

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA APLICADA AO TRATAMENTO DA POLIAMIDA

E.C. Rangel^{1*}; W.C.A. Bento²; R.C.C. Rangel¹; N.C. Cruz¹

¹ UNESP, Campus Experimental de Sorocaba, Laboratório de Plasmas Tecnológicos, Av. Três de Março, 511 Alto da Boa Vista, 18087-180, Sorocaba, SP, Brasil

² UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Laboratório de Plasmas, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 Pedregulho, 12516-410, Guaratinguetá, SP, Brasil

Recebido: 10 de outubro, 2007; Revisado: 26 de novembro, 2007

Palavras-chave: poliamida, IIP, molhabilidade, resistência plástica, taxa de corrosão.

RESUMO

Neste trabalho, utilizou-se o processo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma, IIP, para o tratamento da poliamida comercial, o Nylon. Investigou-se o efeito da massa da espécie química implantada e do tempo de exposição à IIP nas propriedades do polímero. Plasmas de hélio, nitrogênio ou argônio foram empregados para tal, variando-se o tempo de imersão entre 0 e 10.800 s. As descargas foram estabelecidas pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 70 W) ao gás, mantido a uma pressão de 0,53 Pa. Para promover o bombardeamento iônico, pulsos negativos do tipo dente de serra (25 kV, 60 Hz) foram aplicados ao porta-amostras. A molhabilidade do material foi determinada através de medidas de ângulo de contato, θ . A estabilidade das alterações induzidas foi avaliada através do comportamento de θ com o tempo de envelhecimento após o tratamento. O parâmetro de resistência plástica foi calculado a partir de dados obtidos em testes de nanoindentação enquanto a resistência à oxidação foi determinada através de experimentos de corrosão em plasmas de oxigênio. Resultados revelam que a molhabilidade do Nylon é fortemente aumentada após os tratamentos. As modificações com os menores tempos de exposição foram mais efetivas para os plasmas de argônio e nitrogênio. Constatou-se também que, com o envelhecimento, θ tende a aumentar. Com isto, algumas superfícies tornaram-se mais hidrofílicas e outras mais hidrofóbicas que a do Nylon não tratado. A resistência à oxidação e o parâmetro de resistência plástica cresceram, demonstrando o efeito benéfico do bombardeamento iônico. Os resultados revelam a formação de uma estrutura mais coesa devido ao aumento no grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas.

ABSTRACT

In this work Plasma Immersion Ion Implantation, PIII, was employed to the treatment of the commercial polyimide polymer, Nylon. It was investigated the effect of the ion mass and immersion time in the PIII experiments on the properties of the polymer. Helium, nitrogen or argon plas-

mas were employed for that, varying the exposure time in the range 0 to 10800 s. The discharges were generated by the application of radiofrequency power (13.56 MHz, 70 W) to the gas which was kept at a constant pressure of 0.53 Pa. To promote ion bombardment, tooth-saw like negative pulses (25 kV, 60 Hz) were applied to the sample holder. Surface wettability was determined from contact angle, θ , measurements. The stability of the modifications was analyzed from the behaviour of θ with the aging time after the treatment. The plastic resistance parameter was calculated from data obtained in nanoindentation experiments whereas the oxidation resistance was determined from the etching rate of the polymer in oxygen plasmas. Results reveal that Nylon wettability is strongly increased after the treatment. The modifications with the lower exposure times were more effective for argon and nitrogen plasmas. It was also observed that θ increases with aging time, in a way that, some samples became more hydrophobic and others more hydrophilic than the as-received Nylon. The oxidation and plastic deformation resistances increased, revealing the beneficial effect of the ion bombardment. Results demonstrate the formation of a more cohesive structure due to the enhancement of the crosslinking degree.

1. INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos têm um vasto campo de aplicações tecnológicas em virtude da flexibilidade, leveza, resistência a altas temperaturas, além do baixo custo de produção. Em aplicações aeroespaciais, por exemplo, a potencialidade dos polímeros recai sobre a possibilidade de redução de peso de componentes de veículos espaciais. Contudo, na baixa órbita da Terra, o bombardeamento com oxigênio atômico é intenso produzindo a degradação do polímero pela perda acelerada de carbono. Além disto, polímeros são materiais mecanicamente frágeis; eles são moles e pouco resistentes a riscos e ao desgaste. Portanto, a alteração nas propriedades de superfície de polímeros de forma a torná-los mais resistentes mecânica e quimicamente, enquanto as propriedades de “bulk” são mantidas inalteradas, pode gerar uma série de novos campos de aplicação para estes materiais.

* elidiane@sorocaba.unesp.br

A utilização da implantação iônica com feixe de íons tem resultado em melhorias significativas nas propriedades mecânicas, elétricas e óticas de vários substratos poliméricos [1-3]. Entretanto, o tratamento uniforme de peças tridimensionais, como juntas artificiais de joelhos, exige o uso de um complexo sistema de manipulação do alvo perante o feixe. Assim, aplicações de sólidos irradiados com feixe de íons ainda são escassas devido ao custo elevado dos implantadores e de seu dimensionamento para produção em larga escala.

