

CARACTERÍSTICAS MOLECULARES E MOLHABILIDADE DE FILMES DE BENZENO POLIMERIZADOS A PLASMA

N.M.S. Marins^{1*}; N.C. Cruz²; E.C. Rangel²; R.P. Mota¹; D.C.R.Santos¹; R.Y. Honda¹

¹ UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 Pedregulho, 12516-410, Guaratinguetá, SP, Brasil

² UNESP, Campus Experimental de Sorocaba, Av. Três de Março, 511 Alto da Boa Vista, 18087-180, Sorocaba, SP, Brasil

Recebido: 6 de setembro, 2007; Revisado: 1 de dezembro, 2007

Palavras-chave: filme polimérico; carbono amorfo; polimerização a plasma.

RESUMO

Filmes finos polimerizados a plasma apresentam estruturas amorfas, reticulados, que os tornam resistentes a ataques químicos em meios ácidos ou básicos, além de serem aderentes aos mais diversos tipos de substratos. Tais propriedades são interessantes para diversas aplicações tecnológicas, mas são fortemente dependentes dos parâmetros do processo, tais como: tipo de reator, potência e pressão da descarga, tipo de monômero, temperatura do substrato, etc. Neste trabalho, os filmes foram produzidos a partir de uma mistura de benzeno e argônio, sendo o porta-substrato aquecido resistivamente a 280 °C. Os parâmetros de deposição foram radiofrequência de 13,56 MHz, potência de 50 W e pressão de 5 a 18 Pa. A estrutura molecular dos filmes foi investigada por espectroscopia no infravermelho, entre 4000 e 1000 cm^{-1} . A molhabilidade e energia de superfície foram avaliadas através de medidas de ângulo de contato, usando um goniômetro Ramé-Hart 100-00.

ABSTRACT

Thin polymer films obtained by plasma chemical vapor deposition present amorphous and crosslinking structure with important technological applications. However, film properties depend on the process parameters, such as reactor kind, power supply, pressure, monomer, substrate temperature, etc. In this work the films were prepared from benzene and argon mixture, on heated substrate. Plasma deposition parameters were 13,56 MHz radio frequency, 50 W power and pressure from 5 to 18 Pa. Chemical structure of the films was investigated by infrared spectroscopy from 4000 to 1000 cm^{-1} . Wettability was investigated by contact angle and surface free energy measurements, using a Ramé-Hart 100-00 goniometer.

1. INTRODUÇÃO

A polimerização a plasma é uma técnica para sintetizar materiais na forma de filmes finos ou pós, iniciada por Yazuda na década que compreendeu os anos 1980 [1]. Esta técnica permite, particularmente, a deposição de filmes finos poli-

méricos com características peculiares, como livres de microporos e altamente reticulados [2]. Eles são livres de microporos, pois durante o processo de deposição, campos elétricos locais são mais intensos nas regiões que poderiam promover poros nos filmes, de modo a recobri-los. Pelo fato dos polímeros serem muito reticulados, que garantem a eles, várias ramificações cruzadas, os tornam bastante inertes a ataques químicos, provenientes de meios ácidos e básicos fortes [3]. Além disso, estes materiais processados a plasma, têm se mostrado fortemente aderentes aos mais diversos tipos de substratos. Em função das características e propriedades então mencionadas, os polímeros a plasma tem se mostrado atrativo para a tecnologia de revestimento de superfície para a indústria óptica, eletrônica, de biomateriais, entre outras [4]. As propriedades físicas e químicas desses materiais são fortemente influenciadas pelos parâmetros do plasma, como o tipo de monômero utilizado, a forma de excitação da descarga (alternada ou contínua), a frequência da fonte quando a excitação é alternada, a pressão e fluxo do monômero, a potência elétrica empregada, a posição geométrica da amostra no interior do reator, bem como a geometria do reator e a temperatura do substrato [5]. Neste trabalho, objetivou-se estudar a variação da estrutura molecular, o ângulo de contato e a energia de superfície de polímeros, obtidos a partir de descargas elétricas de radiofrequência (RF), numa mistura contendo vapor de benzeno e argônio, em pressões variáveis. Salienta-se que o argônio é utilizado como fonte enriquecedora de íons no plasma. Para tanto, os filmes foi depositado em um reator de aço inox, mantido a baixa pressão, com eletrodos internos, excitados por uma RF de 13,56 MHz.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O sistema empregado na deposição dos filmes é constituído por um reator de aço inoxidável de formato cilíndrico, de 240 mm de altura e 210 mm de diâmetro, como mostra a Figura 1. Este reator possui dois eletrodos internos, com diâmetro de 120 mm, circulares e paralelos, montados horizontalmente de forma capacitiva, conforme a Figura 2. O eletrodo superior é conectado a fonte RF, e o inferior, usado como porta-substrato, é aterrado e aquecido resistivamente

* nmsmarins@yahoo.com.br

a uma temperatura de 280°C. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica de palhetas rotativas, Edwards E2M18, atingindo pressões até 10^{-1} Pa, uma bomba turbo molecular, Edwards EXT250 auxiliada por uma bomba mecânica, Edwards RV5, que juntas atingem pressões até 10^{-5} Pa. O monitoramento da pressão foi realizado através de um medidor Pirani Edwards, para pressões até 10 a 10^{-1} Pa, e um medidor Penning Edwards AIM-S-NW25 para pressões de 10^{-1} a 10^{-6} Pa.

