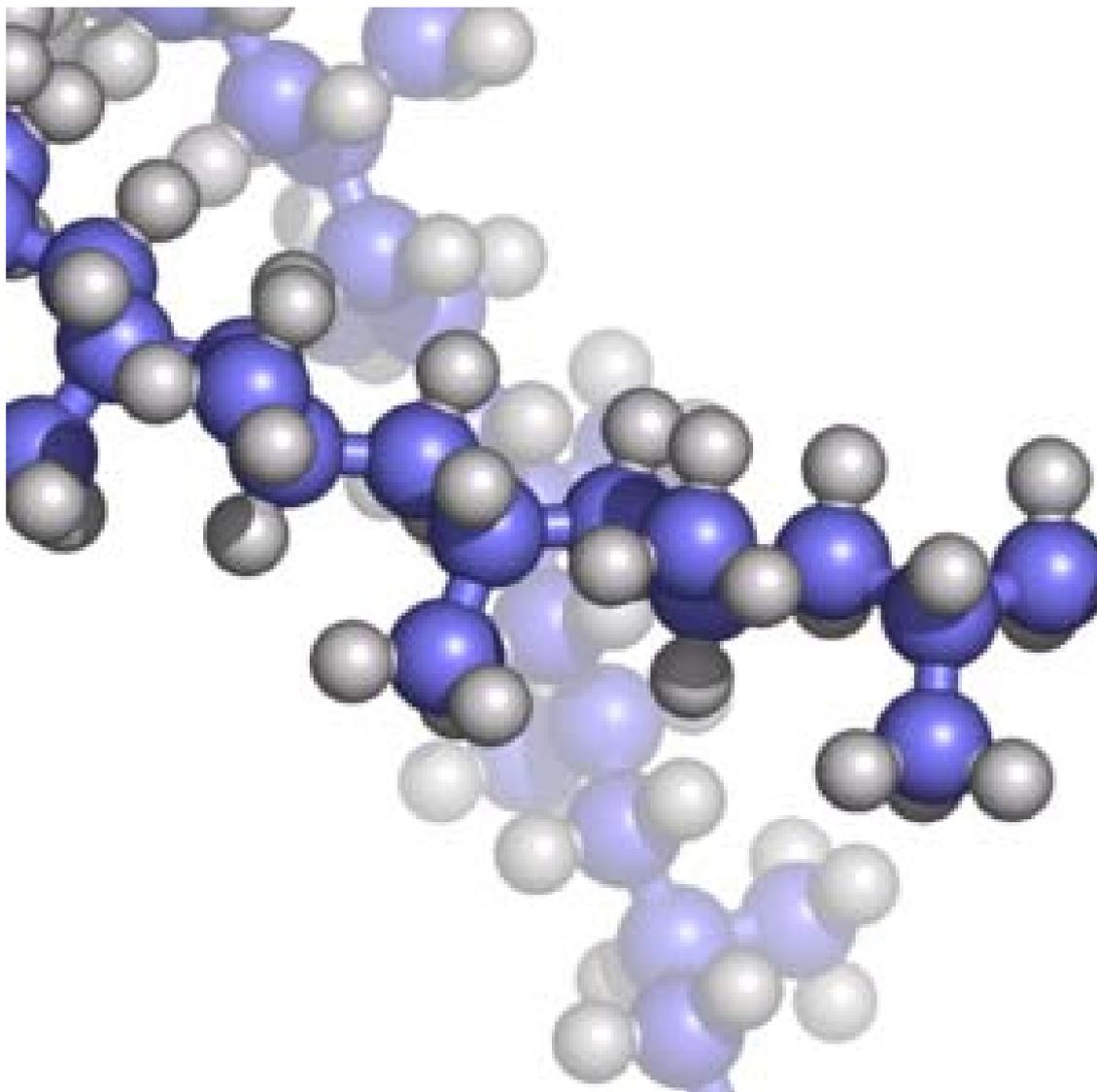
- Figura 6.1.** Espectro de FTIR-ATR do filme de PE modificado contendo uma camada de PAA na superfície. _____ 99
- Figura 6.2.** Espectros de FTIT-ATR dos compósitos de PE com CaCO₃ com a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos. _____ 101
- Figura 6.3.** Espectros de FTIT-ATR dos compósitos de PE com CaCO₃ sem a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos. _____ 102
- Figura 6.4.** Difrátogramas de raios -x dos compósitos com 30 ciclos (A = aragonita, C = calcita e V = vaterita). _____ 103
- Figura 6.5.** Espectros de FTIR-ATR dos compósitos de PE com CaCO₃, expandido na região de 875 cm⁻¹: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos, (c) 30 ciclos e (d) 30 ciclos com a adição de PVA. _____ 104
- Figura 6.6.** Imagens de MEV dos compósitos de PE com CaCO₃ com a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos. _____ 108
- Figura 6.7.** Imagens de MEV dos compósitos de PE com CaCO₃ sem a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos. _____ 110

Índice de Tabela

Tabela 1.1. Tipos e aplicações de várias formas do PE. _____ 8

Tabela 6.1. Resultados obtidos na deconvolução das bandas observadas nos espectros de FTIR-ATR referentes as fases cristalinas do CaCO₃. _____ 94

INTRODUÇÃO GERAL



1.1. Superfície e interfaces

Tudo aquilo que vemos e tocamos pode ser denominado de superfície ou interface. A palavra interface define espaços bidimensionais que delimitam as fronteiras entre fases distintas. O termo superfície é aplicado para interfaces entre uma fase condensada, líquida ou sólida, e uma fase gasosa ou o vácuo.

As espécies químicas que residem na região superficial possuem características químicas e físicas marcadamente diferentes das espécies localizadas no interior das fases. As diferenças são resultantes das forças assimétricas que atuam sobre os átomos ou moléculas na região superficial, e são mais acentuadas em relação à energia livre, aos estados eletrônicos, a mobilidade e a estrutura.

As propriedades exibidas por um material macroscópico podem ser divididas em duas classes distintas: propriedades de volume e propriedades de superfície. As propriedades de volume são determinadas pelas características físicas e químicas das espécies residente no interior do material. A ductibilidade, a maleabilidade, a resistência térmica e mecânica são exemplos de propriedades de volume.

As propriedades de superfície dependem exclusivamente das características das espécies residentes na região superficial. Exemplos de propriedades de superfície são molhabilidade, adesão, adsorção, lubrificação, biocompatibilidade e a permeabilidade.

A divisão em propriedades de volume e de superfície não é aplicável a materiais nanoscópicos, pois nestes, a influência das espécies de superfície em relação às propriedades ditas de volume para materiais macroscópicos devem ser levados em consideração, devido à alta razão entre o número de espécimes residentes na superfície e o número de espécimes residente no volume.

A independência das propriedades de superfície com as características das espécies no interior da fase torna a modificação da superfície uma estratégia útil para a obtenção de propriedades superficiais específicas, e o mais importante, sem causar alterações das propriedades de volume.

1.2. Modificações de superfície de polímeros

O desempenho de materiais poliméricos em aplicações tradicionais e modernas depende não apenas das propriedades determinadas pelo volume (maleabilidade, estabilidade térmica, resistência mecânica, ductibilidade, e etc.), mas também das propriedades da sua superfície e de seu comportamento interfacial. Aplicações que envolvem molhabilidade, adesão, adsorção, lubrificação, biocompatibilidade, permeabilidade [1-5], entre outras, dependem substancialmente das propriedades de superfície do material. A modificação da superfície de polímeros é uma maneira de agregar valor e ampliar as possibilidades de uso de materiais que possuem propriedades e estruturas de volume bem estabelecidas.

Várias metodologias têm sido desenvolvidas ao longo das últimas décadas para se obter polímeros com propriedades de superfície desejadas. Métodos físicos tais como modificação por plasma, radiação ultravioleta e descarga corona podem ser empregados para alterar as características da superfície de polímeros [6]. Estes métodos produzem superfícies funcionalizadas com alto grau de cobertura, no entanto envolve o emprego de equipamento nos quais são necessárias condições específicas, ou seja, alta descarga de energia, ambientes com atmosferas controladas e ou baixa pressão entre outros requisitos.

A modificação química da superfície do substrato pode ser também obtida através da funcionalização da superfície do polímero, como por exemplo, na utilização

de agentes oxidantes em solução ou fase gasosa ou ainda pela enxertia de moléculas com reatividade específica [6-8]. Muitas vezes a funcionalização já produz a superfície com as propriedades desejadas; outras vezes a funcionalização é apenas a etapa inicial que, seguida da enxertia, produz a superfície com as propriedades necessárias.

A estabilidade das superfícies modificadas depende de fatores, tais como:

i) A intensidade da interação entre a camada modificadora e o substrato. Os melhores resultados são obtidos nos casos onde a camada modificada está covalentemente ligada ao substrato.

ii) A estabilidade química das espécies produzidas na superfície. Em alguns processos são geradas espécies muito reativas tais como peróxidos, que podem decompor em contato com o ambiente.

iii) A temperatura de cristalização e/ou temperatura de transição vítrea que influenciam na velocidade de reconstrução superficial.

iv) O tamanho e a estrutura das moléculas constituintes da camada modificada, fatores que também influenciam na velocidade de reconstrução superficial.

Outra característica importante na modificação de superfície de polímeros é a espessura da camada modificada. Este fator depende principalmente da capacidade de penetração do solvente e/ou do agente modificador no polímero, haja vista, que as reações de modificação superficiais são reações heterogêneas.

1.3. Reconstrução superficial

Um problema associado com a pequena espessura da camada modificada é a reconstrução da superfície de polímeros hidrofóbicos, como por exemplo, o polietileno (PE) [9]. A reconstrução da superfície polimérica ocorre por dois mecanismos diferentes: um dos processos é a diluição dos grupamentos gerados na superfície no volume do

polímero. A diluição dos grupos funcionais é um processo entropicamente favorável e irreversível, este processo pode ocorrer lentamente em temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea do polímero e é acelerado em temperaturas superiores. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero semicristalino, as cadeias poliméricas na fase amorfa estão em constante movimentação caótica, tal como as moléculas em um líquido, em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea.

O segundo processo de reconstrução superficial ocorre quando a superfície é exposta à atmosfera ambiente ou outro meio hidrofóbico. A força motriz deste processo é a diminuição da tensão superficial em virtude da reconstrução da superfície hidrofóbica do polímero. Nestes casos, o deslocamento dos grupos funcionais para a região sub-superficial (logo abaixo da região superficial) é energeticamente favorável, enquanto que o deslocamento dos grupos funcionais no sentido oposto é desfavorecido. Ao contrário do primeiro processo, este é reversível, a superfície do polímero funcionalizado pode voltar a ser hidrofílica alterando o meio que o contém para um com características hidrofílicas.

Os dois processos acima descritos são dependentes da temperatura, podem ocorrer em minutos em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do polímero ou levar dias e até meses para se completar em temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea. Outro fator que influencia a velocidade de reconstrução superficial é o volume do grupo funcional, quanto mais volumoso é o grupo funcional mais lento será seu deslocamento, e, portanto, mais lenta é a reconstrução superficial.

1.4. Imobilização de macromoléculas

Um fato importante associado às camadas modificadas com pequeno perfil de profundidade é que mesmo com um empacotamento denso dos grupos funcionais na

superfície, a concentração destes é da ordem de 10^{-6} mols (μmol) por centímetro quadrado (cm^2), este fato limita a aplicabilidade do material modificado.

A enxertia de moléculas polifuncionalizadas volumosas é uma alternativa para resolver as desvantagens relacionadas com a reconstrução superficial e a baixa densidade de grupos funcionais na camada modificada. A estabilidade da superfície modificada é aumentada, inibindo a migração dos grupos funcionais para o interior do filme polimérico devido ao elevado volume molecular dos polímeros. Dessa forma pode-se aumentar a densidade de grupamentos funcionalizados por unidade de área de superfície através da enxertia de polímeros polifuncionais. Os polímeros polifuncionais são polímeros que contém pelo menos uma função química de interesse estratégico em cada unidade repetitiva da macromolécula.

A modificação baseada na produção ou imobilização de macromoléculas na superfície dos substratos é muito útil por produzir modificações estáveis. Estes métodos podem ser divididos em duas classes; “grafting-to” e “grafting-from”. Cada técnica disponível na literatura [10-20] possui vantagens e limitações distintas que as tornam mais adequadas para determinadas aplicações enquanto não adequadas para outras. Inúmeros trabalhos publicados na literatura relatam metodologias de produção de macromoléculas na superfície de substratos inorgânicos e orgânicos [10-20].

1.4.1. “Grafting-to”

As técnicas de imobilização de macromoléculas que exploram a reação direta de um grupo funcional presente na cadeia polimérica com grupos funcionais da superfície do substrato são conhecidas como “grafting-to”. Na Figura 1.1 está ilustrado uma aproximação para uma reação do tipo “grafting-to”. Inicialmente os substratos são colocados em contato físico com uma solução contendo as macromoléculas a serem

imobilizados. As macromoléculas devem necessariamente conter pelo menos um grupo funcional capaz de reagir com a superfície, gerando uma imobilização covalente. As macromoléculas pictoricamente esquematizadas na Figura 1.1 possuem grupos reativos em relação à superfície em uma das extremidades, o qual será o responsável pela imobilização. Muitos trabalhos experimentais demonstram a realização desta técnica de imobilização de polímeros com extremidades funcionalizadas [10-14]. Entretanto, os grupos funcionais que causam a imobilização das macromoléculas não necessariamente devem estar nas extremidades das cadeias poliméricas. Uma mesma cadeia pode conter mais de um grupo reativo em relação à superfície. Os grupos reativos da macromolécula em relação à superfície a ser imobilizada podem estar distribuídos em unidades intermediárias das cadeias ou até em um caso extremo em todas as unidades repetitivas da cadeia polimérica. A imobilização de uma macromolécula por meio de mais de uma ligação covalente por cadeia polimérica aumenta a estabilidade da camada polimérica formada sobre o substrato.

1.4.2 “Grafting-from”

Outra maneira de imobilizar macromoléculas sobre a superfície de um substrato sólido é iniciando a polimerização a partir de um iniciador imobilizado na superfície. Este método é denominado de “grafting-from” e diferentes tipos de polimerização podem ser empregados. O processo se inicia pela imobilização de um iniciador de polimerização na superfície do substrato, então o polímero é formado diretamente na superfície do substrato [15,16], como esquematizado na Figura 1.2. Na técnica de “grafting-from”, a polimerização é apenas limitada pela difusão, as pequenas moléculas dos monômeros devem somente atingir a extremidade da cadeia em formação.

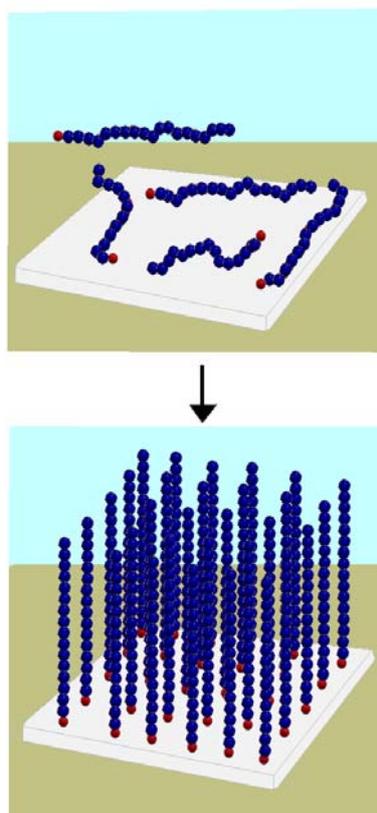


Figura 1.1. “Grafting-to”: Imobilização de moléculas com extremidade reativas em relação à superfície.

Entretanto, várias desvantagens limitam a aplicabilidade destas técnicas. Primeiramente, a síntese do iniciador geralmente é realizada através de múltiplas etapas de reações de modificação de superfície, em alguns casos até oito etapas são necessários para completar a síntese do iniciador [17,20]. Segundo, devido à baixa quantidade de polímero imobilizado, o processo torna-se de baixa reprodutibilidade [15]. Estas desvantagens podem ser contornadas pelo desenvolvimento de estratégias de síntese de iniciadores imobilizados à superfície de substratos sólidos utilizando o menor número de etapas possíveis e explorando reações químicas com alta taxa de conversão.

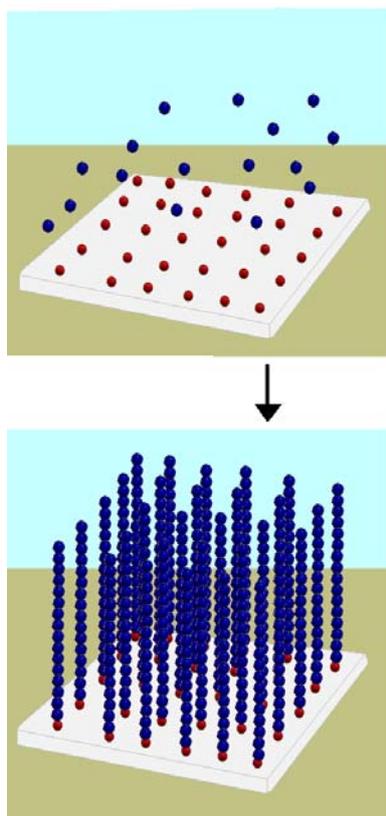


Figura 1.2. “Grafting-to”: Polimerização iniciada por grupos imobilizados na superfície de um substrato sólido.

1.5. Polietileno

O polietileno (PE) é um termoplástico produzido a partir da polimerização do eteno, possui superfície hidrofóbica e consideravelmente inerte, sendo insolúvel em solventes orgânicos na temperatura ambiente e na grande maioria dos solventes orgânicos em temperaturas elevadas. O polietileno de baixa densidade é somente solúvel em heptano, xileno, decalina e tetralina a temperaturas acima de 50 °C. Estas características tornam o PE uma ótima matéria prima para embalagens, sendo que o PE é um commodity¹ com produção anual de mais de 60 milhões de toneladas [21].

O PE é classificado em diferentes categorias baseado principalmente em sua densidade, que depende do nível de ramificações de sua cadeia. As propriedades

¹ O termo commodity aplica-se àquelas mercadorias cujo preço é determinado em bolsas de mercadorias. São produtos de qualidade uniforme, produzidos em grandes quantidades e por diferentes produtores.

mecânicas do PE são significativamente dependentes das ramificações, da estrutura cristalina e da massa molar. O polietileno de baixa densidade (PEBD) (densidade: 0,910 - 0,925g/cm³) é um polímero ramificado, com uma mistura entre ramificações longas e curtas, transparente e bem maleável. O alto teor de cadeias ramificadas fornece excelente processabilidade com tensão da massa fundida adequada para a produção de filmes.

O polietileno de alta densidade (PEAD) possui cadeias com poucas ramificações, dessa forma, as interações entre as cadeias poliméricas no PEAD são mais eficazes do que no PEBD, devido à melhor empacotamento das cadeias, conferindo ao PEAD alta cristalinidade, o que faz dele um polímero duro e opaco, e com ponto de fusão mais elevado comparado ao PEBD.

O polietileno ramificado, PEBD, foi uma das primeiras poliolefinas produzidas comercialmente no início da década de 40 por polimerização radicalar do eteno usando um processo com altas temperaturas e pressão [22]. O desenvolvimento de processos com temperaturas e pressão mais baixas e usando catalisadores altamente ativos resultou na produção de PE com cadeias lineares, PEAD, na metade da década de 50 [22].

Desenvolvimentos posteriores em tecnologia de catalisadores conduziram a produção de copolímeros de etileno com pequenas quantidades de α -olefinas (tais como o 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e outros) [23-24]. Este método de polimerização incorpora pequenas cadeias laterais ou ramificadas na cadeia principal resultando no polietileno linear de baixa densidade (PELBD), este material foi desenvolvido comercialmente no final da década de 70.

O polietileno de ultra-alta massa molecular (PEUAMM) possui cadeias longas e é produzido pelo processo Ziegler [22]. O PEUAMM possui alta resistência a impacto

e é geralmente produzido na forma na qual será utilizado, pois o PEUAMM é dificilmente processável, devido à alta viscosidade do PEUAMM, que resulta da alta massa molecular e do grau de entrelaçamento [24,25]. Os benefícios da utilização do PEUAMM provem das propriedades superiores de impacto, resistência à abrasão e ótima resistência à tensão [22].

Mais recentemente, avanços em catalisadores de metallocenos têm resultado na produção de PE estruturalmente superiores, os quais foram comercialmente produzidos na década de 90 [22,26-33]. Os PE catalisados por metallocenos (PEm) são usualmente copolímeros de etileno com a incorporação uniforme de comonômeros (α -olefinas) e tendo uma distribuição mais estreita de massa molecular do que o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) convencional [22]. O termo polietileno de densidade muito baixa (PEDMB) ou polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) são geralmente descritos como PE catalisados por metallocenos e devido às características plásticas e elastoméricas, os PEm são geralmente referenciados como plastômeros [24]. Embora os PEm sejam relativamente novos, as propriedades destes materiais são bem caracterizadas e estabelecidas na literatura [34-45]. A versatilidade dos polímeros pertencentes à família do PE é ilustrada na Tabela 1. 1[22-24].

A existência de grupos reativos, tal como o ácido carboxílico ou anidrido, na superfície de PEBD gera inúmeras possibilidades de reações e construção de sistemas químicos complexos suportados em um polímero flexível e moldável.

Tabela 1. 1. Tipos e aplicações de várias formas do PE.

Sigla	Faixa de densidade	Comentários e aplicações
PEBD	0,910-0,935	Polímero flexível, translúcido e facilmente moldável. O PEBD é um polímero semicristalino e ele é principalmente utilizado para embalagens.
PEAD	0,935-0,965	Possui elevado grau de cristalinidade. O PEAD é mais resistente e mais duro do que PEBD, ele é usado principalmente em modelagem por sopro, as aplicações de PEAD incluem canos, fitas, filmes e garrafas.
PELBD	0,910-0,925	Copolímeros de etileno e α -olefinas. Estruturas similares ao PEAD, mas com ramificações de cadeias curta. Mais duro que PEBD, mas diferente processabilidade por fusão. Alguns filmes têm resistência ao impacto, à tensão e ductibilidade mais elevado.
PEUAMM	Cerca de 0,940	Difícil processamento e pode ser convertido em fibras e usado para aplicações específicas em engenharia. O PEUAMM tem propriedades de impacto superiores e alta resistência à abrasão.
PEm	0,800-0,920	Copolímeros de etileno e α -olefinas usando catalisadores de metallocenos. Os PEm são também conhecidos como PEDMB e PEUBD, tem propriedades mecânicas e ópticas superiores, as aplicações incluem produtos na forma de filmes e embalagens de alimentos congelados e resfriados.

1.6 Técnicas de caracterização

Usando diversas técnicas de caracterização de superfície podem-se obter informações qualitativas e quantitativas sobre a composição química e a morfologia dos materiais investigados. Em geral, o termo superfície não é bem definido, e esta definição depende da profundidade de amostragem e da técnica de análise de superfície empregada [46].

1.6.1. FTIR-ATR

1.6.1.1. Espectro infravermelho e vibrações moleculares

Espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica amplamente utilizada e que por muitos anos tem sido uma importante ferramenta para a investigação de processos químicos e estruturas [47-49].

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de comprimentos de onda de aproximadamente 0,75 μm até quase 1 mm. A região do infravermelho médio está situada entre 2,5-25 μm ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). A região de mais baixa frequência ($600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo.

O espectro infravermelho é originado das vibrações dos átomos de uma molécula. As frequências das vibrações observadas no espectro podem ser relacionadas com os grupos funcionais presentes na molécula (principalmente na região do infravermelho médio, onde as atribuições das bandas são mais simples) tornando a técnica bastante útil na identificação de substâncias [47-49]. Além disso, em grande parte dos casos a absorção de radiação obedece à lei de Lambert-Beer, tornando a técnica também útil em análise quantitativa.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo da molécula como consequência do seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferenciação de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo eletromagnético alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros de absorção. Expresso de outra maneira, isto significa que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

A vibração molecular mais simples é chamada de estiramento e envolve a aproximação dos átomos envolvidos no plano. Uma molécula contendo n átomos tem um total de $3n$ graus de liberdade, correspondente às coordenadas cartesianas de cada átomo na molécula. Em uma molécula não linear, 3 dos graus de liberdade são rotacionais e 3 são translacionais, sendo que os demais são vibracionais. Em uma molécula linear temos 2 graus de liberdade rotacionais e 3 translacionais. Desta forma, o número total de vibrações previstas é $3n - 6$ para moléculas não lineares e $3n - 5$ para moléculas lineares [50-52].

Em relação às vibrações moleculares, é importante lembrar que:

- Todos os átomos da molécula se movem periodicamente e em fase.
- O centro de massa da molécula permanece inalterado.
- As moléculas não mudam de orientação ou posição com a vibração.

1.6.1.2. O modelo do oscilador harmônico

O modelo mais simples para descrever a frequência da vibração é a do oscilador harmônico ideal, baseado na lei de Hook [50-52]. Nesta aproximação, o sistema constituído de dois átomos conectados por uma ligação é tratado como um oscilador harmônico simples composto de 2 esferas (os átomos) conectados por uma mola (a ligação), como representado na Figura 1.3 para uma molécula diatômica, onde os dois átomos são diferentes.

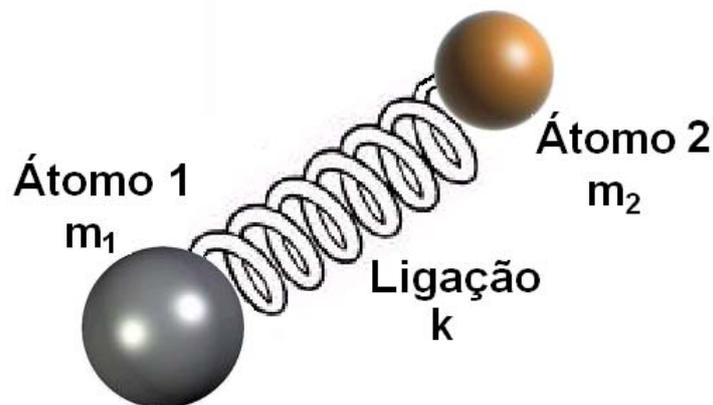


Figura 1.3. Dois átomos diferentes unidos por uma ligação química representando um oscilador harmônico, cuja constante da mola é k .

De acordo com a lei de Hook, a frequência da vibração (ν) é relacionada com a massa das esferas (m), se os átomos forem iguais, e com a constante de força da mola (k), pela equação 1:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

No oscilador harmônico clássico, a energia é descrita pela equação 2:

$$E = \frac{kx^2}{2} = h\nu \quad (2)$$

Onde x é o estiramento da mola. Desta forma, a energia e a frequência são dependentes da distância da compressão ou estiramento entre as esferas. Se este modelo fosse totalmente condizente com a realidade, uma molécula poderia absorver energia em qualquer comprimento de onda, todavia, a vibração molecular é quantizada, de forma que as transições só podem ocorrer entre determinados níveis, de acordo com a equação 3.

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (3)$$

Onde ν é a frequência da vibração e n é o número quântico (0,1,2,...). A curva da energia para um oscilador harmônico simples é ilustrado na Figura 1.4.

A menor energia é $E_0 = 1/2h\nu$, ($n=0$), a próxima é $E_1 = 3/2h\nu$ ($n=1$) e assim por diante. De acordo com este modelo, somente são permitidos as transições entre os níveis vibracionais adjacentes, sendo que a diferença entre os níveis vibracionais é sempre a mesma (ou seja, todas as transições possuem frequências iguais a da transição fundamental).

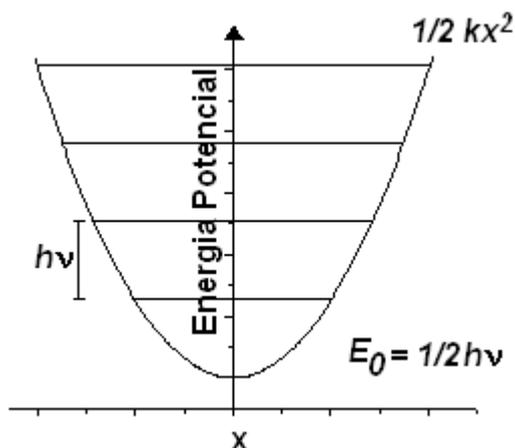


Figura 1.4. Energia potencial para um oscilador simples.

Para moléculas diatômicas, a equação 4 pode ser derivada da lei de Hook:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (4)$$

Onde ($\tilde{\nu}$) é o número de onda da vibração (cm^{-1}), m_1 e m_2 são as massas dos átomos 1 e 2 respectivamente (g), c é a velocidade da luz (cm/s), f é a constante de força da ligação (dina/cm).

Da equação 4, conclui-se que quanto maior a constante de força da ligação, maior a frequência da vibração (assim, uma C=C terá frequência vibracional maior que uma ligação C-C) e que quanto maior a massa dos átomos envolvidos, menor será a frequência.

Embora a equação 4 seja uma boa aproximação, deve-se levar em consideração que o movimento de dois átomos em uma molécula grande não pode ser isolado do movimento do restante dos átomos.

1.6.1.3. O modelo do oscilador Anarmônico

Em se tratando de moléculas reais, o comportamento das moléculas é melhor representado pelo modelo do oscilador anarmônico [50-52]. A expressão de energia para este modelo inclui termos de ordem superior, equação 5:

$$V = \frac{kx^2}{2} + k'x^3 + \dots \quad \text{Sendo que } k' < k \quad (5)$$

A função de Morse (equação 6) é a equação empírica mais utilizada para descrever a energia potencial da molécula [53].

$$V = D_e (1 - e^{\beta x})^2 \quad (6)$$

Onde D_e é a energia de dissociação da ligação, β é uma constante e x é o deslocamento dos átomos envolvidos.

Aplicando a teoria quântica à equação de Morse, a energia vibracional pode ser descrita pela equação 7:

$$E = h\nu(\nu + 1/2) - x_m h\nu(\nu + 1/2) \quad (7)$$

A curva de energia para este modelo é mostrado na Figura 1.5, representado um oscilador anarmônico.

Como mostrado na Figura 1.5, conforme a distância interatômica aumenta, a energia chega a um máximo, quando então a ligação se rompe.

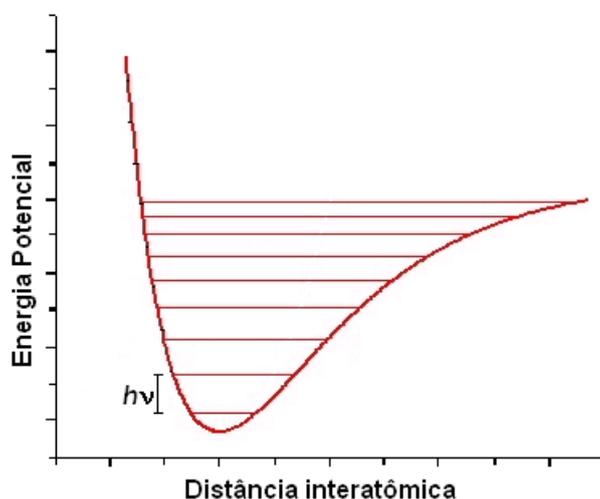


Figura 1.5. Variação da energia potencial em função da distância entre os dois centros de massas para um oscilador anarmônico.

O modelo do oscilador anarmônico também prevê a presença de sobretons e bandas de combinação nos espectros. Sobretons (overtones) são bandas com valores de frequência correspondente a múltiplos inteiros da vibração fundamental. Bandas de combinação são combinações lineares das bandas fundamentais ou múltiplos inteiros das mesmas.

1.6.1.4. Espectroscopia no infravermelho baseada na transformada de Fourier (FTIR)

Os equipamentos atuais de FTIR são constituídos de fonte, interferômetro e detector, como ilustrado na Figura 1.6. [54].

A fonte é formada basicamente por uma cerâmica condutora ou por um metal revestido por um material cerâmico. Quando a cerâmica é aquecida, a emissão ocorre em todos os comprimentos de onda e a mesma aumenta com a temperatura (por isso o controle rigoroso da temperatura é essencial para a obtenção de espectros reprodutíveis). A temperatura típica de aquecimento varia entre 1000 - 1800 °C [47-49, 54].

O interferômetro clássico de Michelson envolve um divisor de feixe (beam splitter) que é um componente que reflete metade da radiação incidente e transmite a restante [47-49, 54]. A parte da radiação que é transmitida encontra um espelho móvel, Figura 1.6., e é novamente refletida de forma a ser reconhecida com a radiação anterior (inicialmente pelo divisor de feixe).

Conforme o espelho móvel se desloca, o feixe de radiação refletido no mesmo interage com a radiação que foi refletida pelo feixe, gerando interferências construtivas e destrutivas, descritas pela função *co-seno*. Se a radiação for composta por diversos comprimentos de onda, teremos como resultado a soma de várias funções *co-seno*, típicas de todos os comprimentos de onda incidentes. O resultado final é chamado de interferograma.

A conversão da função cosseno versus diferença de caminho óptico em espectro (transmitância versus número de onda) é efetuada por um algoritmo denominado transformada de Fourier [47-49, 54]. Matematicamente, a transformada de Fourier requer uma integração de mais infinito a menos infinito. Como o deslocamento do espelho móvel é finito, é necessário um tratamento matemático adicional

denominado apodização [54]. Espectros de gases (bandas estreitas) são mais sensíveis à apodização.