A implantação iônica por imersão em plasmas [4], IIIP, é uma técnica bastante recente capaz de contornar alguns problemas apresentados pela implantação convencional [5]. Este processo é bastante simplificado quando comparado ao realizado com feixe de íons. O sólido a ser bombardeado é colocado diretamente em contato com um plasma. Pulsos de alta tensão negativa são aplicados na amostra e, com isto, íons da descarga são atraídos e implantados no alvo.

Inicialmente desenvolvida para o processamento de peças metalúrgicas grandes com formatos tridimensionais, a IIIP vem emergindo como uma ferramenta poderosa e economicamente viável para o tratamento de metais e semicondutores [6-7]. Entretanto, pouco se sabe ainda sobre o efeito deste tipo de tratamento nas propriedades de materiais poliméricos.

Neste trabalho, a implantação iônica por imersão em plasmas é utilizada para o tratamento do Nylon variando-se a massa do íon implantado e o tempo de exposição ao bombardeamento iônico. É avaliado o efeito destes parâmetros na molhabilidade, resistência à deformação plástica e na resistência à corrosão das amostras em plasmas de oxigênio reativo.

2. DETALHES EXPERIMENTAIS

Os tratamentos foram realizados em um sistema de plasma, esquematicamente apresentado na Fig.1 [8]. Basicamente, o sistema é constituído por uma câmara de vidro com formato cilíndrico de aproximadamente 5 l de volume. Suas extremidades são vedadas por flanges de alumínio onde existem entradas para as linhas de gases, os medidores e a bomba de vácuo. No interior da câmara existe um eletrodo de aço inoxidável, utilizado como porta-amostras. Outros dois eletrodos externos, também de aço inoxidável, têm formato de anéis circulares e envolvem a câmara de vidro.

O reator é evacuado por uma bomba rotativa de palhetas (Edwards, E2M-1a), cuja velocidade de bombeamento é de 18 m³/h. A introdução de gases na câmara é controlada por válvulas agulhas (Edwards, FCV-10k) e a pressão no interior do reator é monitorada por um medidor Pirani (Edwards, APG-L).

Amostras de Nylon comercial foram preparadas com 10 X 30 mm², limpas e dispostas no eletrodo inferior do reator. O sistema foi evacuado até a pressão de 1,1 Pa. Argônio, hélio ou nitrogênio foram admitidos na câmara a uma pressão total de 0,53 Pa. O plasma foi estabelecido pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 70 W) aos eletrodos externos, enquanto o porta amostras foi polarizado com pulsos de alta

tensão negativa (25 kV, 60 Hz) fornecidos por uma fonte Carl Zeiss UBI2. O tempo de tratamento, t , foi variado entre 0 e 10800 s para cada uma das espécies químicas implantadas.

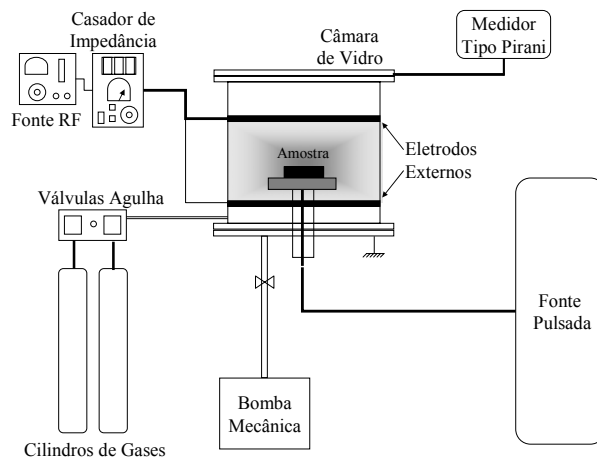


Fig. 1 – Aparato experimental empregado no tratamento de polímeros pela IIIP.

Investigou-se o efeito dos parâmetros de tratamento na molhabilidade do Nylon pela técnica de ângulo de contato, θ . Os testes foram realizados com água deionizada em um goniômetro Ramé-Hart 100-00. Medidas periódicas de θ permitiram avaliar o efeito do tempo de envelhecimento do tratamento na molhabilidade. Três diferentes posições das amostras foram analisadas. Em cada uma delas, uma gota de água foi depositada sobre a superfície e θ foi medido em cada lado da gota por dez vezes. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética destes valores.

A resistência do Nylon à oxidação foi medida pela sua taxa de corrosão em plasmas de oxigênio (13,56 MHz, 50 W). Utilizando-se uma máscara para proteger parte da superfície do material, delineou-se um degrau com espessura h entre a região exposta e a protegida. Calculando-se a razão h/σ , onde σ é o tempo de exposição ao experimento de corrosão (3600 s), determinou-se a velocidade com que o material é removido, ou seja, sua taxa de corrosão, R .

Experimentos de nanoindentação foram realizados para se determinar as propriedades mecânicas das superfícies modificadas. Nestes, uma carga é controladamente aplicada a uma ponta de diamante em contato com um sólido. À medida que a carga é aumentada, a profundidade de penetração da ponta cresce. Este procedimento de medida resulta em curvas de força versus profundidade, como as mostradas na Fig.2.