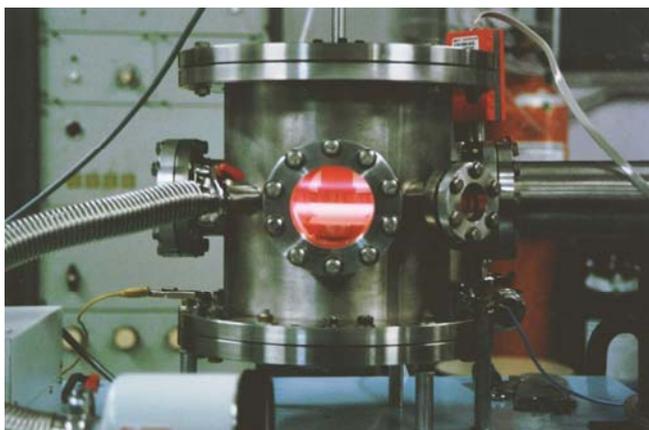


Fig. 1 – Foto do reator utilizado nos processos a plasma.

A admissão de gases para o interior do reator foi realizada por válvulas agulhas, para controle da pressão dos monômeros. Os plasmas foram gerados por uma fonte de RF, Tokyo Hy-Power RF-300, com frequência padrão, que opera em potências de 0-300W. Essa fonte foi acoplada ao reator, através de cabos coaxiais, por um casador de impedância, Tokyo Hy-Power MB-300, permitindo uma eficiência de acoplamento na faixa de 90 a 100%. O sistema experimental é mostrado na Figura 2.

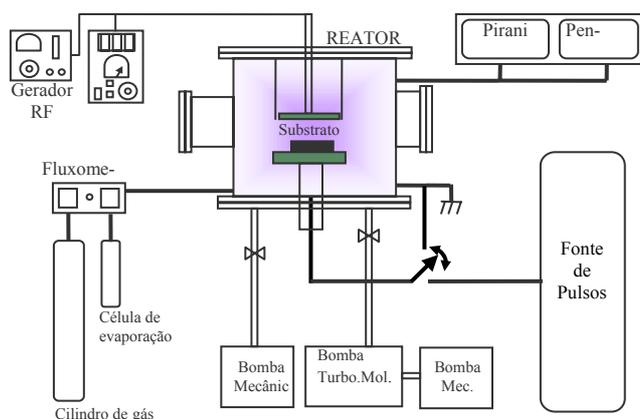


Fig. 2 – Representação esquemática do sistema experimental.

O reator foi previamente evacuado para limpeza atingindo uma pressão de 10^{-4} Pa. Após esta pressão, a bomba turbo molecular foi desligada, o argônio foi inserido, e o sistema passou a ser operado somente com a bomba mecânica. O ar-

gônio então foi removido do reator, até atingir a pressão de base de 10^{-1} Pa. Em seguida, o benzeno e o argônio foram introduzidos nas proporções de 30% e 70%, respectivamente, ambas relativas à pressão total da mistura. A pressão de trabalho variou de 5 a 18 Pa, e a potência foi mantida constante em 50 W, resultando numa taxa média de deposição dos filmes de 0,81 Å/s. Substratos de vidro foram utilizados para a investigação da molhabilidade dos filmes, e lâminas de vidro recobertas com alumínio para análise molecular por espectroscopia infravermelha. A molhabilidade dos filmes poliméricos foi avaliada por medidas de ângulo de contato e energia de superfície, utilizando um goniômetro *Ramé-Hart 100-00*. Nestas análises, utilizou-se a água deionizada como líquido polar e diiodometano como líquido apolar ou dispersivo. Para investigação da estrutura molecular dos filmes foi utilizado um espectrofotômetro FTIR modelo *Perkin Elmer 1600*, operando na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} . As espessuras dos filmes foram medidas por análise perfilométrica, através de um perfilômetro *Tencor, modelo Alpha Step 500*, cujos valores foram de 40 a 200 nanômetros, para as pressões de 5 a 18 Pa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 mostra os espectros de infravermelho dos filmes polimerizados a partir da mistura de benzeno e argônio, para as pressões 5, 8, 12, 15 e 18 Pa.

