

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLIPROPILENO POR
IMERSÃO EM PLASMA DE BAIXA ENERGIA**

ALAN PEREIRA KAULING

Caxias do Sul
2009

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLIPROPILENO POR
IMERSÃO EM PLASMA DE BAIXA ENERGIA**

ALAN PEREIRA KAULING

Dissertação submetida à Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Giacomelli

Caxias do Sul
2009

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLIPROPILENO POR IMERSÃO EM PLASMA DE BAIXA ENERGIA

ALAN PEREIRA KAULING

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, no Curso de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela comissão formada pelos professores:

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Cristiano Giacomelli - Orientador
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marcelo E. H. M. da Costa
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Almir Spinelli
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Mara Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul - Suplente

Dedico este trabalho a todas as pessoas que acreditam no meu potencial, especialmente ao meu “paidrasto” e a minha mãe.

“Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo a passo, e cada homem depende do trabalho de seus predecessores.”

Ernest Rutherford

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma colaboraram para o desenvolvimento e conclusão dessa dissertação.

Especialmente:

Ao meu “paidrasto” por toda sua experiência de vida que tem me ajudado a buscar sempre o melhor caminho desde o dia que nos conhecemos.

A minha mãe pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu pai e meu irmão que apesar de mais distantes acreditam e confiam no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Ricardo Oliveira e ao Prof. Dr. Leonardo Canto responsáveis pela minha iniciação científica, grandes amigos e incentivadores.

Ao Prof. Dr. Israel Baumvol pela confiança depositada desde nossa primeira reunião, pelas “mijadas” e pelas cobranças que, acredito terem sido fundamentais para o meu amadurecimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Leonardo Miotti por toda sua dedicação em nortear esse trabalho e pela sua preocupação com meu aprendizado.

Ao Prof. Dr. Carlos Figueroa pelas discussões nos sábados a tarde que foram de extrema importância para a compreensão dos resultados obtidos.

Ao Prof. Dr. Cristiano Giacomelli por ter concluído minha orientação, discutindo, apoiando e incentivando em melhorias sempre buscando engrandecer esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Gabriel Soares pela amizade e grande apoio na discussão de resultados.

Aos amigos: Arthur, Cesar, Cíntia, Larissa, Luciane, Marga, Raquel, Sérgio e Tatiana. A compreensão, o apoio, a paciência e a amizade de vocês são indispensáveis.

A todos os amigos e colegas de laboratório que também me agüentam: Ângela, Ane, Daiane, Gilmara, Cristiane, Carina, Luciana, Álvaro, Eduardo, Rodrigo, Renan, Stevan, o meu muito obrigado.

Aos grandes amigos Renata e Vitor pelas horas de descontração extremamente necessárias e principalmente por me fazerem acreditar que todo meu esforço não é em vão, sempre me motivando em seguir adiante.

OBRIGADO!

SUMÁRIO

<u>Lista de Símbolos e Abreviaturas.....</u>	<u>vii</u>
<u>Lista de Figuras.....</u>	<u>ix</u>
<u>Lista de Tabelas.....</u>	<u>xi</u>
<u>RESUMO.....</u>	<u>xiii</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>xv</u>
<u>INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>CAPÍTULO I.....</u>	<u>5</u>
<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u>	<u>5</u>
<u>1. POLIPROPILENO E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE.....</u>	<u>5</u>
<u>Polipropileno: características e relevância tecnológica.....</u>	<u>5</u>
<u>Estratégias para a modificação superficial de polímeros.....</u>	<u>8</u>
<u>2. IMPLANTAÇÃO IÔNICA E IMERSÃO EM PLASMA DE BAIXA ENERGIA.....</u>	<u>9</u>
<u>Implantação Iônica.....</u>	<u>9</u>
<u>Tratamentos por imersão em plasma de baixa energia.....</u>	<u>10</u>
<u>3. A SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS SUBMETIDOS À IMERSÃO EM PLASMA.....</u>	<u>14</u>
<u>Propriedades Físico-Químicas.....</u>	<u>14</u>
<u>Propriedades Mecânicas e Tribológicas.....</u>	<u>18</u>
<u>CAPÍTULO II.....</u>	<u>21</u>
<u>OBJETIVOS.....</u>	<u>21</u>
<u>Objetivos gerais.....</u>	<u>21</u>
<u>Objetivos específicos.....</u>	<u>21</u>
<u>CAPÍTULO III.....</u>	<u>22</u>
<u>MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	<u>22</u>
<u>1. SUBSTRATOS E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO A PLASMA.....</u>	<u>22</u>
<u>Amostras de Polipropileno.....</u>	<u>22</u>
<u>Processamento a Plasma.....</u>	<u>22</u>
<u>2. CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES.....</u>	<u>24</u>
<u>Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....</u>	<u>24</u>
<u>Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....</u>	<u>26</u>
<u>Difração de raios-X (DRX).....</u>	<u>28</u>
<u>Ângulo de contato.....</u>	<u>30</u>
<u>Nanoindentação (dureza).....</u>	<u>31</u>

<u>Espectroscopia de reflexão total atenuada na região do infravermelho (ATR-IR)</u>	<u>33</u>
<u>Espectroscopia Raman</u>	<u>34</u>
<u>Microscopia de força atômica (AFM)</u>	<u>34</u>
<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	<u>36</u>
<u>CAPÍTULO IV</u>	<u>37</u>
<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>37</u>
<u>PARTE 1: DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO</u>	<u>37</u>
<u>PARTE 2: FÍSICO-QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES</u>	<u>41</u>
<u>A) Sistemas preparados com gaiola catódica de Inox e Inox-C</u>	<u>41</u>
<u>B) Sistemas preparados com gaiola catódica de C-Graf</u>	<u>48</u>
<u>PARTE 3: IMPLICAÇÕES DO TRATAMENTO SUPERFICIAL NA RESISTÊNCIA MECÂNICA E MOLHABILIDADE</u>	<u>60</u>
<u>CAPÍTULO V</u>	<u>68</u>
<u>CONCLUSÃO</u>	<u>68</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>70</u>

Lista de Símbolos e Abreviaturas

PP	Polipropileno
DC	Corrente contínua
AC	Corrente alternada
RMN	Ressonância magnética nuclear
λ	Comprimento de onda
H503	Grade do polipropileno
ρ	Densidade
Mw	Peso molecular médio ponderal
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos
\emptyset	Diâmetro
h	Altura
Inox	Gaiola catódica de aço inox
Inox-C	Gaiola catódica de aço inox recoberta com carbono
C-Graf	Gaiola catódica de carbono grafite
dE/dx	Variação de perda de energia em função da profundidade
K	Fator cinemático
θ	Ângulo theta
UHV	Ultra-alto vácuo
BE	Energia de ligação (binding energy)
$K\alpha$	Radiação característica emitida por elemento
h ν	Energia do fóton
d	Distância interplanar
U	Tensão
I	Corrente
δ	Deformação angular

v

γ

Estiramento

Tensão superficial

Lista de Figuras

Figura 1. Implicações das propriedades de superfície e de volume de materiais poliméricos nas aplicações tecnológicas.....	2
Figura 2. Estrutura química e obtenção do polipropileno (PP) a partir do monômero propeno..	6
Figura 3. Contraste de fase em microscopia óptica de amostras de PP submetidas a diferentes temperaturas de cristalização. a) 105°C, 3 dias, b) 90°C, 1 dia, c) 70°C, 5 h e d) 60°C, 1 h. Todas as micrografias têm a mesma magnificação. Adaptado de [26].....	7
Figura 4. Distribuição da perda de energia eletrônica e nuclear de íons de nitrogênio com energia inicial de 100 keV em uma amostra de PP.....	10
Figura 5. Esquema simplificado do mecanismo de nitretação a plasma usualmente aplicado a ligas metálicas.....	13
Figura 6. (A) Câmara utilizada para imersão em plasma de baixa energia com fonte DC, (B) Detalhes do sistema utilizando gaiola catódica [9].....	14
Figura 7. Mecanismo de reação para reticulação da superfície do PP proposto por Vallon e colaboradores [16].....	15
Figura 8. Representação esquemática da interface PP modificado/poliamida. As linhas cinza são as cadeias de PP, as pretas dizem respeito às cadeias de PP modificadas e as cinza escuro ilustram a poliamida. Adaptado de [43].....	17
Figura 9. Relação entre perda de massa em função do tempo de tratamento para uma amostra de polipropileno imersa em plasma de CO ₂ (P = 60 W, FCO ₂ = 20 sccm, p = 7.5×10 ⁻¹ mbar, d = 10 cm). Adapato de [42].....	18
Figura 10. Obtenção de nanoestruturas a partir da imersão em plasma e subsequente remoção de oligômeros da superfície do poliestireno. Adaptado de [49].....	18
Figura 11. Variação da dureza em função da dose e energia de íons de boro implantados em amostras de policarbonato. Adaptado de [11].....	19
Figura 12. Fotografia da nitretadora a plasma utilizada neste trabalho para a modificação da superfície de polímeros.....	23
Figura 13. Esquema dos processos de perda de energia por retroespalhamento a partir da superfície da amostra, e ao longo da mesma. Adaptado [53].....	25
Figura 14. Ilustração dos fenômenos físico-químicos associados à técnica de XPS: (a) irradiação da amostra pelo feixe e (b) fóton arrancando elétron do nível interno. Adaptado de [50, 54].....	27
Figura 15. Ilustração do fenômeno de difração de raios-X.....	29
Figura 16. Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [53].....	29
Figura 17. Esquema ilustrativo das forças que atuam na interface tríplice (sólido/líquido/vapor) para uma gota de líquido sobre uma superfície sólida [1].....	31
Figura 18. De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica–plástica [57].....	32
Figura 19. Ciclo típico de nanoindentação aplicado neste trabalho (medidas com força constante de 100 μN).	33
Figura 20. Esquema de funcionamento de sistema de microscopia de força atômica (AFM)....	35
Figure 21. Fotografia digital de uma gaiola catódica de Inox-C utilizada neste trabalho.....	37

Figura 22. Espectros de RBS para o PP-NT (a) e depois de submetido a tratamento a plasma DC por 15 min em atmosfera de nitrogênio utilizando gaiola catódica de Inox (b) e Inox-C (c).	39
Figura 23. Taxa de desgaste comparativa de alguns elementos. Fonte: AJA.....	39
Figura 24. Curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$ em torno da energia de ressonância $E_r = 429$ keV para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min (amostra PP-PL-15).	42
Figura 25. Espectro de XPS na faixa de energia do C 1s para PP não tratado (PP-NT).....	43
Figura 26. Espectros de XPS na faixa de energia do C 1s (A), N 1s (B) e O 1s (C) para PP imerso em um plasma DC por 15 min (PP-DC-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C.	44
Figura 27. Espectros de ATR-IR para amostras de PP antes (PP-NT) e após a imersão em plasma DC durante 15 min (PP-DC-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C.....	46
Figura 28. Imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão durante 15 min em plasma DC (PP-DC-15) ou pulsado (PP-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm .	47
Figura 29. Espectros de RBS para o PP submetido a tratamento a plasma pulsado por 15 min (PP-PL-15) utilizando gaiola catódica de C-Graf.....	48
Figura 30. Variação da concentração de N e O determinada por RBS no filme superficial formado sobre o PP utilizando-se uma gaiola de C-Graf.....	50
Figura 31. Espectros de XPS na faixa de energia do C 1s (A), N 1s (B) e O 1s (C) para PP imerso em um plasma pulsado por 15 min (PP-PL-15) utilizando uma gaiola de C-Graf.....	52
Figura 32. Espectros de ATR-IR para amostras de PP antes (PP-NT) e após a imersão em plasma pulsado durante 15 min (PP-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de C-Graf.....	54
Figura 33. Espectros Raman para um filme de CN depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min (Si-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de C-Graf.....	54
Figura 34. Imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão em plasma DC durante períodos distintos utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm .	55
Figura 35. Imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão em plasma pulsado durante períodos distintos utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm .	56
Figura 36. Imagens obtidas por MEV para a superfície e seção transversal um filme de CN depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min. utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Direita: magnificação = 6000x e barra de escala = 2 μm ; Esquerda: magnificação = 50000x e barra de escala = 200 nm.....	57
Figura 37. Imagens obtidas por AFM para um filme de CN depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min (Si-PL-15) utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf.	58
Figura 38. Perfil topográfico típico da superfície de amostras de PP não tratadas (PP-NT) e após a imersão em plasma pulsado durante 15 min (PP-PL-15).	59
Figura 39. Variação da espessura em função do tempo para deposição de filmes sobre Si por imersão em plasma pulsado.....	59