Como a dureza, H , o módulo de elasticidade, E , e a rigidez, S , são determinados pelas curvas de carga/descarga, a reprodutibilidade da porção de carga é uma das exigências fundamentais da técnica de nanoindentação para a obtenção de resultados confiáveis.

A Fig.3 mostra curvas de carga/descarga obtidas para a amostra de PVC tratada por 10800 s em plasma de argônio. Como pode ser observado nesta figura, não há reprodutibili-

dade alguma nestas curvas, muito provavelmente devido à elevada rugosidade da superfície do polímero.

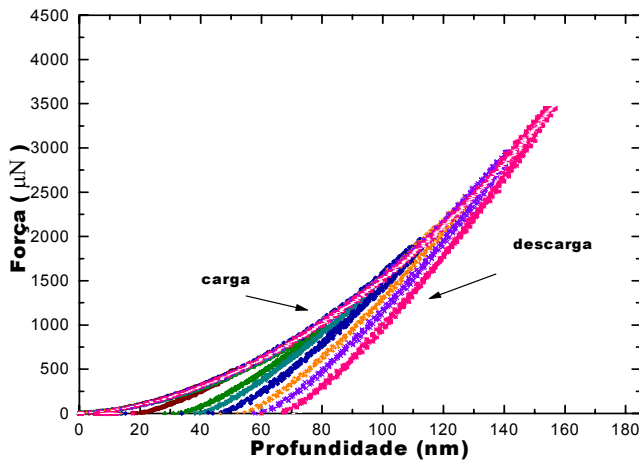


Fig. 2 – Curvas de força (carga) versus profundidade, obtidas a partir de indentações em uma amostra de quartzo utilizada como padrão nas medidas de dureza, variando-se a carga entre 500 e 3500 µN.

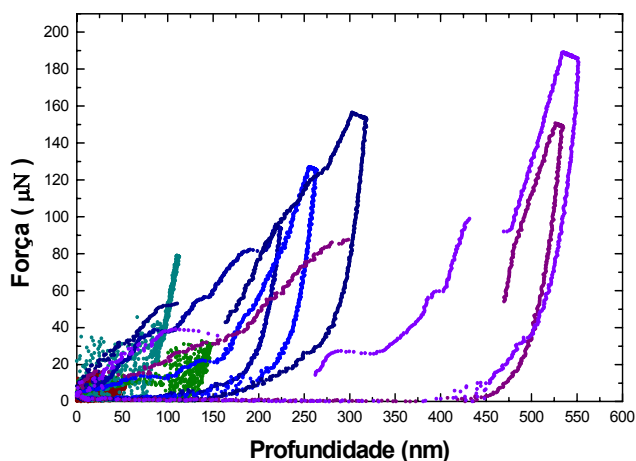


Fig. 3 - Curvas de carga/descarga obtidas para a amostra de PVC tratada por 10800 s em plasma de argônio

A não uniformidade da superfície tratada afeta os resultados de dureza, tornando inviável a sua determinação. Uma forma de se avaliar a resistência mecânica de um sólido rugoso pela técnica de nanoindentação é através do parâmetro de resistência plástica, R_p , definido como:

$$R_p = \frac{H}{E^2} = \left(\frac{4}{\pi} \right) \frac{P}{S^2} \quad (1)$$

onde P é a carga aplicada ao indentador. Desta forma, R_p pode ser calculado a partir dos valores de H e E ou simplesmente através da carga aplicada à ponta e da rigidez mecânica, determinada a partir da inclinação da porção de descarga da curva. Como a inclinação desta parte da curva não é afetada pelas irregularidades da superfície [9], pode-se de-

terminar o valor de S e associá-lo a P através da equação anterior para a obtenção do parâmetro de resistência plástica, que é um indicador da resistência mecânica do material. Para tal, as amostras foram submetidas a pelo menos oito indentações para cada uma das quatro cargas (130 a 650 µN), em um sistema Hysitron Triboindenter.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MOLHABILIDADE

A Fig.4 mostra o ângulo de contato de amostras de Nylon em função do tempo de exposição ao bombardeamento em plasmas de He, N_2 e Ar. O ângulo de contato em $t = 0$ s corresponde ao polímero não tratado. Como pode ser observado, o bombardeamento iônico produz acentuada diminuição em θ para todas as espécies implantadas. Para os menores tempos de tratamento, os bombardeamentos com argônio e nitrogênio foram mais efetivos na alteração do ângulo de contato do Nylon.