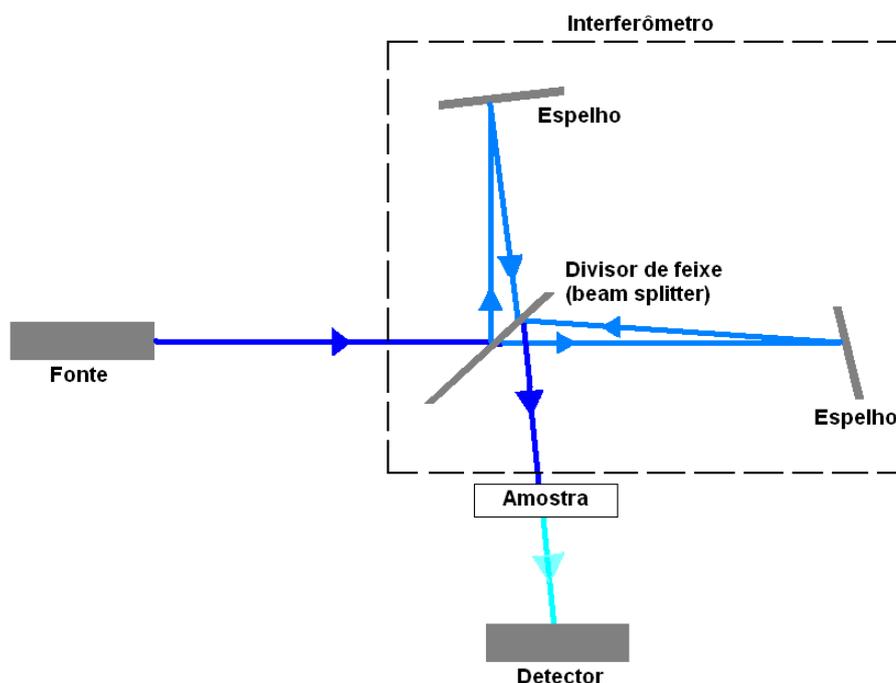


Figura 1.6. Esquema básico de um espectrofotômetro de FTIR.

Existem diversos tipos de detectores para FTIR sendo que os mais comuns são foto-resistores, isto é, os mesmos possuem uma alta resistência no escuro, que decai proporcionalmente com a incidência de radiação. Entre os detectores mais comuns estão o sulfato de triglicina deuterado (DTGS) e o telureto de mercúrio e cádmio (criogenicamente utilizado).

O sinal de saída do detector é amplificado e convertido em um sinal de tensão que varia com o tempo e depois convertido de analógico para digital. Um laser de He/Ne de 316,4 nm é normalmente utilizado para controlar a frequência de conversão do sinal, medir a diferença de caminho óptico entre o divisor de feixe e o espelho móvel e ainda ajudar a corrigir variações de temperatura na fonte.

Uma das características dos equipamentos FTIR é que a medida é extremamente rápida, já que ocorre em todos os comprimentos de ondas simultaneamente e o cálculo da transformada é realizado por microprocessadores. Esta agilidade permite a obtenção de diversos espectros de uma mesma amostra (scan) em questão de segundos e a média dos scans possibilita a melhora da relação sinal-ruído (a melhora na relação sinal-ruído é proporcional a raiz quadrada do número de scans).

Antes de se iniciar a análise das amostras é necessário fazer um “espectro de fundo” ou “background”, ou seja, adquirir um espectro sem nenhuma amostra no compartimento. Este background terá absorções características de qualquer umidade ou gás carbônico que estejam no caminho óptico, bem como qualquer outro tipo de perda em virtude das respostas características do equipamento (fonte/ divisor de feixe/ detector). Quando se adquire um espectro, o background é subtraído de forma que o resultado final é somente o espectro da amostra, sem as interferências citadas anteriormente.

Outro parâmetro importante é a resolução utilizada para adquirir os espectros. Considera-se a metade da resolução como a densidade de pontos (ou seja, se a resolução configurada for 2 cm^{-1} , teremos um ponto espectral para 4000, 3999,... 401, 400 cm^{-1} , etc.). Resoluções maiores requerem que o espelho móvel percorra distâncias maiores (o tempo de aquisição do espectro aumenta).

1.6.1.5. Refletância total atenuada (ATR)

A combinação da espectroscopia no infravermelho com as teorias de reflexão tem promovido avanços nas análises de superfície. Técnicas específicas de refletância no IR podem ser divididas em áreas distintas de refletância especular: refletância difusa

e refletância interna. Refletância interna normalmente é designada como refletância total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*).

Os fundamentos da refletância total atenuada provêm dos trabalhos iniciais de Jacques Fahrenfort e N.J. Harrick, os quais em trabalhos independentes formularam teorias e sugeriram diversas aplicações para a técnica de ATR [55-63].

A espectroscopia de refletância total atenuada é uma técnica que permite a obtenção direta de espectros de pastas, adesivos e de sólidos, sem a necessidade de dissolução ou preparo de pastilhas.

O conceito da espectroscopia de reflexão interna origina do fato que a propagação da radiação em um meio opticamente denso com índice de refração n_1 sofre reflexão interna total na interface com um meio adjacente de menor densidade óptica (índice de refração $n_2 < n_1$). Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal da janela do dispositivo de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre refração e/ou reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa. O ângulo crítico θ_c é determinado segundo a equação 8:

$$\text{sen}\theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (8)$$

No ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra, de forma que esta componente da radiação, designada de onda evanescente, pode ser absorvida pela amostra em contato com a superfície da janela (neste caso, se refere à radiação como “atenuada”). Pela análise da Figura 1.7 pode ser obtido algumas propriedades características da onda evanescente, que é descrita pela interferência da onda incidente com a onda refletida. A intensidade de campo no meio de menor índice de refração não é zero, e existe um componente normal instantâneo do

fluxo de energia neste meio, cuja média no tempo é zero. Desta forma, não existe perda de energia e a propagação da radiação no material mais denso é internamente totalmente refletida.

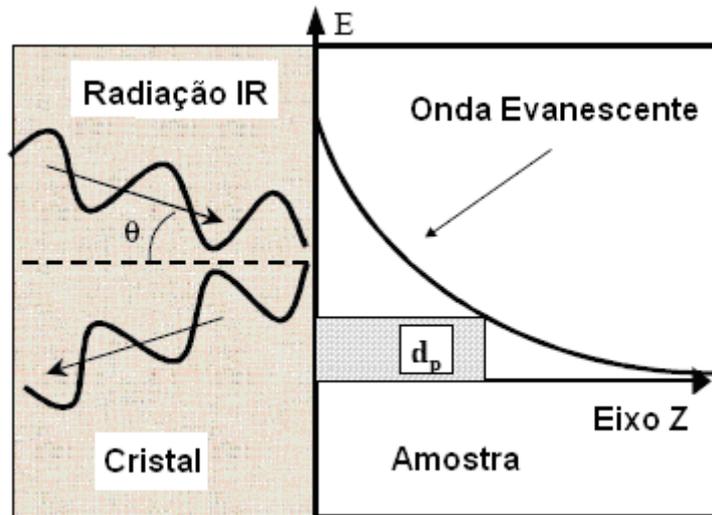


Figura 1.7. Esquema da onda evanescente formada na reflexão interna da interface cristal-amostra. A profundidade de penetração da onda na amostra é representada como d_p .

A onda evanescente é uma onda não transversa, a qual por definição possui componentes vetoriais em todas as direções espaciais, esta característica única tem muitas implicações. Dentre elas o fato da intensidade do campo diminuir com o aumento da distância no meio menos denso em relação à superfície na direção normal. Logo, o campo somente existe na vizinhança próxima da superfície.

O decaimento exponencial da amplitude do campo elétrico (E) no interior de meio menos denso pode ser descrito pela equação 9:

$$E = E_0 \exp \frac{-2\pi}{\lambda_1} \left(\text{sen}^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2} z \quad (9)$$

Onde E_0 é a amplitude inicial do campo elétrico, λ_1 é o comprimento de onda da radiação no meio mais denso (λ/n_1), λ é o comprimento da radiação no vácuo, θ é o ângulo de incidência, n_1 é o índice de refração do cristal ATR, n_2 é o índice de refração da amostra e z é a distância da superfície.

Um parâmetro conhecido como profundidade de penetração (d_p), foi definido como a profundidade na qual a intensidade de campo, E , decai para $E_0 \exp(-1)$. Em outras palavras, esta é a profundidade no meio menos denso, onde a amplitude da onda evanescente é somente 37% do seu valor inicial. A profundidade de penetração (d_p) é dada pela equação 10:

$$d_p = \frac{\lambda}{\{2\pi n_1 [\text{sen}^2(\theta) - (\frac{n_2}{n_1})^2]^{1/2}\}} \quad (10)$$

As caracterizações químicas das superfícies das amostras estudadas nos capítulos posteriores por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram realizadas em um equipamento Bomem modelo MB-100 com um acessório de ATR Pike MIRacle com ângulo de incidência de 45°, usando um cristal de ZnSe, purga de nitrogênio, 4 cm⁻¹ de resolução e 16 varreduras por amostra.

1.6.2. MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um tipo de microscopia eletrônica capaz de produzir imagens de alta qualidade da superfície da amostra [63-65]. Devido à forma na qual a imagem é gerada, imagens de MEV têm características tridimensionais e são utilizadas para avaliar as estruturas existentes na superfície de uma amostra [67]. Um feixe focado de elétrons varre a superfície da amostra, o mapa da varredura é sincronizado com o Tubo de Raios Catódicos (TRC). O brilho do TRC é

modulado pela corrente de elétrons secundários a partir da amostra, de tal forma que o TRC determina uma imagem pela variação de intensidade de elétrons secundários em função da posição sobre a amostra. Esta variação é dependente do ângulo de incidência do feixe focado na amostra, dessa forma produzindo uma imagem topográfica da amostra. Detectores diferentes podem ser usados para fornecer informações adicionais, como por exemplo, um detector de elétrons retro espalhados, que é capaz de diferir entre regiões da superfície com composição química diferente, pois elementos mais pesados são mais eficientes na emissão de sinal de elétrons retro espalhados em relação a elementos de menor massa atômica [68,69].

1.6.3 AFM

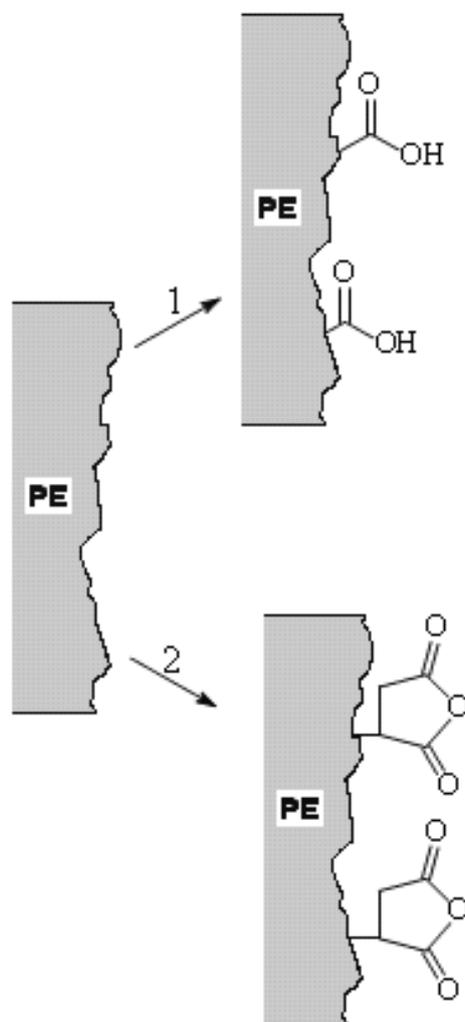
A primeira descrição da microscopia de força atômica foi publicada em 1986 por Binnig², Quate e Gerber [69,70]. A microscopia de força atômica produz imagens tridimensionais da superfície de sólidos com alta resolução e diferentemente da microscopia de varredura por tunelamento (STM), ela pode ser aplicada a amostras não condutoras tais como polímeros e cerâmicas [71-76]. Quando o microscópio de força atômica é operado no modo de contato, a superfície da amostra é varrida por uma fina ponta, a qual é montada sobre um suporte flexível, conhecido como “cantilever” [77]. A amostra é posicionada sobre um material piezolétrico, o qual controla a movimentação durante a varredura. Aspectos superficiais da amostra podem causar uma deflexão do cantilever. Esta deflexão é mais comumente medida por técnicas de feixe ótico: um laser é focado sobre o cantilever e refletido sobre um conjunto de fotodiodos. A avaliação do sinal pelos fotodiodos é usada para controlar a altura do cristal piezolétrico enquanto a amostra é varrida. O correspondente ajuste na altura do sinal é diretamente

² Gerd Binnig and Heinrich Rohrer receberam o premio Nobel de Física em 1986 pela invenção do microscópio de varredura por tunelamento.

relacionado com a topografia da amostra. Interações entre a superfície da amostra e a ponta da AFM são determinadas pela interação de moléculas ou átomos na superfície da amostra com a ponta. As forças relevantes na microscopia de força atômica (forças eletrostáticas, forças dipolar, forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio) têm sido estudadas como, por exemplo, no trabalho de Schönherr [77,78]. Schönherr no seu trabalho descreve uma análise das mais importantes teorias e modelos que são usados na atualidade para avaliação quantitativa de medida de força. Quando a AFM é usado para obter informações topográficas de amostra macias tais como biocamadas adsorvidas, a força lateral exercida pela ponta pode conduzir a formação de artefatos devido à penetração na amostra [79-81]. Este problema tem sido resolvido atualmente pelo desenvolvimento de uma técnica de AFM, conhecida como modo intermitente. No modo intermitente, o cantilever oscila com uma maior amplitude. A vibração é ajustada de forma que a ponta toque a superfície da amostra uma vez a cada período de vibração [79]. Desde que a ponta somente toque a amostra intermitentemente, a interação ponta-amostra (especialmente forças de cisalhamento) é reduzida, o que assegura distúrbios mínimos em camadas adsorvidas [82]. O uso desta técnica tem possibilitado pesquisadores obterem imagens, por exemplo, de agregação de proteínas nas superfícies tais como silício [79], silício metilado [80], monocamadas automontadas [81], filmes poliméricos [82] e mica [83].

Capítulo 2

FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIETILENO



2.1. Introdução

2.1.1 Oxidação com ácido crômico

A oxidação de hidrocarbonetos pode ser realizada de diversas formas, sendo possíveis métodos químicos e físicos [84,85]. A partir de hidrocarbonetos são produzidos misturas contendo diferentes grupos funcionais, sendo que os principais são álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos [86]. Dentre os possíveis grupos funcionais formados o que apresenta maior número de oxidação é o ácido carboxílico. Portanto, quanto maior a força do agente oxidante utilizado maior será o teor de grupos de ácido carboxílico gerado [87].

A formação seletiva de grupos de ácido carboxílicos na oxidação da superfície do PE é de grande interesse experimental, devido à reatividade destes grupos funcionais. Na oxidação da superfície do PE, apresentado neste trabalho, foi utilizado o ácido crômico, um agente oxidante forte [86-92]. O termo ácido crômico é empregado para designar espécies de cromo geradas na dissolução de sais de cromato, dicromato ou do trióxido de cromo em soluções ácidas. Na Figura 2.1 são apresentadas as estruturas das espécies H_2CrO_4 e $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, as quais são atribuídas à designação de ácido crômico. Estas duas espécies químicas não são encontradas isoladamente, existindo apenas em solução [93].

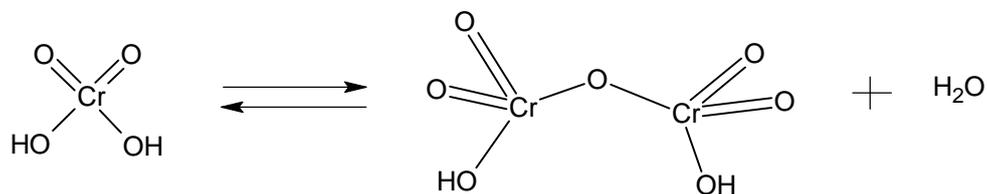
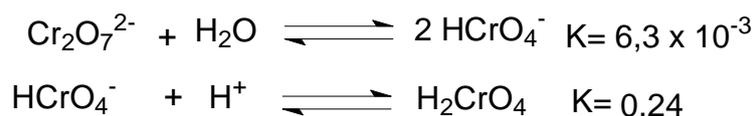


Figura 2.1. Estruturas e equilíbrio das espécies H_2CrO_4 e $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

As principais constantes de equilíbrio envolvidas na formação do ácido crômico para uma solução acidificada de dicromato estão representadas abaixo:



As espécies de cromo apresentam coloração característica, o trióxido de cromo é um sólido vermelho escuro, o sal de cromato de potássio apresenta coloração amarela, o dicromato de potássio é laranja e as soluções do ácido crômico são marrons. A formação das espécies de ácido crômico pode ser monitorada pela variação da coloração das soluções concentradas e acidificadas dos sais de cromato ou dicromato, que inicialmente apresentam-se na coloração característica do sal de origem e após alguns minutos são convertidas em uma solução de cor marrom.

2.1.2. *Enxertia de anidrido maleico*

Reações de enxertia em superfícies são técnicas versáteis para a introdução de grupos funcionais sobre diferentes substratos poliméricos, inclusive para polímeros apolares e com superfícies de baixa reatividade. O processo de funcionalização por enxertia ocorre pela reação direta dos monômeros com a superfície ativada por radicais livres. A enxertia de anidrido maleico é uma técnica de funcionalização de polímeros bem estabelecida e explorada em inúmeros trabalhos científicos nas últimas décadas [85,94-97].

Este processo foi esquematizado na Figura 2.2. A reação inicia-se com a formação de radicais que reage com o PEBD principalmente nos pontos de ramificação (1), radicais em carbonos terciários apresentam estabilidade superior aos radicais formados em carbonos secundários. A reação posterior ocorre entre a cadeia polimérica e um dos dois carbonos equivalentes do anidrido maleico (2). A próxima etapa é o rearranjo do sistema (3), nesta etapa ocorre à formação da dupla ligação entre a cadeia carbônica do PEBD e o anidrido maleico com a quebra da ramificação, este etapa não

ocorre quando a formação do radical ocorre em carbonos não-ramificados. Entretanto, a formação de radicais em carbonos secundários também promove a imobilização de anidrido maleico, e deve ser considerada, através da formação de unidades de anidrido succinico ligadas à cadeia polimérica via ligação simples [99,100].

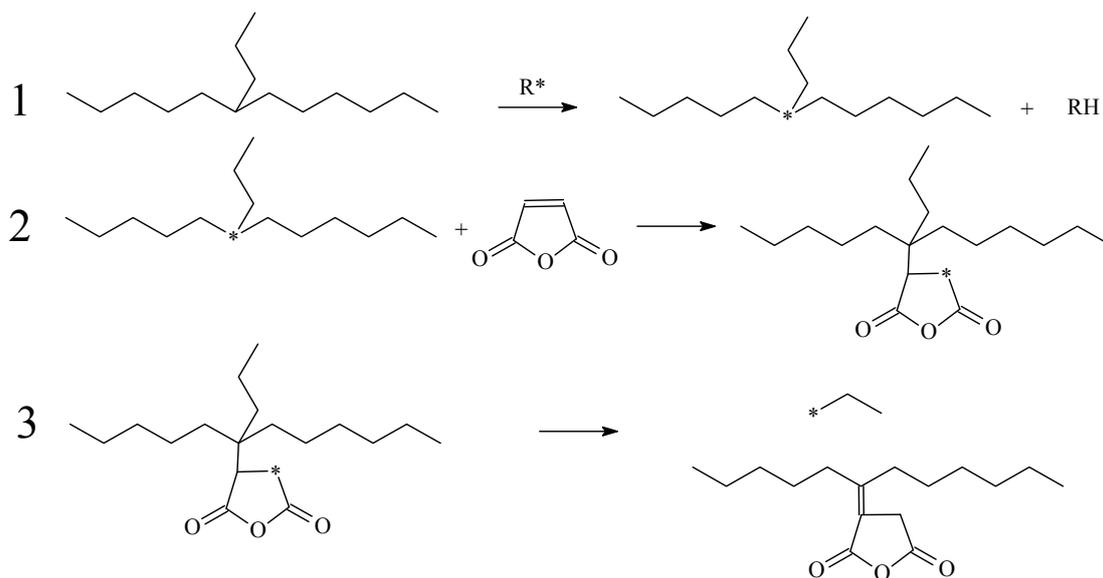


Figura 2.2. Mecanismo da enxertia radicalar do anidrido maleico na cadeia de PEBD (adaptação das referências 99 e 100).

2.2. Parte experimental

2.2.1. Filmes virgens

As amostras de PEBD comercial foram adquiridas na forma de filme, com espessura entre 150 e 250 μm . Os filmes foram cortados em retângulos de 3x2 cm. As amostras de PEBD cortadas foram submetidas a um processo de limpeza. O processo de limpeza da superfície foi realizado em um extrator Soxhlet utilizando acetona durante 12 h. Após a extração em Soxhlet as amostras foram manuseadas apenas com a utilização de pinças.

2.2.2. Oxidação com Ácido Crômico

A solução de ácido crômico foi preparada por meio da dissolução de 10 g de dicromato de potássio (K_2CrO_7), em 40 g (21,7 mL) de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , (conc.), 97,5%) sob agitação e aquecimento (70 °C), durante 1 hora.

As amostras de PEBD foram imersas na solução de ácido crômico, onde permaneceram por 5 minutos. A temperatura da solução foi mantida constante a 70 °C sem agitação.

Após serem retirados da solução de ácido crômico as amostras foram lavadas com água destilada por 3 vezes. Em seguida, as amostras foram mergulhadas em ácido nítrico (66%) a quente (50 °C) para a dissolução de possíveis resíduos de sais inorgânicos formados no processo de oxidação. Posteriormente, as amostras foram lavadas extensivamente com água destilada.

2.2.3. Enxertia de anidrido maleico

As amostras de PEBD foram imersas em uma solução de 80 mL de anidrido acético contendo 4 g de anidrido maleico. A temperatura do sistema foi mantida constante a 100 °C com forte agitação. Em seguida, foi adicionado ao sistema 0,22 g de peróxido de benzoíla sob agitação por 6 h. Em seguida, as amostras foram retiradas da solução e lavadas por três vezes com acetona, depois de lavadas as amostras foram mantidas em acetona por 12 h. Após 12 h em acetona as amostras foram lavadas extensivamente com água destilada.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. *Oxidação com Ácido Crômico*

A funcionalização da superfície dos filmes de PE foi realizada por dois diferentes métodos. No primeiro, a superfície do PE foi oxidada quimicamente com ácido crômico. Na oxidação do PE com o ácido crômico ocorreu a formação seletiva de grupos de ácido carboxílico. As mudanças nas espécies químicas na superfície do PE pelo processo de oxidação podem ser verificadas nos espectros de FTIR-ATR na Figura 2.3. No espectro do filme oxidado, Figura 2.3.b, surge um sinal alargado em 1713 cm^{-1} característico de estiramento C=O de carbonilas, sinal não presente na amostra do PE (Figura 2.3a).

A determinação da quantidade relativa de carbonilas que pertençam a ácido carboxílico pode ser realizada tratando o filme oxidado com solução básica para a neutralização dos grupos ácidos e formação de carboxilatos. Dessa forma, o filme de PE oxidado foi mergulhado em uma solução 1 mol/L de NaOH onde permaneceu durante 2 h sob aquecimento à temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. O espectro de FTIR-ATR do filme de PE oxidado e neutralizado, Figura 2.3.c, evidencia a formação de carboxilatos na superfície do PE provenientes de ácido carboxílico, pelo aparecimento de um pico em 1565 cm^{-1} característico do estiramento C=O de carboxilatos. Entretanto o pico em 1713 cm^{-1} está presente, porém com menor intensidade o que indica a existência de aldeídos e cetonas na superfície do PE oxidado, pois tais grupos não são convertidos em carboxilatos. Comparando os espectros do PE oxidado antes e depois do tratamento com NaOH, pode-se afirmar que na oxidação de PE com ácido crômico são formados grupos carbonílicos (cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos), sendo que os grupos preferencialmente formados são os ácidos carboxílicos. A presença de álcoois não pode ser verificada pela ausência de sinais referentes aos modos de vibração característicos de hidroxilas.

Outro fator que deve ser ressaltado é que a conversão de ácidos carboxílicos em carboxilatos por meio de uma solução aquosa básica indica que tais grupos estão concentrados em região de baixa espessura na superfície acessível à solução aquosa. Esta afirmativa é embasada no fato do PE ser um polímero altamente hidrofóbico, portanto a penetração da solução aquosa se restringe a uma pequena faixa superficial.

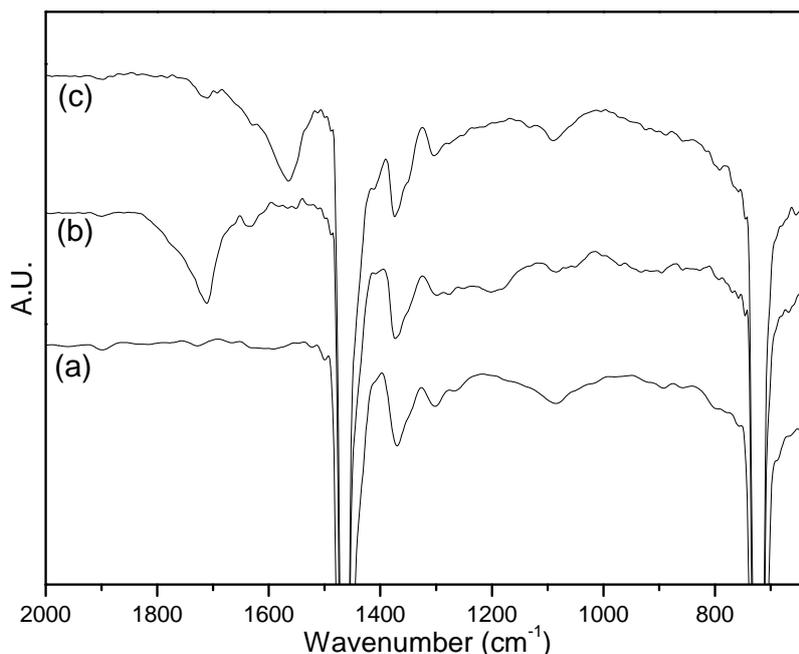


Figura 2.3. Espectros de ATR-FTIR do (a) PE virgem, (b) PE oxidado e (c) PE oxidado tratado com solução de 1 mol/L de NaOH.

2.3.2. *Enxertia de anidrido maleico*

O segundo método utilizado foi a enxertia radicalar do anidrido maleico sobre o PE. Nesta reação o anidrido maleico se liga ao PE na forma de anidrido succinico, como demonstrado na Figura 2.2., assim como na forma de pequenos oligômeros de anidrido succinico [99,100]. A superfície funcionalizada com anidrido é caracterizada pela presença de bandas referentes à função química anidrido no espectro de FTIR-ATR, Figura 2.4., em 1785 e 1720 cm⁻¹ devido a modos de estiramento simétrico e

assimétrico da carbonila e as bandas em 1184 e 918 cm^{-1} resultantes do estiramento $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$ de anidridos cíclicos. A reatividade da superfície funcionalizada com grupos anidrido foi testada tratando a amostra com uma solução 1 mol/L de NaOH durante 2 h a 50 °C. O tratamento da superfície funcionalizada com grupos anidrido na solução de NaOH promoveu à hidrólise incompleta dos grupos anidridos e a parcial neutralização dos grupos de ácido carboxílico formado na hidrólise. Estas afirmações estão em concordância com o espectro de FTIR-ATR do filme após o tratamento com a solução de NaOH evidenciado na Figura 2.4c. Verifica-se que as bandas em 1785, 1185 e 918 cm^{-1} atribuídas aos grupos anidrido sofreram uma redução de intensidade. No entanto, a intensidade do sinal em 1720 cm^{-1} permaneceu praticamente inalterada, o que pode ser justificado pelo sinal referente ao estiramento de carbonilas dos grupos ácido carboxílico formado na hidrólise dos grupos anidrido sobreposto com o sinal do estiramento simétrico de carbonilas de grupos anidrido remanescentes. Em 1576 cm^{-1} surgiu um sinal intenso atribuído ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de carboxilato, os quais são provenientes da neutralização de grupos ácidos carboxílicos formados na hidrólise. A incompleta conversão dos grupos anidrido no tratamento da superfície com a solução de NaOH é devido à presença de grupos anidridos em regiões não acessíveis a solução. A funcionalização dos filmes de PE por reações heterogêneas gera uma distribuição de grupos funcionais contidos em um espaço tridimensional na região superficial. A concentração dos grupos funcionais é máxima na superfície exposta e diminui no sentido da superfície para o volume do filme, onde a concentração se aproxima de zero. A penetração da solução aquosa em contato com o PE no filme polimérico é limitada a uma região de pequena profundidade onde a concentração de grupos hidrofílicos é alta. Conseqüentemente, grupos funcionais localizados em regiões mais profundas, onde a densidade de grupos funcionais é pequena, não é acessível à solução aquosa devido à

hidrofobicidade da região. Fato decorrente dessa variação de concentração de grupos funcionais em função da espessura da camada modificada é que grupos localizados em regiões não acessíveis à solução aquosa são acessíveis ao monitoramento por FTIR-ATR. A radiação infravermelha penetra aproximadamente um quarto do comprimento de onda da luz observada (1200 nm a 1700 cm^{-1}).

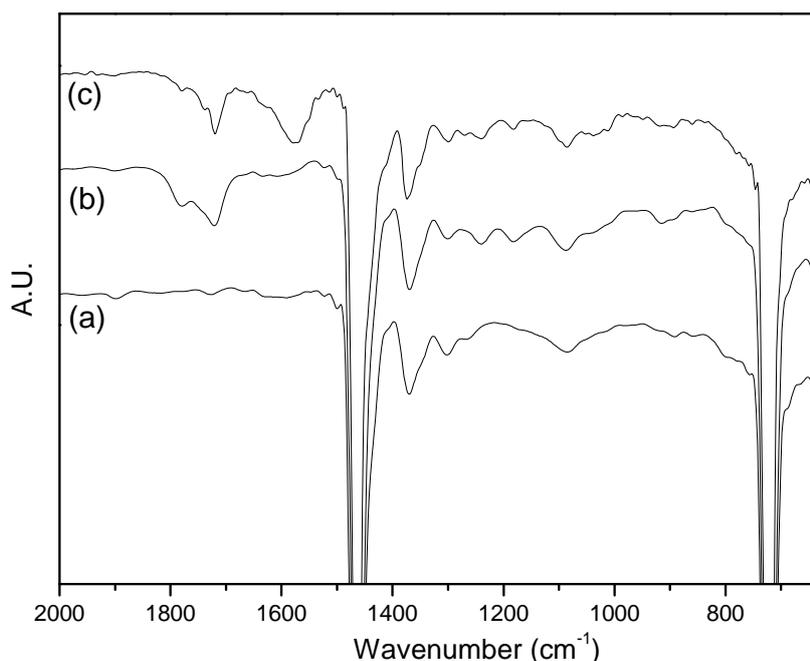


Figura 2.4. Espectros de ATR-FTIR do (a) PE virgem, (b) PE enxertado com anidrido maleico e (c) PE enxertado com anidrido maleico tratado com solução de NaOH 1 mol/L.

2.3.3 Morfologia dos filmes modificados

A morfologia da superfície dos filmes oxidados é bem diferente da morfologia do filme de PE virgem, que pode ser analisada na Figuras 2.5. Comparando as micrografias de MEV pode ser notada uma mudança perceptível na superfície do filme oxidado pelo surgimento de vários buracos distribuídos por toda a superfície do filme.

Pelas imagens de AFM, na Figura 2.6., pode-se afirmar que durante o processo de oxidação ocorre um aumento na rugosidade da superfície do PE.

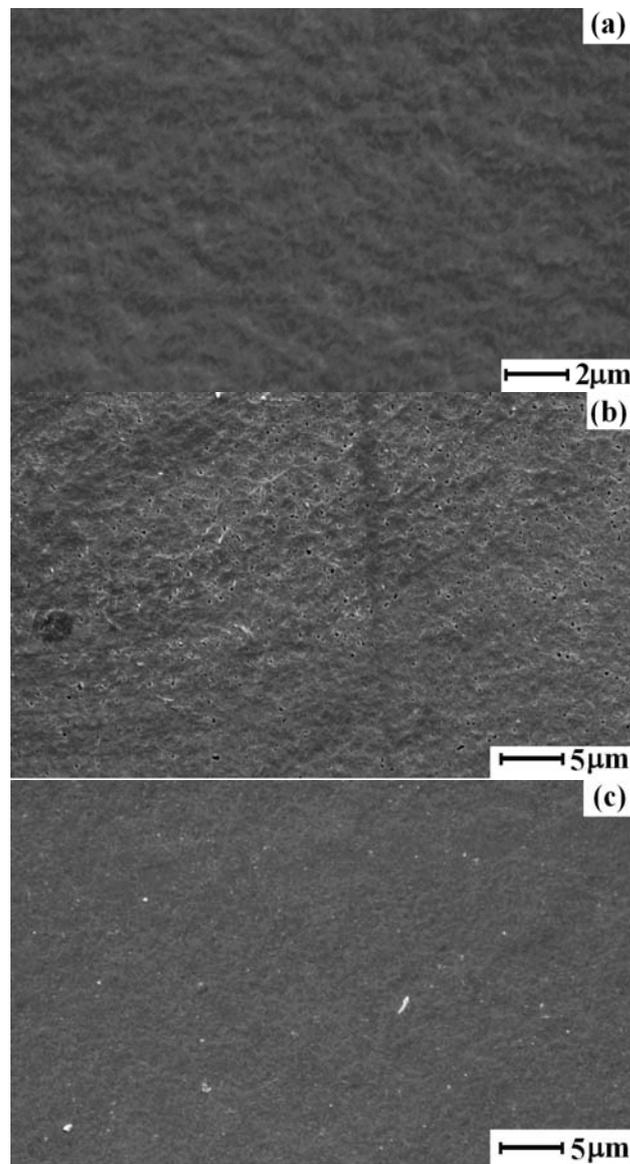


Figura 2.5. Micrografias de MEV do (a) PE virgem, (b) PE oxidado e (c) PE enxertado com anidrido maleico.