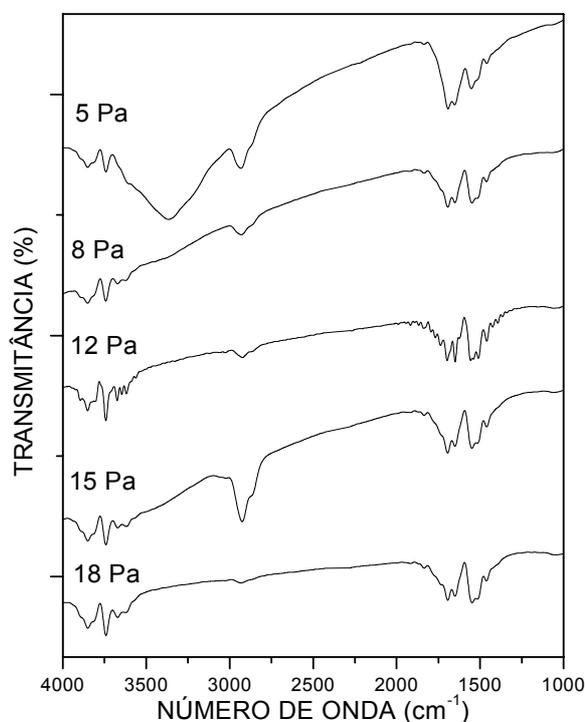


Fig. 3 – Espectros no infravermelho dos filmes finos obtidos em diferentes pressões de deposição.

Nesta figura observa-se que, os espectros apresentaram basicamente os mesmos modos vibracionais: estiramento entre

ligações C-H nas espécies CH_2 e CH_3 entre 2950 e 3000 cm^{-1} , estiramento C=C/C-C entre 1500 e 1750 cm^{-1} . Entretanto, o espectro correspondente a pressão de 5 Pa , apresenta estiramento OH entre 3500 a 3250 cm^{-1} . Isto provavelmente porque a baixa pressão não favoreceu a reticulação da cadeia polimérica, deixando muitos radicais livres sujeitos as reações pós-deposição. Todavia, a estrutura molecular dos polímeros foi influenciada pela pressão de deposição dos mesmos, como pode ser visto nas Figuras 4 e 5. Estas Figuras mostram, respectivamente, a absorção integrada [6] dos modos vibracionais das ligações C-H e C=C/C-C. A Figura 4 mostra que, à medida que a pressão aumenta as ligações C-H diminuem, provavelmente porque o argônio favorece maior produção de elétrons, que desencadeiam as quebras destas ligações. Conseqüentemente, à medida que os átomos de hidrogênio são liberados da estrutura, os átomos de carbono tendem a se recombinar por entrelaçamentos e insaturações. Isto pode ser confirmado com aumento das ligações C=C e C-C, mostrado na Figura 5. Deve-se observar que, embora o oxigênio não tenha sido introduzido no processo, ele aparece na estrutura de filmes polimerizados a plasma. Isto pode ser atribuído as reações pós-plasma, entre os radicais livres não consumidos nos processos de insaturação e entrelaçamento da cadeia, com espécies da atmosfera contendo oxigênio [7, 8]. Conseqüentemente, grupos polares, tais como O-H, C-O e C=O podem ser criados na estrutura dos filmes.

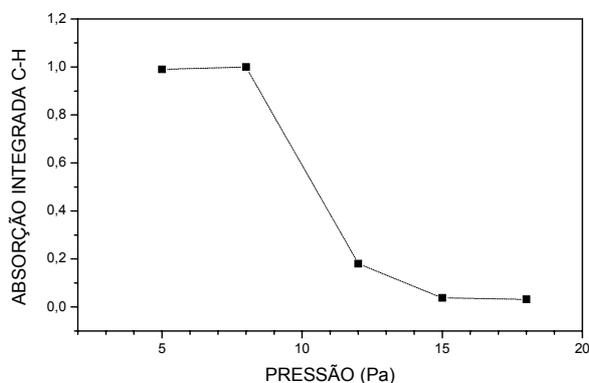


Fig. 4 – Absorção integrada das ligações C-H centradas em 2928 cm^{-1} , em função das pressões de deposição.

A Figura 6 mostra o comportamento da variação do ângulo de contato dos filmes polimerizados a plasma a partir do benzeno, em função das pressões de deposição. Observa-se nesta figura que, o ângulo de contato aumenta de 66° para 80° , conforme o aumento da pressão de 5 a 18 Pa . Este comportamento indica redução no caráter hidrofílico dos filmes. Todavia, o aumento no ângulo de contato diminui a molhabilidade dos polímeros, provavelmente devido à redução da quantidade de hidrogênio nos mesmos, em concordância com os resultados observados no cálculo da absorção integrada para a banda C-H, mostrada na Figura 4.