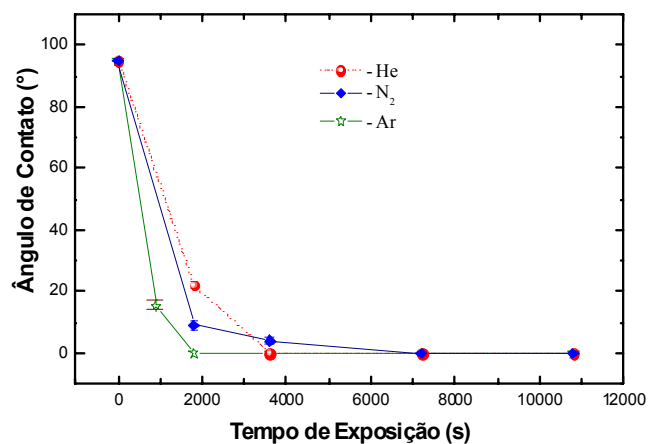


Fig. 4 - Ângulo de contato de amostras de Nylon bombardeadas por imersão em plasmas de hélio, nitrogênio ou argônio variando-se o tempo de exposição.

Considerando-se tais resultados pode-se dizer que o bombardeamento iônico aumentou o caráter hidrofílico das superfícies em todas as condições de tratamento. É sabido que um dos principais mecanismos responsáveis pela hidrofiliação de materiais poliméricos é a presença de grupos polares em suas superfícies. É importante lembrar que no processo de IIIP o impacto de íons projéteis com a superfície do alvo transfere energia para a mesma. Isto provoca, além de outros fenômenos, quebra de ligações químicas bem como emissão de átomos e moléculas da superfície, o que origina ligações pendentes [10]. Como resultado pode-se ter a formação de ligações de carbono insaturadas ($C=C$ e $C\equiv C$) e também o entrelaçamento das cadeias poliméricas.

Entretanto, nem todos os radicais livres necessariamente se recombinam. Radicais residuais podem permanecer ativos na estrutura polimérica e recombinar-se com espécies atmosféricas quando o polímero é exposto ao ar. Isto provoca a formação de grupos polares como $C-O$, $C=O$, $(C=O)-O$,

O—H, entre outros, que atraem eletrostaticamente moléculas de água, espalhando-a sobre a superfície. Este processo pode ser apontado como o responsável pela queda no ângulo de contato dos polímeros logo após os tratamentos.

Muito embora tais alterações sejam pronunciadas, elas não são permanentes conforme pode ser constatado pela evolução temporal de θ para os polímeros bombardeados com íons de He^+ (Fig.5). Valores estáveis de θ em torno de 0° foram obtidos por cerca de duas semanas na amostra tratada por 10800 s. Nas demais amostras, há tendência contínua de crescimento sem indicações de estabilização.

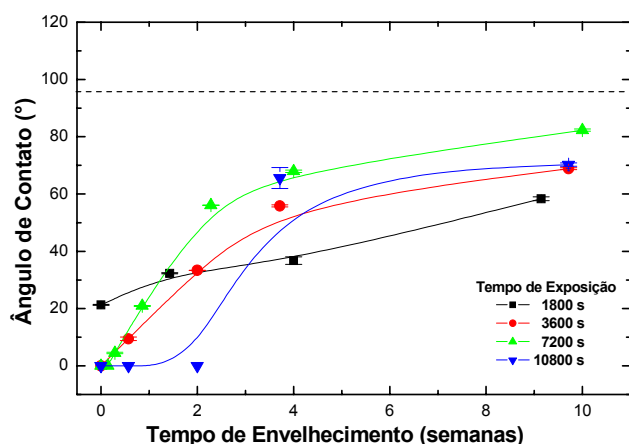


Fig. 5 - Ângulo de contato de amostras de Nylon bombardeadas por imersão em plasmas de hélio em função do tempo de envelhecimento. A linha tracejada representa o valor de θ para o material não tratado.

A Fig. 6 mostra o comportamento de θ com o tempo de envelhecimento para as amostras tratadas em plasmas de nitrogênio. Assim como o obtido nas implantações com He, o ângulo de contato cresce, mas valores estáveis são atingidos mais rapidamente. O ângulo de contato de todas as amostras estabilizou-se em torno de 60° após cerca de duas semanas. Isto significa que, na faixa de tempo de envelhecimento investigada, o valor final de θ é praticamente independente do tempo de tratamento.

A evolução temporal de θ para as amostras submetidas ao plasma de argônio é apresentada na Fig.7. Para os tratamentos com 3600 e 7200 s observa-se comportamento similar enquanto um retrocesso mais lento é obtido para a amostra tratada por 10800 s. Pode-se observar também que, para os três tratamentos citados, θ assumiu valores ainda maiores que os originais. Já na amostra tratada por 900 s, θ praticamente recupera o valor inicial.

A tendência de retrocesso no ângulo de contato com o tempo de envelhecimento pode ser atribuído à reorganização estrutural da superfície dos polímeros [11,12]. Como as cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e mobilidade, a reordenação de grupos polares para o interior do sólido, através de movimentos translacionais e rotacionais, pode ocorrer, o que a faz recuperar parcialmente ou totalmente seu caráter hidrofóbico. Portanto, a taxa de retrocesso em θ está intimamente ligada ao grau de mobilidade das cadeias. Quanto mais flexível, maior e mais rápido será o re-

trocesso. Com relação à massa da espécie química implantada, os resultados revelam que os polímeros tratados em plasmas de argônio tornam-se mais hidrofóbicos enquanto os bombardeados com nitrogênio e hélio tornam-se mais hidrofílicos que o polímero como recebido. Esta tendência pode ser mais facilmente entendida quando se considera os mecanismos de perda de energia dos íons nos polímeros.