A micrografia de MEV do filme de PE enxertado com anidrido maleico também é apresentada na Figura 2.5., e nela pode-se perceber a presença de arranjos regulares na superfície, os quais não estão presentes na micrografia de MEV do PE virgem. Na Figura 2.6c pode se visualizar estruturas bem definidas que se assemelham a

morros uniformemente distribuídos no filme de PE enxertado com anidrido maleico. O surgimento destas estruturas deve ser resultante da deformação na superfície do PE durante o processo de enxertia. O processo de deformação provoca um aumento na área interfacial, tal processo é facilitado pelo prolongado tempo de reação e pela temperatura empregada na reação, próxima ao ponto de fusão do substrato. As estruturas que se assemelham a morros formados durante a enxertia do anidrido maleico são mantidas por que os filmes foram removidos da solução de anidrido acético a 100 °C e imediatamente mergulhados em acetona na temperatura ambiente.

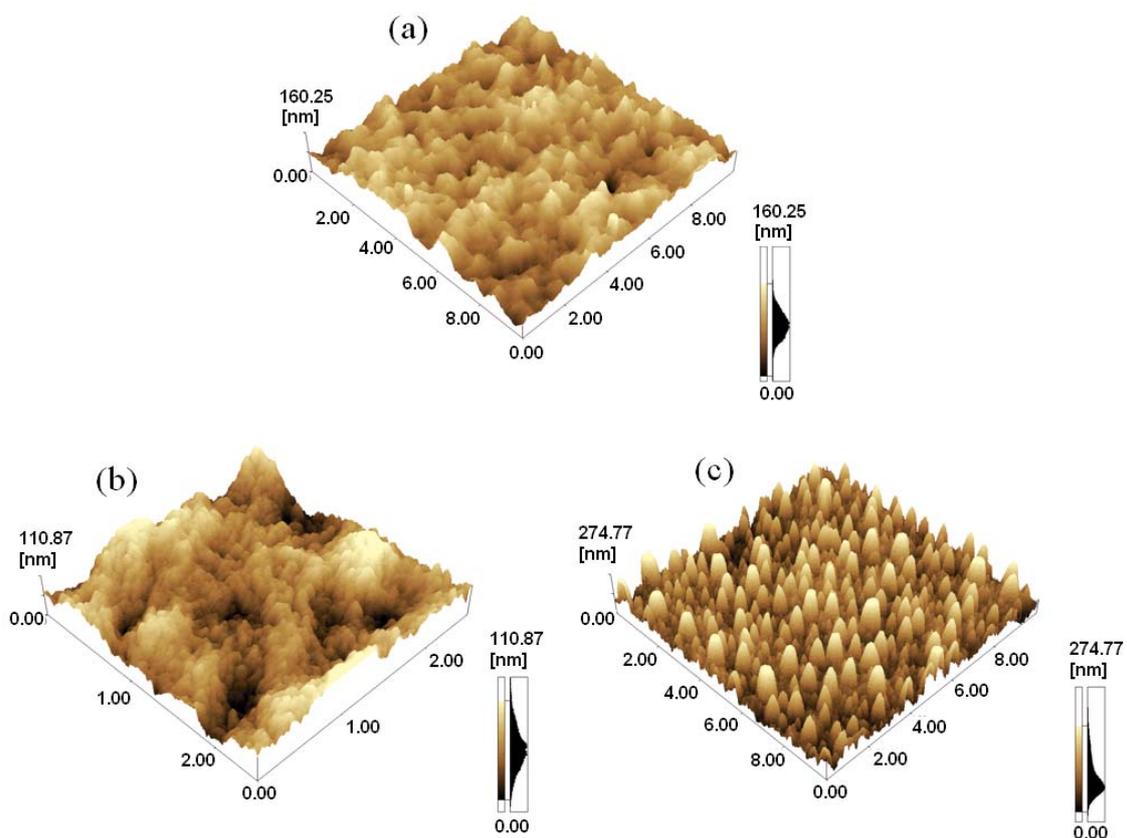


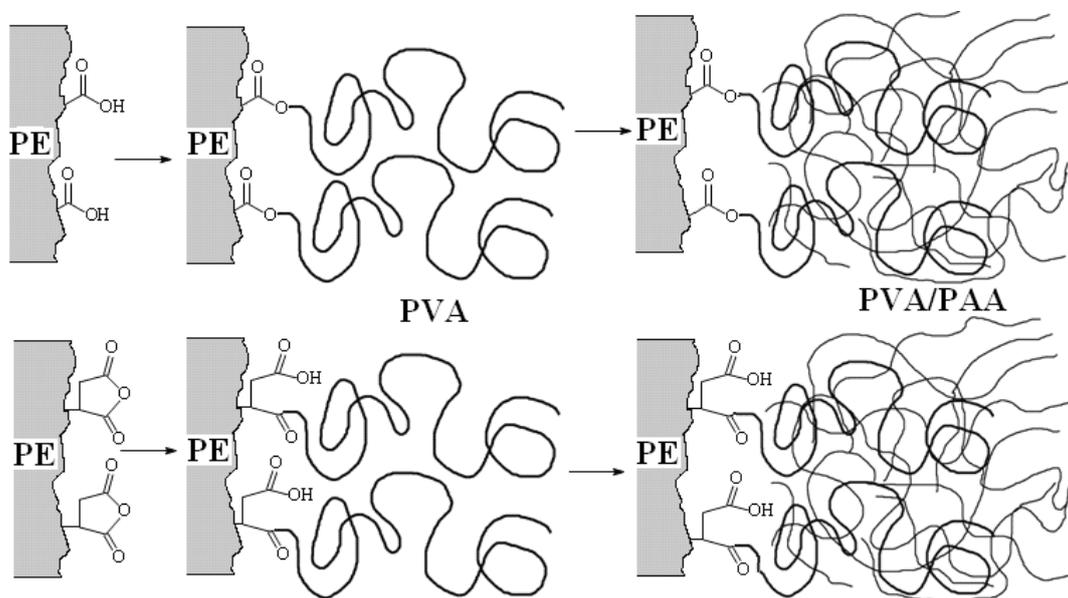
Figura 2.6. Imagens de AFM do (a) PE virgem, (b) PE oxidado e (c) PE enxertado com anidrido maleico.

2.4 Conclusão

A oxidação química com ácido crômico e a enxertia radicalar com anidrido maleico são métodos adequados de introdução de grupos reativos a superfície do PE, e estes grupos estão imobilizados na superfície através de ligações covalentes. Na oxidação com ácido crômico, praticamente todos os grupos de ácido carboxílico são acessíveis para reagir com espécies químicas presente em uma solução aquosa, conseqüentemente todos os grupos de ácido carboxílico estão imobilizados em uma camada superficial de baixa profundidade. Na enxertia radicalar do anidrido maleico no filme de PE, uma fração dos grupos anidridos estão localizados em uma região inacessível em relação à reação com espécies químicas presente em uma solução aquosa. Estes grupos estão alguns nanômetros abaixo da superfície, em uma região sensível a técnica de FTIR-ATR.

Capítulo 3

MÚLTIPLAS CAMADAS ULTRAFINAS DE POLÍMEROS HIDROFÍLICOS COVALENTEMENTE IMOBILIZADOS SOBRE FILMES DE POLIETILENO.



3.1. Introdução

Camadas poliméricas ultrafinas imobilizadas têm sido utilizadas para melhorar a desempenho de materiais sólidos. A imobilização de polímeros pode viabilizar o controle de muitas propriedades tais como a adesão, molhabilidade, fricção, adsorção, permeabilidade, imobilização de catalisadores e biocompatibilidade [101-103]. Estas características são muito importantes em várias aplicações tecnológicas [104-106].

Camadas poliméricas ultrafinas imobilizadas promovem uma modificação superficial permanente através de ligações covalentes entre as moléculas do polímero imobilizado e a superfície do substrato [107-111]. Conseqüentemente, os materiais sólidos usados como substratos devem possuir grupos reativos ou acessíveis aos grupos reativos dos polímeros a serem ancorados [112,113]. Polietileno é um material atrativo para a modificação superficial devido a suas propriedades de volume, entretanto, o PE é um hidrocarboneto e deve ser previamente funcionalizado para que possa ancorar as camadas poliméricas [114-119].

O preparo de múltiplas camadas ultrafinas de polímeros hidrofílicos covalentemente ancorados sobre filmes de polietileno foi efetuado através de estratégias simples e reprodutíveis, explorando as técnicas de funcionalização discutidas no capítulo 2. As técnicas de funcionalização utilizadas geram superfícies contendo grupos funcionais reativos, ácido carboxílico e anidrido, concentrados em uma região superficial de baixa profundidade e, dessa forma, as alterações nas propriedades de volume do PE são evitadas.

O procedimento utilizado para ancorar a primeira camada polimérica sobre as superfícies funcionalizadas minimiza o efeito do processo de reconstrução superficial. A imobilização da primeira camada ocorre em uma temperatura acima da temperatura de fusão do substrato e abaixo da temperatura de fusão do polímero (álcool polivinílico-

PVA) recoberto sobre o substrato de PE. O substrato (PE) no estado fundido permite a migração e a orientação dos grupos hidrofílicos em relação à interface com o polímero hidrofílico ao seu redor (PVA). Em adição, o procedimento utilizado favorece a obtenção de altos valores de conversão na reação de esterificação entre os grupos reativos na superfície do substrato e os grupos hidroxilas do PVA. Isto resulta em uma camada ancorada com alta densidade de macromoléculas por unidade de superfície.

Na imobilização da segunda camada, foi utilizado um polímero contendo grupos reativos em relação aos grupos do polímero constituinte da primeira camada. O ácido poliacrílico foi escolhido devido aos grupos ácidos carboxílicos e também por que o PAA pode formar blendas miscíveis com o PVA ancorado na primeira camada [120]. A miscibilidade do PVA com o PAA permite a imobilização do PAA em diferentes regiões da primeira camada, como nos trens, alças e caudas³, gerando uma segunda camada firme e irreversivelmente ligada.

A imobilização de PAA sobre substratos sólidos foi descrita na literatura como uma forma de introduzir grupos carboxílicos. Isto pode ser usado em um grande número de aplicações, tais como em posteriores reações de imobilização de biomoléculas através de ligações covalentes [121-126].

3.2. Parte Experimental

As amostras de PE funcionalizado com ácido carboxílico e com anidrido foram preparadas de acordo com o procedimento demonstrado no capítulo 2.

³ Trens, alças e caudas (*trains*, *loops* e *tails*) são denominações utilizadas para descrever segmentos de polímeros adsorvidos.

3.2.1. Procedimento de imobilização do PVA.

Os filmes funcionalizados pelos métodos de oxidação com ácido crômico e enxertia de anidrido maleico foram colocados em placas de Petri e recobertos com uma solução aquosa 5% (m/v) de PVA (88% hidrolisado com M_w na faixa de 13000 a 23000). As placas de Petri foram mantidas em uma estufa durante 24 h a 70 °C para a evaporação do solvente. Na seqüência, a temperatura foi elevada para 140 °C onde as amostras permaneceram por mais 2 h. Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à extração em soxhlet por 10 h (~50 ciclos) usando água destilada para remover o PVA não ligado ao substrato.

3.2.2. Polimerização do PAA

O PAA foi preparado por meio da polimerização térmica de 5 mL de ácido acrílico (Acros organics, 99,5%), 50 mg de peróxido de benzoíla e 30 mL de tetrahidrofurano (THF) (Acros organics, 99%) sobre refluxo por 2 h.

Após o refluxo a solução foi evaporada sob pressão reduzida. Ao término da evaporação do solvente no rota evaporador, a temperatura foi elevada a 60 °C, e mantida constante por uma hora, para a remoção de possíveis monômeros de ácido acrílico que não foram consumidos durante a polimerização.

3.2.3. Procedimento de imobilização do PAA.

As amostras preparadas no procedimento descrito no item 3.2.1 foram colocadas em placas de Petri e recobertas com uma solução aquosa 5% (m/v) de PAA. As placas de Petri foram colocados em uma estufa a 70 °C durante 24 h para permitir a evaporação do solvente. Logo em seguida, a temperatura foi elevada para 140 °C durante 2 h para possibilitar a reação de esterificação entre os grupos do PVA e do PAA.

Ao término do tratamento térmico, a camada de PAA não ligada ao substrato foi removida por extração em Soxhlet durante 10 h (~50 ciclos) com água destilada.

As amostras preparadas de acordo com os procedimentos 3.2.1 e 3.2.3 foram secas em fluxo de nitrogênio (N₂) e mantidas sob vácuo. As reações químicas propostas nestes procedimentos são mostradas na Figura 3.1 e o procedimento de imobilização dos polímeros é ilustrado na Figura 3.2.

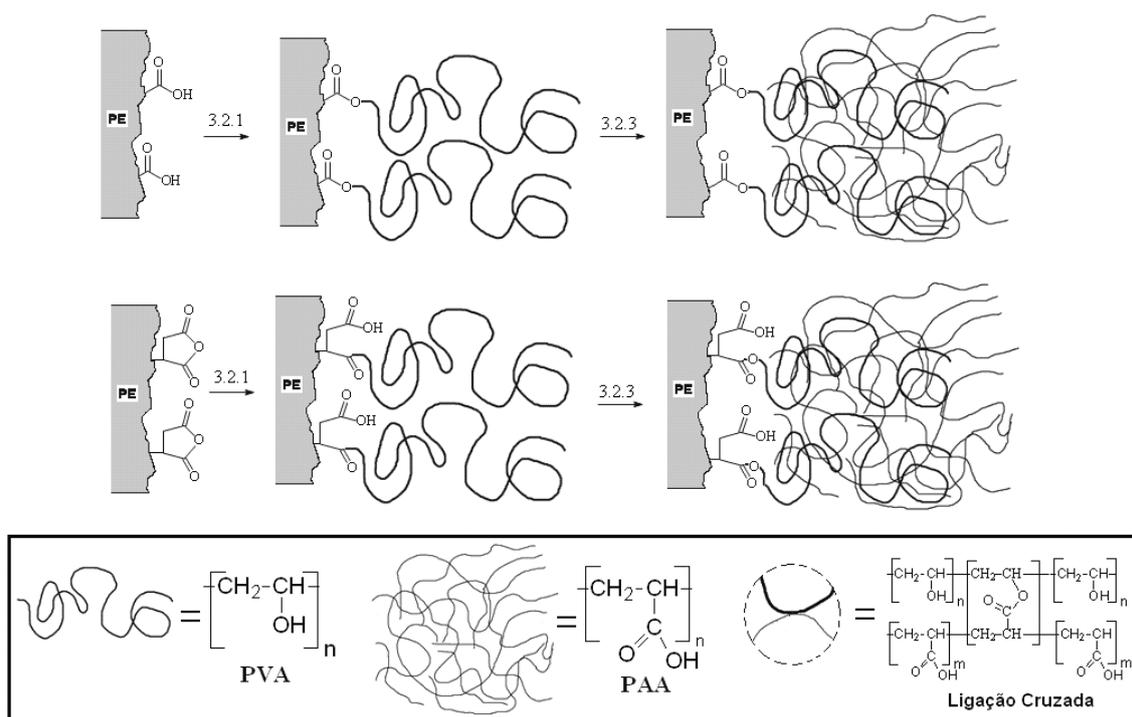


Figura 3.1. Representação esquemática de reações químicas propostas para os procedimentos de modificação do PE.

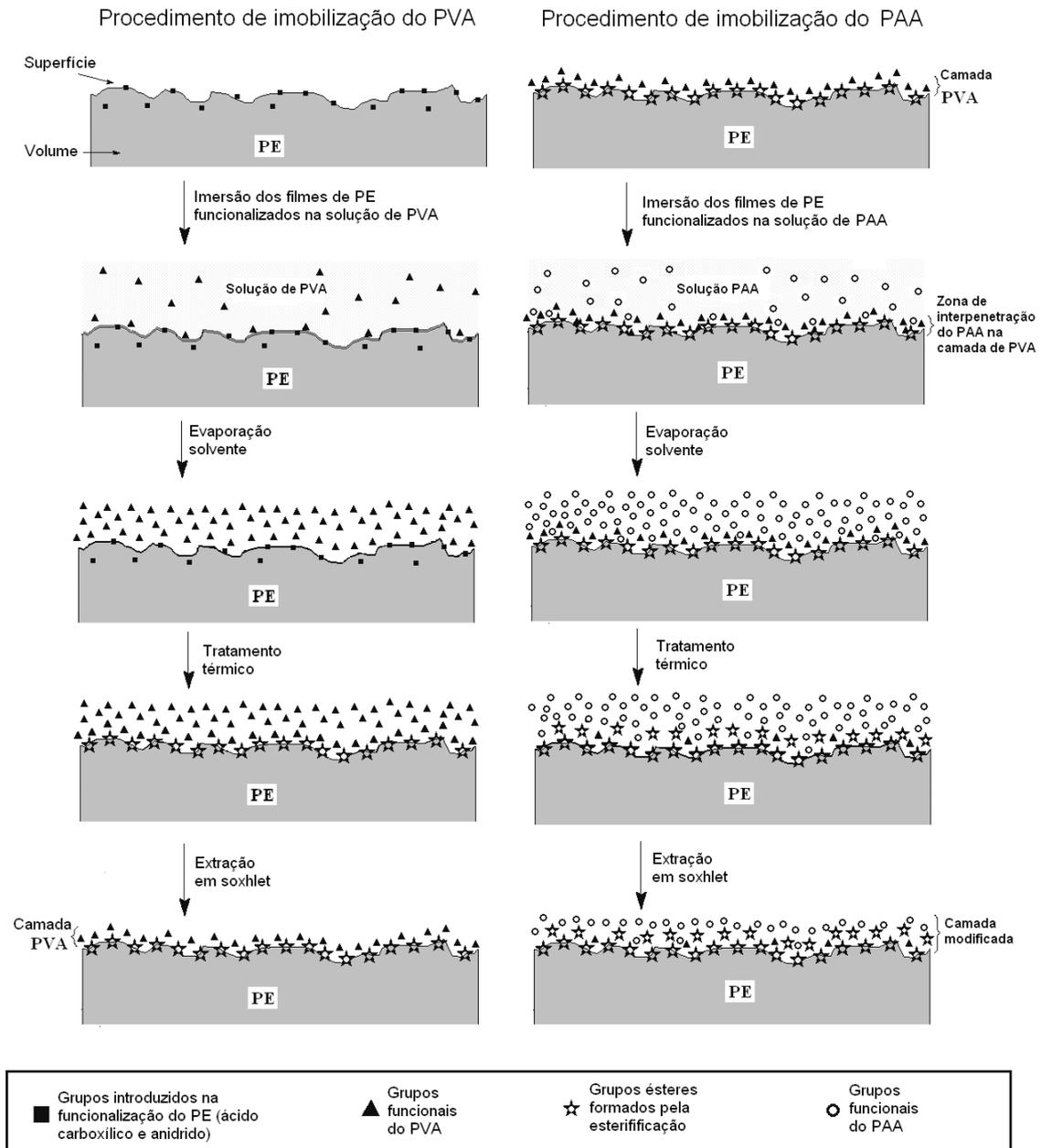


Figura 3.2. Ilustração das reações químicas dos polímeros (PVA e PAA) nas interfaces durante o processo de imobilização.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Procedimento de imobilização do PVA.

A imobilização do PVA teve início por meio da evaporação do solvente de uma solução de PVA contendo filmes imersos de PE funcionalizado. Após a evaporação do solvente, uma película de PVA é depositada sobre os filmes de PE funcionalizados. A deposição de PVA sobre os filmes de PE funcionalizado possibilitou o contato físico entre as hidroxilas do PVA e os grupos funcionais, ácido carboxílico ou anidrido, presentes na superfície do filmes.

O PVA e o PE são polímeros semicristalinos. A reação de imobilização foi efetuada em uma temperatura acima do ponto de fusão do PE (~113 °C) e abaixo do ponto de fusão do PVA (~222 °C). A forma rígida do PVA depositado ao redor do PE fundido durante o tratamento térmico permitiu a manutenção da forma física do substrato. A mobilidade das macromoléculas do PE permite a migração e a orientação dos grupos hidrofílicos (ácido carboxílico e anidrido) na direção da interface, reduzindo a tensão interfacial entre o PVA e o PE.

Após o tratamento térmico, o substrato recoberto com as moléculas de PVA foi submetido a um intenso processo de extração objetivando a completa remoção de macromoléculas de PVA não ligadas covalentemente. Os espectros de FTIR-ATR dos filmes de PE funcionalizados com ácido carboxílico e com anidrido após a imobilização do PVA são apresentados nas Figuras 3.3c e 3.4c. O sucesso da imobilização do PVA é confirmado pela presença de bandas características do PVA em 3360 cm^{-1} devido ao estiramento das hidroxilas, em 1091 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação C-O de álcoois secundários, e em 1269 cm^{-1} devido à distorção angular das hidroxilas. Outro dado que corrobora a imobilização do PVA são as mudanças na região de 1700 cm^{-1} . A banda alargada apresentada pelo filme de PE oxidado inicialmente em 1713 cm^{-1} se torna um sinal mais estreito centrado em 1717 cm^{-1} (Figure 3.3c) O duplo sinal referente aos estiramentos da carbonila nos grupos anidridos também é convertido em um único

sinal estreito em 1717 cm^{-1} (Figure 3.4c). Estes fatos estão em concordância com a proposta de conversão dos grupos de ácido carboxílico e anidrido para grupos ésteres ocorrendo, portanto, com alto taxa de conversão. O desaparecimento dos sinais de grupos anidridos indica que mesmo os grupos localizados inicialmente em regiões um pouco mais profundas, como anteriormente discutidas, foram consumidos na reação que ocorreu na interface.

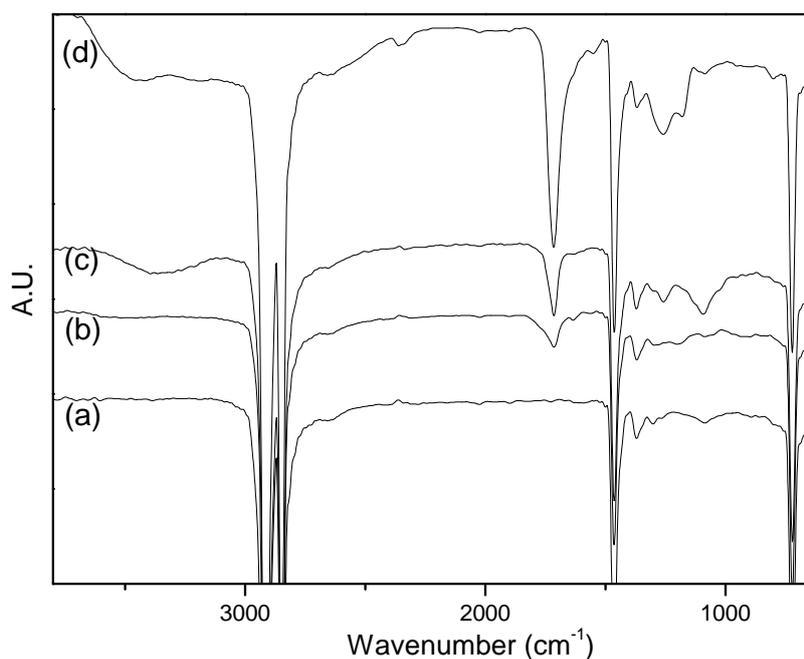


Figura 3.3. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE virgem, (b) PE oxidado, (c) PE após a imobilização do PVA e (d) PE após a imobilização do PAA.

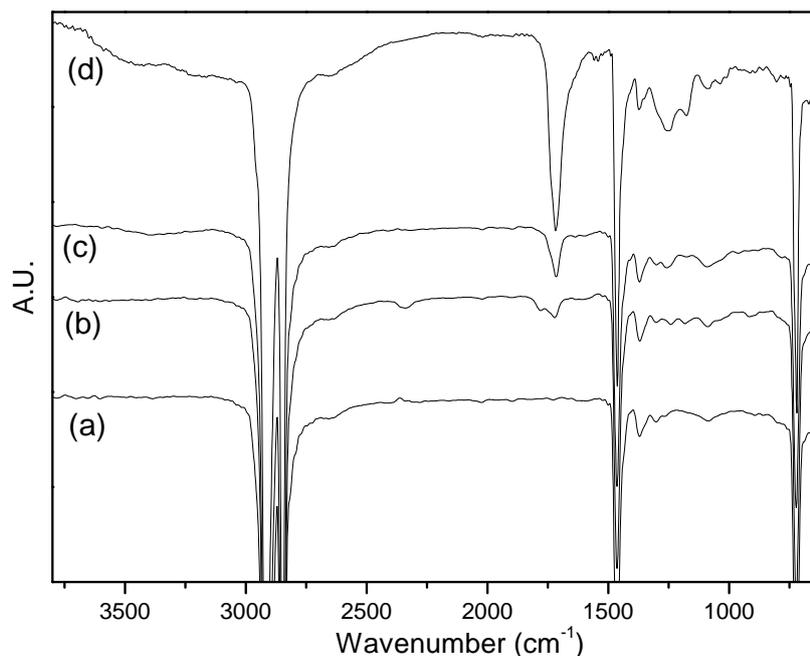


Figura 3.4. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE virgem, (b) PE enxertado com anidrido maleico, (c) PE após a imobilização do PVA e (d) PE após a imobilização do PAA.

A composição química das duas amostras distintas com a camada de PVA imobilizada analisada por FTIR-ATR são similares, mas as morfologias da superfície dos filmes são extremamente diferentes. Nas micrografias de MEV nas Figuras 3.5a e 3.5b, pode ser constatado que a amostra com a camada de PVA imobilizado obtido a partir do filme de PE funcionalizado com ácido carboxílico é lisa e não apresenta irregularidades. A superfície da amostra de PE com a camada imobilizada de PVA obtido a partir do filme de PE funcionalizado com anidrido é mais irregular e apresenta alguns detalhes que se assemelham a semi-esferas de diversos tamanhos. A análise da topografia das amostras de PE com a camada de PVA nas imagens de AFM nas Figuras 3.6a e 3.6b evidencia que a topografia da superfície dos filmes com a camada de PVA é dependente da topografia do substrato de origem, filmes de PE funcionalizados.

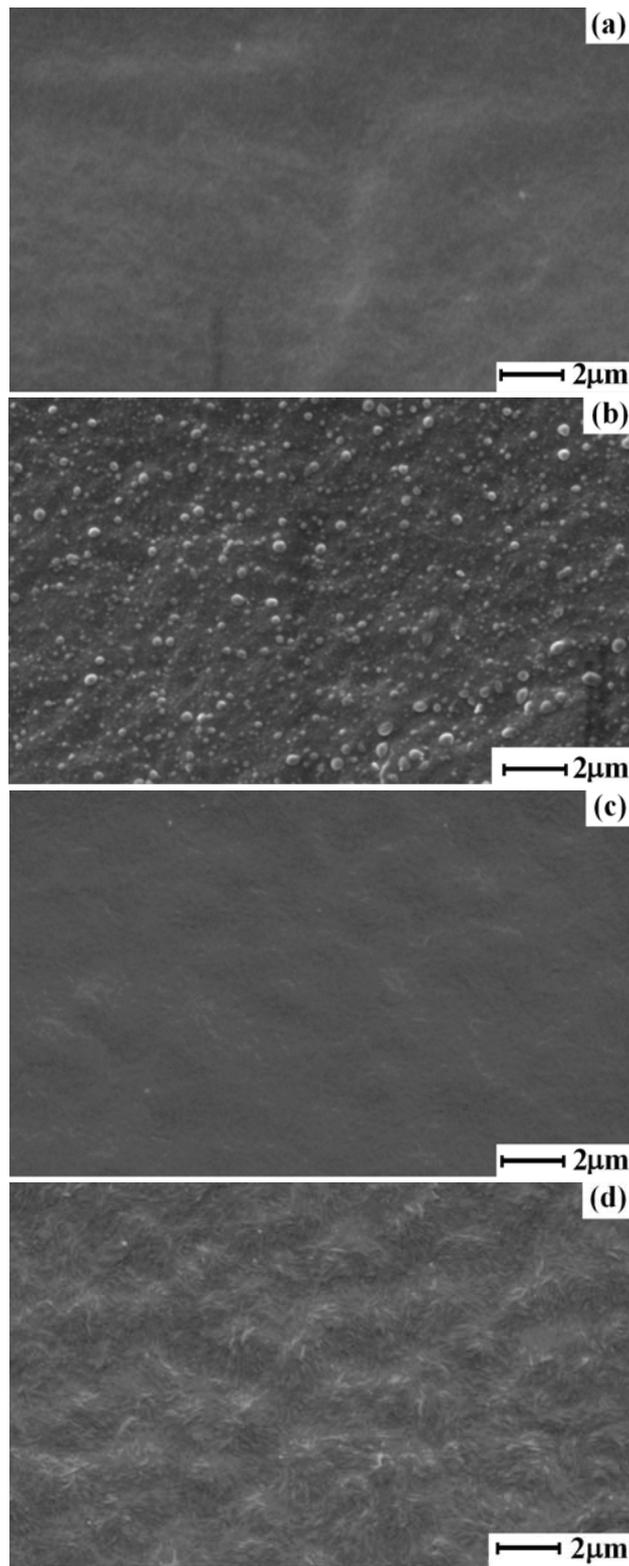


Figura 3.5. Micrografias de MEV (a) PVA immobilizado sobre filme de PE oxidado, (b) PVA immobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico, (c) PAA immobilizado sobre filme de PE oxidado e (d) PAA immobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico.

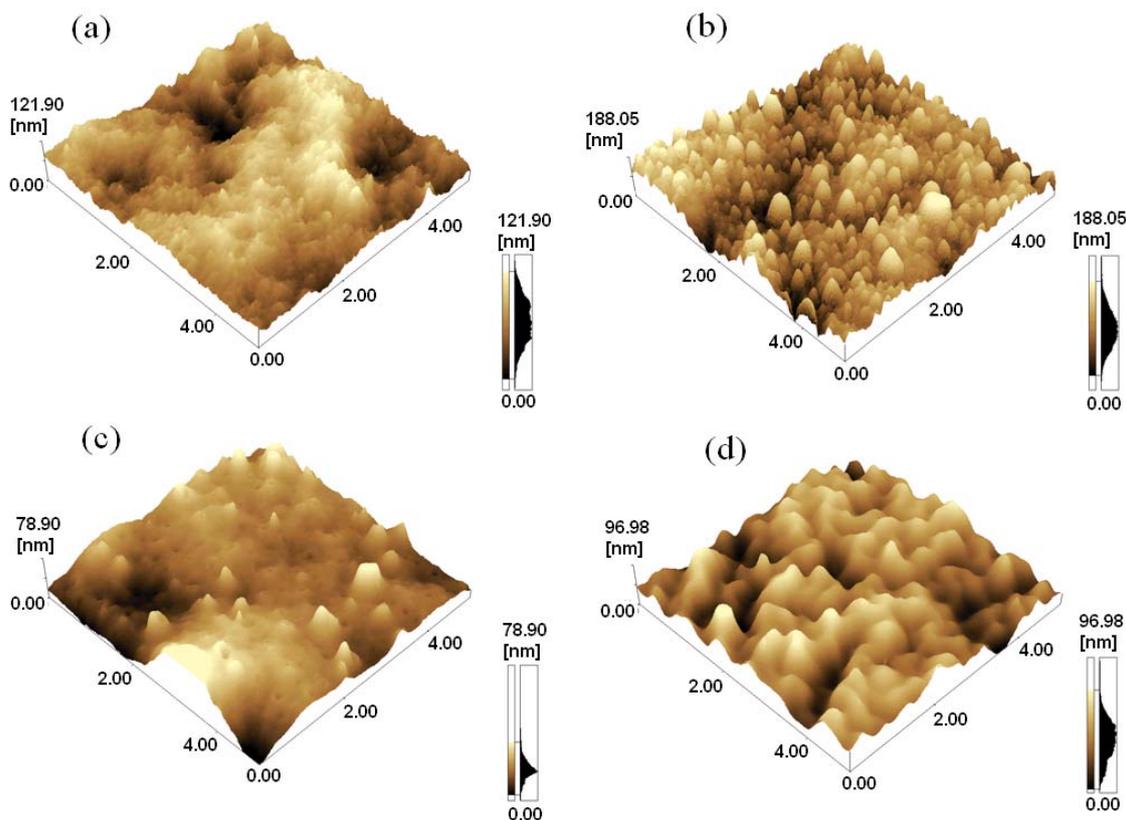


Figura 3.6. Imagens de AFM dos (a) PVA immobilizado sobre filme de PE oxidado, (b) PVA immobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico, (c) PAA immobilizado sobre filme de PE oxidado e (d) PAA immobilizado sobre filme de PE enxertado com anidrido maleico.

A comparação das imagens de AFM das amostras de PE com a camada immobilizada de PVA com as imagens de AFM dos filmes funcionalizados com ácido carboxílico e anidrido revelam que a immobilização do PVA apenas torna a superfície mais lisa, entretanto, os padrões superficiais são mantidos. Este fato indica que a deposição de PVA, sobre os filmes de PE funcionalizado na primeira etapa da modificação, além de garantir o contato físico entre as espécies do PVA e os grupos residentes na superfície do PE possibilitando a reação de esterificação, também atua na manutenção da forma física do substrato e dos padrões superficiais.