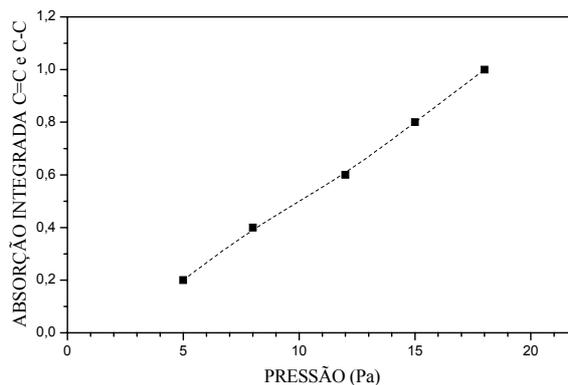


Fig. 5 – Absorção integrada das ligações carbono-carbono centradas em 1648 cm^{-1} , para os filmes em função da pressão.

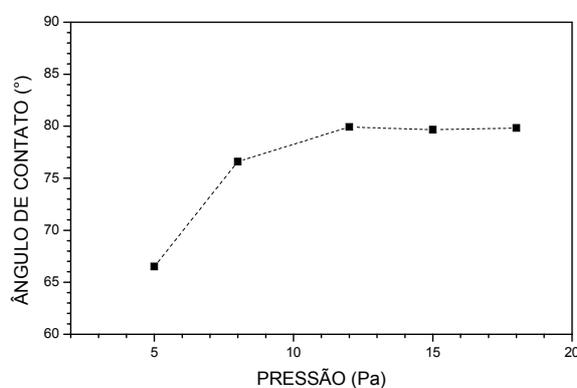


Fig. 6 – Ângulo de contato dos filmes em função da pressão dos gases, obtidos com água deionizada.

A Figura 7 mostra a energia de superfície (E_T) e suas componentes polar (E_p) e dispersiva (E_D), em função da pressão. Pode-se observar que a componente polar diminui, confirmando a diminuição da molhabilidade, e corroborando com o aumento do ângulo de contato, mostrado na Figura 6.

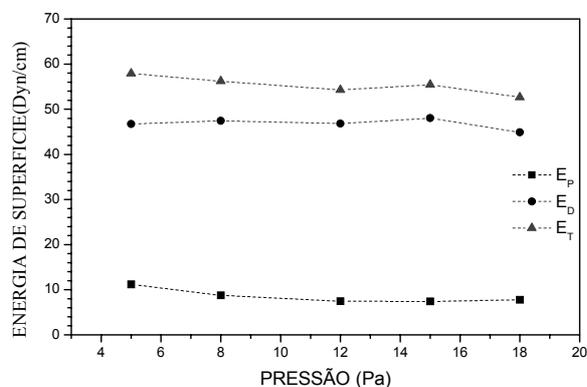


Fig. 7 – Energia de superfície dos filmes em função da pressão.

4. CONCLUSÕES

Durante o processo de polimerização, a proporção relativa entre o vapor benzeno e gás argônio no plasma se manteve constante, contudo os valores absolutos não se comportaram da mesma forma. Assim, as alterações observadas nas estruturas moleculares dos filmes foram fortemente influenciadas pela maior presença do argônio, para pressões mais elevadas, contribuindo com maior produção de elétrons, os quais interagiram com o plasma de modo a diminuir a hidrogenação dos filmes e torná-los mais carbonosos. O que pode ser confirmado pelo aumento do ângulo de contato dos filmes. Apesar da estrutura dos filmes dos polímeros ter sido modificada, seu caráter hidrofílico ainda foi mantido, entre as pressões de deposições de 5 a 18 Pa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto de Pesquisa Espacial (INPE), São José dos Campos – SP pela caracterização Infravermelha dos filmes finos.

REFERÊNCIAS

1. YASUDA, H. K., *Plasma Polymerization*, Academic Press Inc., Orlando, 1985.
2. BIEDERMAM, H., *Plasma Polymer Films*, Imperial College Press, London, 2004.
3. YASUDA, H. K., *Plasma Processes and Polymers 2* (2005) 293.
4. BIEDERMAM, H.; OSADA, Y., *Plasma Polymerization Processes*, Elsevier, London, 1992.
5. CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C.; TABACKNICS, M.H.; TRASFERETTI, B.C.; DAVANZO, C.U., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 721.
6. LANFORD, W.L.; RAND, M.J., *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 2473.
7. RANGEL, E.C.; CRUZ, N.C.; SANTOS, D.C.R.; ALGATTI, M.A.; MOTA, R.P.; HONDA, R.Y.; SILVA, P.A.F.; COSTA, M.S.; TABACNIKS, M.H., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 700.
8. SANTOS, D.C.R.; RANGEL, R.C.C.; MOTA, R.P.; CRUZ, N.C.; SCHREINER, W.H.; RANGEL, E.C., *Materials Research* 7 (2004) 493.