Figura 40: Valores de dureza medidas em diferentes profundidades para amostras de PP não tratado (PP-NT) e submetidas ao à imersão em plasma pulsado durante 7,5 min utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf (PP-PL-7,5).....	61
Figura 41: Curvas de indentação para amostras de PP não tratado (PP-NT) e depois de submetido à imersão em plasma pulsado durante 7,5 min (PP-PL-7,5) utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf.....	61
Figura 42: Variação da dureza e profundidade com carga constante em função do tempo de tratamento utilizando gaiola catódica de C-Graf.....	62
Figura 43: Curvas de indentação para substratos de PP e Si submetidos ao plasma pulsado durante 7,5 min gerado por gaiolas catódicas constituídas de diferentes materiais, conforme indicado.....	63
Figura 44. Resumo esquemático dos efeitos das estratégias de processamento a plasma desenvolvido neste trabalho.....	64
Figura 45: Ângulo de contato determinado para amostras de PP modificadas por plasma DC (A) e pulsado (B) gerado com gaiolas catódicas de Inox.	66
Figura 46: Ângulo de contato determinado para amostras de PP modificadas por plasma DC (A) e pulsado (B) gerado com gaiolas catódicas de C-Graf.	67

Lista de Tabelas

Tabela 01: Concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas, conforme indicado.....	42
Tabela 02: Concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas, conforme indicado.....	49

RESUMO

Neste trabalho, a modificação superficial do polipropileno (PP) por imersão em plasma de baixa energia foi investigada. Fazendo-se uso de uma tela ativa de aço inox revestida com carbono, a qual previne o desgaste sofrido pela mesma durante o tratamento e a contaminação da amostra com ferro, as propriedades físico-químicas superficiais do polipropileno puderam ser eficientemente moduladas pela incorporação e formação de grupos funcionais contendo nitrogênio e oxigênio induzidos pela ação do plasma. A concentração desses elementos dependeu da fonte utilizada para excitação do plasma. Novas ligações químicas como C-O, C-N e C=O/O=C-O/N-C=O além das ligações C-C da estrutura do PP foram identificadas na região próxima da superfície através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de reflexão total atenuada na região do infravermelho (ATR-IR). A inserção de tais estruturas polares foi confirmada por uma diminuição substancial do ângulo de contato da água sobre a superfície após o tratamento por plasma. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que enquanto a utilização da fonte DC para excitação do plasma não ocasionou maiores mudanças na morfologia quando comparada com a amostra antes do tratamento, o uso da fonte pulsada para excitação do plasma conduziu consistentemente à formação de trincas na superfície.

A substituição do material da gaiola catódica por grafite surpreendentemente levou a formação de um filme duplex composto por uma camada superior de carbono puro e uma camada inferior de nitreto de carbono estequiométrico (CN_x). O mecanismo de deposição deste filme envolve o “*sputtering*” de átomos de carbono da estrutura de gaiola, os quais subsequentemente se depositam na superfície e reagem com as espécies de nitrogênio presentes no plasma. Portanto, este é um método simples e original que permite a preparação de filmes de CN_x em amostras sensíveis a ação da temperatura, como é o caso da maioria dos polímeros.

As abordagens experimentais utilizadas neste trabalho mostraram um aumento significativo na dureza da superfície do polímero. Tal efeito sobre as propriedades mecânicas variou em função do método de excitação do plasma, do tempo de exposição e do material da gaiola catódica. Em particular, um efeito

sinérgico foi observado para as amostras com a superfície modificada por plasma e recoberta com uma camada de nitreto de carbono. A metodologia desenvolvida neste estudo pode ser considerada uma ferramenta economicamente atrativa e ecologicamente viável para modificação da superfície de polímeros

ABSTRACT

The use of low energy plasma immersion with active screen as a convenient approach for polypropylene (PP) surface modification is described in this work. Employing a stainless steel cathodic cage coated with carbon in order to prevent the sputtering of iron from the grid and its deposition onto the polymer sample, the physical chemical properties of PP surface could be effectively functionalized through the plasma-induced incorporation/formation of nitrogen- and oxygen-containing species. The areal densities of these elements depended on the plasma excitation source. Newly formed C–O, C–N, and C=O/O=C–O/N–C=O bonds along with C–C linkages from the PP backbone were identified at the near surface region of the specimens by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR). The insertion of such polar reactive functionalities was further confirmed by a substantial decrease in the water contact angle upon plasma treatment. Scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed that while no major changes in the morphology occur upon DC plasma treatments as compared to untreated samples, the use of pulsed plasma consistently leads to the formation of cracks at the surface.

The replacement of the cathodic cage material by graphite surprisingly led to the formation of duplex films composed of a top layer of pure carbon a bottom layer of stoichiometric carbon nitride (CN_x). The deposition mechanism involves the sputtering of carbon atoms from the cage structure, which subsequently deposit on the surface and react with nitrogen species present in the plasma. Therefore, this is a very simple and original method that allows for the preparation of CN_x films on temperature-sensitive samples, as is the case of most polymers.

All the experimental approaches undertaken in this work were found to improve remarkably the hardness of the polymer surface to an extent that depended on the plasma excitation method, exposure time and cathodic cage material. In particular, a synergic effect was observed for specimens containing a plasma-modified surface covered by a carbon nitrated layer.

The herein reported approach is an attractive tool for environmental friendly, cost-effective surface engineering of novel polymeric materials.

INTRODUÇÃO

O controle das propriedades de superfícies ocupa uma posição de destaque na ciência moderna em virtude da influência determinante que as características físico-químicas de interfaces exercem na concepção e no desempenho de materiais inovadores. Portanto o controle dos mecanismos de interação entre diferentes materiais, enquanto as propriedades de volume são preservadas, constitui um desafio científico e tecnológico com grande potencial em diversas áreas estratégicas de desenvolvimento, tais como microeletrônica, energia, biotecnologia, biomateriais, adesão, etc. [1].

Enquanto os materiais a base de polímeros têm encontrado novas aplicações em virtude da versatilidade dos mesmos em termos de processabilidade, propriedades físico-químicas e custo, existe a necessidade de se desenvolver tecnologias que permitam a modificação das propriedades de superfície através de processos com baixo impacto ambiental e economicamente viáveis. Isto é particularmente relevante na medida em que se requer um compromisso rigoroso entre propriedades de volume e propriedades de superfície para atender a alta especificidade de determinadas aplicações tecnológicas dos materiais poliméricos (Figura 1).

Sistemas poliméricos possuem, em geral, propriedades de volume desejáveis como transparência, estabilidade térmica e facilidade de processamento. Porém, sua utilização é frequentemente inibida pela incompatibilidade com as vizinhanças devido à baixa força de adesão ou coesão interfacial [2-4]. Por exemplo, materiais poliméricos apresentam desempenho claramente inferior em comparação a materiais metálicos em aplicações tribológicas, nas quais a resistência ao desgaste e a dureza são características indispensáveis. Todavia, tais propriedades podem ser convenientemente moduladas através da modificação e funcionalização química da superfície polimérica utilizando diversas metodologias.

Efetivamente, características como biocompatibilidade [5, 6], impressão [7], adesão e comportamento tribológico, já podem ser controladas com êxito tanto em laboratórios quanto em indústrias [7-12].

Dentre os tratamentos superficiais mais usados na ciência de polímeros destacam-se os tratamentos por chama, corona (descarga elétrica), implantação iônica e implantação iônica por imersão em plasma.

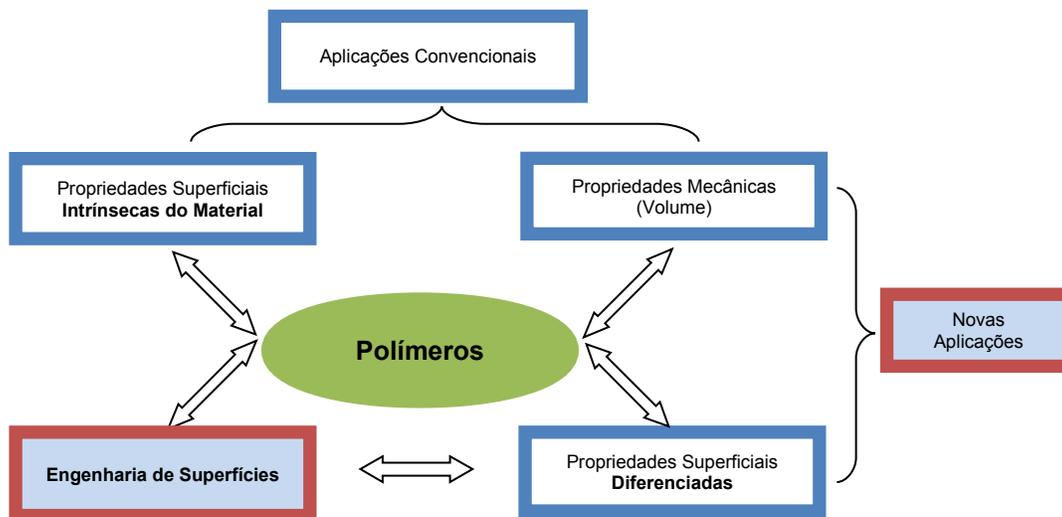


Figura 1. Implicações das propriedades de superfície e de volume de materiais poliméricos nas aplicações tecnológicas.

Os tratamentos a plasma, em particular, oferecem muitas vantagens por serem processos secos (não requerem o uso de solventes), de baixos impactos ambientais e isentos de resíduos químicos se comparados a processos convencionais como fosfatização e galvanoplastia. Outrossim, os mesmos permitem o controle da composição química e estrutura superficial das amostras simplesmente através do ajuste estequiométrico da entrada dos gases (em geral inertes sob ponto de vista ecológico) durante o processo, e da energia das espécies implantadas [4, 7, 13-17].

Na implantação iônica por imersão em plasma, a aplicação de um potencial catódico ioniza o gás presente na atmosfera de tratamento, resultando na formação do plasma. As espécies ativas altamente energéticas presentes em tal meio, quando em contato com a

superfície do material, induzem rearranjos estruturais que podem se estender desde as camadas moleculares superficiais do substrato até algumas centenas de nanômetros de profundidade. Nesta região superficial as propriedades físico-químicas diferem significativamente das propriedades de volume devido à formação de ligações cruzadas (reticulação), funcionalização química, degradação, variação na topografia da superfície, etc., induzidas pela irradiação do plasma [11, 18, 19]. Assim, o campo de aplicação dos polímeros convencionais pode ser ampliado para situações específicas onde contato, desgaste, biocompatibilidade, etc., são importantes como é o caso de dispositivos mecânicos e próteses biomédicas [8, 10, 20, 21].

A nitretação a plasma de metais é um processo conhecido e amplamente aceito pela indústria metal mecânica. Mais recentemente, tal processo vem despertando interesse também para a aplicação em materiais poliméricos. O inconveniente ou o desafio técnico da aplicação da nitretação a plasma em materiais poliméricos está centrado no fato de que os mesmos não são condutores elétricos, e exigem baixa temperatura durante o processo por causa do baixo ponto de fusão e do alto coeficiente de dilatação térmica.