3.3.2. Procedimento de imobilização do PAA.

A imobilização da segunda camada foi conduzida por um método similar ao usado para a primeira camada. A metodologia utilizada favorece a interpenetração dos segmentos de PAA na primeira camada imobilizada de PVA. Quando interfaces entre dois polímeros são formadas, o fenômeno da interpenetração deve ser considerado [7]. A extensão da interpenetração depende de fatores termodinâmicos e geométricos. A deposição do PAA sobre a superfície contendo a monocamada de PVA foi realizada pela evaporação de uma solução aquosa de PAA em contato com o substrato sob uma temperatura de 70 °C. A grande mobilidade dos segmentos do PAA na solução aquosa facilita a penetração na monocamada de PVA. Os dois polímeros, PVA e PAA, são completamente miscíveis e este fato evita que durante o processo de evaporação do solvente ocorra segregação de fase na região de interpenetração. Dessa forma, no sistema em questão, todos os grupos hidroxilas das macromoléculas de PVA podem sofrer esterificação, por reação no estado sólido com os grupos de ácido carboxílicos do PAA.

Os espectros de FTIR-ATR dos filmes após o processo de extração para a remoção de moléculas de PAA não covalentemente ligadas (Figura 3.3d e 3.4d) revelaram que a imobilização do PAA ocorreu em ambos os substratos utilizados. Nos espectros de FTIR-ATR surgiram sinais referentes ao PAA em 3448, 1715, e 1255 cm^{-1} , relativos aos estiramentos das ligações O-H, C=O e C-O, respectivamente. Os modos vibracionais do PAA nos espectros de FTIR-ATR são muito mais intensos do que os referentes ao PVA (primeira camada). Este fato indica que a quantidade de PAA imobilizado na segunda camada polimérica é maior do que a quantidade de PVA

imobilizado na primeira camada, dessa forma, a segunda monocamada possui uma maior quantidade de polímero imobilizado do que a primeira.

A maior quantidade de polímero imobilizado na segunda camada comparada com a primeira é devido à maior quantidade de sítios de reação. Na imobilização da primeira camada, os sítios de imobilização (os grupos de ácido carboxílico e anidrido gerados no processo de funcionalização), estão presentes somente em uma estreita camada superficial, enquanto que no processo de imobilização da segunda camada, os sítios de imobilização, estão presentes em praticamente todas as unidades repetitivas dos polímeros imobilizados na primeira camada.

As superfícies dos dois filmes com a camada de PAA são lisas e possuem padrões de superfície diferentes, os quais podem ser observados nas micrografias de MEV nas Figuras 3.5c e 3.5d e também nas imagens de AFM na Figuras 3.6c e 3.6d. Em ambos os casos, a superfície apresenta uma topografia com menor rugosidade comparada aos filmes com apenas a camada de PVA. Contudo, as topografias dos filmes contendo a segunda camada de PAA apresentam padrões de superfície similares ao do substrato de origem, filmes com uma camada de PVA. Este fato está em concordância com a afirmação de que a topografia do substrato influencia a topografia do filme após o processo de imobilização, ocorrendo apenas uma atenuação da rugosidade.

3.4. Conclusão

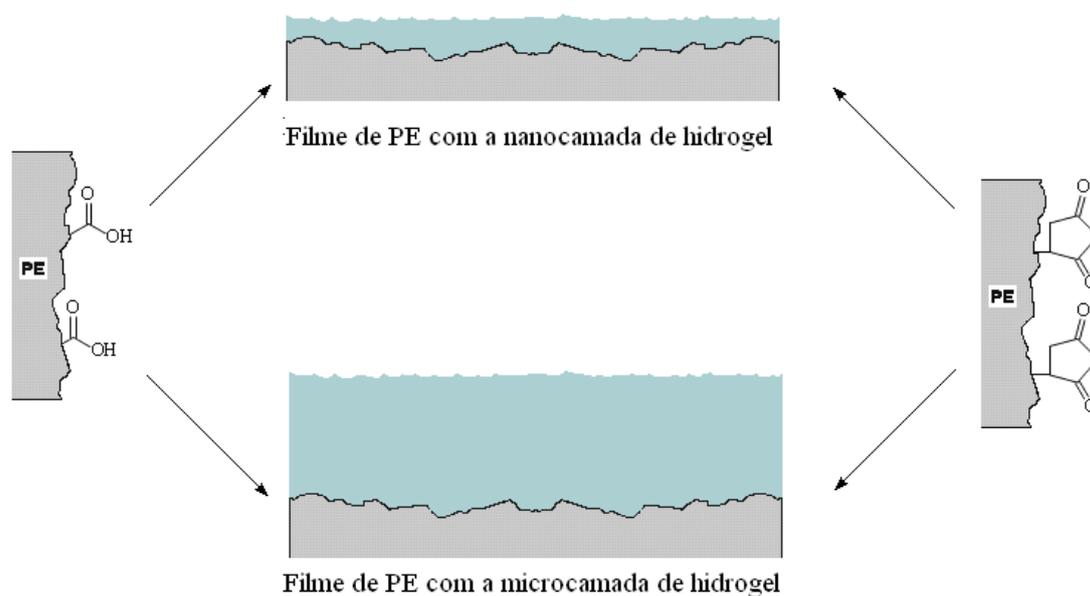
Por meio da metodologia utilizada foi possível promover a imobilização de uma camada ultrafina de PVA sobre o substrato de PE funcionalizado por diferentes métodos. As camadas ultrafinas estão unidas ao substrato por meio de ligações covalentes geradas nas reações de esterificação, reações nas quais foram obtidos altos

valores de conversão. Durante o processo de imobilização, grupos reativos em regiões mais profundas dos substratos, tais como os grupos anidrido não acessíveis a espécies em solução aquosa e os grupos que migraram para o interior da fase devido ao processo de reconstrução superficial também são consumidos na reação na interface entre os polímeros. A conversão destes grupos é possibilitada pelo estado físico do substrato, líquido, durante o processo de imobilização, que facilita a migração destes grupos. A migração em direção a interfase é favorecida devido a diminuição da tensão interfacial entre os polímeros e é irreversível, pois os grupos que são consumidos na reação tem a mobilidade severamente limitada.

A primeira e a segunda camadas ultrafinas estão firmemente ligadas ao substrato de PE. No procedimento de imobilização da segunda camada, a quantidade de polímero imobilizado foi maior do que a quantidade de polímero imobilizado na primeira camada. A topografia dos substratos é parcialmente mantida após a imobilização das camadas ultrafinas, sofrendo apenas a atenuação da rugosidade. A atenuação da rugosidade é dependente da quantidade de polímero imobilizado durante o processo.

Capítulo 4

ESTRATÉGIAS PARA PREPARAR CAMADAS ULTRAFINAS E MICROMÉTRICAS DE HIDROGEL COVALENTEMENTE LIGADAS SOBRE PE.



4.1 Introdução

Rotas sintéticas orgânicas aplicadas na modificação de superfícies de polímeros hidrofóbicos são úteis para o preparo de materiais inovadores [127-129]. A formação de redes de hidrogel suportado em superfície de materiais modifica e melhora as características de superfície dos materiais com alterações mínimas nas propriedades de volume. Hidrogéis são materiais poliméricos reticulados que podem absorver grande quantidade de água. A quantidade de água absorvida pelos hidrogéis pode atingir até centenas de vezes o seu próprio peso seco, o que depende das características hidrofílicas do polímero constituinte e também da flexibilidade da rede polimérica [130-134]. Estes materiais excepcionais podem ser aplicados em áreas tecnológicas e biomédicas, tais como na remoção de metais pesados de efluentes ou na liberação controlada de fármacos [135-138]. A formação de uma união estabelecida via ligações covalentes entre o substrato e a camada de hidrogel é um requisito indispensável para a obtenção de uma superfície modificada estável e irreversível em relação à exposição a diferentes ambientes químicos e a elevadas temperaturas [107-108]

Além do preparo de camadas de hidrogel covalentemente ligadas sobre os substratos, o método de síntese deve permitir o controle da espessura da camada de hidrogel formada, possibilitando a produção desde camadas ultrafinas a até camadas micrométricas. A versatilidade do método aumenta o número de aplicações possíveis. Recentemente, vários grupos de pesquisa têm realizado, por meio de diferentes rotas sintéticas, a produção de camadas ultrafinas de polímeros reticulados depositados sobre substratos inorgânicos usando técnicas de *layer-by-layer* [138-141], *spin-coating* [142,143], deposição eletroquímica sobre substratos condutores [144] e polimerização iniciada na superfície [145,146]. A formação de uma camada de hidrogel sobre um substrato polimérico foi previamente divulgado por Yali et al. [147]. No trabalho de

Yali foi realizada a imobilização de um hidrogel de álcool polivinílico (PVA) com espessura de alguns micrometros sobre a superfície de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET).

O desenvolvimento de estratégias de preparo de camadas ultrafinas e camadas micrométricas de um hidrogel de ácido poliacrílico (PAA) covalentemente ligado em superfície de filme de polietileno (PE) é abordada e discutida no presente capítulo. O PE é um material polimérico hidrofóbico e um substrato atrativo para receber as camadas de hidrogel devido às suas propriedades de volume, entretanto, para tornar possível a modificação da superfície do PE deve se utilizar materiais contendo grupos reativos na superfície, tais como os grupos de ácido carboxílicos e anidridos mostrado anteriormente no capítulo 2.

A deposição de PAA reticulado sobre a superfície de materiais sólidos é uma forma adequada de introduzir grupos ácido carboxílico em alta concentração. Dessa forma podem-se produzir superfícies hidrofílicas exibindo alta capacidade de intumescimento, além de atribuir características ácido - base para a superfície do PE. Esta característica pode ser utilizada posteriormente para a imobilização de biomoléculas sobre a superfície de substratos sólidos. O processo empregado neste trabalho envolve a utilização de seqüências de reações químicas em condições amenas com o intuito de minimizar efeitos sobre as características de volume do substrato.

4.2. Parte Experimental

As amostras de PE funcionalizado com ácido carboxílico e com anidrido foram preparadas de acordo com o procedimento demonstrado no capítulo 2.

4.2.1. Aaminação da superfície de PE funcionalizada com ácido carboxílico.

Os filmes de PE oxidados foram imersos, sob atmosfera de nitrogênio durante 2 h a temperatura ambiente (~25 °C), em uma solução produzida pela dissolução de 2 g de pentacloreto de fósforo (PCl₅) em 30 mL de éter dietílico seco. Na seqüência, os filmes foram removidos da solução de PCl₅ e imediatamente imersos em etilenodiamina (20 mL) por um período de 1 h a temperatura ambiente (~25 °C). Após esta etapa os filmes foram removidos e lavados com acetona.

4.2.2. Aaminação da superfície de PE funcionalizado com anidrido.

Os filmes enxertados com anidrido maleico foram imersos em 50 mL de etilenodiamina durante 5 h a temperatura constante de 100 °C. Ao término das 5 h os filmes foram removidos e lavados com acetona.

4.2.3. Polimerização do PAA

O PAA foi preparado de acordo com o procedimento apresentado no item 3.2.2.

4.2.4. Procedimento de imobilização do PAA.

As amostras preparadas no procedimento 4.2.1 e 4.2.2 foram colocadas em placas de Petri e recobertas com uma solução aquosa 5% (m/v) de PAA. As placas de Petri foram postas em uma estufa a 70 °C durante 24 h para permitir a evaporação do solvente. Logo em seguida, a temperatura foi elevada para 140 °C durante 2 h para possibilitar a reação de esterificação entre os grupos do PAA e da superfície aminada. Ao término do tratamento térmico, a camada de PAA não ligada ao substrato foi removida por extração em Soxhlet durante 10 h (~50 ciclos) com água destilada.

4.2.5. Reticulação do PAA imobilizado.

As amostras preparadas no procedimento 4.2.4 foram imersas em etilenodiamina na temperatura ambiente durante 15 minutos, lavadas com etanol para remover o excesso de etilenodiamina e tratada termicamente durante 2 h a 140 °C.

Ao término de alguns dos procedimentos (4.2.1 e 4.2.2 apenas para o preparo das camadas ultrafinas e 4.2.4 e 4.2.5 em todos os casos), as amostras foram submetidas à extração em Soxhlet objetivando a remoção de substâncias não covalentemente ligadas à superfície do substrato sólido. Em todos estes casos a extração foi realizada com tempo de 10 h, aproximadamente 50 ciclos de extração, usando água como solvente. A seqüência completa dos procedimentos e as reações químicas propostas são apresentados na Figura 4.1. Na Figura 4.2 são apresentados a representação esquemática dos procedimentos e os fenômenos químicos e físicos envolvidos nas sínteses das nano e micro camadas de PAA sobre o substrato de PE.

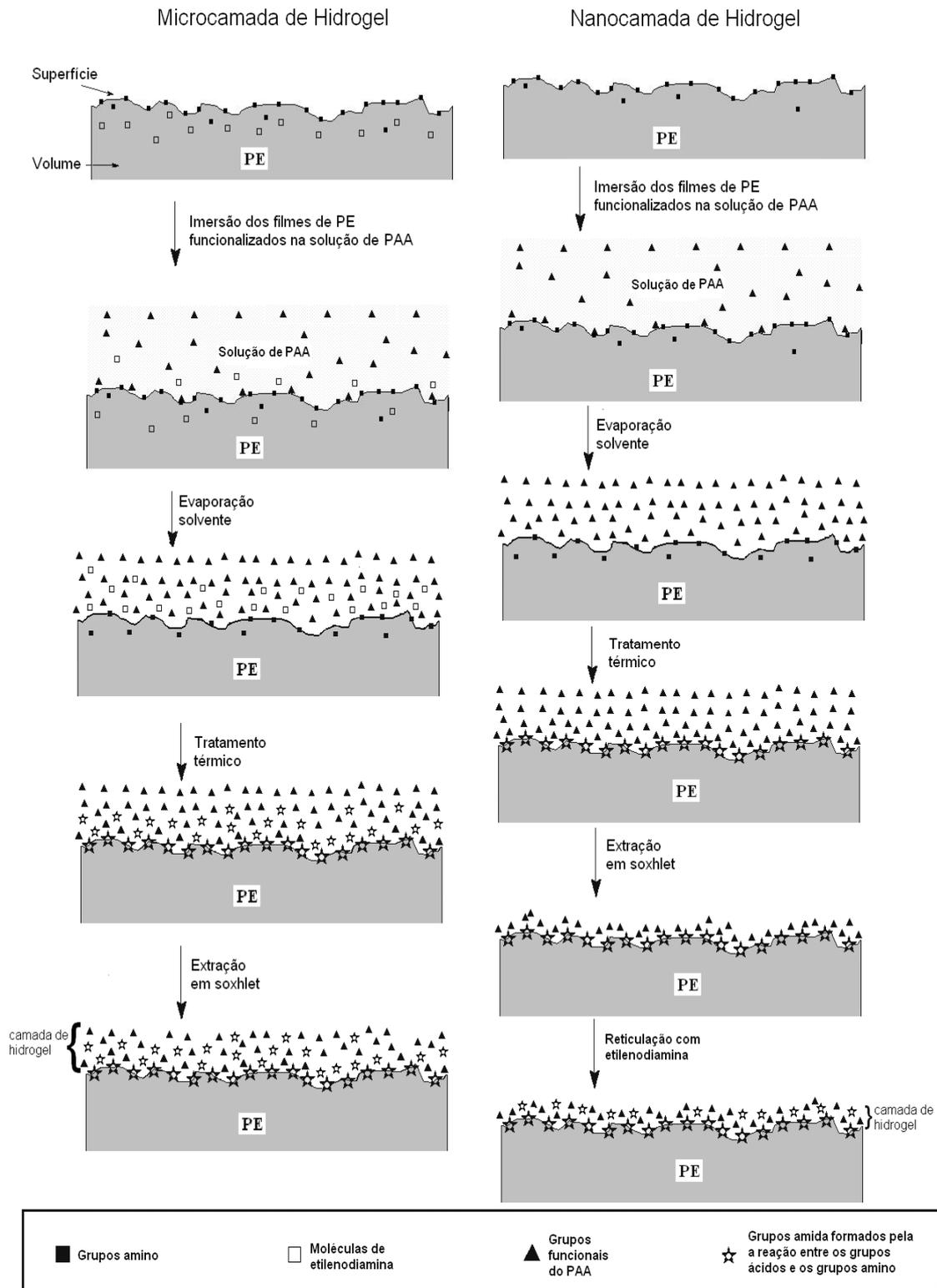
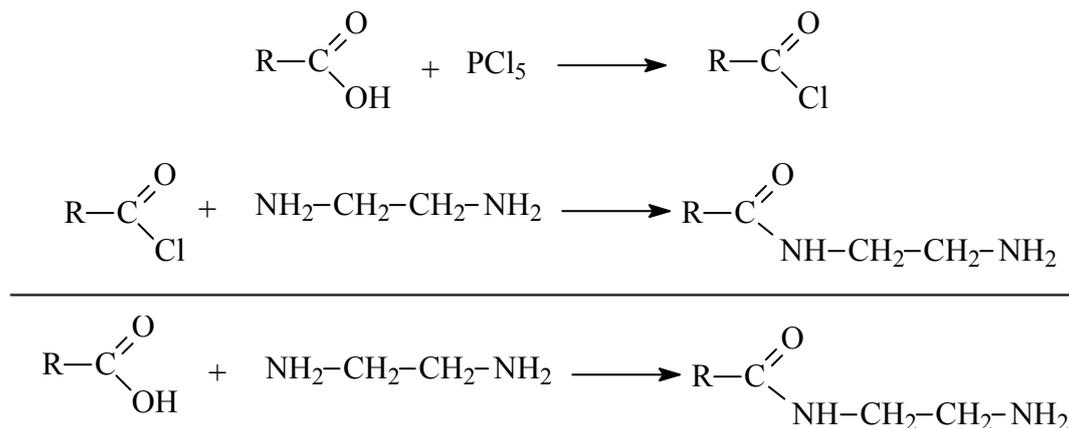


Figura 4.2. Representação esquemática dos procedimentos para o preparo de camadas micrométricas e ultrafinas de hidrogel de PAA sobre o substrato de PE, a partir dos filme amino funcionalizados e impregnados e não, com etilendiamina.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1. Aminoação da superfície de PE funcionalizada com ácido carboxílico.

A enxertia de etilenodiamina sobre os filmes de PE funcionalizados com ácido carboxílico e anidrido foi utilizada para obter superfícies amino funcionalizadas. Os grupos ácidos carboxílicos foram primeiramente convertidos em grupos cloreto de acilas pela reação com a solução de pentacloreto de fósforo para posterior enxertia da etilenodiamina nos filmes oxidados. A conversão de ácido carboxílico em cloreto de acila foi utilizada para aumentar a reatividade da superfície frente ao grupo amina do etilenodiamina e dessa maneira aumentar o grau de conversão para a reação global a seguir:



Para minimizar a hidrólise do grupo cloreto de acila pela exposição aos vapores de água do ambiente, os filmes tratados com a solução de PCl_5 foram imediatamente imersos em etilenodiamina sob atmosfera inerte. O espectro de FTIR-ATR dos filmes após o tratamento com etilenodiamina é apresentado na Figura 4.3. No espectro é possível verificar a diminuição do sinal de ácido carboxílico em 1713 cm^{-1} , e o surgimento de novos picos em 3370 e 1562 cm^{-1} , os quais são atribuídos aos grupos amina do etilenodiamina. O ombro em 1637 cm^{-1} é atribuído a formação de amida na reação entre o etilenodiamina e o cloreto de acila na superfície do filme. Porém, os

sinais referentes ao etilenodiamina são muito mais intensos do que o sinal de carbonila no filme oxidado, o que sugere a existência de moléculas de etilenodiamina impregnados no filme. A etilenodiamina impregnada no filme pode ser removida por extração em Soxhlet utilizando água. O espectro de FTIR-ATR do filme após a extração, pode ser visualizado na Figura 4.3c. A análise da intensidade das bandas sugere a remoção da etilenodiamina impregnada e a manutenção da superfície amino funcionalizada. É possível verificar a presença de uma banda alargada atribuída ao estiramento da ligação N-H de amina primária em 1587 cm^{-1} e ao estiramento da carbonila dos grupos amida em 1637 cm^{-1} .

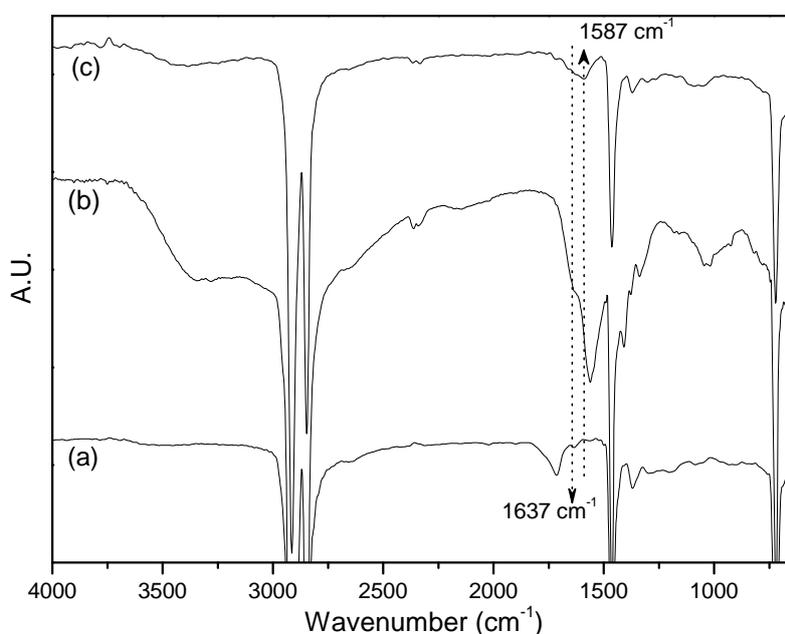
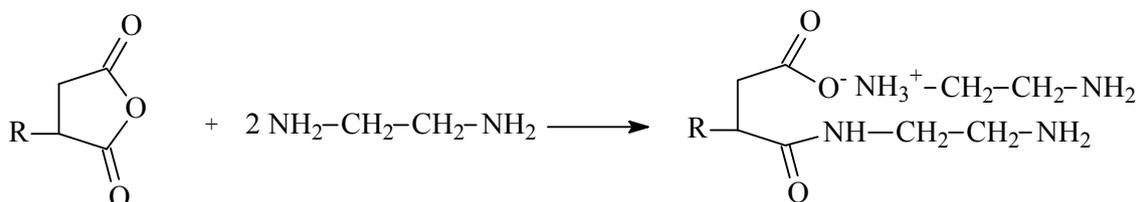


Figura 4.3. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE oxidado, (b) PE oxidado e funcionalizado com amina e (c) PE oxidado e funcionalizado com amina e submetida ao processo de extração com água em Soxhlet.

4.3.2. Aminoação da superfície de PE funcionalizado com anidrido.

A superfície funcionalizada com anidrido foi usada, sem tratamento prévio, para o preparo da superfície amino funcionalizada pela reação direta dos grupos

anidrido com a etilenodiamina. A reação entre um anidrido cíclico e uma amina primária produz um composto que possui uma função amida e uma função sal de amina, como demonstrado abaixo:



No espectro de FTIR-ATR do filme funcionalizado com grupos anidrido após a reação com o etilenodiamina, Figura 4.4b, é possível visualizar diversas alterações em relação ao espectro do filme antes da reação, Figura 4.4a. Na região de 1500 a 1700 cm^{-1} apareceu um sinal intenso devido à sobreposição das bandas referentes aos grupos carboxilato, amida, amina e amínio. Em torno de 3400 cm^{-1} pode ser visto uma banda alargada que se sobrepõe parcialmente a dois sinais intensos em 3170 e 3220 cm^{-1} , os quais são devido aos modos de estiramento da ligação N-H de amida, amina e amínio. Os sinais dos grupos N-H no espectro de FTIR-ATR são muito mais intensos do que o sinal referente à carbonilas do anidrido no material funcionalizado com anidrido que foi utilizado para a preparação desta amostra, indicando que uma quantidade apreciável de etilenodiamina está impregnada no filme. A quantidade relativa de etilenodiamina impregnada no filme durante a reação da etilenodiamina com os grupos anidrido é superior à quantidade impregnada para a aminação da superfície funcionalizada com grupos ácidos carboxílico. Este fato pode ser atribuído a condição utilizada na reação cujo tempo de exposição do filme a etilenodiamina e a temperatura foram superiores. Entretanto, a etilenodiamina impregnada no filme pode ser removida, assim como na aminação da superfície funcionalizada com ácido carboxílico, com um processo de extração em Soxhlet com água.

No processo de extração usando água, além da remoção do etilenodiamina impregnado, ocorre a remoção dos íons amínio e o deslocamento do equilíbrio favorecendo a formação de grupos de ácido carboxílico. No espectro de FTIR-ATR dos filmes após a extração, Figura 4.4c, pode ser verificado que o anidrido foi consumido na reação com o etilenodiamina, este fato é embasado na ausência de picos do sinal em 1785 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico das carbonilas do grupo anidrido.

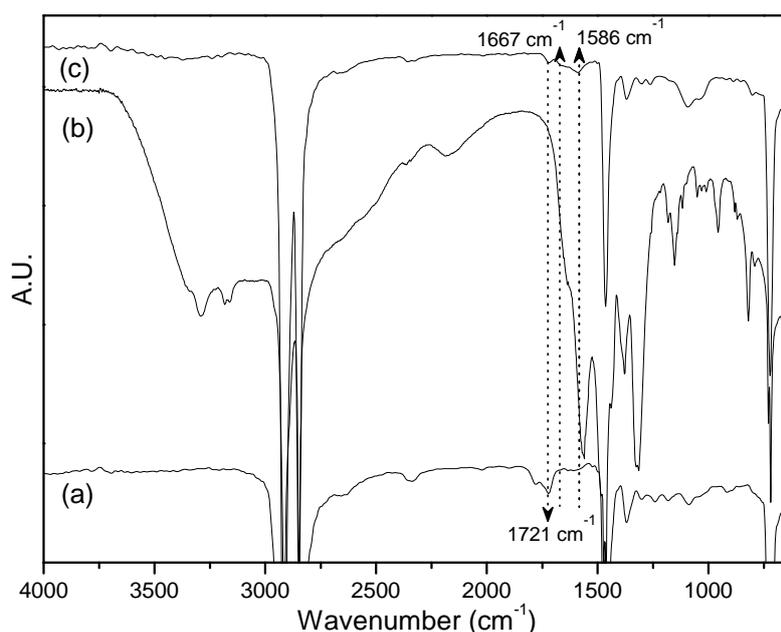


Figura 4.4. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE enxertado com anidrido, (b) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido e (c) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido, e submetido ao processo de extração em Soxhlet com água.

A formação da superfície funcionalizada com grupos amina é caracterizada pela presença do sinal referente ao modo de estiramento da ligação N-H de amina primária em 1586 cm^{-1} , a formação de amida pode ser comprovada através da presença do sinal em 1667 cm^{-1} atribuído a carbonilas pertencentes a grupos amida. O carboxilato foi convertido em ácido carboxílico e o sal de amina foi removido durante o processo de

extração. A afirmativa anterior justifica a presença do sinal em 1720 cm^{-1} atribuído ao estiramento da carbonila do ácido carboxílico, Figura 4.4c.

4.3.3. Preparo das camadas micrométricas de hidrogel sobre filmes de PE.

A etilenodiamina impregnada nos filmes funcionalizado com grupos amina são de fundamental importância para o preparo das camadas micrométricas de hidrogel sobre os filmes de PE. Os filmes funcionalizados com amina foram colocados individualmente em placa de Petri e sobre os filmes foi adicionado uma solução de PAA. As placas de Petri foram conduzidas para um forno para a evaporação do solvente. Ao término do procedimento de evaporação do solvente, os filmes de PE recobertos com uma película de PAA foram tratados termicamente a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. Nesta temperatura ocorreu a reação entre os grupos amina na superfície e os grupos de ácido carboxílico do PAA, resultando na formação de grupos amida. A temperatura utilizada no tratamento térmico é superior a temperatura de fusão do substrato PE. Conseqüentemente, as cadeias poliméricas do PE têm alta mobilidade, o que possibilita a organização dos grupos hidrofílicos do PE modificado em relação à interface com o PAA através da redução da tensão interfacial entre o hidrofílico PAA e o hidrofóbico PE.

Durante o processo de evaporação ocorre a liberação da etilenodiamina impregnada no filme para a solução de PAA. A etilenodiamina liberada na vizinhança do filme difunde pela solução de PAA. A velocidade do processo de difusão teoricamente diminui durante o processo de evaporação devido ao aumento da viscosidade do meio. No tratamento térmico, em uma temperatura acima da temperatura de fusão do PE, o processo de liberação da etilenodiamina impregnada ocorre mais facilmente, devido ao aumento na mobilidade da etilenodiamina impregnada no PE e das cadeias poliméricas do PE. Se a liberação da etilenodiamina é mais rápida, a

concentração da etilenodiamina liberada na região próxima ao filme é maior do que em regiões mais afastadas do filme. No tratamento térmico ocorre também a formação de amida a partir do PAA com etilenodiamina liberado, formando uma rede polimérica reticulada. O grau de reticulação depende da concentração da etilenodiamina liberada, portanto, o grau de reticulação é elevado nas proximidades da superfície do filme em que a concentração de etilenodiamina liberada é maior. Após o tratamento térmico, os filmes foram lavados com água para a remoção do excesso de PAA em torno do substrato, e em seguida sujeito à extração em Soxhlet para a completa remoção dos materiais fisicamente adsorvidos. Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentados os espectros de FTIR-ATR dos filmes após a extração e secos em temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob vácuo, nestes espectros não podem ser observados os sinais referentes aos modos de vibração do C-H do PE, em ambas as amostras são observados os sinais característicos do PAA em 3448 , 1715 e 1255 cm^{-1} referentes aos modos de estiramento das ligações O-H, C=O e C-O, respectivamente. Um ombro em torno de 1630 cm^{-1} atribuído a carbonila de amida pode ser também percebido, os grupos amida são formados pela reação entre o etilenodiamina e as macromoléculas de PAA. O desaparecimento dos sinais referentes ao PE indica que as espessuras das camadas de hidrogel de PAA são maiores do que a profundidade de penetração da radiação utilizada na técnica de FTIR-ATR, estimada em $1,2\text{ }\mu\text{m}$ à 1700 cm^{-1} .

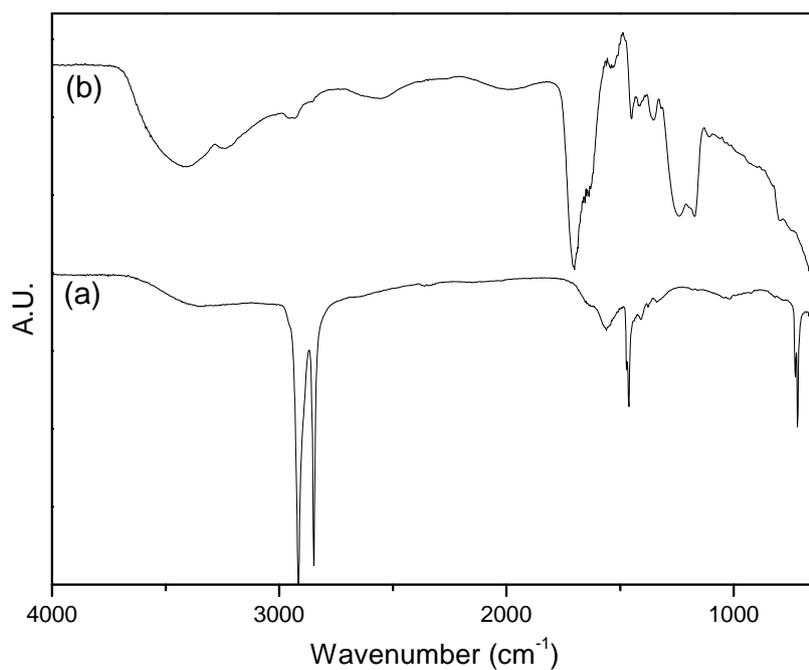


Figura 4.5. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme oxidado e (b) PE oxidado com a camada micrométrica de hidrogel.

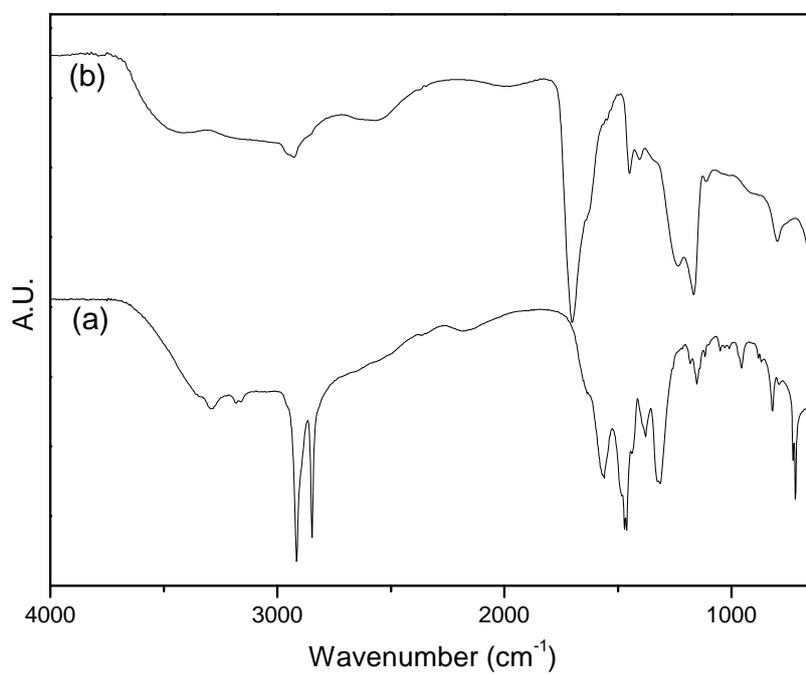


Figura 4.6. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido e (b) PE enxertado com anidrido com a camada micrométrica de hidrogel.