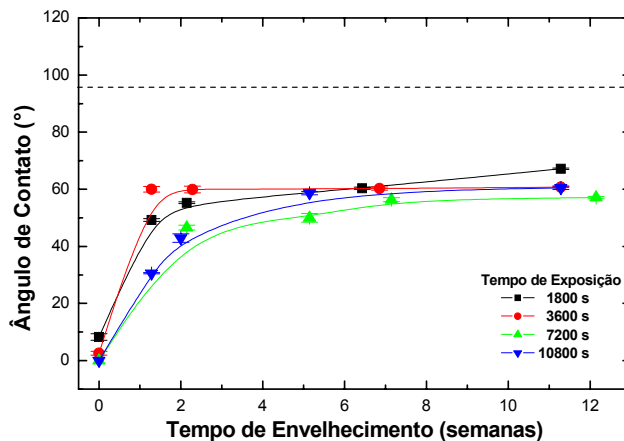


Fig. 6 - Ângulo de contato de amostras de Nylon bombardeadas por imersão em plasmas de nitrogênio em função do tempo de envelhecimento. A linha tracejada representa o valor de θ para o material não tratado.

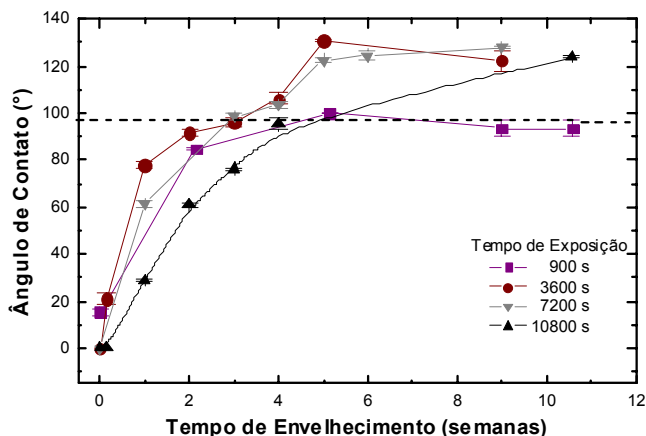


Fig. 7 - Ângulo de contato de amostras de Nylon bombardeadas por imersão em plasmas de argônio em função do tempo de envelhecimento. A linha tracejada representa o valor de θ para o material não tratado.

Simulações computacionais foram realizadas com o programa TRIM (Transport of Ions in Matter) [13] utilizando-se íons de hélio, He^+ , nitrogênio, N^+ e argônio, Ar^+ , a 25 keV. Neste procedimento, além do alcance dos íons no sólido, A, também foi obtida a perda de energia dos íons por impactos eletrônicos e nucleares. Muito embora o programa TRIM seja designado para simulações de implantações com feixe de íons, resultados com alto grau de concordância com dados experimentais têm sido obtidos em processos de IIIP. Os perfis de distribuição de íons de hélio, nitrogênio e argônio a 25 keV em Nylon são mostrados na Fig.8. Analisando-

se estas curvas, que fornecem a probabilidade de implantação dos íons em função da profundidade, pode-se dizer que A depende fortemente da massa do íon utilizado como projétil.

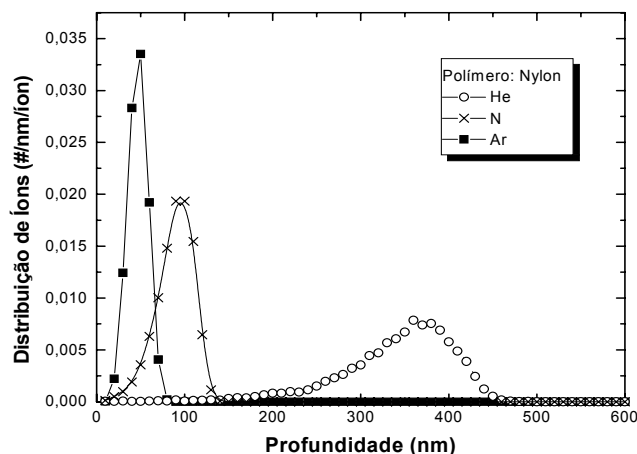


Fig. 8 - Perfil de distribuição de He^+ , N^+ e Ar^+ em Nylon. As curvas foram traçadas utilizando-se informações obtidas a partir de simulações computacionais realizadas com o programa TRIM.

Dentre as três espécies investigadas, observa-se que íons He^+ penetram mais profundamente em função de sua menor massa. Por outro lado, íons Ar^+ alcançam somente camadas superficiais do polímero. Nas implantações com N^+ , profundidades intermediárias entre as obtidas com He^+ e Ar^+ são alcançadas. Isto indica que diferentes profundidades são afetadas pelo tratamento com diferentes íons.