Neste contexto, a utilização de uma gaiola catódica (também conhecida como “tela ativa”) é uma alternativa plausível para modificação de superfícies poliméricas. Tal dispositivo pode ser confeccionado em material condutor, e o substrato não condutor a ser modificado permanece em um potencial flutuante. As espécies ativas presentes no plasma formado a partir da aplicação da diferença de potencial na gaiola, que se torna parte do catodo, têm a capacidade de atingir e modificar a superfície de materiais isolantes, permitindo também a modificação de amostras com geometrias complexas. Com esta estratégia, a degradação térmica é minimizada, pois as espécies ativas que colidem com a superfície polimérica são em geral de baixa energia.

O intuito deste trabalho é investigar e desenvolver processos aplicados à modificação/funcionalização superficial de substratos de polipropileno através de tratamentos de imersão em plasma de baixa energia, excitado de maneira contínua ou pulsada com a utilização de uma gaiola catódica confeccionada em material condutor, e sem a utilização de

mecanismos de aceleração de íons. Em particular, será dada ênfase, para a correlação entre as propriedades físico-químicas da superfície dos novos materiais obtidos (composição, estrutura, topologia) e os parâmetros empregados durante o processo de imersão em plasma (corrente aplicada, método de excitação, tempo).

Esta dissertação está dividida em três capítulos principais, além dessa seção introdutória, conclusões e referências bibliográficas. No Capítulo I, serão abordados os aspectos teóricos relativos aos efeitos de tratamentos superficiais em polímeros, a descrição detalhada dos processos de modificação/funcionalização superficial através do uso de tratamentos a plasma, bem como aos fundamentos das técnicas de caracterização. Os procedimentos experimentais aplicados durante o desenvolvimento do presente trabalho, e as técnicas de caracterização selecionadas para o estudo do efeito da imersão em plasma de baixa energia sobre a superfície dos materiais, serão descritos em detalhes no Capítulo III. Os resultados e as discussões provenientes desse estudo serão apresentados no Capítulo IV. Este, por sua vez, foi subdividido em três partes que contemplam, nesta ordem, 1) o desenvolvimento do processo de nitretação a plasma em baixa energia para substratos poliméricos, 2) as implicações de tais tratamentos sobre as propriedades físico-químicas (composição e estrutura) das novas superfícies obtidas, e 3) o desempenho de tais materiais em aplicações tribológicas.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. POLIPROPILENO E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

Polipropileno: características e relevância tecnológica

Polímeros são espécies de alta massa molar formadas por um número finito de unidades repetitivas de blocos elementares (i.e.: monômeros), conectados, em geral, por meio de ligações covalentes induzidas por processos radicalares, iônicos, complexação, entre outros [22, 23]. Em virtude das dimensões tipicamente superiores às aquelas observadas em moléculas ordenadas de baixo peso molecular, tais sistemas recebem a denominação de macromoléculas.

Os avanços recentes nas técnicas de engenharia macromolecular (i.e.: síntese e manipulação de polímeros) permitiram a preparação de estruturas poliméricas progressivamente mais complexas e com funcionalidades moduláveis em função da aplicação à qual se destina o material. Diversos sistemas poliméricos com composição e estruturas inéditas foram, por conseguinte, descritos recentemente na literatura [24]. Dentre os mesmos destacam-se aquelas que empregam as estratégias permitindo o desenvolvimento sustentável da humanidade através do uso racional dos recursos disponíveis na biomassa, criando novos conceitos de produtos através do poder transformador da química.

Por outro lado, a necessidade de grandes volumes de produção com baixo custo impostos pelo setor industrial ainda é uma barreira importante para a ampliação da utilização de materiais poliméricos obtidos a partir de fontes renováveis. Este cenário tem, conseqüentemente, impulsionado

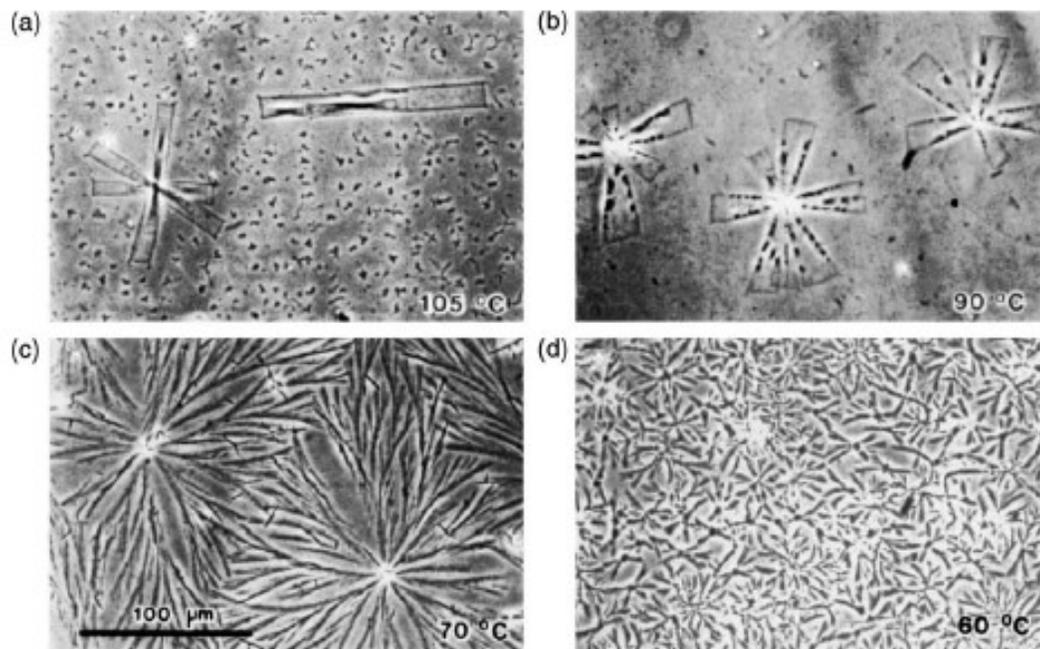


Figura 3. Contraste de fase em microscopia óptica de amostras de PP submetidas a diferentes temperaturas de cristalização. a) 105°C, 3 dias, b) 90°C, 1 dia, c) 70°C, 5 h e d) 60°C, 1 h. Todas as micrografias têm a mesma magnificação. Adaptado de [26].

O PP é um material versátil que apresenta boas propriedades mecânicas (ex.: resistência ao impacto, dureza) e, em decorrência, tem sido amplamente utilizado como matriz principal em várias aplicações no setor industrial automotivo, alimentício, de eletrodomésticos, médico-hospitalar, etc. [4]. Igualmente, materiais a base de blendas contendo PP são tecnologicamente atraentes devido à alta resistência química, baixa densidade, baixo custo, facilidade no processamento e reciclagem viável quando comparado aos metais e cerâmicos.

Entretanto, o PP é um polímero intrinsecamente hidrofóbico pelo fato de suas unidades básicas de repetição serem formadas essencialmente por hidrocarbonetos saturados. Efetivamente, a energia livre da superfície (ou tensão superficial (γ)) do polipropileno ($\gamma \sim 23$ mN/m) [27] é baixa se comparada a outros materiais como poliacrilamida ($\gamma = 47$ mN/m) e água ($\gamma = 72$ mN/m) [27], além de ser predominantemente de natureza dispersiva (componente polar praticamente nula). Isto implica que o PP homopolímero apresenta baixa adesão frente a substratos poliméricos com energia superficial mais elevada, em virtude da ausência de mecanismos que permitem a existência de forças intermoleculares de longo alcance.

Logo, modificações na estrutura química das primeiras camadas da superfície de materiais a base de PP tornam-se imperativas em inúmeras aplicações práticas, tais como recobrimentos protetores, metalização, barreira ao oxigênio e à água entre outras [16, 28, 29].

Estratégias para a modificação superficial de polímeros

Dentre os tratamentos superficiais mais utilizados na modificação de superfícies poliméricas destacam-se: **i)** o tratamento por chama, **ii)** o tratamento corona (descarga elétrica), e os tratamentos de **iii)** implantação iônica e **iv)** implantação iônica por imersão em plasma.

Enquanto os métodos **i** e **ii** vêm sendo extensivamente empregados na indústria, mas apresentam baixa seletividade química e são pouco moduláveis, as estratégias **iii** e **iv** permitem um controle rigoroso dos grupos funcionais gerados na superfície, bem como da profundidade em que as modificações ocorrem. Assim, os métodos **iii** e **iv** são mais atrativos para aplicações tecnológicas avançadas.

Neste contexto, os tratamentos mais comumente realizados envolvem altas energias, com tensões na faixa de keV, fazendo uso de mecanismos de aceleração de íons na direção do material. A amostra é, em geral, exposta a um feixe de íons, de modo que este colide com a superfície causando rearranjos estruturais que podem se estender até várias dezenas de nanômetros [6, 30].

Nos tratamentos conhecidos por implantação iônica por imersão em plasma, um gás é ionizado através da utilização de uma fonte de radio frequência e as espécies altamente energéticas presentes no gás ionizado são atraídas para a superfície da amostra através de campos eletromagnéticos [5, 31].

Por outro lado, os tratamentos de imersão em plasma de baixa energia, também conhecidos por nitretação a plasma, atuam de forma menos drástica na superfície a ser modificada, pois as espécies ativas do plasma apresentam energias na ordem de centenas de eV ao invés de keV, não sendo aceleradas na direção da amostra. Este cenário – baixa energia – favorece o rompimento de ligações químicas mais fracas, implicando em maior seletividade na funcionalização e minimização de processos de degradação excessiva do material.

2. IMPLANTAÇÃO IÔNICA E IMERSÃO EM PLASMA DE BAIXA ENERGIA

Implantação Iônica

A implantação iônica é um processo de dopagem cinética no qual espécies iônicas são aceleradas em direção à superfície do material. Estas espécies penetram no material, perdendo energia por dois tipos de interação principais: colisões elásticas com o núcleo dos átomos alvo, e colisões inelásticas com os elétrons dos átomos alvo. As colisões elásticas dos íons com o núcleo dos átomos da amostra provocam a remoção e/ou o deslocamento dos átomos de suas posições iniciais, enquanto as colisões inelásticas dos íons com os elétrons da amostra desencadeiam processos de ionização. Tais fenômenos podem ter implicações significativas na estrutura do polímero devido à possibilidade de rompimento de ligações químicas e ao surgimento de novos grupos funcionais. O deslocamento de átomos do alvo, por sua vez, pode causar a fragmentação das cadeias poliméricas levando à formação de uma camada superficial de oligômeros (polímeros de baixa massa molar) com baixa resistência mecânica.

A penetração dos íons depende, basicamente, do tipo de íon, de sua energia inicial e do material alvo (substrato polimérico) [6]. A Figura 4 mostra a variação energética de íons de nitrogênio com energia de 100 keV implantados em polipropileno (PP) em função da profundidade alcançada. Estes resultados demonstram que tais espécies atingem profundidades da ordem de 0,5 μm de acordo com os dados obtidos através de simulação utilizando o programa SRIM [32].

O balanço de perda de energia em processos elásticos e inelásticos pode ser manipulado através da escolha das espécies iônicas a serem implantadas. Íons pesados perdem uma parte expressiva de sua energia em colisões elásticas com núcleos do alvo. Neste caso o mecanismo de modificação dominante no material é a cisão (ruptura) de cadeias, que leva à degradação do material. Por outro lado, íons leves perdem grande parte de sua energia em colisões inelásticas. Neste caso a degradação é limitada e o processo de ionização torna possível a formação de ligações cruzadas (reticulação) entre as cadeias do polímero [6]. Além disso, a geração de espécies ativas na superfície pode, sob condições experimentais adequadas conforme se contempla a seguir, originar novos grupos

funcionais. Portanto, a polaridade da superfície do polímero muda durante os processos de implantação iônica [14].