A morfologia da superfície dos filmes recobertos com a camada de hidrogel pode ser observada nas micrografias de MEV na Figura 4.7. As características superficiais destes filmes são diferentes dos filmes de PE funcionalizados com ácido carboxílico ou com anidrido. As micrografias de MEV das fraturas dos filmes, Figura 4.8, demonstram os aspectos e as espessuras das camadas de hidrogel de PAA sobre a superfície dos filmes de PE. Pode-se verificar a presença de uma nítida interface entre o filme de PE e a camada de hidrogel de PAA, como evidenciado na Figura 4.8.

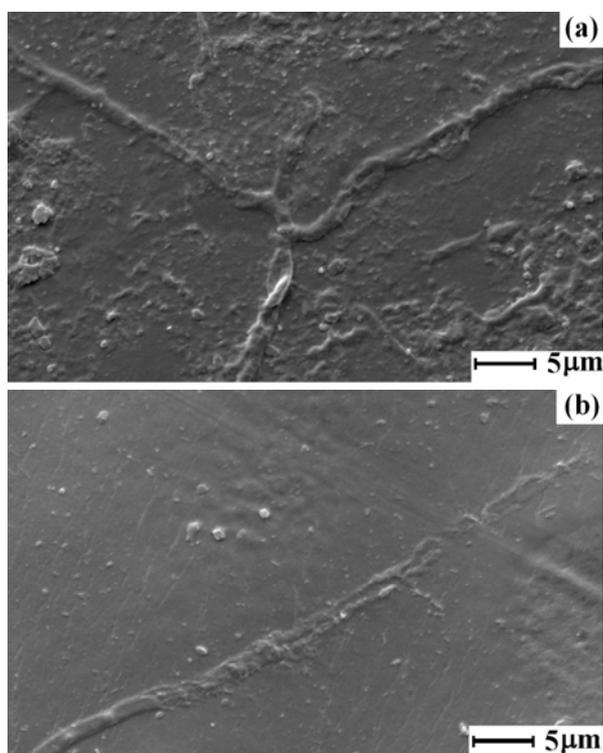


Figura 4.7. Micrografias de MEV das superfícies do (a) PE oxidado com a camada micrométrica de hidrogel e (b) PE enxertado com anidrido com a camada micrométrica de hidrogel.

A camada de hidrogel formada sobre o filme funcionalizado com amina obtido a partir do filme funcionalizado com ácido carboxílico tem espessura média de 30 μm , enquanto a camada de hidrogel de PAA formada sobre a superfície funcionalizada com amina obtido a partir da superfície funcionalizada com anidrido tem espessura média de 8 μm . A diferença de espessura entre as duas amostras deve ser atribuída à velocidade de liberação da etilenodiamina impregnada nos filmes funcionalizados com amina para a solução de PAA durante o processo de evaporação da solução de PAA e durante o tratamento térmico. Deve-se lembrar que os processos de imobilização da etilenodiamina nos filmes de PE são diferentes e nos espectros de FTIR-ATR dos filmes funcionalizados com amina pode ser notado que a quantidade de etilenodiamina impregnado também é diferente. Embora a quantidade de etilenodiamina impregnado no filme funcionalizado com amina obtido a partir do filme funcionalizado com anidrido seja maior, a liberação destas moléculas para a solução de PAA pode ser mais lenta. Esta afirmativa é compreendida pela presença de moléculas de etilenodiamina impregnada no filme em regiões de maior profundidade, devido às condições de temperatura e tempo utilizado na reação entre a etilenodiamina e os grupos anidrido. As condições foram mais severas (exposição mais prolongado dos filmes ao etilenodiamina sob uma temperatura mais elevada) do que as empregadas para a reação entre o etilenodiamina e os grupos cloreto de acila utilizados na rota na qual o PE oxidado foi utilizado como substrato.

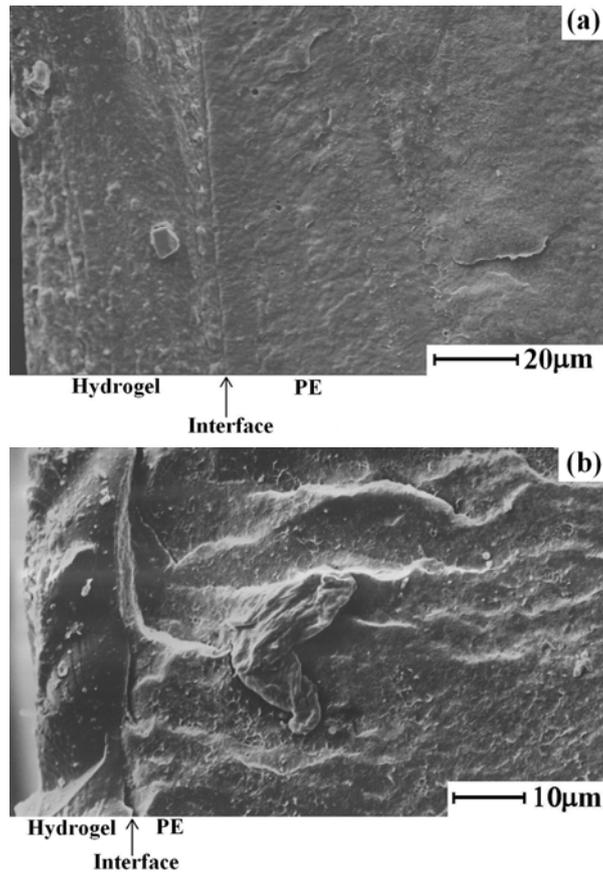


Figura 4.8. Micrografias de MEV das superfícies das fraturas do (a) PE oxidado com a camada micrométrica de hidrogel e (b) PE enxertado com anidrido com a camada micrométrica de hidrogel.

4.3.4. Preparo de camadas ultrafinas de hidrogel sobre filmes de PE.

A etilenodiamina impregnada nos filmes funcionalizados com amina deve ser quase que completamente removida para o preparo de camadas ultrafinas de hidrogel de PAA, o que pode ser realizado por extração em Soxhlet. A etilenodiamina impregnada é responsável pela deposição de múltiplas camadas poliméricas gerando uma camada covalentemente ligada com espessura de alguns micrometros, como ocorreu no preparo da camada micrométrica de hidrogel sobre filme de PE.

O preparo de camadas ultrafinas de hidrogel se inicia pela imobilização de uma camada ultrafina de PAA sobre o filme funcionalizado com grupos amina. Para

isto, uma película de PAA é depositada sobre os filmes funcionalizados com grupos amina a partir de uma solução de PAA. Em seguida, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico para promover a reação de formação de amida entre os grupos amina da superfície e os grupos de ácido carboxílico do PAA. As moléculas de PAA da película depositada não ligadas covalentemente à superfície do filme de PE foram removidas por extração em Soxhlet. A imobilização covalente do PAA sobre as superfícies funcionalizadas com grupos amina foram confirmadas pelos espectros de FTIR-ATR, Figuras 4.9 e 4.10. Nos espectros pode verificar a presença dos sinais característicos do PAA em 3448, 1715 e 1255 cm^{-1} referentes aos modos de estiramentos das ligações O-H, C=O e C-O, respectivamente. A intensidade dos sinais característicos do PAA são inferiores aos das bandas características do PE, portanto, as espessuras das camadas de PAA são menores do que os valores de profundidade de penetração da radiação do FTIR-ATR.

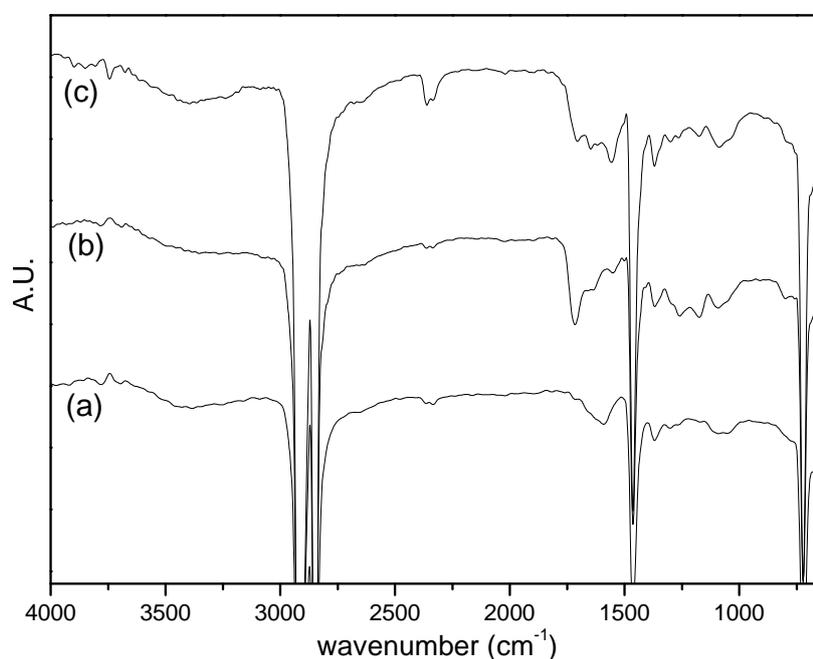


Figura 4.9. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme oxidado, (b) com uma camada ultrafina de PAA e (c) do PE oxidado com a camada ultrafina de hidrogel.

As macromoléculas de PAA imobilizadas sobre o substrato de PE na forma de camadas ultrafinas foram reticuladas usando etilenodiamina, uma espécie química contendo duas funções amina por molécula. Nos espectros de FTIR-ATR, Figura 4.9c e 4.10c, foram observados aumentos no ombro que se refere ao modo de vibração dos grupos amida em 1647 cm^{-1} e a existência de um sinal em 1558 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação N-H indicando a presença dos grupos amina. Pode ser notada a permanência da banda em 1715 cm^{-1} atribuído aos grupos de ácido carboxílico.

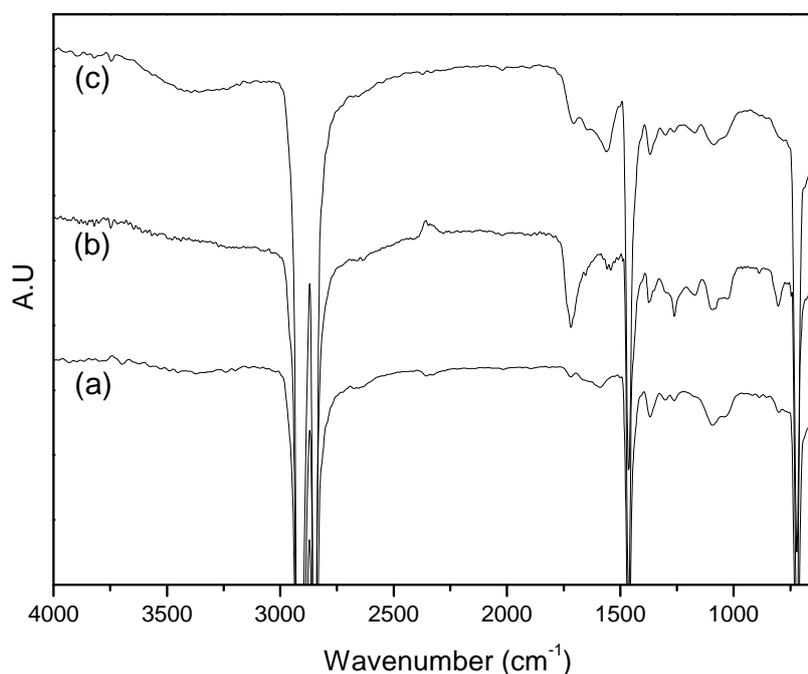


Figura 4.10. Espectros de FTIR-ATR do (a) PE funcionalizado com amina a partir do filme enxertado com anidrido, (b) com uma camada ultrafina de PAA e (c) do PE enxertado com anidrido com a camada ultrafina de hidrogel.

Os aspectos morfológicos do filme recoberto com as camadas ultrafinas de hidrogel de PAA, micrografias de MEV na Figura 4.11, são diferentes dos substratos de origem. Observam-se estruturas regulares, tais como leves depressões, distribuídas uniformemente por toda a superfície dos filmes. Estas estruturas são melhores estabelecidas para a amostra derivados do filme funcionalizado com ácido carboxílico.

Nas micrografias de MEV das fraturas dos filmes recobertos com as camadas ultrafinas do hidrogel de PAA (figura não apresentada) não foi possível detectar a presença das camadas. O que pode ser atribuído ao limite de resolução do equipamento de MEV utilizado ou no experimento, camada muito fina com apenas alguns nanômetros, ou a falta de contraste entre a camada ultrafina de hidrogel e o polietileno.

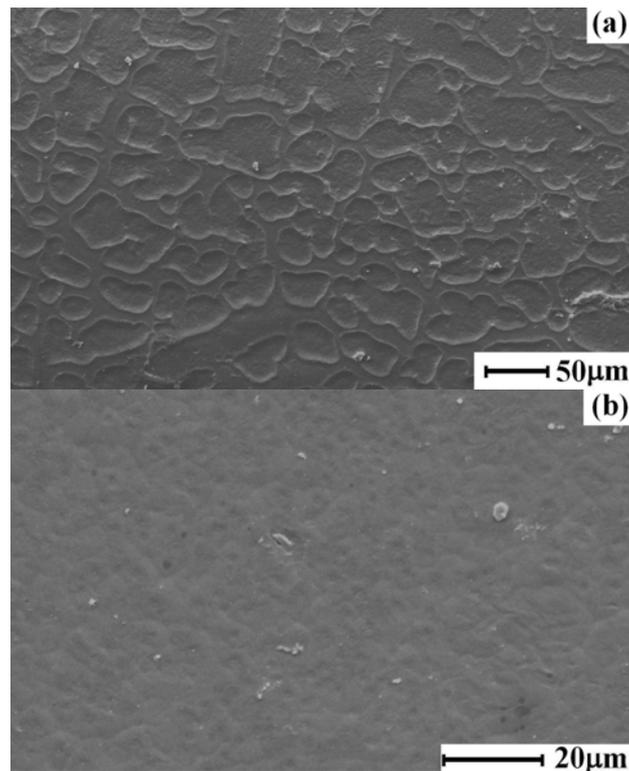


Figura 4.11. Micrografias de MEV das superfícies dos (a) do PE oxidado com a camada ultrafina de hidrogel e (b) do PE enxertado com anidrido com a camada ultrafina de hidrogel.

4.4 Conclusão

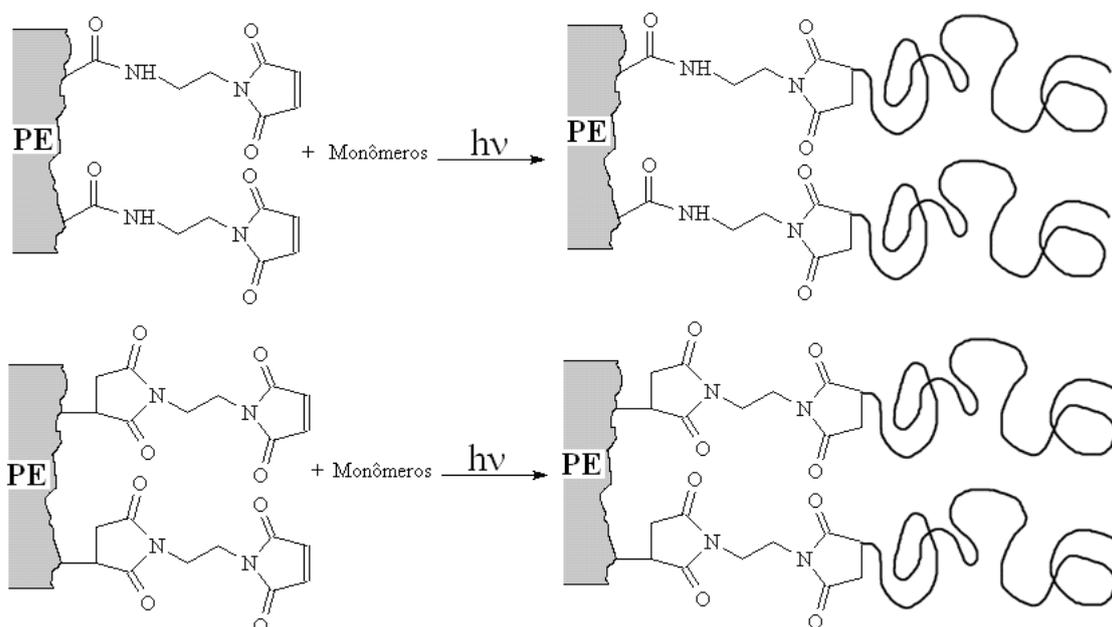
As camadas ultrafinas e micrométricas de hidrogel de PAA formadas foram covalentemente ligadas às superfícies de PE funcionalizado com grupos amina. Os hidrogéis de PAA foram formados na reação do PAA com o etilenodiamina, molécula bifuncional, que causa a reticulação das cadeias de PAA.

A liberação de etilenodiamina impregnada na superfície funcionalizado com amina para a solução de PAA é o fator determinante para a formação da camada micrométrica de hidrogel de PAA. A liberação ocorreu durante o processo de evaporação da solução de PAA em contato com o substrato de PE e também durante o tratamento térmico a temperatura superior ao do ponto de fusão do PE. As moléculas de etilenodiamina liberadas são capazes de promover a reticulação das moléculas de PAA, as ligações entre as cadeias de PAA mediadas pelas moléculas de etilenodiamina causa a deposição de múltiplas cadeias de PAA por ligações covalentes, formando uma camada com alguns micrometros de espessura.

A etilenodiamina impregnada na superfície amino funcionalizada foi removida para o preparo de camada ultrafina de hidrogel de PAA. A camada de PAA foi imobilizada sobre os substratos de PE e em seguida reticulada com etilenodiamina. A presença das camadas de hidrogel altera os aspectos das superfícies dos filmes.

Capítulo 5

MALEIMIDAS IMOBILIZADAS SOBRE PE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO FOTOINICIADOR DE RADICAL LIVRE.



5.1 Introdução

O desenvolvimento de camadas poliméricas finas covalentemente sobre a superfície de materiais sólidos possibilita a melhoria das características do substrato através da modificação do comportamento interfacial. A forte interação entre a camada polimérica modificadora e o substrato, promovida pelo caráter covalente da ligação, assegura a estabilidade do sistema em relação à exposição a bons solventes ou aquecimento a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ou de fusão [148-151].

Métodos de polimerização iniciadas na superfície de substratos, conhecidos como “*Grafting-to*”, são promissores para a preparação de monocamadas imobilizadas covalentemente [152-154]. Polimerização aniônica, catiônica e via radical livre têm sido utilizadas para sintetizar camadas poliméricas em superfície de substratos sólidos. O grau de enxertia de macromoléculas é proporcional a densidade de iniciadores na superfície do substrato sólido, e estruturas do tipo “brushes” são obtidas se a distância média entre os iniciadores na superfície do substrato for menor que o raio de giração do polímero imobilizado. Nas camadas do tipo “brushes” ocorre a orientação das cadeias poliméricas perpendicularmente em relação à superfície do substrato devido ao efeito de exclusão de volume [155]

Polimerização via radical livre é uma técnica muito útil, as principais vantagens desta técnica são que ela é insensível a umidade e também pode ser utilizada para uma grande variedade de grupos funcionais orgânicos. Iniciadores de radical livre, com estrutura similar ao do 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN), imobilizados sobre a superfície de materiais poliméricos tem sido utilizados para sintetizar camadas poliméricas enxertadas [157-159]. Os resultados de diversos trabalhos demonstram que o método “grafting-from” por meio de polimerização via radical livre pode ser utilizado

para o preparo de camadas poliméricas com alta densidade de enxertia e com controle da espessura da camada formada.

Os grupos maleimida (MI) são uma classe especial de monômeros vinílicos com forte característica elétron-aceptor devido as duas carbonilas ligadas diretamente ao sistema C=C. Os grupos maleimida têm características promissoras no desempenho de fotopolimerização sendo capaz de atuar como iniciador, Figura 5.1 [160-165]. Os grupos maleimida sofrem transição para o estado excitado quando expostas à radiação UV, e as espécies de maleimida excitadas iniciam a polimerização radicalar através de um processo de abstração de átomos de hidrogênio. A presença de doadores de átomos de hidrogênio é essencial para a iniciação da polimerização, e na presença destas espécies, radicais são produzidos por uma reação de transferência de elétrons/prótons. Ambos os processo de abstração direta e de transferência de elétrons/prótons resultam na formação de dois radicais capazes de iniciar a polimerização: um radical de succinimida sobre o resíduo da maleimida e um radical no doador de átomos de hidrogênio. Na ausência de uma espécie doadora de átomos de hidrogênio, o processo de abstração de hidrogênio pode ocorrer via intramolecular [166-170].

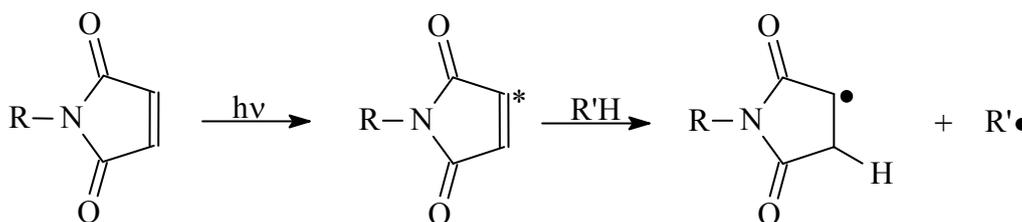


Figura 5.1. Mecanismo de conversão de grupos maleimida em radicais livres [161].

A imobilização de grupos maleimida na superfície de um material sólido pode ser usada para iniciar a polimerização de monômeros acrílicos para obter uma camada

polimérica ligada à superfície por meio de ligações covalentes. Os grupos maleimida, atuando como fotoiniciador, são vantajosos para a preparação de camadas superficialmente imobilizadas devido ao processo de polimerização ser mediado por luz, permitindo a realização da polimerização em temperatura ambiente e também permite o controle espacial e temporal sobre o crescimento da camada polimérica.

No presente capítulo é relatado o primeiro trabalho⁴ reportando a síntese de grupos maleimida sobre a superfície de polietileno de baixa densidade e a polimerização de dois monômeros acrílicos diferentes, ácido acrílico e metacrilato de glicidila, a partir da superfície contendo os grupos maleimida imobilizados.

5.2. Parte Experimental

As amostras de PE funcionalizado com ácido carboxílico e com anidrido foram preparadas de acordo com o procedimento demonstrado no capítulo 2.

5.2.1. Aaminação da superfície de PE funcionalizada com ácido carboxílico.

As superfícies funcionalizadas com grupos amina foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 4.1. Os filmes funcionalizados com grupos amina foram submetidos à extração em um extrator do tipo Soxhlet onde permaneceram durante 10 h (~50 ciclos) utilizando água como solvente para eliminar a etilenodiamina que não reagiu com os grupos de ácido carboxílico na superfície funcionalizada do PE.

5.2.2. Aaminação da superfície de PE funcionalizado com anidrido.

As superfícies funcionalizadas com grupos amina foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 4.2. Após o processo de modificação os filmes

⁴ Nenhum outro trabalho relacionado foi encontrado em extensivas buscas nas plataformas: Web of Science e Scopus.

foram colocados em um extrator do tipo Soxhlet para a remoção do etilenodiamina que não reagiu com os grupos anidrido na superfície dos filmes de PE.

5.2.3. Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas.

As amostras dos filmes amino funcionalizadas, preparadas por meio dos procedimentos 5.1 e 5.2, foram submersas em uma solução de 2 g de anidrido maleico em 30 mL de clorofórmio. O sistema foi mantido sob refluxo durante 24 h.

5.2.4. A formação de maleimida através da reação de ciclização.

Ao término da reação do anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas, as amostras foram imersas em 30 mL de anidrido acético contendo 0,1 g de acetato de sódio a 60 °C durante o período de 24 h para efetuar a reação de ciclização.

As reações químicas propostas no procedimento acima para preparar os grupos maleimida quimicamente suportados na superfície do PE estão ilustrados na Figura 5.2.

5.2.5. Polimerização de PAA e PGMA iniciada por via dos grupos maleimida suportados sobre PE.

Os filmes funcionalizados com os grupos maleimida foram colocados no interior de cubetas de quartzo com diâmetro interno de 1,0 mm. As cubetas contendo os filmes funcionalizados com os grupos maleimida foram preenchidas com soluções dos monômeros e fechadas. As soluções dos monômeros de ácido acrílico (AA) e metacrilato de glicidila (GMA) foram preparadas utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente. A solução de AA foi preparada na concentração de 10% (v/v) (1,39 mol/L) e a solução de GMA foi preparada na concentração de 20% (v/v) (1,14 mol/L). As cubetas contendo os filmes poliméricos e as soluções dos monômeros foram

expostas a radiação UV proveniente de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão com potência de 250 watts. As cubetas foram dispostas a 40 cm de distância da lâmpada. Após o processo de fotopolimerização os filmes foram lavados em banho de ultra-som para a remoção dos monômeros e de qualquer outro material apenas fisicamente sorvido nos filmes. Para o filme modificado com PAA foi utilizado água e para o filme modificado com PGMA foi utilizado propanona.

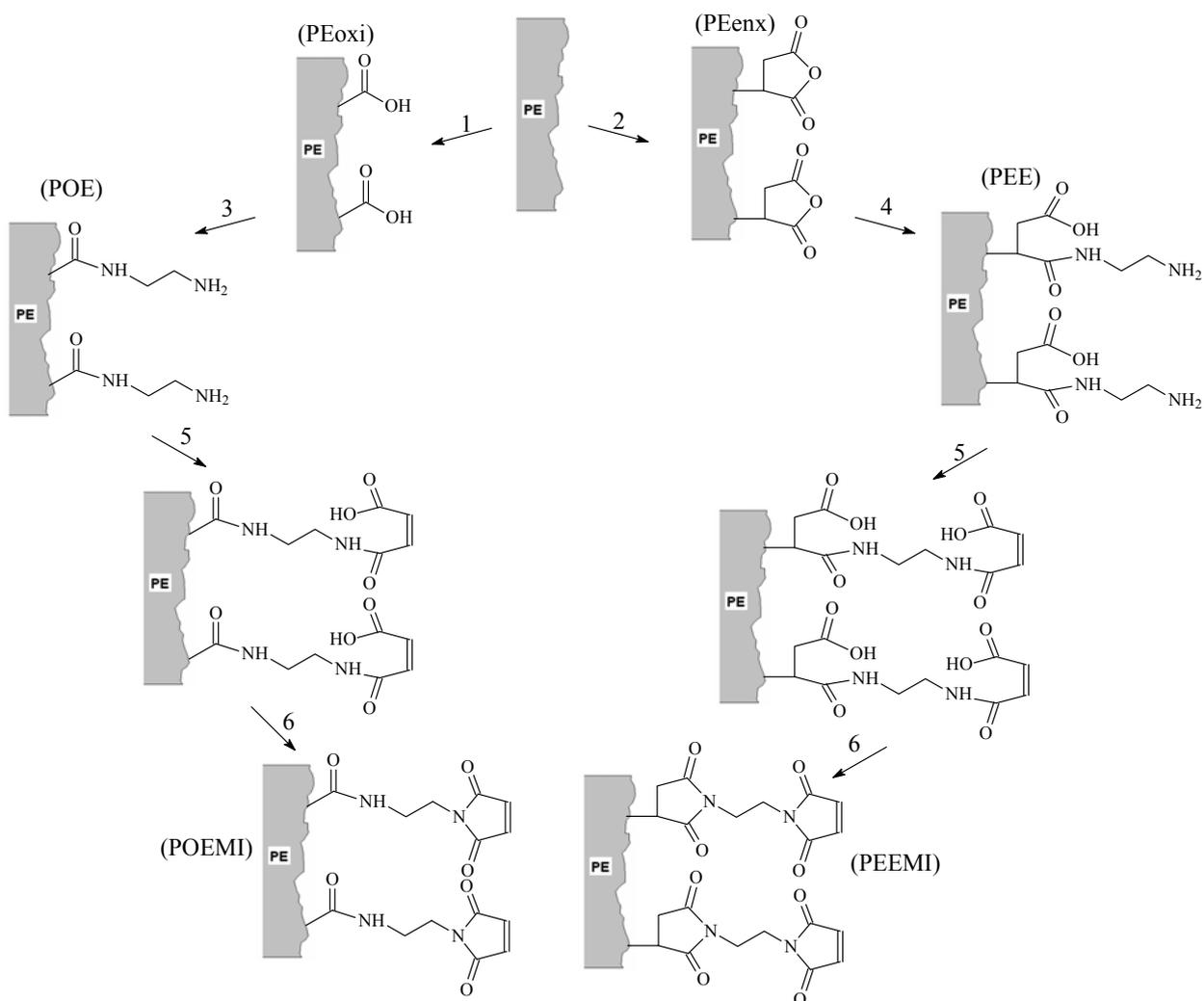


Figura 5.2. Representação esquemática das reações químicas propostas para a síntese dos grupos maleimida na superfície do PE.

A espessura da camada polimérica formada no processo de fotopolimerização foi estimada pelo aumento na massa do substrato pela equação:

$$\text{Espessura da camada} = \frac{\Delta w}{Ad}$$

em que Δw é o aumento na massa do substrato durante o processo de fotopolimerização, em grama (g). O valor de Δw foi obtido pela pesagem das amostras em uma balança analítica AA 200 DS (sensibilidade 0,02 mg, Denver Instrument Co.). A área superficial é denotada por A na equação. A área superficial foi determinada medindo as dimensões dos substratos (área de um retângulo, lado x altura) com o auxílio de um paquímetro (precisão de 0,05 mm) considerando o filme perfeitamente liso. A densidade dos polímeros formados no processo de fotopolimerização é representada por d . Os valores de densidade usados foram de 1,250 g/cm³ para o ácido poliacrílico e de 1,080 g/cm³ para o poli (metacrilato de glicidila).

5.3. Resultados e discussão

5.3.1 Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas.

As preparações das amostras de PE cujas superfícies foram funcionalizadas com grupos amina foram anteriormente apresentadas e discutidas nos item 4.3.1 e 4.3.2.

O anidrido maleico pode reagir com a superfície amino funcionalizada pelo rompimento do grupo anidrido e a formação de uma função amida e uma função ácido carboxílico. Para tal, os filmes contendo a superfície amino funcionalizadas foram imersos em uma solução saturada de anidrido maleico em clorofórmio sob refluxo durante 24 h. Na seqüência os filmes foram removidos da solução e lavados várias vezes em água para a remoção dos resíduos da reação. A ocorrência da reação pode ser verificada por meio das alterações nas intensidades dos sinais dos grupos amina, amida

e de ácido carboxílico, nos espectros de FTIR-ATR dos filmes após a reação com o anidrido maleico que são apresentados nas Figuras 5.3c e 5.4c. Comparando estes espectros com os espectros dos filmes funcionalizados com amina, Figuras 5.3b e 5.4b, são perceptíveis as diminuições dos sinais em 1587 cm^{-1} atribuídos aos grupos amina. Este fato indica que os grupos amina foram consumidos durante a reação. Duas novas bandas aparecem, ou tiveram sua intensidade aumentada, nos espectros de FTIR-ATR dos filmes após a reação, uma em 1715 cm^{-1} e um ombro em 1635 cm^{-1} referentes aos grupos de ácido carboxílico e amida, respectivamente.

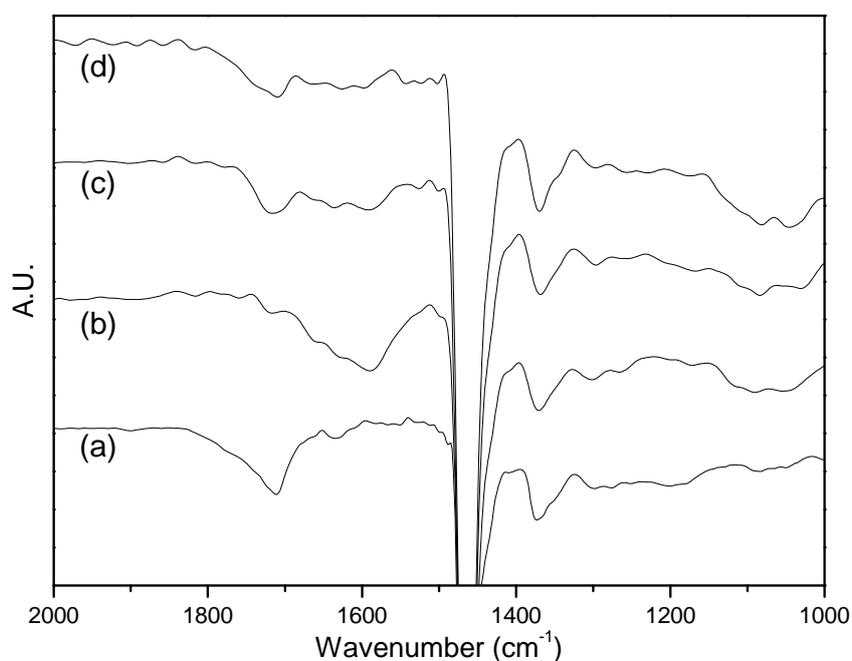


Figura 5.3. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PE (a) funcionalizado com ácido carboxílico (PEoxi), (b) funcionalizados com amina (POE), (c) após a reação com anidrido maleico e (d) funcionalizado com os grupos maleimida (POEMI).