A perda de energia dos íons através de impactos com a nuvem eletrônica de átomos do polímero produz a emissão de elétrons, formação de espécies ionizadas e excitadas, radicais livres e também a ruptura de ligações químicas. Por sua vez, a perda de energia dos íons através de impactos com núcleos produz deslocamentos de átomos do material ou de segmentos moleculares de suas posições originais, o que favorece a fragmentação das cadeias poliméricas [14]. Nas simulações apresentadas na Fig.9, a perda de energia dos íons por processos eletrônicos é representada por ionizações (a) e os processos nucleares pelos deslocamentos de átomos (b). As maiores intensidades nestes gráficos indicam respectivamente as regiões onde há a maior probabilidade de ocorrência de ionizações e de deslocamentos de átomos do polímero.

Analisando-se os resultados da Fig.9 (a), pode-se dizer que, para pequenas profundidades de penetração, íons Ar^+ produzem maior grau de ionização que os demais íons. Em contrapartida, os íons menos massivos, He^+ , produzem o menor grau de ionização nestas regiões. Todavia, por penetrar mais profundamente no material, He^+ produz ionizações em camadas mais profundas do sólido, resultando em maior volume de material modificado. Pode-se dizer, portanto que o grau de fragmentação de ligações químicas, emissão de espécies do sólido, formação de radicais livres e de possíveis reações de entrecruzamento, são maiores na superfície bombardeada com argônio e menor na tratada com hélio.

Analisando-se os picos da Fig.9 (b) observa-se que o número de deslocamentos produzidos por íons Ar^+ é máximo na região próxima da superfície. Como a perda de energia de íons Ar^+ por eventos eletrônicos é alta em camadas superficiais eles são rapidamente desacelerados assim que penetram no alvo. Portanto, o máximo de deslocamentos atômicos ocorre em regiões ligeiramente mais profundas que o de ionizações [15].

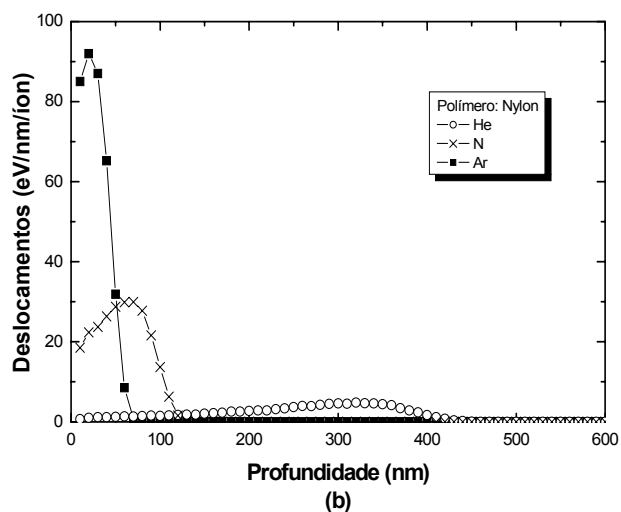
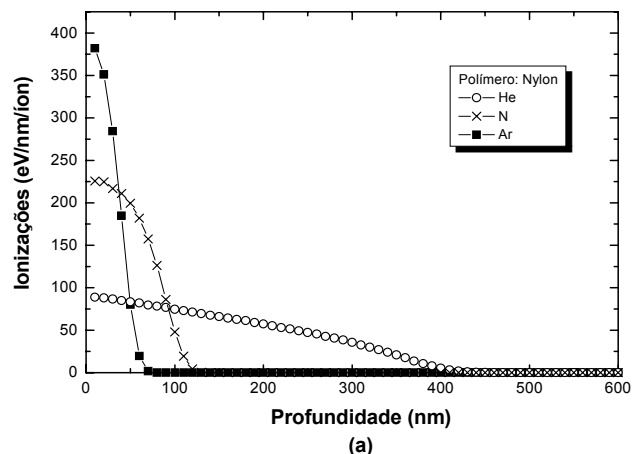


Fig. 9 - Perda de energia de íons He^+ , N^+ e Ar^+ por eventos eletrônicos (a) e nucleares (b). As simulações foram realizadas com o auxílio do programa TRIM, considerando-se a energia de aceleração dos íons de 25 keV.

Implantações com íons N^+ produzem um número consideravelmente menor de deslocamentos e em regiões mais profundas que os íons Ar^+ . Já o número de deslocamentos produzidos por íons He^+ é pequeno e com valor máximo em regiões mais distantes da superfície. Pode-se dizer então que íons de He^+ perdem maior parte de sua energia por colisões eletrônicas.

É sabido que em materiais poliméricos as colisões ionizantes são as principais responsáveis pela formação de ligações insaturadas e pelo fenômeno de recombinação de radicais, que induz a reticulação das cadeias poliméricas. Um alto grau de reticulação produz cadeias fortemente conectadas, o

que melhora diversas propriedades do polímero. Em contrapartida, as colisões nucleares resultam em degradação do material polimérico, o que o torna mecanicamente fragilizado.