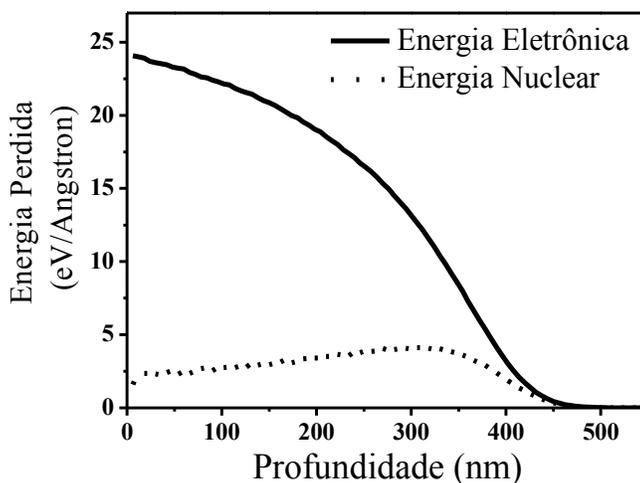


Figura 4. Distribuição da perda de energia eletrônica e nuclear de íons de nitrogênio com energia inicial de 100 keV em uma amostra de PP.

A boa localização espacial dos átomos implantados e temperatura constante durante o processo de implantação são algumas vantagens da técnica de implantação iônica. A desvantagem desses tratamentos está na maior susceptibilidade à degradação provocada pela alta energia dos íons incidentes. Estas espécies altamente energéticas causam, em geral, degradação excessiva das cadeias poliméricas (carbonização).

Tratamentos por imersão em plasma de baixa energia

A nitretação a plasma é uma estratégia versátil e interessante para a modificação das propriedades de interface de materiais poliméricos, principalmente em virtude do custo reduzido dos equipamentos e das diversas possibilidades de controle da estequiometria/composição. Com isto, podem-se modular as características dos materiais tais como adesão, molhabilidade, biocompatibilidade, durabilidade, dureza e resistência ao desgaste.

O plasma pode ser definido, de maneira genérica, como um gás contendo espécies neutras e carregadas, incluindo elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas. No estado estacionário, a taxa de ionização deve ser igual à taxa de perda/desaparecimento de íons e elétrons

por recombinação, difusão ou convecção para fora do volume do eletrodo. Para gerar e manter um plasma, é necessário fornecer energia suficiente para ionização. Os plasmas usados em modificação de superfícies e polimerizações são iniciados e mantidos por um campo elétrico produzido por qualquer fonte DC ou AC. Neste meio – plasma –, eventos de colisão como, por exemplo, ionização, excitação, dissociação, relaxação e recombinação ocorrem permanentemente. Dentre estes, o processo mais importante para a sustentação do plasma é a ionização eletrônica, na qual os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron produzindo um íon e dois elétrons, conforme ilustra a Equação 1 abaixo [33].



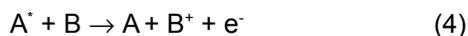
Os elétrons originados durante esta reação podem, então, ser acelerados através do campo elétrico, adquirindo energia suficiente para causar novas ionizações num processo conhecido por multiplicação de elétrons, contribuindo, por conseguinte, para manutenção da descarga. Com a existência de níveis energéticos intermediários (i.e.: entre o estado fundamental e a energia de ionização), o impacto de elétrons com espécies neutras promove a excitação de moléculas previamente estáveis, conforme exemplifica na Equação 2.



Subseqüentemente, as espécies podem permanecer no estado excitado por um curto período de tempo (~ 1 ns), retornando posteriormente ao estado mais estável mediante a perda de energia por transferência a outras espécies secundárias ou pela emissão de fótons. Este último fenômeno é conhecido por relaxação ou emissão de fótons (Equação 3), sendo um processo que produz assim uma descarga de brilho.



Algumas espécies excitadas têm, entretanto, tempos de vidas muito longos (> 1 ms), fazendo com que seu estado metaestável as mantenha reativas por intervalos de tempo maiores. Assim, processos de excitação podem também ocorrer quando uma espécie metaestável se choca com outra neutra. Esta, por sua vez, ioniza-se se a energia para tal for inferior a energia de excitação do átomo já excitado (Equação 4). Esta reação é conhecida por ionização Penning, e fora descoberta em 1937 [33].



Existe, portanto, um grande número de reações envolvidas em processos com descarga de brilho, como no caso dos tratamentos a plasma, onde íons e radicais são perdidos, rearranjados e reativados. Para o caso particular do nitrogênio, dependendo da energia dos elétrons no plasma poderá haver a formação de espécies neutras, excitadas ou ionizadas. As possíveis reações são descritas pelas equações 5 - 7. Finalmente, outro processo considerável compreende a recombinação de superfície, no qual espécies ionizadas chocam-se com a superfície promovendo a abstração de elétrons desta, com conseqüente neutralização das mesmas (Equação 8). Neste caso, a energia liberada pela recombinação de superfície é absorvida como energia térmica resultando no aumento da temperatura superficial [18, 33, 34].



As espécies presentes no plasma de um gás ionizado (elétrons, íons, átomos, moléculas e radicais livres), juntamente com a radiação UV-vis característica contribuem para as transformações na superfície do polímero, as quais compreendem desgaste, ativação, reticulação, degradação, etc. [13, 35]. A Figura 5 apresenta um esquema simplificado do mecanismo de nitretação a plasma.

Em um sistema de imersão em plasma de baixa energia utilizando fonte com descarga contínua DC, a amostra (peça) a ser tratada atua como cátodo, tornando-se parte integrante do sistema. Por esse motivo é fundamental que a amostra seja condutora elétrica [36], característica esta não intrínseca à maioria dos materiais poliméricos, os quais são isolantes elétricos.

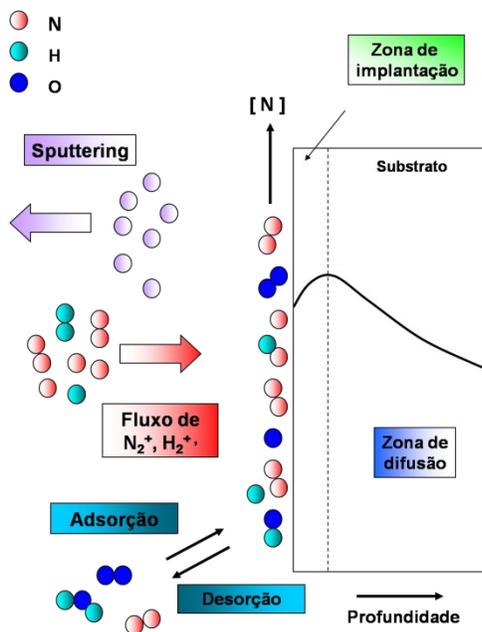


Figura 5. Esquema simplificado do mecanismo de nitretação a plasma usualmente aplicado a ligas metálicas.

Para estender à aplicação de tal técnica a sistemas a base de polímeros, uma gaiola catódica condutora foi desenvolvida e utilizada durante este trabalho, tendo como referência os resultados obtidos anteriormente, sobretudo para sistemas metálicos. O potencial catódico é aplicado na gaiola que envolve a amostra a ser tratada. A mesma permanece em um potencial flutuante, e a radiação proveniente da formação do plasma, ao redor da superfície da gaiola, ultrapassa a mesma colidindo-se com a amostra [10, 12, 37, 38]. A Figura 6 mostra um esquema de uma câmara utilizada para implantação iônica por imersão em plasma com uma gaiola catódica instalada.

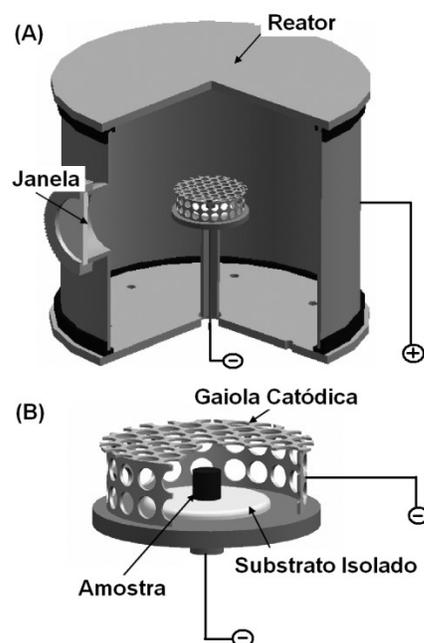


Figura 6. (A) Câmara utilizada para imersão em plasma de baixa energia com fonte DC, (B) Detalhes do sistema utilizando gaiola catódica [9].

3. A SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS SUBMETIDOS À IMERSÃO EM PLASMA

Propriedades Físico-Químicas

Dependendo das condições experimentais e da natureza do plasma, sua ação pode ser caracterizada por transformações estruturais na superfície provenientes da ativação (formação de radicais), insaturação (formação de ligações duplas), cisão de cadeias, reticulação e desbaste [21] das macromoléculas. Além disso, a exposição da superfície do polímero ao plasma pode também induzir a formação de sítios ativos na superfície que se tornam susceptíveis a reações químicas posteriores ao fim do processo (e.g. mediante a exposição da amostra ao ar atmosférico) [13, 35]. O plasma pode, portanto, ser efetivo na modificação química das superfícies [5, 39].

O resultado final destes tratamentos destinados à modificação de superfícies depende da combinação entre as propriedades estruturais do polímero e das características do plasma utilizado. Desta maneira, o controle otimizado dos processos permite a obtenção seletiva de grupos funcionais na superfície do material, garantindo também a homogeneidade e a reprodutibilidade na distribuição dos mesmos [2, 40].

Obviamente, a natureza e a intensidade dos rearranjos estruturais são governadas pela composição do gás do plasma (i.e.: atmosfera utilizada para obtenção do plasma), uma vez que o mesmo aporta os reagentes envolvidos das reações superficiais (veja discussão na seqüência). No caso de plasmas não reativos como aqueles obtidos através da utilização de atmosfera rica em argônio, a reticulação da superfície e a formação de uma camada com cadeias poliméricas de baixo peso molecular devido a reações de cisão de cadeias são favorecidas [16]. Vallon e colaboradores [16] discutem o mecanismo de reticulação da superfície do polipropileno após exposição a um plasma de Ar (argônio-inerte), com base em resultados obtidos através das técnicas de espectroelipsometria e ressonância magnética nuclear (RMN). Estes autores ressaltam que o principal mecanismo de reticulação consiste na eliminação de radicais metílicos (Figura 7A), gerando sítios ativos na cadeia principal responsáveis pela provável reticulação (formação de ligações cruzadas) após imersão em plasma. A formação de uma ligação dupla a partir da abstração do hidrogênio do grupo metílico pendente pode também iniciar o mecanismo de reticulação (Figura 7B), num processo que acompanha o mecanismo de abstração dos radicais metílicos. Ainda segundo os autores, a reticulação das macromoléculas próximas à superfície induz a surgimento de tensões residuais que provocam a formação de trincas.