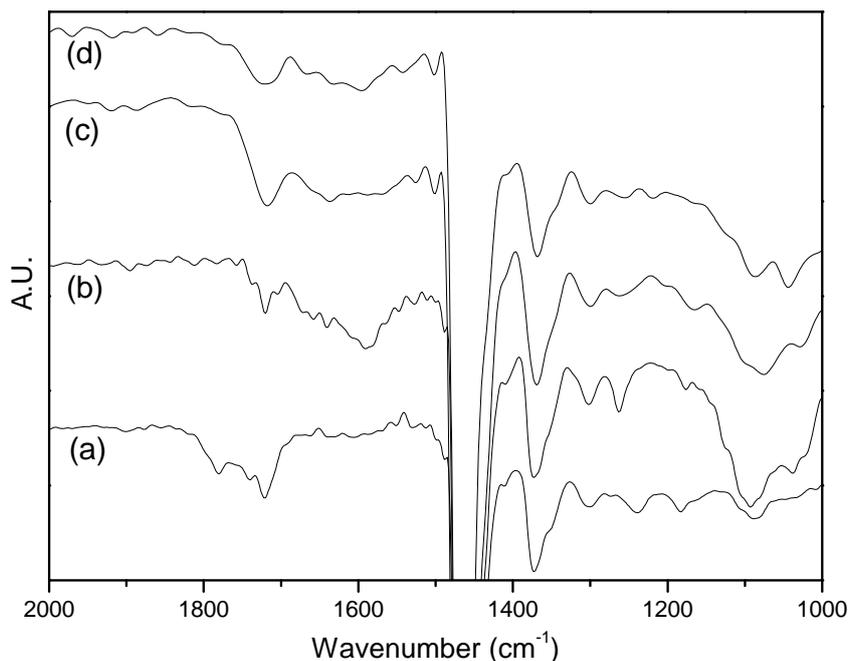


Figura 5.4. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PE (a) funcionalizado com anidrido (PEenx), (b) funcionalizados com amina (PEE), (c) após a reação com anidrido maleico e (d) funcionalizado com os grupos maleimida (PEEMI).

5.3.2. A formação de maleimida através da reação de ciclização.

A reação de ciclização é uma reação de desidratação e é favorecida em altas temperaturas. A reação de ciclização pode ocorrer em temperaturas inferiores somente com o auxílio de catalisadores. O anel do grupo maleimida é formado em anidrido acético usando acetato de sódio como catalisador [171]. As espécies residentes na superfície do filme durante esta reação geram pequenas alterações nos espectros de FTIR-ATR dos filmes após a ciclização, Figura 5.3d e 5.4d, tais como a diminuição da intensidade do sinal na forma de um ombro em 1635 cm^{-1} atribuído a amina e a diminuição do sinal em 1715 cm^{-1} de grupos ácido carboxílico. A diminuição do sinal em 1635 cm^{-1} do grupo amida é observado para as duas amostras, entretanto, a

diminuição do sinal em 1715 cm^{-1} não é muito nítida devido ao aparecimento do sinal referente ao grupo maleimida na mesma região [172].

5.3.3. Polimerização de PAA e PGMA iniciada pelos grupos maleimida suportados sobre PE.

Os grupos maleimida gerados na superfície, por via das duas rotas, foram utilizados como iniciador de fotopolimerização. Os filmes modificados foram colocados em contato com as soluções dos monômeros (AA e GMA) e irradiados. No final do processo de irradiação os filmes foram lavados em banho de ultra-som com os solventes adequados para a remoção dos monômeros fisicamente adsorvidos na superfície.

Nas Figuras 5.5 e 5.6 são apresentados os espectros de FTIR-ATR dos filmes modificados com os grupos maleimida após a irradiação destes imersos na solução de ácido acrílico. Os espectros são apresentados para diferentes tempos de irradiação. Nestes espectros pode ser verificados que os sinais em 1717 , 1246 e 1166 cm^{-1} aumentam de intensidade quando o tempo de irradiação dos filmes aumenta. Todos estes sinais são característicos do ácido poliacrílico. Deve ser ressaltado que a banda característica da ligação $\text{C}=\text{C}$ do monômero ácido acrílico não está presente nos espectros indicando que não há monômeros impregnados no filme. Não é possível identificar nenhuma diferença nos espectros quando comparamos os substratos preparados por rotas diferentes.

Na Figura 5.7 são representadas graficamente as espessuras das camadas de PAA formadas sobre as superfícies dos filmes modificados em função do tempo de irradiação. A espessura da camada de PAA aumenta com o aumento do tempo de irradiação para ambos os iniciadores, entretanto o aumento na espessura da camada de PAA em função do tempo de irradiação é mais pronunciado para o filme contendo grupos maleimida preparada a partir da superfície funcionalizada com anidrido. A

polimerização promovida com o iniciador sintetizado a partir dos grupos anidrido resultou em uma camada de PAA mais espessa do que a obtida a partir da superfície funcionalizada com ácido carboxílico independentemente do tempo de reação.

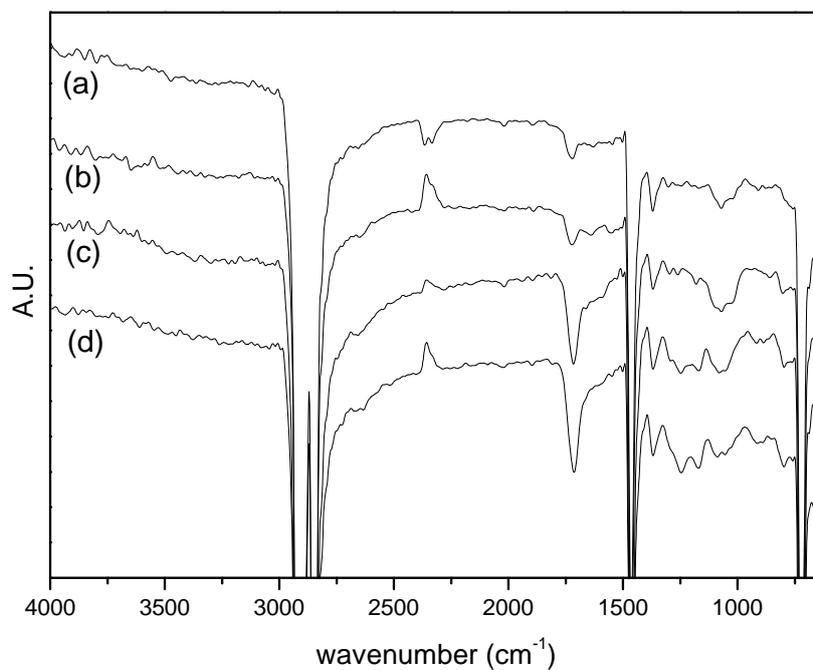


Figura 5.5. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de POEMI após a fotopolimerização do PAA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45 e (d) 60 minutos.

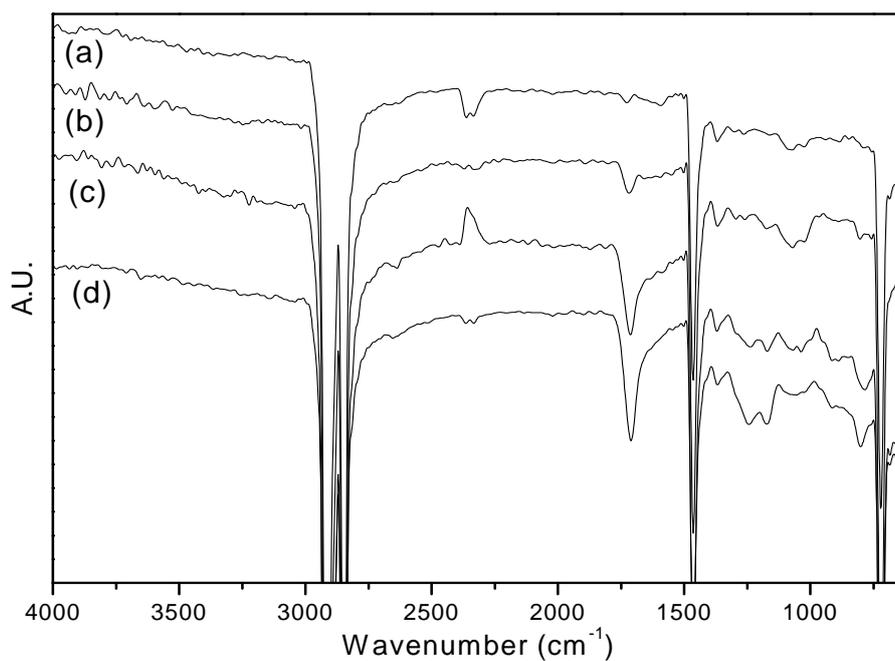


Figura 5.6. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PEEMI após a fotopolimerização do PAA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45 e (d) 60 minutos.

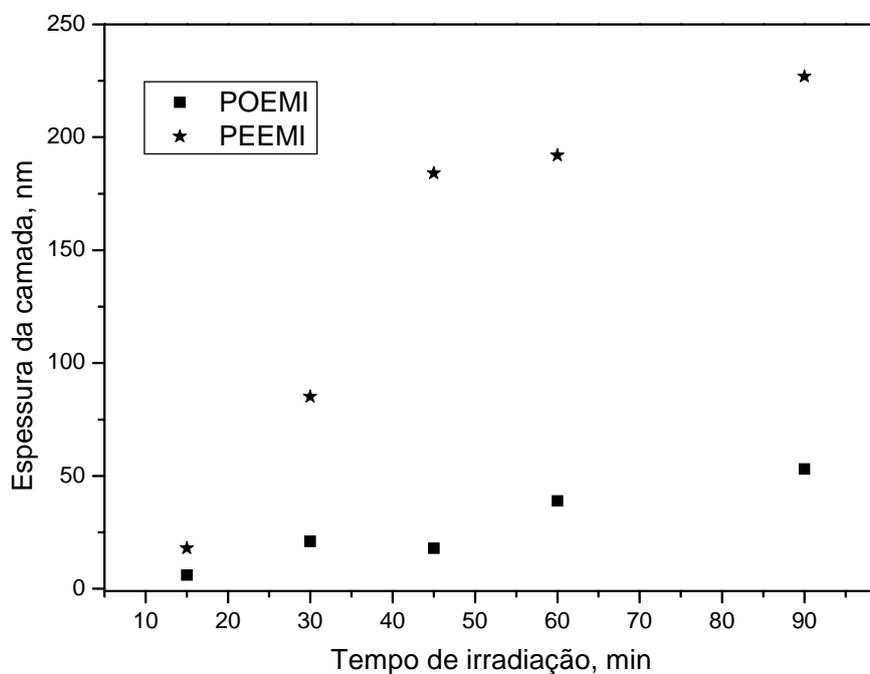


Figura 5.7. Espessura da camada de PAA em função do tempo de irradiação.

Os espectros de FTIR-ATR dos filmes modificados contendo maleimida após a imersão dos mesmos na solução de GMA são apresentados na Figura 5.8 e 5.9. A quantidade de polímero obtido sobre as superfícies modificadas é maior na polimerização do PGMA do que na polimerização do PAA. Este fato pode ser verificado pela intensidade dos sinais característicos do PGMA, principalmente os sinais em 1726 e 1141 cm^{-1} . A intensidade dos sinais do PGMA, assim como na polimerização do PAA, aumenta com o aumento do tempo de irradiação. Após 60 minutos de irradiação os sinais apresentados pela amostra são exclusivos do PGMA, indicando que a camada formada de PGMA sobre a superfície dos filmes de PE modificado é mais espessa do que a profundidade de penetração da radiação do FTIR-ATR. O valor médio estimado de profundidade de penetração do sistema FTIR-ATR é de aproximadamente 1,2 μm .

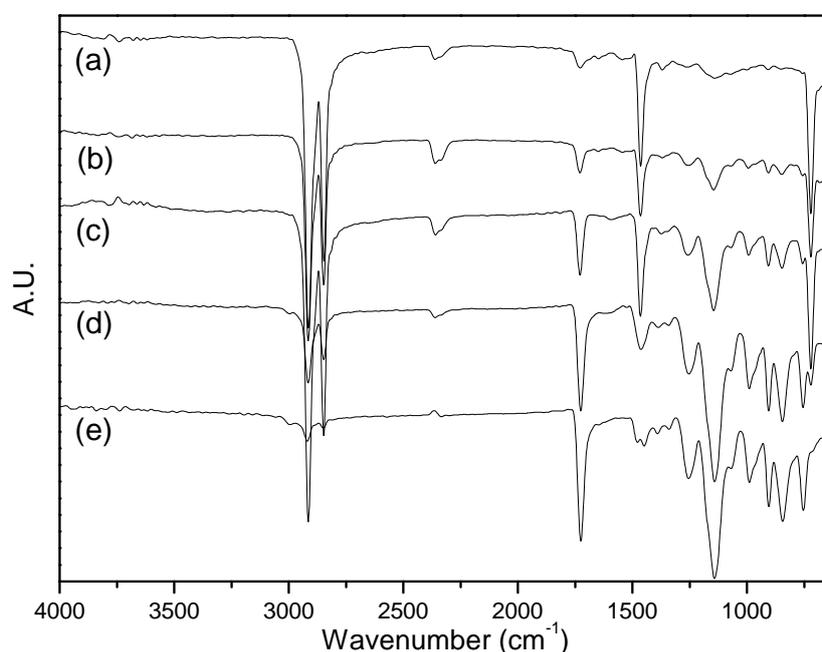


Figura 5.8. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de POEMI após a fotopolimerização do PGMA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45, (d) 60 e (e) 90 minutos.

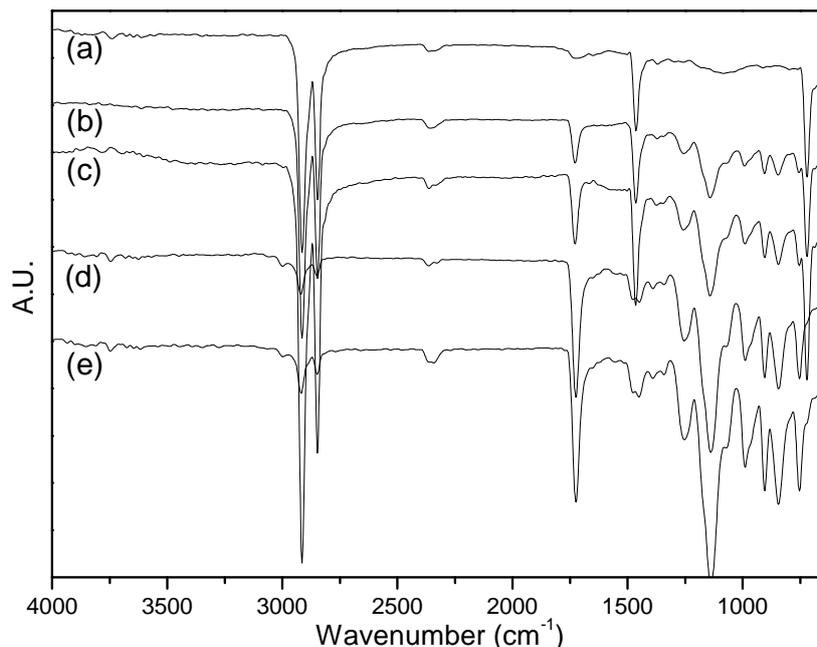


Figura 5.9. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PEEMI após a fotopolimerização do PGMA em diferentes tempos de irradiação: (a) 15, (b) 30, (c) 45, (d) 60 e (e) 90 minutos.

As espessuras da camada de PGMA polimerizada sobre a superfície dos filmes modificados em diferentes tempos de irradiação são mostradas na Figura 5.10. Os resultados obtidos confirmam os dados de FTIR-ATR. A fotopolimerização do PGMA é mais eficiente do que a fotopolimerização do PAA. Em tempos de radiação elevados a espessura da camada de PGMA é maior do que 1 μm , o valor máximo obtido para o PAA não foi maior do que 250 nm. A diferença nos resultados para o PGMA e o PAA pode ser atribuída a constante de velocidade de propagação da polimerização radicalar que influencia diretamente o grau de polimerização [173]. A constante de velocidade de propagação para o PAA deve ser menor do que a para o PGMA. As razões são a existência de uma forte interação, ligação de hidrogênio, entre as moléculas de ácido acrílico, isto causa diminuição no fator de frequência (A) [174]. Outra diferença é o

tamanho do radical formado no início do processo, os quais são maiores para a polimerização do PGMA do que para a polimerização do PAA. A energia de ativação para primeira etapa de adição é significativamente maior do que a para a propagação [175].

Comparando os resultados para ambos os filmes modificados é notado um comportamento similar ao observado na polimerização do PAA. Na polimerização utilizando a superfície funcionalizada com maleimida sintetizada a partir da superfície funcionalizada com anidrido obteve-se uma camada polimérica mais espessa do que a obtida a partir do filme funcionalizado com maleimida preparado a partir da superfície funcionalizada com grupos de ácido carboxílico. Uma maior densidade de grupos maleimida na amostra PEEMI em relação à amostra POEMI é a causa provável da diferença na espessura da camada polimérica. A obtenção de uma densidade de grupos maleimida menor na amostra POEMI pode ser atribuída à etapa de formação da superfície funcionalizada com grupos amina. Esta formação da superfície envolve duas etapas de reação, enquanto na formação da superfície amino funcionalizada a partir do filme funcionalizado com anidrido é necessário apenas uma etapa de reação.

As micrografias de MEV dos filmes funcionalizados com os grupos maleimida são apresentadas na Figura 5.11. As superfícies dos filmes funcionalizados com os grupos maleimida são porosas, portanto, a formação de poros ocorreu durante a síntese dos grupos maleimidas.

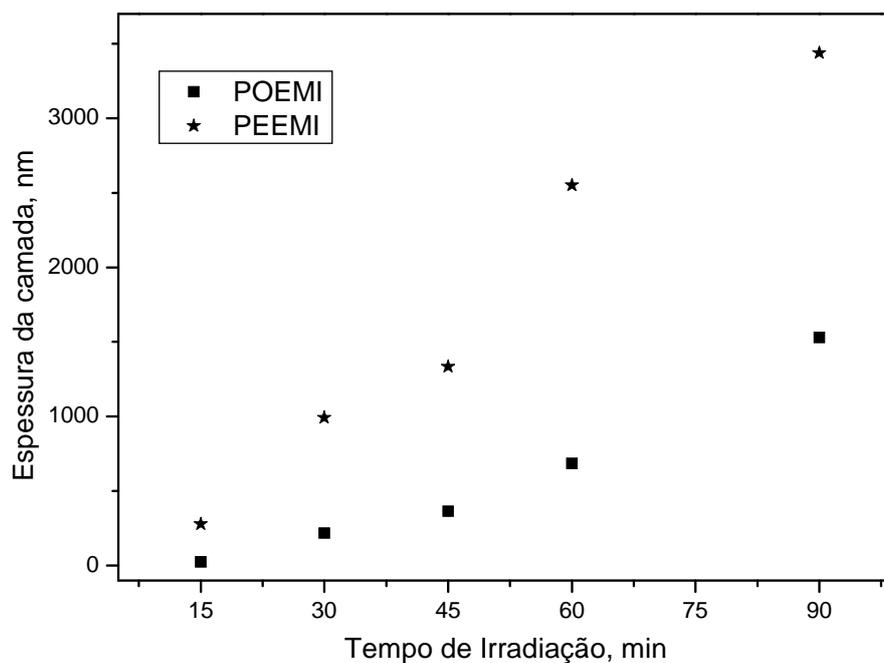


Figura 5.10. Espessura da camada de PGMA em função do tempo de irradiação.

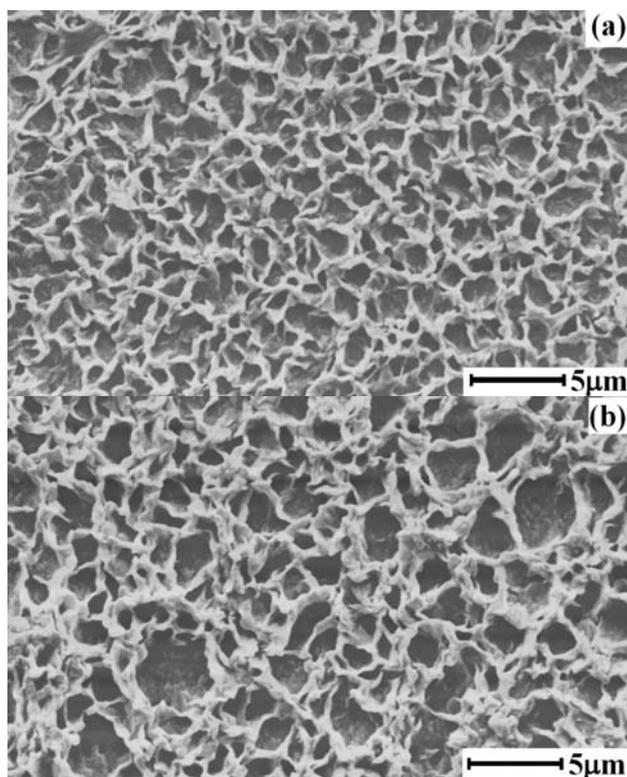


Figura 5.11. Micrografias de MEV das superfícies dos filmes de (a) POEMI e (b) PEEMI.

A polimerização do PAA alterou a morfologia dos filmes funcionalizados com os grupos maleimida, Figura 5.12. O PAA formado sobre a amostra POEMI, Figura 5.12a cresceu na superfície dos poros, causando a diminuição no tamanho de poros e também alterando o formato dos mesmos. A espessura da camada de PAA formada sobre a amostra POEMI, utilizando 90 minutos de irradiação, determinado por gravimetria foi de apenas 50 nm. O valor da espessura da camada de PAA e as micrografias de MEV estão em boa concordância. A quantidade de PAA produzido nesta amostra não é suficiente para recobrir os poros do filme de POEMI.

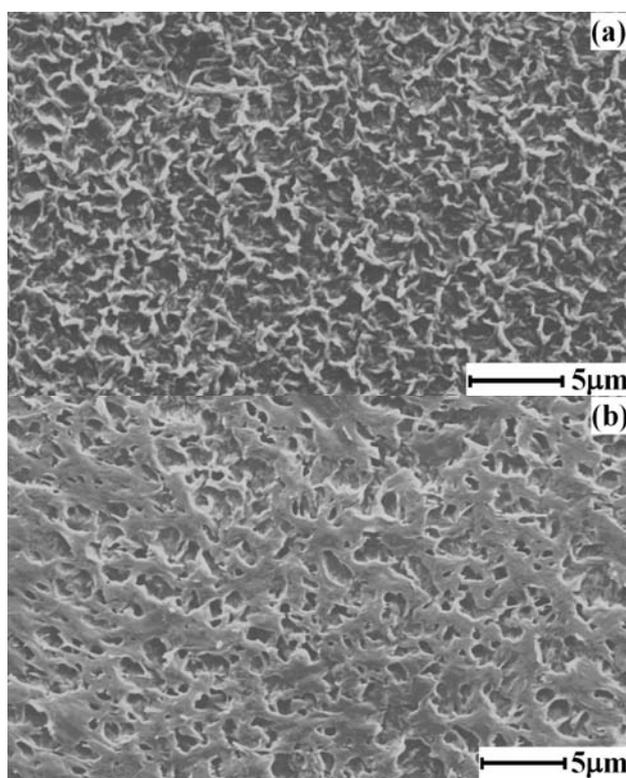


Figura 5.12. Micrografias de MEV das superfícies dos filmes de (a) POEMI e (b) PEEMI após a polimerização do PAA com 90 minutos de irradiação.

A morfologia do filme de PEEMI após a polimerização do PAA pode ser visualizada na Figura 5.12b. Os poros existentes na superfície de POEMI são quase que

totalmente cobertos pela camada de PAA formado na fotopolimerização, com 90 minutos de tempo de irradiação. Para esta amostra a espessura da camada de PAA, determinada por gravimetria, foi de aproximadamente 225 nm.

A polimerização do PGMA sobre os filmes funcionalizados com grupos maleimida são verificados pela formação de estruturas uniformes que recobrem toda a superfície dos filmes, como mostrado na Figura 5.13. A estrutura de PGMA formado sobre o filme de PEEMI é mais compacta do que a estrutura do PGMA formado sobre o filme de POEMI. As espessuras das camadas de PGMA formadas na fotopolimerização, com 90 minutos de irradiação, foram de 1,5 e 3,4 μm para o POEMI e PEEMI, respectivamente. Estes valores foram obtidos por gravimetria.

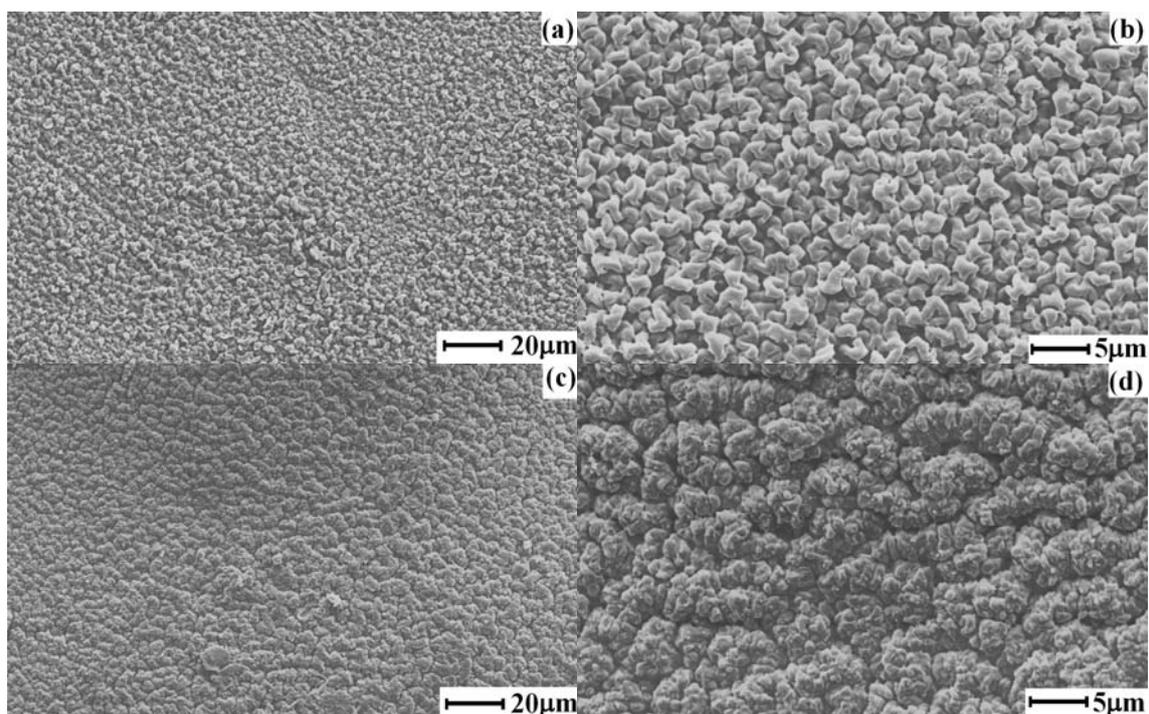


Figure 5.13. Micrografias de MEV do filmes de (a e b) POEMI e do (c e d) PEEMI, após a polimerização do PGMA com tempo de irradiação de 90 minutos.

Na Figura 5.14 são apresentadas as micrografias de MEV das fraturas dos filmes de POEMI e de PEEMI, após a polimerização do PGMA. Através das

micrografias das fraturas foi possível visualizar as características das camadas de PGMA sobre o filme de PE. A espessura da camada de PGMA é de aproximadamente 4 μm para ambas as amostras, POEMI e PEEMI. Entretanto, a camada de PGMA polimerizada sobre a amostra PEEMI é mais compacta e regular do que a camada de PGMA polimerizada sobre a amostra de POEMI. Comparando a espessura observada na micrografia de MEV da fratura do filme com o valor de espessura determinado por gravimetria, verifica-se que os valores estão em concordância apenas para a camada de PGMA preparada sobre a amostra PEEMI, 4,0 e 3,4 μm , respectivamente. Para o amostra de POEMI ocorre uma grande discrepância, os valores são de 1,5 μm , determinado por análise gravimétrica, e de 4 μm observado nas micrografias de MEV da fratura da amostra. O valor inferior obtido por análise gravimétrica pode ser compreendido pela existência de irregularidades na camada de PGMA que cobre a superfície do filme.

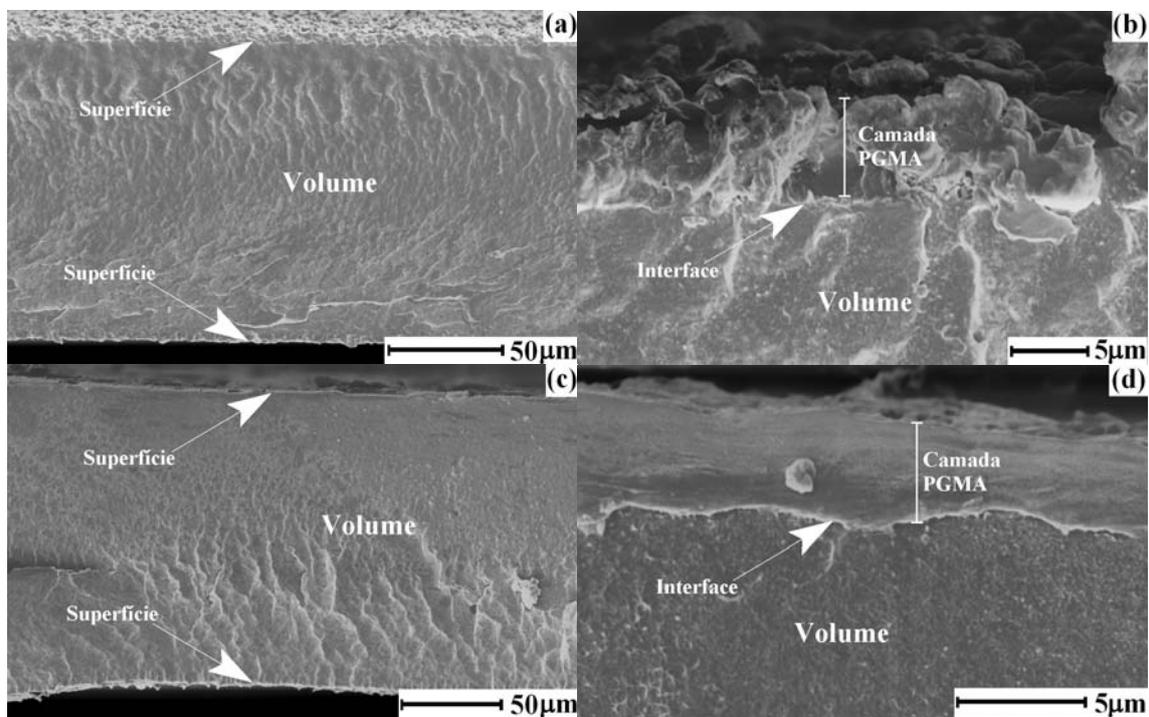


Figure 5.14. Micrografias de MEV da fratura dos filmes de (a e b) POEMI e do (c e d) PEEMI, após a polimerização do PGMA com tempo de irradiação de 90 minutos.

5.4. Conclusão

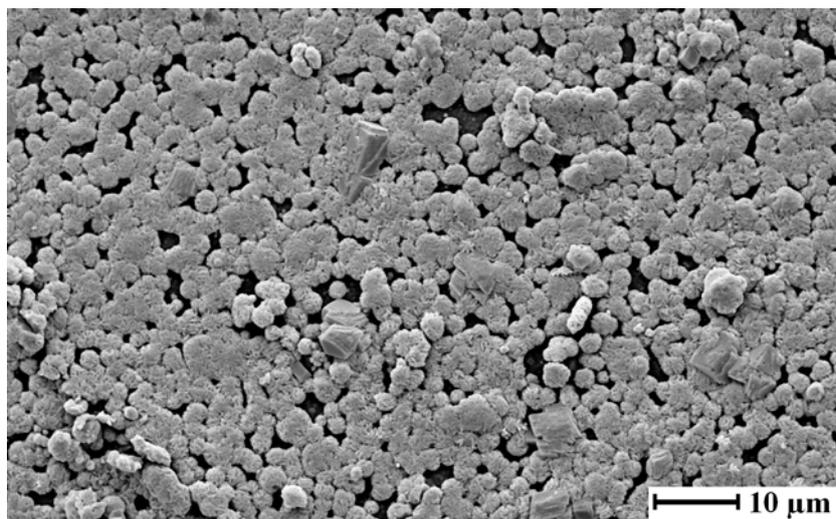
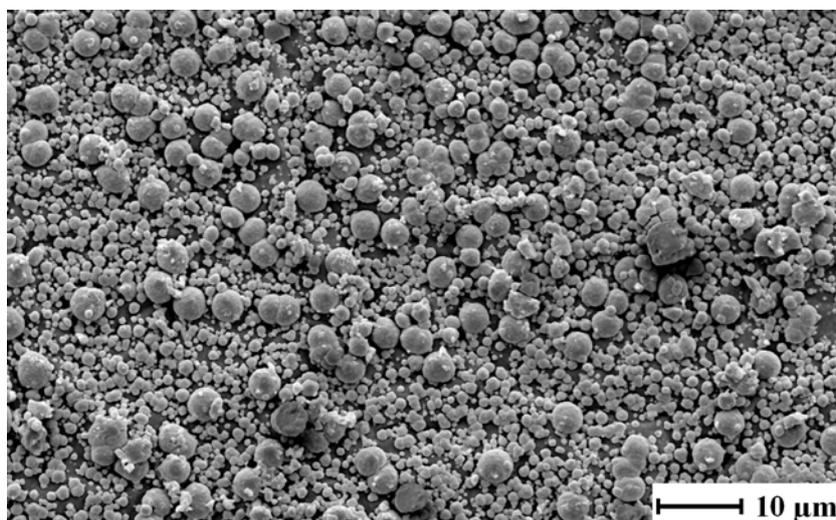
A síntese de grupos maleimida na superfície do PE foi efetuada com sucesso, em ambas as rotas propostas neste trabalho, cujos pontos iniciais da síntese foram as superfícies funcionalizadas com ácido carboxílico e anidrido. O sucesso da síntese dos grupos maleimidas sobre a superfície do PE foi confirmada pelos dados de FTIR-ATR. Outro fato para provar a síntese dos grupos maleimida foi à realização da polimerização dos monômeros acrílicos na superfície do PE.