A partir destas informações pode-se concluir que nas implantações realizadas com argônio, a razão entre as energias depositadas por eventos eletrônicos e nucleares na superfície é baixa ($\sim 3,6$), o que significa que o grau de degradação deve ser elevado. Muito embora conexões sejam estabelecidas elas são rompidas devido à alta frequência de eventos nucleares. A concentração de radicais e, consequentemente, de espécies polares é elevada após o tratamento, mas o baixo grau de entrelaçamento não garante a manutenção das mesmas na superfície. Movimentos rotacionais transportam tais espécies para camadas abaixo da superfície, enfraquecendo ou mesmo aniquilando seus efeitos sobre a gota. Como um resultado, a afinidade da superfície por espécies polares diminui com o envelhecimento, tornando-a hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$).

Já na amostra tratada com íons He^+ , muito embora o grau de ionização na superfície seja baixo quando comparado ao produzido por Ar^+ , a fração entre a energia depositada por eventos eletrônicos e nucleares é muito maior (~ 100). De uma forma geral, a concentração de radicais residuais é menor, explicando os valores mais altos de θ para os tratamentos com menores t . O processo de entrelaçamento é mais efetivo para este tratamento e o retrocesso de θ com o tempo de envelhecimento é lento. Além disto, regiões mais profundas são alteradas aumentando a estabilidade do material. Finalmente, para o polímero bombardeado com nitrogênio, pode-se concluir que o grau de entrelaçamento produzido é o mais elevado. A fração entre as energias depositadas pelos processos eletrônicos e nucleares é alta (~ 110) e o grau de degradação da superfície além de moderado é produzido em regiões mais profundas não afetando as camadas superficiais. Neste caso uma alta proporção de radicais residuais também é deixada na estrutura após o tratamento, mas a movimentação é inibida pelo entrelaçamento, tornando θ estável em valores menores que o original após o envelhecimento. Além do efeito físico do processo de deposição de energia, a exposição ao plasma de nitrogênio pode levar à incorporação desta espécie na superfície, formando espécies polares.

3.2 PARÂMETRO DE RESISTÊNCIA PLÁSTICA

Como os testes de nanoindentação forneceram curvas de carregamento/descarregamento similares às apresentadas na Fig.3, a dureza e o módulo de elasticidade não puderam ser determinados. Ao invés disto, determinou-se o parâmetro de resistência plástica para o Nylon bombardeado com íons de hélio e nitrogênio por 7200 s, apresentado na Fig.10 em função da carga aplicada. O polímero como-recebido também foi investigado e seus resultados também são mostrados. De uma forma geral, pode-se dizer que R_p é praticamente constante para a faixa de profundidade investigada. Com o bombardeamento iônico, a resistência do material tende a aumentar sendo este crescimento dependente da

massa do íon implantado: um aumento de cerca de 4 vezes em R_p foi obtido quando íons N^+ foram utilizados.

O parâmetro de resistência plástica reflete a oposição da estrutura a deformações permanentes. O grau de entrelaçamento é decisivo uma vez que inibe movimentos vibracionais e rotacionais e torna a estrutura mais coesa. A resistência mecânica do sólido cresce como uma consequência.

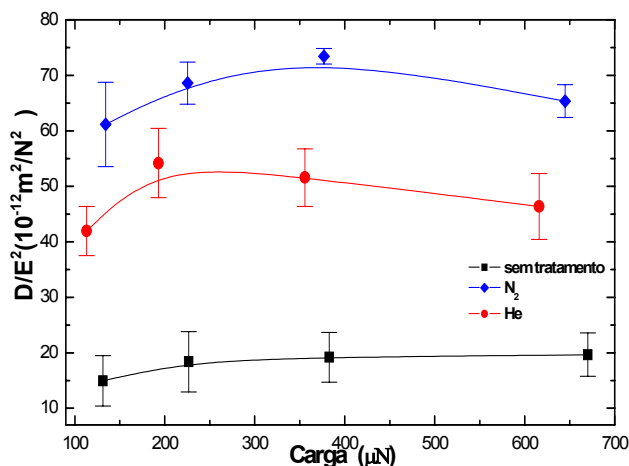


Fig. 10 - Parâmetro de resistência plástica do Nylon em função da força aplicada ao indentador.

Conforme obtido pela interpretação dos gráficos das Fig.9 a e b, o grau de entrelaçamento do Nylon é aumentado para as implantações com He^+ mas o crescimento é mais pronunciado quando nitrogênio é utilizado como projétil. Portanto a melhora nas propriedades mecânicas deste material com o tratamento concorda bem com o aumento no grau de entrelaçamento das cadeias carbônicas.

3.3 TAXA DECORROSÃO

O gráfico da Fig.11 mostra a taxa de corrosão do Nylon, T , em função do tempo de tratamento em plasmas de imersão de nitrogênio. O ponto apresentado em $t = 0$ s corresponde à amostra como-recebida, na qual T é igual a $33 \text{ \AA}/\text{min}$.