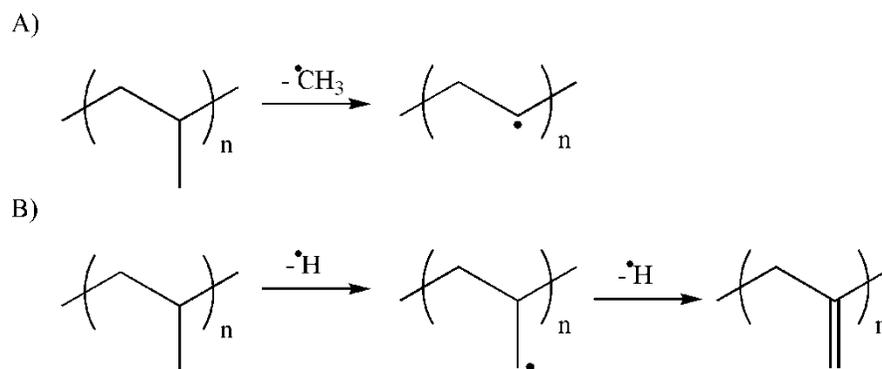


Figura 7. Mecanismo de reação para reticulação da superfície do PP proposto por Vallon e colaboradores [16].

É importante ressaltar, entretanto, que a radiação UV proveniente do plasma obtido a partir da ionização de um gás inerte tal como Ar (i.e.: através de reação similar àquela representada esquematicamente pela equação 3) é um fator importante, uma vez que os fótons podem ter energia

suficiente para romper ligações químicas (e.g.: C–C, C–H), produzindo radicais livres. Acredita-se, desta maneira, que a radiação UV contribui significativamente para a modificação de finas camadas na superfície do polímero, principalmente através a abstração de átomos de hidrogênio e formação de ligações duplas e/ou cruzadas [41]. Este fenômeno tem sido explorado de maneira criativa para aumentar a especificidade e seletividade das reações químicas tanto em fase sólida como gasosa através da seleção da banda de excitação energética dos fótons (i.e.: escolha do comprimento de onda (λ)). Os fótons com $\lambda < 200$ nm, e especialmente os de $\lambda = 160$ nm, desencadeiam-se reações em polímeros tipicamente inertes formados por cadeias de hidrocarbonetos [15].

A utilização de plasmas reativos como de N_2 , O_2 e NH_3 promovem a formação de grupos polares na superfície do material, tais como ácidos carboxílicos (–COOH), álcoois (–OH), cetonas (–C=O), amidas (N–C=O) e aminas (–NH₂), isocianatos (–N=C=O) através da incorporação dos elementos N e O [40, 42-45]. Estas funções químicas favorecem, reconhecidamente, a adesão de filmes metálicos sobre substratos poliméricos [16] em virtude das interações entre metais de transição (ácidos de Lewis) e grupos doadores de elétrons (bases de Lewis). Por exemplo, a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio (especialmente, C=O) na cadeia polimérica conferiu um aumento significativo das forças de adesão no sistema poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS)/cobre [46]. De forma semelhante, partículas de sílica foram imobilizadas sobre o polipropileno modificado por imersão em plasmas de Ar e Ar/ N_2 , sendo que as forças de adesão foram nitidamente maiores no último caso devido a possibilidade de formação de ligações C–N–Si, ou interações ácido/base entre a superfície do polímero contendo grupos amina e imina (formadas a partir de espécies derivadas do gás N_2) e a sílica [16]. A adesão polímero-polímero também pode ser reforçada por métodos de implantação iônica. A Figura 8 proposta por Kim e colaboradores [43] mostra a formação de uma camada funcionalizada na superfície do PP tornando-a polar, favorecendo interações com a poliamida igualmente polar.

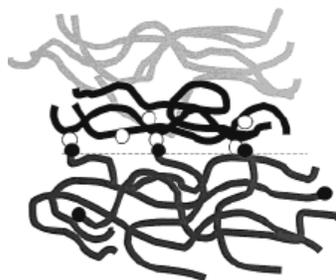


Figura 8. Representação esquemática da interface PP modificado/poliamida. As linhas cinza são as cadeias de PP, as pretas dizem respeito às cadeias de PP modificadas e as cinza escuro ilustram a poliamida. Adaptado de [43].

Naturalmente, a concentração de novos grupos químicos formados na superfície do material é finita. De acordo com Poncin-Epaillard e Chang [3], a concentração limite (máxima) depende da energia utilizada para o tratamento a plasma, bem como do tempo de exposição da amostra às espécies reativas. Porém, em todos os casos observa-se uma saturação a partir da qual os aumentos da energia superficial e da energia potencial da amostra cessam.

Um dos efeitos indesejáveis neste processo de imersão em plasma diz respeito ao aparecimento das chamadas matérias oxidadas de baixo peso molecular, ou seja, oligômeros resultantes da cisão de ligações C–C induzidas por radicais livres durante a oxidação. Durante tal processo, formam-se inicialmente ligações simples do carbono com oxigênio, e, posteriormente, tais grupos são totalmente oxidados levando à formação de ligações duplas. Isto tem implicações diretas no aumento da energia e polaridade superficiais [7, 15], conforme se podem verificar através medidas de ângulo de contato [5, 47, 48].

A degradação polimérica na superfície foi objeto de estudo de Aouinti e colaboradores [42], onde se estabeleceu uma relação direta entre o tempo de tratamento com a perda de massa da amostra correspondente devido à degradação sofrida (vide Figura 9). Este fenômeno pode, entretanto, ser explorado de maneira muito criativa para a fabricação de superfícies nanoestruturadas, conforme ilustra a Figura 10. No trabalho em questão, os autores revelaram a nova morfologia mediante a aplicação de um solvente seletivo para remoção das cadeias oligoméricas oriundas da degradação parcial das macromoléculas na superfície [49].

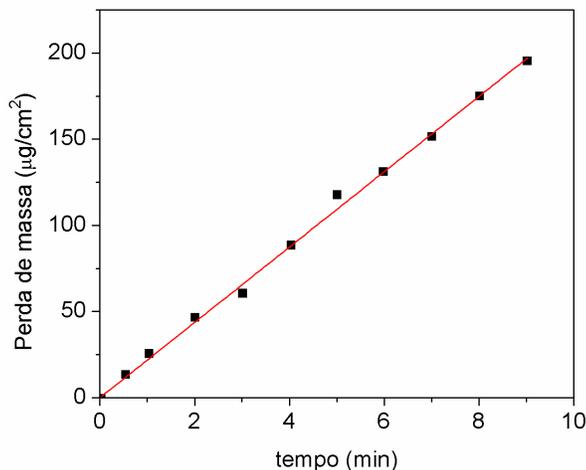


Figura 9. Relação entre perda de massa em função do tempo de tratamento para uma amostra de polipropileno imersa em plasma de CO₂ ($P = 60$ W, $F_{\text{CO}_2} = 20$ sccm, $p = 7.5 \times 10^{-1}$ mbar, $d = 10$ cm). Adapto de [42].

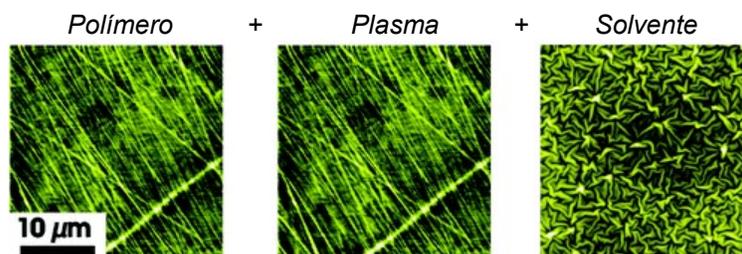


Figura 10. Obtenção de nanoestruturas a partir da imersão em plasma e subsequente remoção de oligômeros da superfície do poliestireno. Adaptado de [49].

Propriedades Mecânicas e Tribológicas

Em virtude das variações na topografia, da formação de ligações cruzadas e da mudança dos mecanismos de interação com as vizinhanças, as modificações estruturais descritas acima têm um grande potencial no aprimoramento das propriedades tribológicas de superfícies poliméricas, tais como dureza, módulo elástico, resistência ao desgaste, etc. Especificamente, a reticulação da superfície produz redes tridimensionais fortemente ligadas, as quais aumentam a rigidez estrutural mediante a restrição do movimento das cadeias poliméricas. Este cenário colabora também para melhorias na estabilidade dimensional das amostras/peças.

Em geral, a magnitude de tais efeitos sobre as características são proporcionais à dose de íons implantada e à energia das espécies ativas. Dong e Bell [11] demonstram que a dureza aumenta

com o incremento na perda de energia eletrônica dos íons implantados e diminui com o aumento da perda de energia nuclear (Figura 11). Isto é, o grau de reticulação depende da ionização ou da perda de energia eletrônica, enquanto a cisão de cadeias induzida pelo deslocamento atômico ocorre por meio da perda de energia nuclear. Entretanto, o aprimoramento das propriedades mecânicas superficiais em polímeros pela irradiação iônica pode ser atribuído a formação de uma fina, dura e reticulada camada na superfície do material. Outrossim, deve-se levar em conta o fato de que o volume modificado é proporcional a energia das espécies implantadas. Íons com maior energia têm a capacidade de penetrar até profundidades maiores, enquanto que as espécies de baixa energia têm menor penetração. Existe, por conseguinte, um perfil variável de dureza que é função da profundidade da camada modificada.

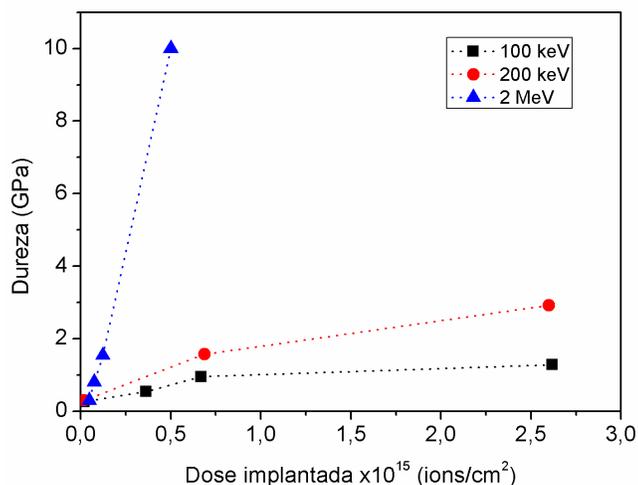


Figura 11. Variação da dureza em função da dose e energia de íons de boro implantados em amostras de policarbonato. Adaptado de [11].

Em um estudo posterior sobre os efeitos da implantação iônica na modificação da superfície de biomateriais, Jagielski e colaboradores [6] observaram que a dureza da superfície aumenta mediante a irradiação com íons He^+ , enquanto a utilização de íons Ar^+ se revelou ineficaz.

Em resumo, os tratamentos a plasma têm vasta aplicação na ciência e engenharia de superfícies, permitindo o controle das propriedades físico-químicas, morfológicas, mecânicas e tribológicas das mesmas. Neste sentido, é necessário ressaltar que as estratégias desenvolvidas até o presente requerem infra-estrutura dedicada e equipamentos de grande porte. Nós acreditamos,

entretanto, que os processos de nitretação clássicos podem ser inteligentemente adaptados para substratos poliméricos e implementados na indústria.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Objetivos gerais

Os objetivos gerais deste trabalho são:

- Investigar as alterações nas propriedades superficiais do polipropileno induzidas pelo tratamento de imersão em plasma de nitrogênio excitado com tensões na faixa de 600 – 800V, utilizando fontes DC e pulsada;
- Aperfeiçoar o processo através da avaliação dos parâmetros experimentais (tempo de tratamento) e utilização de diferentes sistemas (gaiola catódica de inox, inox recoberta com carbono e carbono grafite);
- Avaliar o comportamento das propriedades mecânicas na região próxima à superfície em função da funcionalização química obtida após tratamento de imersão em plasma.

Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a concentração média das espécies implantadas bem como possíveis alterações na topografia da superfície da amostra em função das propriedades do plasma e da variação dos parâmetros de tratamento;
- Determinar possíveis alterações do ambiente químico das amostras após o tratamento de imersão em plasma e sua influência nas propriedades mecânicas;
- Aprimorar o processo de imersão em plasma com relação às propriedades mecânicas superficiais de dureza do polipropileno.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

1. SUBSTRATOS E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO A PLASMA

Amostras de Polipropileno

As amostras de polipropileno isotático (PP; Braskem H503 sem aditivos; $\rho = 0,907$ g/mL; massa molar média em peso $M_w = 470.000$ g/mol) foram preparadas por moldagem por injeção (temperatura de injeção = 225 °C; temperatura do molde = 4 °C) e padronizadas em dimensões de 10 mm × 10 mm × 3 mm. O grau de cristalinidade dos espécimes assim preparados foi aproximadamente 49%, conforme determinado por calorimetria exploratória de varredura (DSC) e difração de raios-X (XRD). Antes da imersão em plasma, as amostras foram limpas com acetona utilizando uma lavadora ultrassônica por 30 min.

Processamento a Plasma

As amostras foram submetidas ao processamento à plasma na nitretadora disponível no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da UCS (Figura 12). Esse equipamento é formado basicamente por uma câmara de vácuo ($\varnothing = 280$ mm), um sistema de bombeamento e uma fonte de tensão/potência. Uma fonte de tensão contínua DC e outra fonte de corrente pulsada foram utilizadas, conforme indicado em cada caso. A pressão de tratamento

utilizada será de $3,5 \times 10^{-1}$ mbar. Nessa pressão, o plasma se mantém estável com densidade de corrente de aproximadamente $0,15 \text{ mA/cm}^2$ ($\sim 440 \text{ V}$) para a fonte DC, e $1,5 \text{ mA/cm}^2$ ($40 \mu\text{s}$ em -780 V) para a fonte pulsada. Devido ao fato do polipropileno apresentar uma temperatura de fusão na faixa de 120°C , uma das principais preocupações durante a nitretação a plasma foi o controle da temperatura, a fim de se evitar a fusão e/ou degradação térmica do material. Para isso a temperatura da amostra foi monitorada através de um termopar previamente calibrado e disposto junto ao catodo. Intervalos de ~ 30 min sob fluxo de N_2 foram utilizados para resfriar a amostra a cada 3 min de imersão em plasma com fonte pulsada. A duração dos ensaios variou entre 15 e 75 min para experimentos com a fonte DC, e entre 01 e 15 min para a fonte pulsada.

A tela ativa do plasma foi produzida por gaiolas catódicas ($\varnothing = 80 \text{ mm}$, $h = 65 \text{ mm}$) especialmente confeccionadas para este trabalho. Três estratégias distintas foram investigadas: i) gaiola em aço inox (Inox), ii) gaiola em aço inox recoberta com uma fina camada de carbono obtida por evaporação resistiva (Inox-C), iii) gaiola de carbono grafite (C-Graf).



Figura 12. Fotografia da nitretadora a plasma utilizada neste trabalho para a modificação da superfície de polímeros.

A superfície das amostras de PP preparadas através da metodologia descrita acima foi caracterizada por espectrometria de retro-espalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), espectroscopia Raman, espectrometria de reflexão total

atenuada na região do infravermelho (ATR-IR), difração de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato.

2. CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

As amostras foram submetidas ao processamento à plasma na nitretadora disponível no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da UCS.

Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de íons monoenergéticos, existe a possibilidade da detecção de partículas retroespalhadas que detém informações referentes à interação dos íons incidentes com os átomos da amostra. Considerando as interações que controlam o freamento dos íons incidentes à medida que estes penetram na amostra, perdendo energia para o meio, a perda de energia em função da profundidade de interação pode ser estimada através do cálculo da taxa de perda de energia. Esta perda de energia consiste em dois processos independentes: um eletrônico e outro nuclear. Tendo em vista que neste trabalho foi utilizado um feixe com energia de 2 MeV, apenas o freamento eletrônico é relevante, podendo o freamento nuclear ser desprezado pois a magnitude de cada processo depende da energia do feixe incidente. Desta forma, a perda de energia dos íons na matéria em função da distância média percorrida pode ser obtida através da relação entre o poder de freamento (dE/dX) e a densidade da amostra alvo [50-52].

A técnica de RBS, dentre outras que empregam feixes de íons, consiste na irradiação da amostra com um feixe monoenergético, geralmente de He^+ e com energia conhecida, na faixa de ~ 1 - 3 MeV. Uma fração destas partículas incidentes sofrem colisões elásticas com os átomos da amostra, sendo retroespalhadas. As mesmas podem, então, ser detectadas, selecionadas em energia e contadas fornecendo informações sobre a massa e a distribuição dos elementos que compõem a amostra-alvo (Figura 13).

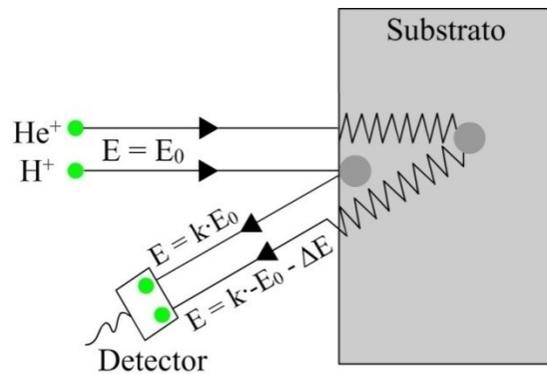


Figura 13. Esquema dos processos de perda de energia por retroespalhamento a partir da superfície da amostra, e ao longo da mesma. Adaptado [53].

Esse espalhamento pode ser considerado elástico, pois a energia do íon incidente é muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo e, usualmente não é suficiente para originar processos nucleares. Assim, pode-se tratar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos [50]. A perda de energia de um íon em uma colisão elástica pode ser calculada através da conservação de energia e momento do sistema íon átomo-alvo. O fator cinemático (K) é então definido como a razão entre a energia do íon logo após (E), e imediatamente antes da colisão (E_0) [51].

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (1)$$

O fator cinemático é função apenas da razão entre as massas do íon incidente (m), do átomo alvo (M) e do ângulo de espalhamento (θ). A equação abaixo mostra o fator cinemático para o caso em que $M > m$.

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2)$$

Desta forma, podemos relacionar a energia das partículas retroespalhadas na superfície da amostra com a massa do elemento espalhador através do fator cinemático. Além disso, se o valor do poder de freamento dE/dx for conhecido, é possível converter a escala de energia de um espectro de RBS em escala de profundidade para cada elemento através da relação:

$$\Delta x(\text{nm}) = (\Delta E / (dE/dx)_{\text{total}}) / \rho_{\text{material}} \quad (3)$$

onde Δx é a profundidade/espessura da camada modificada, ΔE é a variação de energia, dE/dx é o fator de freamento e ρ_{material} é a densidade do material.

A quantificação do espectro na RBS, embora possa ser feito de maneira absoluta, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra que está sendo medida. Usualmente, utiliza-se um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi. Com a quantidade de átomos por centímetro quadrado e com a densidade do material que estamos analisando, estima-se a espessura da camada modificada/filme fino depositado [46]. A quantidade de átomos do material de interesse é dada pela equação:

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2} \quad (4)$$

onde Q_A é a quantidade de átomos-cm⁻² do elemento A, N é o número total de íons incidentes, A é a área referente ao sinal correspondente no espectro medido, e Z é o número atômico.

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X é largamente usada para determinar a composição química de superfícies. Nesta técnica, a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV, pressão = 10⁻¹² - 10⁻⁸ mbar), sendo em seguida irradiada com fótons com energia na faixa dos raios-X. Tais fótons arrancam elétrons de níveis internos dos elementos da amostra através do efeito fotoelétrico conforme mostrado na Figura 14. Os fotoelétrons emitidos a partir da superfície da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os separa em energia, e os conta.

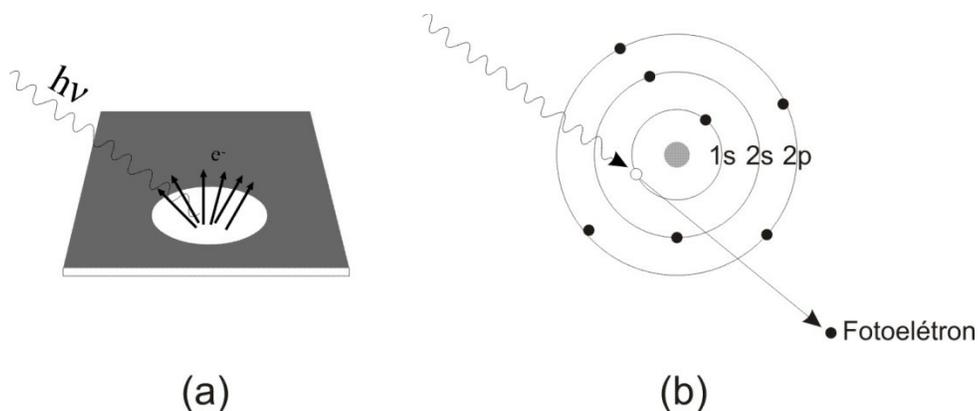


Figura 14. Ilustração dos fenômenos físico-químicos associados à técnica de XPS: (a) irradiação da amostra pelo feixe e (b) fóton arrancando elétron do nível interno. Adaptado de [50, 54].

A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra (i.e.: ligações químicas), enquanto a quantidade de fotoelétrons está relacionada à concentração. Com exceção de H e He para os quais a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena, os elementos presentes na amostra em concentrações superiores a 1% podem ser identificados através desta técnica,

O processo de fotoemissão terá lugar apenas em condições nas quais a energia do fóton incidente for igual ou superior a energia necessária para a remoção dos elétrons de uma determinada camada. O excesso de energia dos fótons será transmitido para os elétrons na forma de energia cinética. Assim, a energia cinética dos elétrons emitidos aumenta linearmente com a energia dos fótons incidentes. A física desse processo pode ser descrita pela equação:

$$E_k = h\nu - E_b - W \quad (5)$$

ou

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad (6)$$

onde E_b é energia de ligação do elétron no sólido, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_k é a energia cinética do elétron e W é a função trabalho do espectrômetro.

Os espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons (BE). Nestes podem-se em geral observar deslocamentos químicos da energia dos picos referentes a um determinado elemento. Tais deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra (ligações químicas e vizinhanças). Essa diferença na energia de ligação dos diferentes estados químicos de um determinado átomo deve-se principalmente à redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que afetam também a energia de ligação de átomos em níveis eletrônicos mais internos (caroço). A energia dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos é geralmente comparada com valores de padrões existente na literatura. Portanto, podem-se identificar os elementos presentes no material, e seus respectivos estados químicos.

O equipamento utilizado neste trabalho possui uma fonte de raios-X não monocromatizado de $Mg-K\alpha$ ($h\nu = 1.253,6$ eV) com largura de linha de 0,7 eV. O equipamento também tem um analisador hemisférico de energia (EA125), que é responsável por determinar a energia dos fotoelétrons. Após passarem pelo analisador de energia, os fotoelétrons chegam a um detector do tipo Channeltron®, onde são contados (intensidade no espectro). Nesse detector, os elétrons primários geram elétrons secundários que são acelerados por um potencial positivo em torno de 2 kV.

Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica é utilizada em larga escala em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão no que se refere à identificação das fases cristalinas presentes nos materiais, bem como das propriedades estruturais tais como tamanho de grão, tensões, etc. Seu princípio está baseado no fenômeno de difração, o qual consiste na interferência entre ondas eletromagnéticas em decorrência da presença de um objeto em seu caminho. Os raios X são espalhados pelos elétrons nos átomos, e a difração pode ocorrer quando existem arranjos periódicos de centros espalhadores separados por distâncias similares ao comprimento de onda de radiação (~ 100 pm), como existe num cristal. Imaginado que o espalhamento é equivalente a reflexão de dois planos paralelos separados por uma distância d (Figura 15), então o ângulo no qual ocorre a interferência construtiva entre as

ondas de comprimento λ é dada pela equação de Bragg (Equação 7). A intensidade da difração em um determinado ângulo depende dos parâmetros estruturais do material e da identidade dos átomos.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (7)$$

Assim, a medida dos ângulos de difração e das intensidades permite identificar o arranjo espacial dos átomos, revelando a estrutura dos materiais [55]. Para a identificação do composto analisado há padrões de espectros que são comparados com a amostra analisada [53].