A quantidade de polímero preparada na fotopolimerização aumenta com o aumento do tempo de irradiação. Na fotopolimerização do PGMA ocorreu a formação de uma maior quantidade de polímero do que na fotopolimerização do PAA para ambas as amostras (POEMI e PEEMI), como pode ser concluído pelas análises dos resultados de FTIR-ATR, gravimetria e MEV.

A rota sintética realizada a partir da superfície funcionalizada com anidrido provou ser mais eficaz do que a realizada a partir da superfície funcionalizada com ácido carboxílico. As espessuras das camadas de PAA e PGMA formada sobre a amostra PEEMI são maiores do que a espessura das camadas de PAA e PGMA formada sobre a amostra POEMI. As morfologias das superfícies contendo as camadas de PAA e PGMA são bem diferentes às dos filmes com os grupos maleimida, iniciador, e são diferentes entre as amostras de POEMI e PEEMI.

Capítulo 6

MINERALIZAÇÃO DE CARBONATO DE
CÁLCIO NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE PE
MODIFICADO



Filmes de PE recobertos com cristais de CaCO₃

6.1. Introdução

A natureza é rica em materiais compósitos envolvendo fases cristalinas inorgânicas e biopolímeros, tais como dentes, ossos, carapaças, corais e fibras naturais (casca de arroz, fibras de sisal entre outras). As fases inorgânicas cristalinas corroboram para a formação de materiais de alta resistência mecânica e também para a biocompatibilidade [176-178]. O processo de formação destes materiais compósitos ocorre via biomineralização, que consiste na nucleação e crescimento dos cristais inorgânicos controladas pelas interações com o material orgânico [179-185]. O mecanismo de controle dos biopolímeros sobre os processos de nucleação e crescimento das fases inorgânicas em biomateriais está diretamente relacionado com a atuação de grupos funcionais hidrofílicos, como carboxilas e hidroxilas [186-188]

Materiais biocompatíveis com ótimas propriedades mecânicas podem ser preparados mimetizando o processo natural da biomineralização pela formação de materiais inorgânicos cristalinos na presença de polímeros sintéticos, ou seja, mineralização. Estes materiais podem ser aplicados em áreas tecnológicas e biomédicas, como materiais para a substituição de ossos ou para a confecção de cateteres [189-192]

A utilização do PE na preparação de materiais compósitos com substâncias inorgânicas cristalinas pode resultar em um produto com características inovadoras pela conciliação das propriedades mecânicas do PE com as propriedades mecânicas e biocompatíveis do material inorgânico, somados ao baixo custo das matérias primas e a simplicidade da realização do processo de fabricação.

Os procedimentos apresentados no capítulo 3 demonstraram a produção de camadas ultrafinas de PVA e PAA na superfície de filmes de PE. Nestes filmes a superfície contendo alta densidade de grupos funcionais pode ser aplicada como suporte

para a mineralização de compostos inorgânicos cristalinos, como por exemplo, hidroxiapatita e carbonato de cálcio.

A hidroxiapatita (HAp) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é o principal componente de ossos e dentes, correspondendo a cerca de 70% da massa total [193-195]. O recobrimento de materiais de implante com hidroxiapatita é explorado por permitir a ligação com materiais ósseos e a compatibilidade com tecidos vivos. O carbonato de cálcio é o mineral mais abundante no mundo e ocorre em diferentes formas cristalinas; calcita, aragonita, vaterita, carbonato de cálcio mono hidratado e carbonato de cálcio hexahidratado [196-201]. A aragonita é uma fase metaestável em pressões ambientes. Este material é reconhecido como um possível candidato para o preenchimento de materiais ósseos. A estrutura dos cristais de aragonita é análogo á do mineral dos ossos, hidroxiapatita.

Neste capítulo é apresentado um estudo sobre mineralização de carbonato de cálcio sobre a superfície de filme de PE recoberto com camadas ultrafinas de PVA e PAA, preparado seguindo o método proposto no capítulo 3.

6.2. Parte experimental

Os substratos poliméricos utilizados foram preparados de acordo com os procedimentos apresentados nos item 3.2.1 e 3.2.2. Para este experimento foi apenas utilizado filmes funcionalizados a partir da enxertia de anidrido maleico. O método utilizando a oxidação com ácido crômico não foi utilizada devido à presença de cromo hexavalente no processo. O trabalho visa à produção de materiais com possíveis aplicações biomédicas, logo a presença de substâncias químicas com conhecidas características nocivas a seres humanos é totalmente inoportuna.

6.2.1. Mineralização por meio de ciclos via Dip-Coating.

O processo de mineralização foi realizado com o auxílio de um equipamento de dip-coating. O equipamento de dip-coating possui um braço mecânico, cujo movimento em dois eixos é controlado por um microcomputador e pode ser programado em função do tempo. O equipamento é mantido no interior de uma caixa de acrílico vedada. Os filmes de PE modificados foram fixados no braço mecânico do equipamento para a realização de uma seqüência de imersões em diferentes soluções:

1º passo: O filme é mergulhado em uma solução contendo um sal solúvel do cátion desejado, onde permanece por 60 s. Uma solução 200 mmol de CaCl_2 foi utilizado nesta passo.

2º passo: O filme é imerso em água deionizada, permanecendo imerso por 120 s.

3º passo: O filme é imerso em propanona durante 30 segundos. Em seguida ele é removido da solução e fica exposto ao ambiente por 180 segundos.

4º passo: A amostra é subseqüentemente submersa em uma solução dos anions desejados. Na mineralização do carbonato de cálcio foi utilizada uma solução de 200 mmol de Na_2CO_3 . Os filmes foram mantidos imersos nestas soluções por 60 s.

5º passo: Repete-se o 2º passo.

6º passo: Repete-se o 3º passo.

7º passo: O filme é imerso em uma solução aquosa de PVA 1% (m/v), permanecendo nesta solução por 60 s.

8º passo: Repete-se o 2º passo.

9º passo: Repete-se o 3º passo.

A influência da adição do PVA sobre o filme foi também avaliada. Dessa forma, foram preparadas amostras com e sem PVA. Na preparação das amostras sem a adição do PVA, um ciclo é caracterizado pela realização dos passos de 1 a 6. Na

preparação das amostras com a adição do PVA, um ciclo e caracterizado pela realização dos passos de 1 a 9. As amostras foram preparadas com 10, 20 e 30 ciclos.

A temperatura das soluções com os sais solúveis, a água deionizada e a propanona foi mantida constante em 37 °C durante o preparo das amostras. As soluções foram preparadas usando água deionizada. A quantidade de propanona no respectivo recipiente foi monitorada e freqüentemente completada, por causa de sua alta taxa de evaporação.

6.2.2. Tratamento térmico

Após a etapa de mineralização, os filmes foram tratados termicamente a 140 °C durante 2 h.

6.3. Resultados e discussão

Os substratos empregados para a mineralização do carbonato de cálcio e a hidroxiapatita possuem alta densidade de grupos ácido carboxílico na superfície, como evidenciado pela banda em 1717 cm^{-1} referente às carbonilas do PAA nos espectros de FTIR-ATR na Figura 6.1. Os filmes são primeiramente imersos na solução do cátion, para ocorrer à neutralização parcial dos grupos ácido por meio da ação da solução do cátion. O filme em seguida é lavado em água e depois propanona. A imersão em água objetiva a remoção do excesso de solução do cátion. A imersão em propanona é realizada para secar o filme, após a imersão em propanona o filme é exposto por 180 s ao ambiente da caixa de acrílico, dessa forma, no final deste período o filme está seco para a imersão na próxima solução da seqüência.

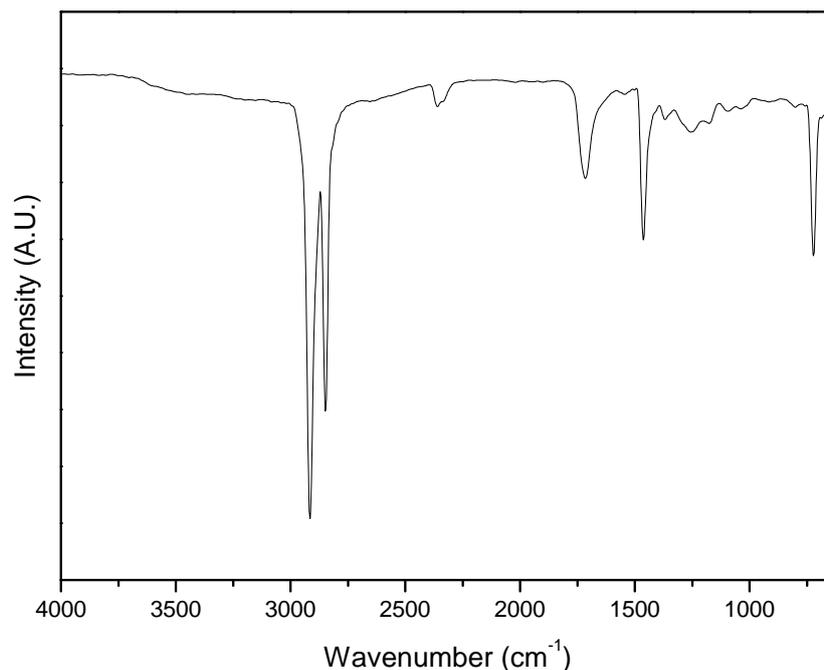


Figura 6.1. Espectro de FTIR-ATR do filme de PE modificado contendo uma camada de PAA na superfície.

O filme contendo o cátion quelado na superfície é imerso na solução dos ânions, a formação dos cristais ocorre por que o carbonato de cálcio é um composto mineral com baixa solubilidade, e os cátions de cálcio retidos na superfície dos filmes, em contato com a solução contendo os íons carbonatos precipitam. A imersão na solução de PVA objetiva a deposição concomitante de moléculas de PVA na superfície para auxiliar na estabilidade dos cristais formados e também para aumentar a adesão dos cristais à superfície.

O tratamento térmico é realizado para promover a remoção de água da camada superficial e para promover a esterificação entre os grupos ácido carboxílicos da superfície e as hidroxilas do PVA, adicionado na etapa do dip-coating.

6.3.1 Mineralização do CaCO_3

Nas Figuras 6.2 e 6.3 são apresentados os espectros de FTIR-ATR dos filmes de PE modificado contendo o CaCO_3 mineralizado. Comparando as Figuras 6.2 e 6.3 pode-se verificar que a adição do PVA influi na característica da superfície formada. Em relação aos filmes aos quais foram adicionados PVA, Figura 6.2, no compósito com 10 ciclos pode-se perceber que ocorre a diminuição da intensidade da banda em 1717 cm^{-1} quando comparado ao espectro da Figura 6.1, formando uma banda de maior intensidade em 1564 cm^{-1} . O sinal remanescente na região de 1717 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de grupos ésteres, resultante da reação entre o PVA e os grupos ácido da superfície, e a grupos de ácido carboxílicos que permaneceram inalterados. O sinal em 1564 cm^{-1} indica a formação de carboxilatos, produtos da reação de neutralização dos grupos ácido carboxílico pelas soluções salinas. O espectro de FTIR-ATR da amostra com 20 ciclos (Figura 6.2b) apresenta pequenas alterações em relação à amostra com 10 ciclos, a alteração principal é o aumento em uma banda na região de 1020 cm^{-1} , esta banda pode ser atribuída ao estiramento simétrico de íons carbonatos em fase amorfa (*amorphous calcium carbonate*, ACC).

No espectro de FTIR-ATR da amostra com 30 ciclos (Figura 6.2c) são evidentes as bandas características do íon carbonato em 1433 cm^{-1} que sobrepõe o sinal do PE tornando-o mais alargado e mais intenso. O sinal largo em 3400 cm^{-1} referente aos grupos OH, que já era visíveis nos espectros da amostras de 10 e 20 ciclos, se torna mais evidente. Um sinal estreito na região de 875 cm^{-1} é referente ao íon carbonato em estruturas cristalinas [202,203].

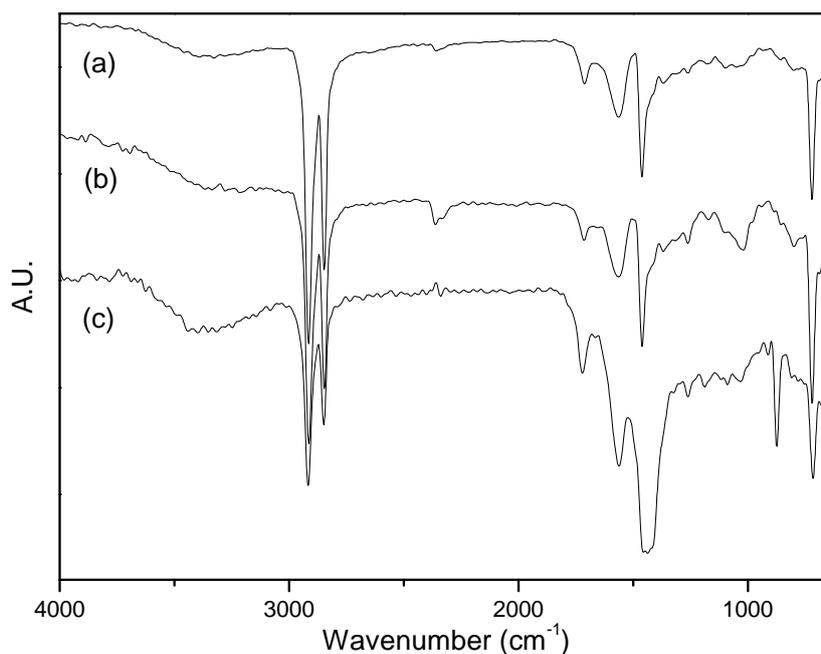


Figura 6.2. Espectros de FTIR-ATR dos compósitos de PE com CaCO₃ com a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos.

Os espectros de FTIR-ATR dos compósitos preparados sem a adição de PVA são apresentados na Figura 6.3, e pode ser constatado que os sinais referentes ao PE são perceptíveis apenas no filme com 10 ciclos, que apresentam o duplo sinal da ligação C-H na região de 2900 cm⁻¹. A supressão dos sinais do PE nos espectros de FTIR-ATR indica a formação de uma camada composta exclusivamente de CaCO₃ sobre o substrato com espessura superior a 1 μm (valor médio do profundidade de penetração da radiação IR na amostra na técnica de ATR). Os espectros de FTIR-ATR dos filmes sem a adição de PVA com 10, 20 e 30 ciclos apresentam um pico intenso e largo centrado em 1433 cm⁻¹ característico do íon carbonato e um pico estreito em torno de 875 cm⁻¹ atribuído as transições vibracionais do íon carbonato em estruturas cristalinas [202,203].

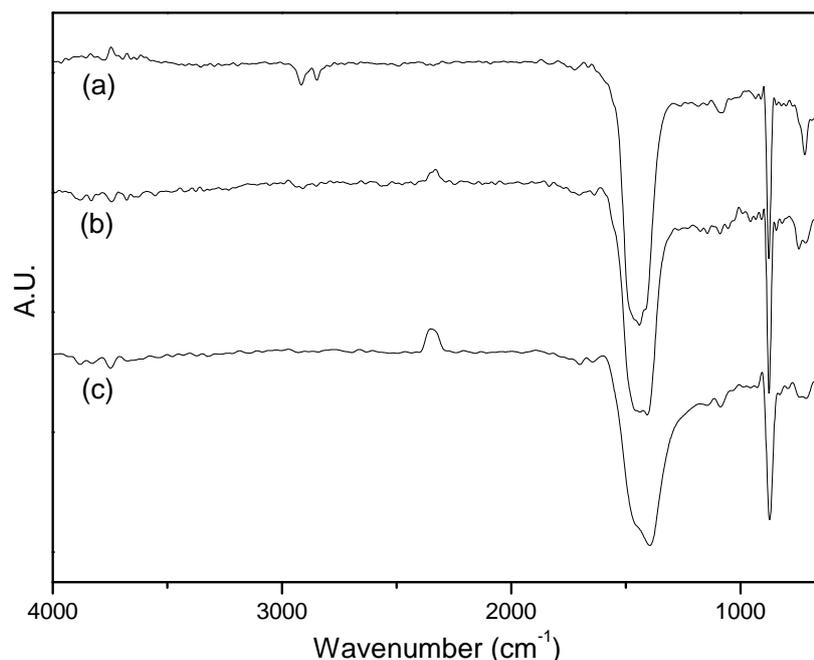


Figura 6.3. Espectros de FTIT-ATR dos compostos de PE com CaCO_3 sem a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos.

A presença de fases cristalinas na superfície do PE após o processo de mineralização foi confirmado pela análise de difração de raios-X, mostrados na Figura 6.4. No difratograma de raios-X pode se perceber a presença das fases cristalinas calcita, vaterita e aragonita. A atribuição dos planos de difração foi efetuada por comparação aos valores constante no JCPDS⁵. Entre as duas amostras pode-se perceber que nos compostos com a adição de PVA os sinais são mais alargados e deslocados para ângulos maiores. Este fato indica que a adição de PVA provoca a diminuição no tamanho dos cristalitos e também causa uma diminuição na distância entre os planos cristalinos.

⁵ JCPDS-33-268 (Vaterita), JCPDS-5-586 (Calcita) e JCPDS 41-1475 (Aragonita).

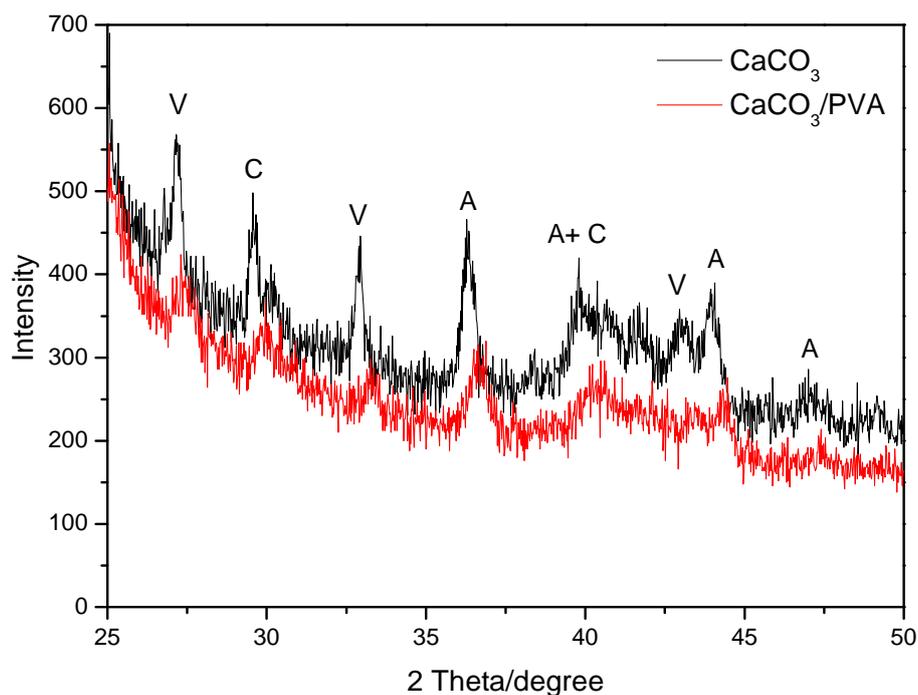


Figura 6.4. Difratoigramas de raios -x dos compósitos com 30 ciclos (A = aragonita, C = calcita e V = vaterita).

A qualificação e quantificação do polimorfismo do CaCO_3 pode ser estudada avaliando a forma do sinal dos espectros de FTIR-ATR na região de 875 cm^{-1} que são referentes aos íons carbonatos nas estruturas cristalinas. Os cristais de calcita e vaterita apresentam sinais bem próximos em 875 cm^{-1} , enquanto o sinal da forma aragonita produz um sinal em torno de 855 cm^{-1} [202,203]. Na Figura 6.5 são apresentados os picos dos espectros de FTIR-ATR característicos das estruturas cristalinas e suas deconvoluções.

A primeira observação é que os sinais referentes aos espectros dos compósitos preparados com 30 ciclos apresentam um maior alargamento das bandas em relação aos espectros com 10 e 20 ciclos sem PVA. Recordamos que os espectros dos compósitos preparados com 10 e 20 ciclos com a adição do PVA não apresentaram estas bandas. O melhor ajuste para as bandas de FTIR-ATR dos compósitos preparados com 10 e 20

ciclos foi com dois sinais com intensidades bem diferentes e ambos localizados em torno de 875 cm^{-1} , indicando a ausência da forma aragonita nestes compósitos. Os dados referentes à posição dos sinais deconvoluidos estão disposta na Tabela 6.1.

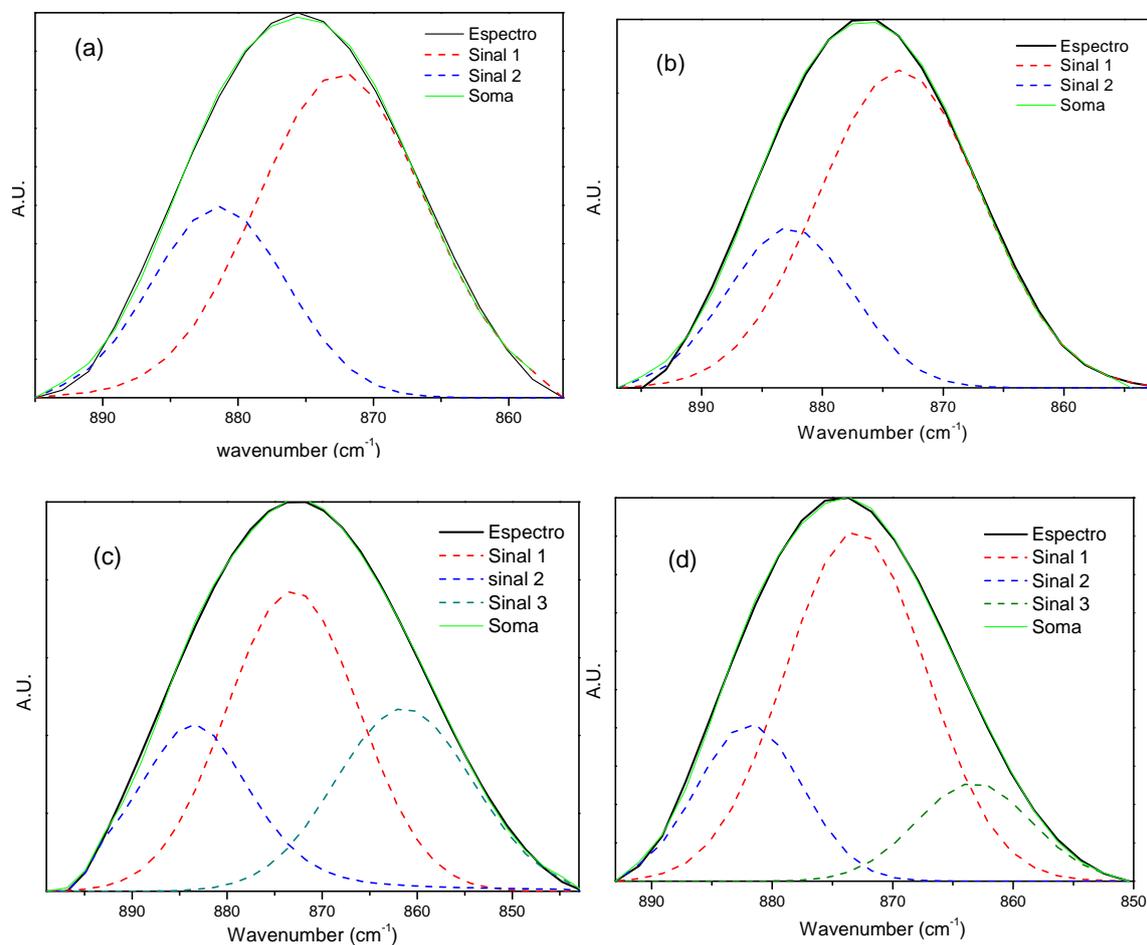


Figura 6.5. Espectros de FTIR-ATR dos compósitos de PE com CaCO_3 , expandido na região de 875 cm^{-1} : (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos, (c) 30 ciclos e (d) 30 ciclos com a adição de PVA.

Tabela 6.1. Resultados obtidos na deconvolução das bandas observadas nos espectros de FTIR-ATR referentes as fases cristalinas do CaCO₃.

Amostra	Sinal no espectro FTIR-ATR		Sinal deconvoluido 1		Sinal deconvoluido 2		Sinal deconvoluido 3	
	Número de onda (cm ⁻¹)	Área*	Número de onda (cm ⁻¹)	Área*	Número de onda (cm ⁻¹)	Área*	Número de onda (cm ⁻¹)	Área*
C10c ^a	875,6	1,0	873,7	0,72	881,4	0,28	-	-
C20c ^b	875,6	1,0	871,8	0,68	883,3	0,32	-	-
C30c ^c	871,7	1,0	873,7	0,48	883,3	0,23	862,1	0,29
C30cPVA ^d	873,7	1,0	873,7	0,64	881,4	0,21	864,0	0,15

^a Compósito de PE modificado com CaCO₃ mineralizado com 10 ciclos sem a adição de PVA.

^b Compósito de PE modificado com CaCO₃ mineralizado com 20 ciclos sem a adição de PVA.

^c Compósito de PE modificado com CaCO₃ mineralizado com 30 ciclos sem a adição de PVA.

^d Compósito de PE modificado com CaCO₃ mineralizado com 30 ciclos com a adição de PVA.

*Relativo a área do sinal de origem no espectro de FTIR-ATR.

A deconvolução do sinal referente aos compósitos preparados com 30 ciclos resultou em três sinais. Na realização das deconvoluções dos sinais foi estabelecida a exigência da presença dos dois sinais apresentados para as amostras preparadas com 10 e 20 ciclos. Estes dois sinais foram fixados em posições próximas, não necessariamente a mesma, aos obtidos para os compósitos preparados com 10 e 20 ciclos. O surgimento de um novo sinal de deconvolução foi suficiente para ajustar a curva resultante dos sinais de deconvolução com a banda exibida pelos espectros. Este novo sinal foi posicionado na região próxima a 860 cm^{-1} , portanto, a presença da forma cristalina aragonita é confirmada e está em plena concordância com os resultados obtidos na análise de difração de raios-X, que demonstram a presença de uma mistura de calcita, vaterita e aragonita.

Analisando os resultados dispostos na Tabela 6.1, mais especificamente comparando a área dos sinais deconvoluídos entre os compósitos com 30 ciclos com e sem a adição de PVA, verifica-se que as fases cristalinas referentes ao sinal de deconvolução 2 e 3 são favorecidas pela adição do PVA. Por meio dos resultados já discutidos o sinal 3 foi atribuído a aragonita, uma forma metaestável do CaCO_3 em pressões atmosféricas. O sinal de deconvolução número 2 pode ser da forma calcita ou vaterita, a forma calcita é a forma mais estável do CaCO_3 e a forma vaterita é também uma forma metaestável, assim como a aragonita. A solução para esta questão pode ser obtidos analisando as morfologias dos cristais formados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias de MEV dos compósitos de PE modificado e CaCO_3 mineralizado, com e sem a adição do PVA são apresentados nas Figuras 6.6 e 6.7. Para comparação, a micrografia de MEV do substrato está disposta na Figura 3.5d no capítulo 3.

As micrografias dos compósitos nos quais foram adicionados PVA, Figura 6.6, apresentam características distintas em função do número de ciclos do processo de mineralização. A micrografia do compósito preparado com 10 ciclos evidencia a formação de pequenos detalhes esféricos com poucos nanômetros de diâmetros distribuídos uniformemente na superfície do compósito. No compósito preparado com 20 ciclos os pontos esféricos também estão presentes e também pode ser notada a presença de manchas mais claras na superfície do polímero. A morfologia do compósito preparado com 30 ciclos é totalmente diferente. Na micrografia de MEV, Figura 6.6c, pode ser visualizado a presença de inúmeros cristais bem definidos de carbonato de cálcio, em concordância com os dados de FTIR-ATR, que evidenciaram a presença de formas cristalinas e ainda a presença das três estruturas cristalinas diferentes, calcita, vaterita e aragonita, por meio da deconvolução do sinal na região de 875 cm^{-1} .

As morfologias dos cristais estão diretamente relacionadas com as estruturas cristalinas. Os cristais de calcita apresentam estrutura romboédrica, os cristais de vaterita apresentam estruturas esféricas ou que se assemelham a imagem de uma couve-flor (cauliflower-like) e cristais de aragonita apresentam estruturas alongadas na forma de dendrito [201]. As ampliações, Figura 6.6c, evidenciam a presença das três estruturas no compósito preparado com 30 ciclos com a adição de PVA. As estruturas em maiores quantidades são referentes à vaterita. Portanto podemos atribuir o sinal deconvoluído 1 a vaterita e o sinal deconvoluído 2 a calcita.

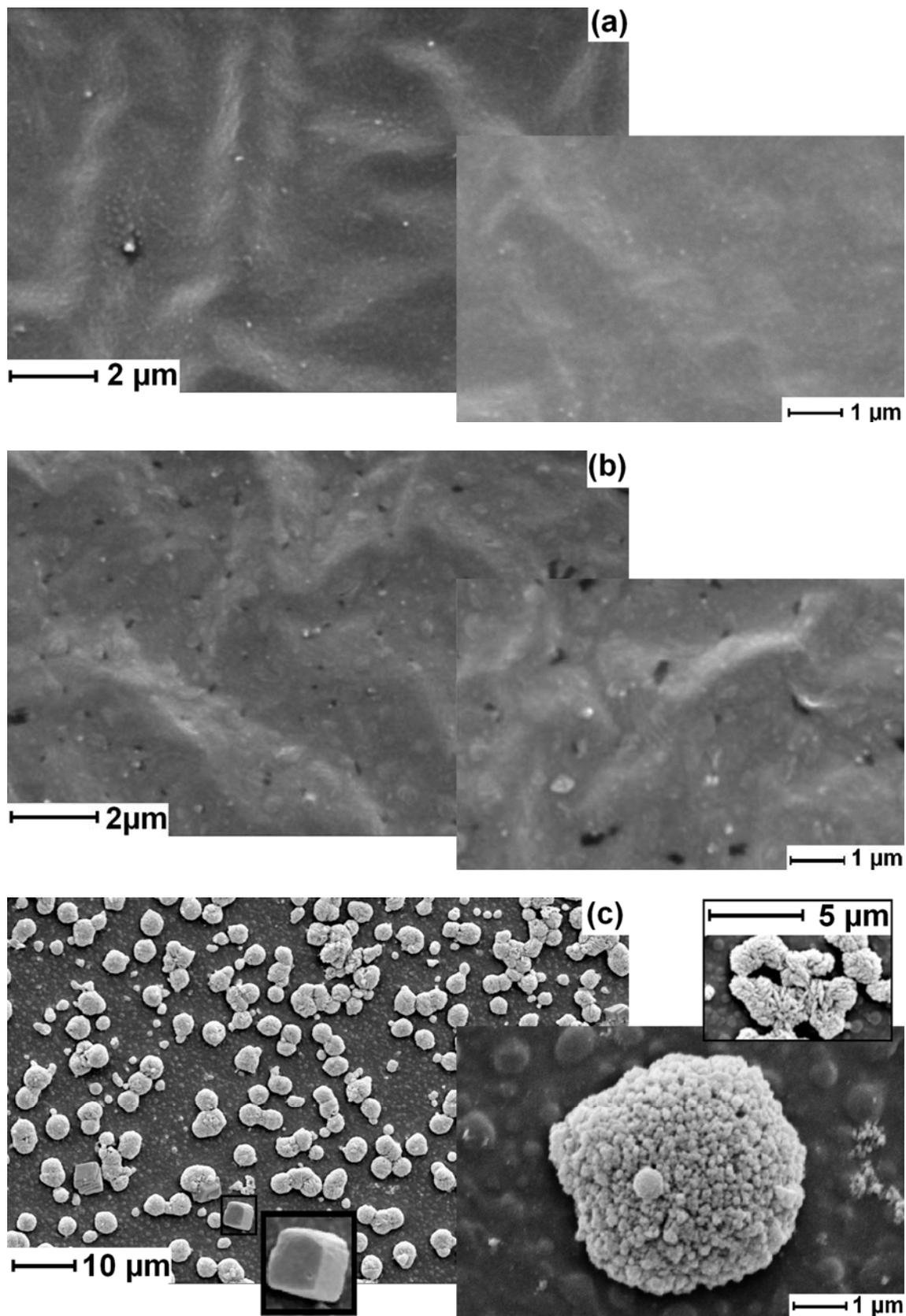


Figura 6.6. Imagens de MEV dos compósitos de PE com CaCO₃ com a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos.

As micrografias dos compósitos preparados sem a adição do PVA estão dispostas na Figura 6.7. Diferentemente dos compósitos em que houve a adição do PVA, no compósito preparado com 10 ciclos sem a adição do PVA já se observa a existência dos cristais de carbonato de cálcio. Analisando a micrografia (Figura 6.7a) é possível constatar apenas a presença de cristais de vaterita e pequenos cristais de calcita verificase ainda que a quantidade de cristais de vaterita é muito superior ao de calcita, confirmado os dados obtidos na deconvolução dos sinais de FTIR-ATR que prevê que 72% do sinal referente aos íons carbonato sejam provenientes da estrutura vaterita e o restante, 28%, seja proveniente da contribuição dos cristais de calcita. O compósito preparado com 20 ciclos apresenta morfologia semelhante, ocorrendo uma pequena variação no tamanho dos cristais, que neste caso são maiores (Figura 6.7c), e uma variação na área relativas dos sinais deconvoluídos, o sinal referente à vaterita é de 68% e 32% para o sinal atribuído a calcita.