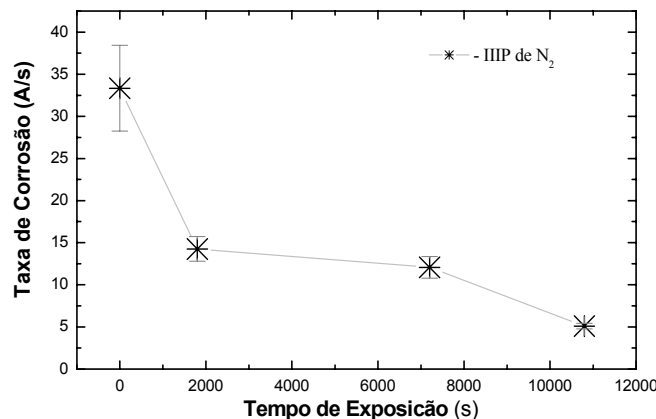


Fig. 11 - Taxa de corrosão de amostras de Nylon em função do tempo de exposição ao plasma de nitrogênio.

Avaliando-se o comportamento desta curva, pode-se dizer que T é sensível ao bombardeamento iônico e, além disto, que o grau de modificação depende do tempo de tratamento. A taxa de corrosão do polímero é reduzida à medida que t é aumentado. Esta queda foi de cerca de sete vezes quando t variou entre 0 e 10800 s.

A remoção de átomos de carbono por oxigênio ativado depende do grau de conectividade das espécies e da permeação de oxigênio através da estrutura. Como o grau de entrelaçamento foi fortemente aumentado para as amostras tratadas com nitrogênio, a remoção de átomos é diminuída. Além disto, a conexão de cadeias por ligações covalentes tende a aproximar átomos vizinhos, diminuindo espaçamentos intermoleculares. A difusividade de oxigênio reativo diminui e assim a taxa de corrosão. De uma forma geral, pode dizer que o aumento no grau de entrelaçamento torna as cadeias mais fortemente ligadas, aumentando sua resistência a ataques físicos e químicos.

4. CONCLUSÃO

A implantação iônica por imersão em plasmas é efetiva para a alteração das propriedades de superfície da poliamida. O grau de modificação depende da energia total entregue ao sólido e pode ser controlada pelo tempo de tratamento e massa da espécie química implantada. A molhabilidade é acentuadamente aumentada após o tratamento, mas tende a diminuir com o envelhecimento. O grau de retorno depende dos parâmetros de tratamento. Superfícies mais hidrofílicas e mais hidrofóbicas que a do material de partida foram obtidas após o envelhecimento. A taxa de corrosão foi substancialmente diminuída e o parâmetro de resistência plástica aumentou para os casos investigados. Conclui-se, portanto, que as propriedades de superfícies do Nylon podem ser ajustadas através dos parâmetros dos pulsos de alta tensão negativa e do plasma, devido à variação na energia total entregue ao sólido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. WEIMIN, L.; SHENGRONG, Y.; L. CHANGLIN, L.; YOUNG, S., *Thin Solid Films* 323 (1-2) (1998) 158.
2. DWORECKI, K.; HASEGOWA, T.; SUDLITZ, K.; WASIK, S., *Nucl. Instr. Meth. B* 166-167 (2000) 646.
3. RÜCK, D.M., *Nucl. Instr. Meth. B* 166-167 (2000) 602.
4. CONRAD, J.R.; RADTKE, J.R.; DODD, R.A.; WORZALA, F.J.; TRAN, N.C., *J. Appl. Phys.* 62 (11) (1987) 4591.
5. ENSINGER, W., *Nucl. Instr. Meth. B* 120 (1996) 270.
6. UEDA, M.; GOMES, G.F.; BERNI, L.A.; ROSSI, J.O.; BARROSO, J.J.; BELOTO, A.F.; ABRAMOF, E.; REUTHER, H., *Nucl. Instr. Meth. B* 161-163 (2000) 1064.
7. LOHNER, T.; KHÁNH, N.Q.; PETRIK, P.; BIRÓ, L.P.; FRIED, M.; PINTER, I.; LEHNERT, W.; FREY, L.; RYSEL, H.; WENTINK, D. J.; GYULAI, J., *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 254.
8. BENTO, W.C.A.; HONDA, R.Y.; KAYAMA, M.E.; SCHREINER, W.; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C., *Plasma and Polymers*, 8 (1) (2003) 1.
9. JOSLIN, D.L.; OLIVER, W.C.; *J. Mat. Res.* 5 (1) (1990) 123.
10. MILELLA, V.C.; COLAPRICO, V.; FAVIA, P.; IACOBELLI, L.; D'AGOSTINO, R., *Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry*, A. Bouchoule, J. M. Pouvesle, A.L. Thomann, J.M. Bauchire and E. Robert, eds, Vol. VI, (2001) pg 2416.
11. KIM, S.H.; CHERNEY, E.A.; HACKAM, R., *IEEE Trans. Power Deliv.* 6 (1992) 1549.
12. YASUDA, H.; SHARMA, A.K., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics* 19 (1981) 1285.
13. ZIEGLER, J.F.; BIRSACK, J.P.; LITTMARK, U., *The Stopping and Range of Ions in Solid*, Pergamon, New York, 1985.
14. LEE, E.H.; *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, Mittal, K.; Ghosh, M., eds, Marcel Dekker, 1996, p. 471.
15. CHU, W.K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.A., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.