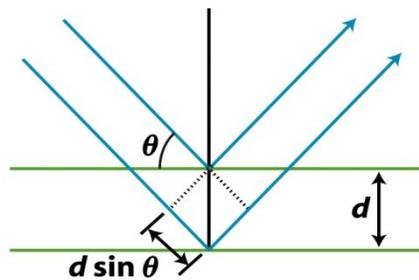


Figura 15. Ilustração do fenômeno de difração de raios-X.

A Figura 16 mostra o arranjo de um equipamento de XRD, onde pode ser visto o feixe de raios X incidindo na amostra, sendo então difratado e detectado com ângulo de 2θ . Esta configuração de equipamento é comumente chamada de $\theta/2\theta$.

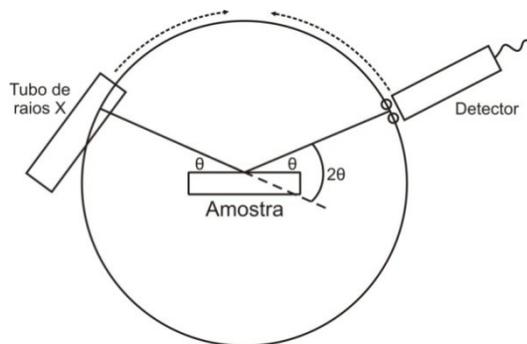


Figura 16. Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [53].

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu D-6000 utilizando a radiação do CuK_α ($U = 40 \text{ kV}$ e $I = 30 \text{ mA}$), disponível nesta universidade.

Ângulo de contato

Quando uma gota de líquido é disposta numa superfície sólida, a interface tríplice sólido/líquido/vapor se moverá em resposta às forças referentes às três tensões interfaciais (γ_{SL} , γ_{LV} , γ_{SV}) até que uma condição de equilíbrio seja atingida (espalhamento da gota) conforme descreve a equação a seguir.

$$\gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cos \theta \quad (8)$$

Na equação 8, γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido/vapor, γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido/líquido, e γ_{LV} é a tensão superficial na interface líquido/vapor. Este cenário é ilustrado na Figura 17, a qual mostra uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S) com o ar sendo a terceira fase (G). O ângulo entre a superfície sólida e a tangente para a superfície líquida na linha de contato com o sólido é denominado ângulo de contato (θ). Por convenção, este ângulo de contato é medido na fase líquida. A molhabilidade é determinada a partir do ângulo de contato de equilíbrio. Se $\theta < 90^\circ$, considera-se que o líquido “molha” o sólido; se $\theta = 0^\circ$ há uma molhabilidade completa ou perfeita; se $\theta > 90^\circ$ verifica-se que o líquido “não molha” o sólido. Portanto, o ângulo de contato é função da tensão superficial entre o sólido e o líquido. Se o mesmo líquido for utilizado, o ângulo de contato pode diminuir se a tensão superficial do sólido aumenta. Em muitos estudos de modificação superficial de polímeros, a água é utilizada como líquido de teste e as variações no ângulo de contato são usados para monitorar as mudanças na composição química das superfícies poliméricas.

Outrossim, as medidas de ângulo de contato visam a determinação da molhabilidade e das características ácido-base de superfícies além da capacidade de resposta em função da variação do pH do meio para sistemas contendo grupos básicos fracos (ex.: $-\text{NH}_2$). Tais informações podem ser obtidas através de um conjunto de dados que podem ser coletados com diferentes líquidos (água, água com pH ácido ou básico, etileno glicol, diiodometano e formamida) [56].

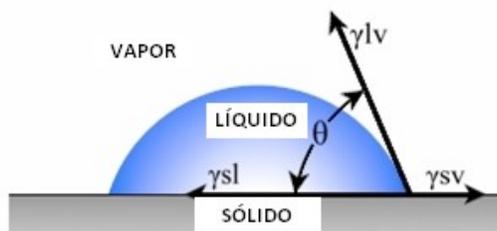


Figura 17. Esquema ilustrativo das forças que atuam na interface tríplice (sólido/líquido/vapor) para uma gota de líquido sobre uma superfície sólida [1].

Na presente pesquisa, o ângulo de contato θ foi determinado a partir de, no mínimo, três medidas em amostras independentes utilizando-se água MilliQ à temperatura ambiente como líquido de teste, com gotas de 4 μL injetadas a uma velocidade 0,5 $\mu\text{L/s}$. As superfícies foram manipuladas cuidadosamente após a imersão em plasma a fim de se preservar as características da superfície.

Nanoindentação (dureza)

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos. Podem-se obter, também, perfis de dureza em profundidade. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas atômicas, sendo que podem ser realizadas medições que atinjam de 1800 nm até 10 nm de profundidade [57].

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma análoga aos testes mecânicos tradicionais (microdureza). A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentador, a área se modifica com a penetração [30].

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação das propriedades de deformação plástica dos materiais, principalmente da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Geralmente isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo P_{max} . Em seguida, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a

acomodação do material. Finalmente, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra (impressão residual), dependendo das propriedades do material.

Baseada no grau da indentação, esta pode ser classificada como elástica, totalmente plástica ou elástica-plástica. Tais respostas encontram-se esquematizadas na Figura 18 em curvas carga-descarga, vistas laterais e em profundidade, das indentações resultantes com uma ponta de diamante tipo Berkovich. Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada P . Observa-se que quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas do material, pode ocorrer certo grau de recuperação. As análises desta recuperação elástica após a retirada da carga fornecem uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

É interessante comentar que na prática, devido a imperfeições e ao desgaste do indentador, a relação entre a profundidade de contato e a área projetada deve ser determinada periodicamente em um material (normalmente quartzo) com H e E conhecidos.

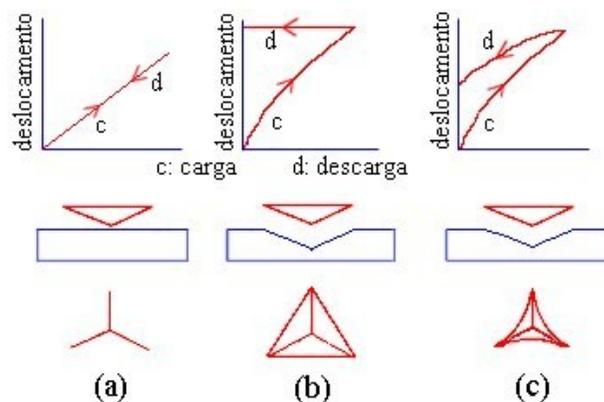


Figura 18. De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica [57]

As medidas de nanoindentação reportadas neste trabalho foram realizadas na PUC-RJ em um indentador TI 900 TriboIndenter Hysitron equipado com indentador *Berkovich*, em regimes de carga

constante ($100 \mu\text{N}$) e carga variável ($100 - 1000 \mu\text{N}$; tempo de ciclo constante). A Figura 19 ilustra um ciclo de nanoindentação com carga de $100 \mu\text{N}$.

A análise dos resultados obtidos foi realizada usando o método desenvolvido por Oliver e Pharr e que teve sua origem em um modelo inicialmente desenvolvido por Doerner e Nix [58].

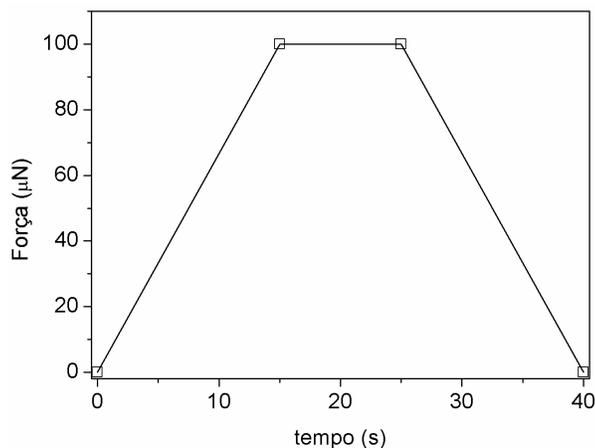


Figura 19. Ciclo típico de nanoindentação aplicado neste trabalho (medidas com força constante de $100 \mu\text{N}$).

Espectroscopia de reflexão total atenuada na região do infravermelho (ATR-IR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais através da absorção de energia associada aos movimentos vibracionais (principalmente estiramentos e deformações angulares) e rotacionais característicos dos mesmos. Os espectrômetros de FTIR empregam um interferômetro que divide o feixe de radiação da fonte, de forma que ele seja refletido simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo, levando à interferência. Depois que os feixes recombinam-se, eles passam através da amostra para o detector e são gravados na forma de um gráfico de tempo em função da intensidade do sinal, chamado de interferograma. A superposição dos comprimentos de onda e as intensidades e suas respectivas absorções são então convertidas para um espectro por meio de uma transformada de Fourier [59].

Em determinados casos, o feixe não passa através da amostra (materiais de alta absorbância), de forma que a técnica de ATR qualifica-se, então, para a caracterização de superfícies.

Este método se baseia nas múltiplas reflexões da radiação infravermelho que ocorrem no interior dos materiais com alto índice de refração, interagindo apenas com a amostra que está na superfície. Assim, quando a radiação entra num prisma (cristal ATR), a radiação será refletida totalmente em seu interior. Esta reflexão cria uma onda evanescente que se estende até a amostra em contato com o cristal, a qual será absorvida na região característica do infravermelho associada às vibrações e rotações quantizadas dos grupos funcionais presentes na superfície [59].

As análises por ATR-IR foram realizadas em um espectrômetro Nicolet iS10 disponível no Laboratório de Polímeros da UCS.

Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman a amostra é exposta a uma radiação LASER intensa na região visível do espectro. Enquanto a maioria dos fótons é espalhada de maneira elástica (sem variação na frequência), alguns são espalhados inelasticamente devido à transferência de energia para excitação de modos vibracionais nas moléculas. Tais fótons têm, portanto, energia diferente daquela da radiação incidente e esta diferença está relacionada à frequência de vibração. Esta, por sua vez, é característica de cada grupo funcional [59].

Portanto, as espectroscopias IR e Raman consistem em medir as energias vibracionais das moléculas. Todavia, estes métodos apresentam regras de seleção diferentes para cada modo vibracional. Por exemplo, para uma vibração ser ativa no IR deve haver uma variação no momento de dipolo da molécula, enquanto que para uma vibração ser ativa no Raman a mesma deve implicar em mudanças na polarizabilidade. Por exemplo, o estiramento simétrico da molécula de CO₂ não é ativo no IR, mas é ativo no Raman [55]. Esta duas técnicas são, conseqüentemente, complementares.

Os espectros Raman foram registrados com um equipamento NT-MDT NTEGRA Spectra.

Microscopia de força atômica (AFM)

O Microscópio de Força Atômica (AFM) faz parte de uma família de instrumentos usados para determinar propriedades de superfícies de sólidos e filmes finos [60, 61]. As principais propriedades são a reprodução de imagens e topografia de superfícies em escala nanométrica. A técnica de AFM

baseia-se na varredura de uma ponta de prova sobre uma superfície da amostra (direções X e Y) controlando a distância (direção Z) entre a superfície e a ponta de prova. Esta varredura nas três direções é realizada através de um dispositivo composto por algumas cerâmicas piezoelétricas o qual é conhecido como “scanner” ou piezoelétrico de varredura (piezo) [62].