A morfologia do filme com 30 ciclos preparado sem a adição do PVA apresenta uma acentuada modificação (Figura 6.7c). Neste compósito surgem cristais alongados de aragonita espalhados por toda a superfície do filme. Os cristais romboédricos de calcita podem ser observados em pequenas quantidades, entretanto ocorreu um aumento no tamanho dos cristais em relação aos compósitos com 10 e 20 ciclos. Os cristais de vaterita que predominavam nos compósitos com 10 e 20 ciclos não são visíveis no compósito com 30 ciclos. A deconvolução dos sinais relativo à estrutura cristalina e a análise de difração de raio-x determinam a existência dos cristais de vaterita em quantidades superiores aos dos cristais de aragonita. Estes fatos podem ser correlacionados pelo crescimento dos cristais de aragonita na superfície dos cristais de vaterita, dessa forma os cristais observados na micrografia de MEV na Figura 6.7c são cristais de aragonita envoltos em cristais de vaterita.

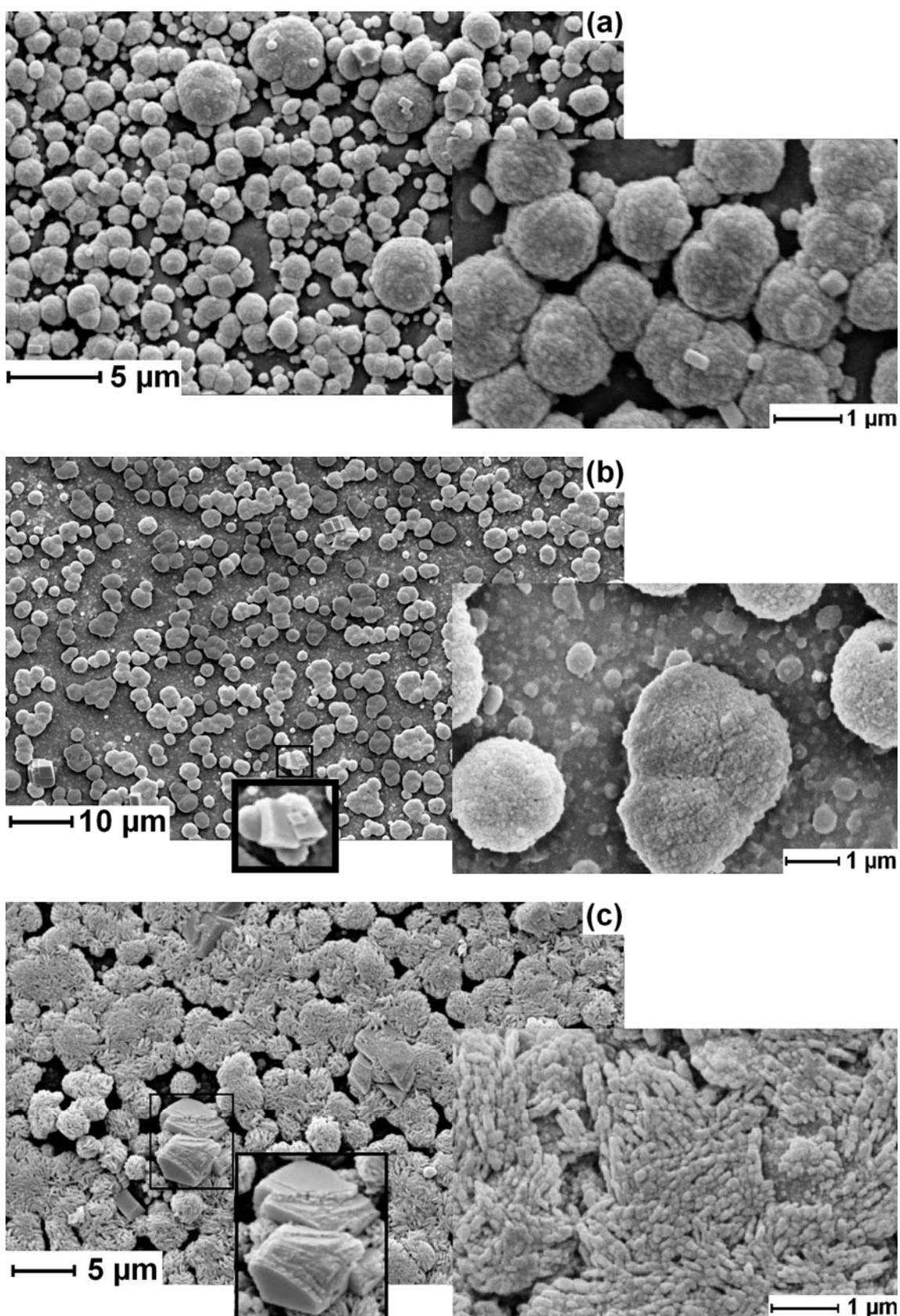


Figura 6.7. Imagens de MEV dos compósitos de PE com CaCO₃ sem a adição de PVA: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 30 ciclos.

6.4. Conclusão

Compósitos entre o PE modificado e o carbonato de cálcio podem ser preparados por um procedimento de imersões sequenciais dos filmes em soluções de sais solúveis de cálcio e carbonato.

A adição do PVA no processo altera as características dos filmes formados. Nos compósitos preparados com 10 e 20 ciclos de imersão não ocorre a cristalinização do CaCO_3 quando é adicionado o PVA. No entanto, o compósito preparado com 30 ciclos possui cristais de CaCO_3 com diferentes estruturas cristalinas, calcita, vaterita e aragonita.

Nos filmes preparados sem a adição do PVA é observado a presença de cristais de CaCO_3 já no compósito preparado com 10 ciclos. Os compósitos preparados com 10 e 20 ciclos apresentam apenas as estruturas cristalinas da vaterita e da calcita, com grande predominância da vaterita. O compósito preparado com 30 ciclos contém as três estruturas cristalinas, calcita, vaterita e aragonita.

Ao comparar os filmes preparados com 30 ciclos com e sem a adição de PVA, observa-se que a adição do PVA causa alterações nos tamanhos dos cristais, no distanciamento entre os planos cristalinos e favorece as formas cristalinas da aragonita e da calcita.

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS
FUTURAS

A modificação de superfícies poliméricas, tema extensivamente abordado nos últimos 30 anos, busca adequar às características de materiais poliméricos às aplicações específicas. Apesar do grande número de pesquisa na área, o tema merece destaque devido à possibilidade de aplicações industriais diretas ou em áreas de alta tecnologia como em biomedicina.

No procedimento apresentado neste trabalho buscou-se a modificação da superfície do PE, de forma a produzir superfícies com características polares, contendo grupos funcionais reativos, com alta densidade de grupos funcionais por área superficial e estáveis. A estabilidade foi testada expondo os filmes a um processo de extração envolvendo água em temperatura elevadas por um período de 10 h.

As modificações foram baseadas em reações químicas realizadas em interfaces, explorando grupos funcionais gerados na superfície do PE. Os processos de funcionalização do PE são conhecidos há muito tempo, mas uma revisão discutida destes procedimentos foi descrita no capítulo 2. Os métodos de oxidação com ácido crômico e enxertia de anidrido maleico são diferentes, mas produzem amostras funcionalizadas similarmente úteis.

A modificação por meio de reações químicas necessariamente deve ocorrer via reações com alta conversão. A reação química mais explorada neste trabalho foi a esterificação. O rendimento de uma reação de esterificação é dependente da extensão da reação de hidrólise (retrocesso). Em solução esta reação deve ser realizado com o auxílio de catalisadores, ácido forte, e os produtos devem se removidos para aumentar o rendimento. As reações de esterificação no estado sólido ocorrem pelo efeito da temperatura e não necessitam de catalisador. As moléculas de água geradas na reação são removidas do filme também devido à temperatura da reação, portanto, a reação de

hidrólise, que em solução afeta o rendimento não deve ser considerado para a mesma reação no estado sólido.

Uma interessante aplicação para os filmes modificados foi apresentado no capítulo 6, em que filme de PE contendo camadas poliméricas hidrofílicas e reativas foi utilizado como suporte para a mineralização de carbonato de cálcio, um material conhecido por suas características mecânicas e pela sua biocompatibilidade.

As modificações apesar de serem testadas apenas para o polietileno podem ser realizadas com diferentes polímeros, havendo necessidade apenas de alterar a etapa de funcionalização. Desta forma a continuidade da linha de pesquisa abordada no decorrer deste trabalho pode ser o aproveitamento dos procedimentos desenvolvidos a polímeros que também apresentam características interessantes, tais como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), a poliimida (Kapton®), o Politetrafluoretileno (PTFE), entre muito outros.

Outra possibilidade de continuação do trabalho está na produção de superfícies com padrões como, por exemplo, microcanais. Superfícies apresentando padrões devem ser preparadas pela funcionalização seletiva e consciente de regiões, em que se deseja crescer camadas poliméricas mantendo as outras regiões na superfície intactas.

Analogamente ao suporte de carbonato de cálcio, as superfícies modificadas podem ser utilizadas para a imobilização de nanopartículas metálicas ou de óxidos, as quais podem exibir características luminescente, ferromagnéticas, ou ainda, podem atuar como catalisadores em catálise heterogênea.

REFERÊNCIAS

- [1] Mougnot, P.; Koch, M.; DuPont, I.; Schneider, Y-J.; Marchand-Brynaert, J. *J Colloid Interface Sci* **1996**, *177*, 162.
- [2] Fávaro, S. L.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C.; Radovanovic, E. *Polym Degrad Stab* **2007**, *92*, 1219.
- [3] Gibson, W. H; Bailey, F. C. *Polymer* **1981**, *22*, 1068.
- [4] Porto, M. F.; Rowe, R. V. A.; Santos, O.; Garcia, C. M.; Taylor, L. T.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. New York Vol. 1 p. 265-279 (2001).
- [5] Curti, P. S.; De Moura, M. R.; Radovanovic, E.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. *J. Mater. Sci-Mater. M* **2002**, *13*, 1175.
- [6] Page, J. D.; Derango, R.; Huang A. E. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *132*, 193.
- [7] Agarwal, U.S.; Wit, G.; Lemstra, P.J. *Polymer* **2002**, *43*, 5709.
- [8] Tsukruk, V. V.; Luzinov, I.; and Julthongpipit, D. *Langmuir* **1999**, *15*, 3029.
- [9] Holmes-Farley, S. R.; Reamey, R. H.; Nuzzo, R.; McCarthy, T. J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1987**, *3*, 799.
- [10] Walters, K. B.; Hirt, D. E. *Polymer* **2006**, *47*, 6567.
- [11] Heise, A.; Menzel, H.; Yim, H.; Foster, M. D.; Wieringa, H.; Schouten, A. J.; Erb, V.; Stamm, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 723.
- [12] Stafford, C. M.; Fadeev, A. Y.; Russell, T. P.; McCarthy, T.J. *Langmuir* **2001**, *17*, 6547.
- [13] Zhou, F.; Liu, W.; Xu, T.; Liu, S.; Chen, M.; Liu, J. *J Appl Polym Sci* **2004**, *92*, 1695.
- [14] Chen, Z.; Cai, J.; Zhang, L.; Liu, Y.; Jiang, X.; Yang, C.; *J Polym Sci part B: Polym Phys* **2005**, *43*, 1332.
- [15] Prucker, O.; Rühle, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
- [16] Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
- [17] Boven, G.; Oosterling, M. L. C. M.; Challa, G; Schouten, A. J. *Polymer* **1990**, *31*, 2377.
- [18] Carlier, E.; Guyot, A.; Revillon A. *React. Polym.* **1992**, *16*, 115.

- [19] Prucker, O.; Rhe, J. *J Mater Res Soc Symp Proc* **1993**, *304*, 1675.
- [20] Fery, N.; Laible, R.; Hamann, K. *Angew Makromol Chem* **1973**, *46*, 81.
- [21] Wanfang Data, an affiliate of Chinese Ministry of Science & Technology. <http://www.wanfangdata.com/report/vpro.asp?id=582>. Acessado em: 14/01/2008.
- [22] Hamielec, A. E.; Soares, J. B. P. *Prog Polym Sci* **1996**, *21*, 651.
- [23] Porter, R. S.; Kanamoto, T.; Zachariades, A. E. *Polymer* **1994**, *35*, 4979.
- [24] Gahleitne, M. *Prog Polym Sci* **2001**, *26*, 895.
- [25] Lee, S-G.; Kang, T-J. *Polym Bull* **1998**, *40*, 95.
- [26] Khare, A. R.; Westphal, S. P.; Ling, M. T. K.; Qin C.; Woo, L. *Thermochim. Acta* **2000**, *357*, 155.
- [27] Shanks, R. A.; Li J.; Yu, L. *Polymer* **2000**, *41*, 2133.
- [28] Manaure, A. C.; Mller, A. J. *Macromol Chem Phys* **2000**, *201*, 958.
- [29] Shanks R. A.; Amarasinghe, G. *J Therm Anal Calorim* **2000**, *59*, 471.
- [30] Kim, B. K.; Kim, K. J.; Park, S. J.; Jeong, H. M. *J Polym Eng* **1992**, *11*, 297.
- [31] Manaure, A. C.; Morales, R. A.; Sánchez J. J.; Mller, A. J. *J Appl Polym Sci* **1997**, *66*, 2481.
- [32] Tanrattanakul, V.; Udomkichdecha, W. *J Appl Polym Sci* **2001**, *82*, 650.
- [33] Li, J.; Shanks R. A.; Long, Y. *J Appl Polym Sci* **2003**, *87*, 1179.
- [34] Nitta, K.; Suzuki K.; Tanaka, A. *J Mater Sci* **2000**, *35*, 2719.
- [35] Jordens, K.; Wilkes, G. L.; Janzen, J.; Rohlffing D. C.; Welch, M. B. *Polymer* **2000**, *41*, 7175.
- [36] Dias, M. L.; Barbi, V. V.; Pereira R. A.; Mano, E. B. *Mat.Res. Innov* **2001**, *4*, 82.
- [37] Starck, P.; Lfgren, B. *Eur Polym J* **2002**, *38*, 97.
- [38] Nitta, K-H.; Tanaka, A.; *Polymer* **2001**, *42*, 1219.
- [39] Chum, P. S.; Kruper, W. J.; Guest, M. J.; *Adv Mat* **2000**, *12*, 1759.
- [40] Razavi-Nouri, M.; Hay, J. N. *Polymer* **2001**, *42*, 8621.
- [41] Wang, W. J.; Ye, Z. B.; Fan, H.; Li, B. G.; Zhu, S. P. *Polymer* **2004**, *45*, 5497.
- [42] Vega, J. F.; Muñoz-Escalona, A.; Santamaría, A.; Muñoz, M. E.; Lafuente, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 960.

- [43] Woo, L.; Ling, M. T. K.; Westphal, S. P. *Thermochim Acta* **1996**, 272, 171.
- [44] Janimak, J. J.; Stevens, G. C. *Thermochim Acta* **1999**, 332, 125.
- [45] Yan, D.; Wang, W.-J.; Zhu, S. *Polymer* **1999**, 40, 1737.
- [46] Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 1994.
- [47] Skoog, A. Douglas; Leary, James J.; *Principles of Instrumental analysis*; Saunders College Publishing; 4^o Ed. 1992.
- [48] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a ed., Rio de Janeiro: Brasil, 2000.
- [49] Paiva, D. L.; Lampman, G. M.; Kris, G. S.; *Introduction to Spectroscopy*, 2^a ed., Saunders College: USA, 1996.
- [50] Atkins, P. W. *Físico-Química*, 6^a ed., Vol. 2, LTC, BRASIL, 1999.
- [51] I.N.Levine. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [52] W. J. Moore, *Físico-Química*, Vol. 2, Ed. Edgar Blucher, São Paulo, 1976.
- [53] Morse, P. M. *Phys Rev* **1929**, 34, 57.
- [54] Internet Journal of Vibrational Spectroscopy: <http://www.ijvs.com> acessado em: 17/01/2008.
- [55] Harrick, N. J. *J Phys Chem* **1960**, 64, 1110.
- [56] Harrick, N. J. *Phys Rev Lett* **1960**, 4, 224.
- [57] Harrick, N. J. *J Appl Phys* **1962**, 33, 2774.
- [58] Harrick, N. J. *Phys Rev* **1962**, 125, 1165.
- [59] Harrick, N. J. *Anal Chem* **1965**, 37, 1445..
- [60] Fahrenfort, J. *Spectrochimica Acta* **1961**, 17, 698.
- [61] Fahrenfort, J.; Visser, W. M. *Spectrochimica Acta* **1962**, 18, 1103.
- [62] Fahrenfort, J.; Visser, W. M. *Spectrochimica Acta* **1965**, 21, 1433.
- [63] Holliday, J. E.; Sternglass, E. J. *J Appl Phys* **1959**, 30, 1428.
- [64] Wells, O. C. *Appl Phys Lett* **1970**, 16, 151.
- [65] Wells, O. C.; Broers, A. N.; Bremer, C. G. *Appl Phys Lett* **1973**, 23, 353.
- [66] Cowley, J. M. *Prog Surf Sci* **1986**, 21, 209.

- [67] Robinson, V. N. E. *J Phys E: Sci Instrum* **1974**, 7, 650.
- [68] Birks, L. S. *J Appl Phys* **1961**, 32, 387.
- [69] Binnig, G.; Rohrer, H. *Helvetica Physica Acta* **1982**, 55, 726.
- [70] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. *Phys Rev Lett* **1982**, 49, 57.
- [71] Gengenbach, T. R.; Vasic, Z. R.; Chatelier, R. C.; Griesser, H. J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1994**, 32, 1399.
- [72] Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. *Surf Interface Anal* **1998**, 26, 498.
- [73] Gengenbach, T. R.; Chatelier, R. C.; Griesser, H. J. *Surf Interface Anal* **1996**, 24, 271.
- [74] Gengenbach, T. R.; Chatelier, R. C.; Griesser, H. J. *Surf Interface Anal* **1996**, 24, 611.
- [75] Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1999**, 37, 2191.
- [76] Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1998**, 36, 985.
- [77] Schönherr, H. *Ph.D. Thesis* University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1999, ISBN 90 365 1347 2.
- [78] <http://mtp.tnw.utwente.nl/holger/index.htm>. acessado em: 17/01/2008.
- [79] Ortega-Vinuesa, J. L.; Tengvall, P.; Lundström, I. *Thin Solid Films* **1998**, 324, 257.
- [80] Ortega-Vinuesa, J. L.; Tengvall, P.; Lundström, I. *J Colloid Interface Sci* **1998**, 207, 228.
- [81] Lin, J. N.; Drake, B.; Lea, A. S.; Hansma, P. K. *Langmuir* **1990**, 6, 509.
- [82] Baty, A. M.; Leavitt, P. K.; Siedlecki, C. A.; Tyler, B. J.; Suci, P. A.; Marchant, R. E.; Geesey, G. G. *Langmuir* **1997**, 13, 5702.
- [83] Shibata-Seki, T.; Masai, J.; Ogawa, Y.; Sato, K.; Yanagawa, H. *Appl Phys A* **1998**, 66, 625.
- [84] Kato, K.; Uchida, E.; Kang, E-T.; uyama, Y.; Ikada, Y. *Prog Polym Sci* **2003**, 28, 209.
- [85] Porto, M. F.; Giroto, E. M.; Kunita, M. H.; Gonçalves, M. C.; Muniz, E. C., Rubira, A. F.; Radovanovic, E *Progr Colloid Polym Sci* **2004**, 128, 86.
- [87] Rasmussen, J. R.; Stedronsky, E. R.; Whitesides, G. M. *J Am Chem Soc* **1977**, 99, 4736.
- [88] Rasmussen, J. R.; Bergbreiter, D. E.; Whitesides, G. M. *J Am Chem Soc* **1977**, 99, 4746.

- [89] Farley, S. R. H.; Reamey, R. H.; McCarthy, T. J.; Deutch, J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1985**, *1*, 725.
- [90] Farley, S. R. H.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1986**, *2*, 266.
- [91] Farley, S. R. H.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1987**, *3*, 62.
- [92] Farley, S. R. H.; Reamey, R. H.; Nuzzo, R.; McCarthy, T. J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1987**, *3*, 799.
- [93] Farley, S. R. H.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1988**, *4*, 921.
- [94] Panas, Itai.; Svensson, J-E.; Asteman, H.; Johnson, T. J. R.; Johansson, L-G. *Chem Phys Lett* **2004**, *383*, 549.
- [95] Lee, S. H.; Park, J. K.; Han, J. H.; Suh, K. S. *IEEE T Dielect El In* **1995**, *2*, 1132.
- [96] Jois, Y. H. R.; Bronkt, J. M. *Polymer* **1996**, *37*, 4345.
- [97] Kunita, M.H.; Rinaldi, A.W.; Girotto, E.M.; Radovanovic, E.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F. *Eur Polym J* **2005**, *41*, 2176.
- [98] Zhang, Y.; Chen, J.; Li, H. *Polymer* **2006**, *47*, 4750.
- [99] Heinen, W.; Rosenmoller, C. H.; Wenzel, C. B.; deGroot, H. G. M.; Lugtenburg, J.; vanDuin, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1151.
- [100] Russell, K. E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1995**, *33*, 555.
- [101] Wang H, Brown HR. *Polymer* 2007; *48*: 477-487.
- [102] Tu CY, Liu YL, Lee, KR, Lai JY. *Polymer* 2005; *46*: 6976–6985.
- [103] Draper J, Luzinov I, Minko S, Tokarev I, Stamm M. *Langmuir* 2004; *20*: 4064-4075.
- [104] Prucker O, Rhe J. *Langmuir* 1998; *14*: 6893-6898.
- [105] Prucker O, Naumann CA, Rhe J, Knoll W, Frank CW. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 8766-8770.
- [106] Parvole J, Montfort JP, Reiter G, Borisov O, Billon L. *Polymer* 2006; *47*: 972–981.
- [107] Liu F, Du CH, Zhu BK, Xu YY. *Polymer* 2007; *48*: 2910-2918.
- [108] Iyer KS, Zdyrko B, Malz H, Pionteck J, Luzinov I.; *Macromolecules* 2003; *36*: 6519-6526.
- [109] Zdyrko B, Iyer KS, Luzinov I. *Polymer* 2006; *47*: 272–279.
- [110] Walters KB, Hirt DE. *Polymer* 2006; *47*: 6567-6574.

- [111] Zhang C, Luo N, Hirt DE. *Langmuir* 2006; 22: 6851-6857.
- [112] Kato K, Uchida E, Kang E-T, Uyama Y, Ikada Y. *Prog Polym Sci* 2003; 28: 209-259.
- [113] Dyer DJ, *Adv Polym Sci* 2006; 197: 47-65.
- [114] Holmberg K, Tiberg F, Malmsten M, Brink C. *Colloids Surf., A* 1997; 123: 297-306.
- [115] Bergbreiter DE, Franchina JG, Kabza K. *Macromolecules* 1999; 32: 4993-4998.
- [116] Yamada K, Takeda S, Hirita M. *ACS symposium series* 2003; 847: 511-521.
- [117] Bergbreiter DE, Boren D, Kippenberger AM. *Macromolecules* 2004; 37: 8686-8691.
- [118] Kim YS, Liao KS, Jan CJ, Bergbreiter DE, Grunlan JC. *Chem. Mater.* 2006; 18: 2997-3004.
- [119] Goddard JM, Talbert JN, Hotchkiss JH. *J Food Sci.* 2007; 72: 36-41.
- [120] Torres VH, Rodrigues CJV, Ramos CCA. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993; 50: 777-792.
- [121] Clochard MC, Bègue J, Lafon A, Caldemaïson D, Bittencourt C, Pireaux JJ, Betz N. *Polymer* 2004; 45: 8683-8694.
- [122] Li ZF, Ruckenstein E. *Nano Lett.* 2004; 4: 1463-1467.
- [123] Uchida E, Uyama Y, Ikada, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993; 47: 417-424.
- [124] Ying L, Yin C, Zhuo RX, Leong KW, Mao HQ, Kang ET, Neoh KG. *Biomacromolecules* 2003, 4, 157-165.
- [125] Chua KN, Lim WS, Zhang PC, Lu HF, Wen J, Ramakrishna S, Leong KW, Mao HQ. *Biomaterials* 2005; 26: 2537-2547.
- [126] Bhajantri RF, Ravindrachary V, Harisha A, Crasta V, Nayak SP, Poojary B. *Polymer* 2006; 47: 3591-3598.
- [127] Ye, H.; Scott, R. W. J.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2004**, 20, 2915.
- [128] Bae, W-S.; Urban, M. W. *Langmuir* **2004**, 20, 8372.
- [129] Feng, J.; Haasch, R.T.; Dyer, D. J. *Macromolecules* **2004**, 37, 9525.
- [130] Karadag, E.; Uzum, O. B.; Saraydin, D. *Eur Polym J* **2002**, 38, 2133.
- [131] Kabiri, K.; Omidian, H.; Hashemi, V.; Zohuriaan-Mehr, M. J. *Eur Polym J* **2003**, 39, 1341.
- [132] Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Takahashi, S. H.; Rubira, A. F.; Feitosa, J. P. A.; Muniz, E. C. *Carbohydrate Polymers* **2005**, 61, 464.

- [133] Pourjavadi, A.; Barzegar, S. H.; Mahdavinia, G. R. *Carbohydrate Polymers* **2006**, *66*, 386.
- [134] Iwata, M.; Jami, M. S. *Eur Polym J* **2007**, *43*, 5026.
- [135] Kumar, A.; Lahiri, S.S.; Punyani, S.; Singh, H. *J Appl Polym Sci* **2007**, *107*, 863.
- [136] Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Paulino, A. T.; Fajardo, A. R. Muniz, E. C.; Tambourgi, E. B. *J Appl Polym Sci* **2007**, *105*, 2903.
- [137] Don, T-M.; Huang, M-L.; Chiu, A-C.; Kuo, K-H.; Chiu, W-Y.; Chiu, L-H. *Mat Chem Phys* **2008**, *107*, 266.
- [138] Serizawa, T.; Nanameki, K.; Yamamoto, K.; Akashi, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2184.
- [139] Serizawa, T.; Nakashima, Y.; Akashi, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2072.
- [140] Serizawa, T.; Matsukuma, D.; Nanameki, K.; Uemura, M.; Kurusu, F.; Akashi, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6531.
- [141] Serizawa, T.; Matsukuma, D.; Akashi, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 7739.
- [142] Hirata, I.; Okazaki, M.; Iwata, H. *Polymer* **2004**, *45*, 5569.
- [143] Matsukuma, D.; Yamamoto, k.; Aoyagi, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 5911.
- [144] Reuber, J.; Reinhardt, H.; Johannsmann, D. *Langmuir* **2006**, *22*, 3362.
- [145] Liang, L.; Rieke, P. C.; Liu, J.; Fryxell, G. E.; Young, J. S.; Engelhard, M. H.; Alford, K. L. *Langmuir* **2000**, *16*, 8016.
- [146] Kizilel, S.; Sawardecker, E.; Teymour, F.; Pérez-Luna, V. H. *Biomaterials* **2006**, *27*, 1209.
- [147] Li, Y.; Neoh, k. G.; Kang, E.T. *Polymer* **2004**, *45*, 8779.
- [148] Kingshott, P.; Wei, J.; Ravn, D. B.; Gadegaard, N.; Gram, L. *Langmuir* **2003**, *19*, 6912.
- [149] Iyer, K. S.; Luzinov, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9538.
- [150] Iyer, K. S.; Zdyrko, B.; Malz, H.; Pionteck, J.; Luzinov, I.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 6519.
- [151] Walters, K. B.; Hirt, D. E. *Polymer* **2006**, *47*, 6567.
- [152] Kim, J-B.; Huang, W.; Miller, M. D.; Baker, G. L., Bruening, M. L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2003**, *41*, 386.
- [153] Roux, S.; Champagne, S. D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2003**, *41*, 1347.
- [154] Bian, K.; Cunningham, M. F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2005**, *43*, 2145.

- [155] Harris, B. P.; Metters, A. T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2764.
- [156] Prucker, O.; R uhe, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- [157] Prucker, O.; R uhe, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
- [158] Prucker, O.; R uhe, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
- [159] Biesalski, M.; R uhe, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2309.
- [160] Hoyle, C. E.; Viswanathan, K.; Clark, S. C.; Miller, C. W.; Nguyen, C.; J nsson, S.; Shao, L.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 2793.
- [161] Nguyen, C. K.; Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; J nsson, S. *Eur Polym J* **2007**, *43*, 172.
- [162] Senyurt, A. F.; Hoyle, C. E. *Eur Polym J* **2006**, *42*, 3133.
- [163] Andersson, H.; Gedde, U. W.; Hult, A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1649.
- [164] Oishi, T.; Kagawa, K.; Nagata, H.; *Polymer* **1997**, *38*, 1461.
- [165] Miller, C. W.; J nsson, S.; Hoyle, C. E.; Viswanathan, K.; Valente, E. J.; *J Phys Chem B* **2001**, *105*, 2707.
- [166] Wang, Y.; Yang, W. *Langmuir* **2004**, *20*, 6225.
- [167] Rahane, S. B.; Metters, T.; Kilbey II, S. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8987.
- [168] Kohli, P.; Scranton, A. B.; Blanchard, G. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5681.
- [169] Wang, H.; Wei, J.; Jiang, X.; Yin, J. *Polymer* **2006**, *47*, 4967.
- [170] Hoyle, C. E.; Clark, S. C.; J nsson, S.; Shimose, M. *Polymer* **1997**, *38*, 5695.
- [171] Zhang, X.; Li, Z.-C.; Li, K.-B.; Lin, S.; Du, F.-S.; Li, F.-M.; *Prog Polym Sci* **2006**, *31*, 893.
- [172] Ishida, H.; Ohba, S. *Polymer* **2005**, *46*, 5588.
- [173] Gridnev, A. A.; Ittel, S. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5864.
- [174] Heuts, J. P. A.; Russell, G. T. *Eur Polym J* **2006**, *42*, 3.
- [175] Thickett, S. C.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2004**, *45*, 6993.
- [176] Calvert, P.; Rieke, P. *Chem Mater* **1996**, *8*, 1715.
- [177] Piattelli, A.; Podda, G.; Scarano, A. *Biomaterials* **1997**, *18*, 623.
- [178] Lorin, C.; Melin, A. M.; Chenu, J. P.; Perromat, A.; Deleris, G. *Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, 332.
- [179] Mann, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *382*, 313.

- [180] Addadi, L.; Weiner, S. *Nature* **1997**, *389*, 912.
- [181] Gower, L. A.; Tirrell, D. A. *J Cryst Growth* **1998**, *191*, 153.
- [182] Smith, B. L. *Nature* **1999**, *399*, 761.
- [183] Taguchi, T.; Muraoka, Y.; Matsuyama, H.; Kishida, A.; Akashi, M. *Biomaterials* **2001**, *22*, 53.
- [184] Huang, S-C.; Naka, K.; Chujo, Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 12086.
- [185] Jayaraman, A.; Subramanyam, G.; Sindhu, S.; Ajikumar, P. K.; Valiyaveetil, S. *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 142.
- [186] Dalas, E.; Kallitsis, J.; Sakkopoulos, S.; Vitoratos, E.; Koutsoukos, P. G. *Langmuir* **1990**, *6*, 1356.
- [187] Dalas, E. *J Mater Chem* **1991**, *1*, 473.
- [188] Naka, K.; Huang, S-C.; Chujo, Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 7760.
- [189] Dalas, E.; Kallitsis, J.; Koutsoukos, P. G.; *J Crystal Growth* **1988**, *89*, 287.
- [190] Begley, C. T.; Doherty, M. J.; Mollan, R. A. B.; Wilson, D. J. *Biomaterials* **1995**, *16*, 1181.
- [191] Weiner, S.; Addadi, L. *J Mater Chem* **1997**, *7*, 689.
- [192] Delogne, C.; Lawford, P. V.; Habesch, S. M.; Carolan, V. A. *Journal of Microscopy* **2007**, *228*, 62.
- [193] Koutsopoulos, S.; Paschalakis, P. C.; Dalas, E. *Langmuir* **1994**, *10*, 2423.
- [194] Dalas, E.; Chrissanthopoulos, A. *Journal of Crystal Growth* **2003**, *255*, 163.
- [195] Trommer R. M.; Santos, L. A.; Bergmann, C. P. *Surface & Coatings Technology* **2007**, *201*, 9587.
- [196] Küther, J.; Seshadri, R.; Knoll, W.; Tremel, W. *J Mater Chem*. **1998**, *8*, 641.
- [197] Wei, H.; Shen, Q.; Zhao, Y.; Wang, D.-J.; Xu, D.-F. *J Cryst Growth* **2003**, *250*, 516.
- [198] Dousi, E.; Kallitsis, J.; Chrissanthopoulos, A.; Mangood, A. H.; Dalas, E. *Journal of Crystal Growth* **2003**, *253*, 496.
- [199] Kotachi, A.; Miura, T.; Imai, H. *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 1636.
- [200] Serizawa, T.; Tateishi, T.; Ogomi, D.; Akashi, M. *Journal of Crystal Growth* **2006**, *292*, 67.
- [201] Voinescu, A. E.; Touraud, D.; Lecker, A.; Pfitzner, A.; Kunz, W.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2007**, *23*, 12269.

[202] Vagenas, N.V.; Gatsouli, A.; Kontoyannis C. G. *Talanta* **2003**, 59, 831.

[203] Combes, C., Miao, B.; Bareille, R.; Rey, C. *Biomaterials* **2006**, 27, 1945.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)