A Figura 20 ilustra esquematicamente esses componentes. A ponta de prova (7), ligada ao cantilever (8), realiza um movimento relativo horizontal (direção XY) sobre a amostra (6). Em contato com o relevo da superfície a ponta de prova envia um sinal óptico vindo de um laser incidente (1) sobre a cabeça da ponta de prova para o sensor de medida (2). O sensor transforma este sinal em voltagem que é aplicada ao piezo (5) que se contrai ou se dilata dependendo do sinal da voltagem, alterando a posição Z da amostra, sensibilizando novamente a ponta de prova e fechando o circuito de retroalimentação (3). O sinal antes é processado por um sistema hardware que através de uma leitura e conversão por um software (4) envia a imagem a uma tela de microcomputador. A interface eletrônica e o computador comandam e estabelecem, automaticamente, os parâmetros do experimento.

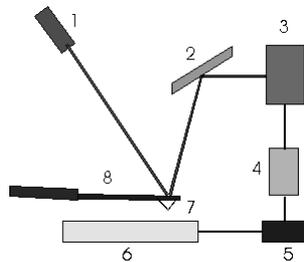


Figura 20. Esquema de funcionamento de sistema de microscopia de força atômica (AFM).

A interação da ponta de prova com a amostra, assim como o controle da distância entre elas, é regida por forças que podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância (forças moleculares). Quando se observa uma energia potencial positiva elevada (em separações ponta/amostra muito pequenas) a força entre a ponta e a amostra é repulsiva. Em separações intermediárias, onde a energia potencial é negativa, as forças de interação atrativas predominam. Essas forças podem variar desde dezenas de pN até algumas dezenas nN.

As imagens de AFM mostradas neste documento foram obtidas com um microscópio NT-MDT NTEGRA Spectra nos modos contato e semi-contato, conforme indicado em cada caso.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura consiste em varrer a superfície da amostra com um feixe de elétrons produzido através da saturação de um filamento. Esse feixe é colimado através de lentes sendo incidido sobre a amostra, a qual é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons energéticos. Neste processo, vários fenômenos ocorrem na superfície, produzindo diferentes tipos de sinais, incluindo elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X e fótons de várias energias. Estes sinais têm sido usados para estudos de superfícies, mas os mais comuns são elétrons espalhados e secundários, e emissão de raios X que é empregada em análises com microsonda eletrônica.

Com a utilização dessa técnica pode-se obter informações relativas à topografia da amostra, dentre outras. As micrografias eletrônicas de varredura foram registradas por meio de um microscópio Shimadzu SM-550, disponível nesta Universidade.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE 1: DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO

Os processos convencionais de nitretação a plasma são extensivamente aplicados para tratamentos de superfície visando à melhoria de dureza e resistência de metais e ligas. Porém, o uso de tais técnicas para modificação de superfícies orgânicas, como é o caso dos polímeros, ainda encontra-se praticamente inexplorado. Provavelmente, isto se deve à natureza isolante da maioria dos sistemas poliméricos que não podem ser polarizados adequadamente para funcionar como cátodo. Assim, outras estratégias para superar tal problema foram inventadas. Desenvolvimentos recentes de técnicas que fazem uso de telas ativas são de grande interesse na área de engenharia de superfícies. As telas ativas (ou gaiolas catódicas, Figura 21) são empregadas para auxiliar a geração do plasma e atuam como cátodo.

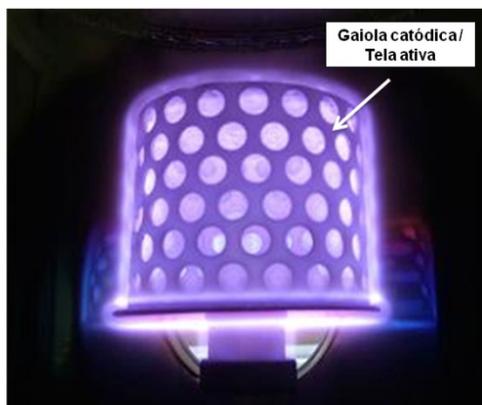


Figure 21. Fotografia digital de uma gaiola catódica de Inox-C utilizada neste trabalho.

Tendo em vista este cenário pouco explorado até o presente, a primeira fase deste trabalho foi dedicada ao desenvolvimento do método de imersão em plasma de baixa energia (i.e.: tratamentos

que não fazem uso de técnicas para aceleração de íons) para o controle das propriedades de superfície de materiais poliméricos.

A Figura 22 mostra os espectros de RBS para o PP antes e após a imersão em plasma DC durante 15 min empregando gaiolas catódicas de Inox e Inox-C. No espectro relativo ao PP não tratado (PP-NT, Figura 22, espectro **a**) nenhuma contribuição significativa de impurezas com massa atômica maior que a massa do carbono pode ser detectada, confirmando a ausência de aditivos (catalisadores, estabilizantes, etc.) na amostra selecionada. Por outro lado, o espectro registrado após a imersão em plasma ativo utilizando uma gaiola catódica de aço inox (Inox) (Figura 22, espectro **b**) revelou não somente a incorporação de nitrogênio ($1,3 \times 10^{15}$ átomos/cm²) próximo da região de superfície, mas também uma incorporação significativa de impurezas tais como oxigênio ($1,2 \times 10^{15}$ átomos/cm²) e ferro ($1,4 \times 10^{14}$ átomos/cm²). A presença de oxigênio está provavelmente associada à umidade no gás residual da câmara de plasma, ou à reação com O₂ e H₂O mediante a exposição das amostras ao ar atmosférico após o término do processo. Na realidade, a incorporação de oxigênio é benéfica na continuação deste trabalho, em virtude do número expressivo de funções químicas contendo oxigênio, como por exemplo, grupamentos carboxílicos e formação de hidroxilas grupos [63, 64].

A presença de ferro nas amostras de PP tratadas utilizando a gaiola catódica de aço inox é atribuída ao fenômeno de desgaste sofrido pela mesma durante a ação do plasma. De fato, o ferro apresenta uma alta taxa de desgaste em comparação a outros elementos. A presença deste elemento é altamente indesejada neste trabalho, pois diferentes espécies derivadas do mesmo (ex.: óxidos e hidróxidos) poderiam provocar alterações consideráveis nas propriedades físico-químicas e mecânicas das superfícies, conseqüentemente mascarando os efeitos reais da nitretação e dificultando a interpretação dos resultados.

Neste contexto, a gaiola foi recoberta com uma fina camada de carbono (Inox-C) para evitar este processo de contaminação. O carbono evita a contaminação da amostra com ferro devido a sua taxa de desgaste inferior (Figura 23) [65]. Efetivamente, o espectro de RBS de amostras de PP submetidos à imersão em plasma usando uma gaiola catódica recoberta com carbono (Figura 22, espectro **c**) indica a ausência de ferro na superfície das mesmas. Além disso, esta estratégia é

claramente mais efetiva na incorporação de nitrogênio e de oxigênio, e por isso foi escolhida para este trabalho. Resultados semelhantes foram obtidos usando uma fonte pulsada para geração de potência.

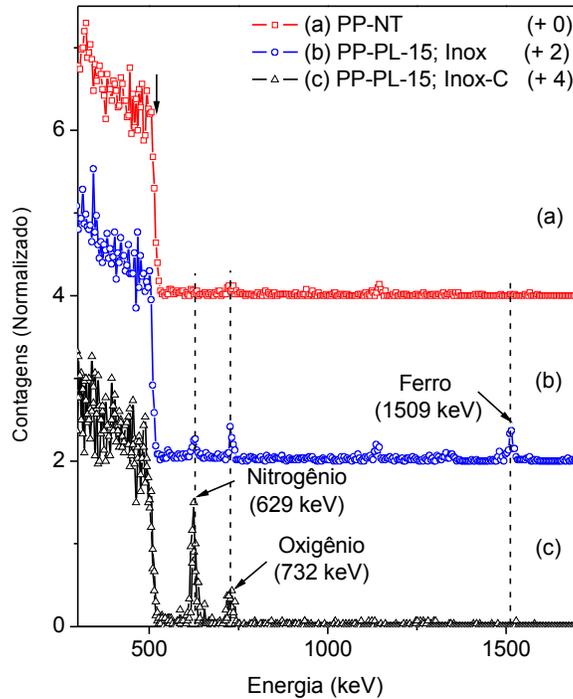


Figura 22. Espectros de RBS para o PP-NT (a) e depois de submetido a tratamento a plasma DC por 15 min em atmosfera de nitrogênio utilizando gaiola catódica de Inox (b) e Inox-C (c).

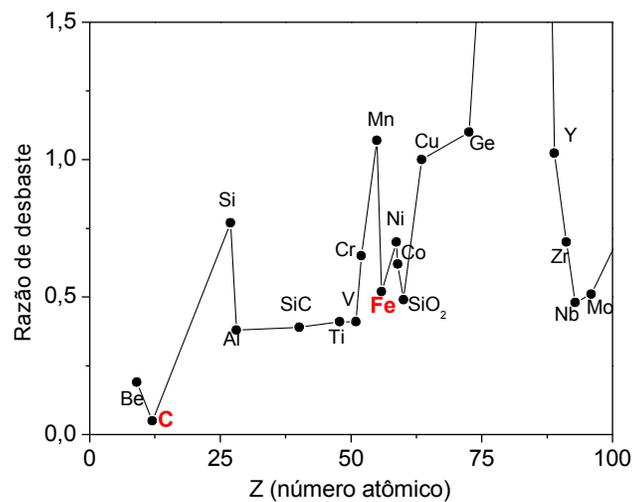


Figura 23. Taxa de desgaste comparativa de alguns elementos. Fonte: AJA.

Embora a utilização de Inox-C tenha se demonstrado eficaz, existe a necessidade de uma etapa adicional de deposição de carbono para a preparação do sistema. Assim, ao longo do desenvolvimento deste trabalho buscou-se um material condutor alternativo a base de carbono. A substituição do Inox-C por carbono/grafite (C-Graf) elimina esta etapa reduzindo, portanto, os custos operacionais do processo.

PARTE 2: FÍSICO-QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES

As observações descritas acima sugerem que a modificação da superfície do PP pode ser controlada não somente através dos parâmetros do processo de nitretação (manipulação do plasma mediante a composição do gás, tempo, temperatura, tensão, corrente, etc.), mas também por meio da escolha do material que constitui a gaiola catódica. Os resultados obtidos ao longo deste estudo revelaram pelo menos dois mecanismos completamente distintos no que se refere à atuação das espécies ativas no plasma. Os mesmos estão associados à utilização da:

- A) gaiola de aço inox (Inox) ou aço inox recoberta com carbono (Inox-C).
- B) gaiola de carbono grafite (C-Graf).

A) Sistemas preparados com gaiola catódica de Inox e Inox-C.

A Tabela 1 apresenta as concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas. A análise destes resultados revela que a incorporação de N e O é mais efetiva quando a tela ativa é produzida por uma gaiola catódica de Inox-C. Isto demonstra, em princípio, que a incorporação de Fe nas amostras dificulta a difusão das espécies ativas através da superfície, possivelmente devido a formação compostos (óxidos, hidróxidos e nitretos) mais densos/compactos do que o polímero. As concentrações mais elevadas foram em geral observadas para tratamentos realizados com excitação pulsada do plasma. A concentração de N, por exemplo, aumentou de $16,0 \times 10^{15}$ átomos/cm² com fonte DC para $86,0 \times 10^{15}$ átomos/cm² com a fonte pulsada, enquanto a incorporação de O seguiu essencialmente o mesmo comportamento. Tal observação pode ser atribuída à maior quantidade e maior energia de espécies ativas no plasma quando este é mantido com uma fonte pulsada.

É importante salientar que as concentrações encontradas após este tipo de tratamento são expressivas, tendo em vista a baixa energia do plasma e a conveniência na manipulação do processo, o qual não necessita de fontes para aceleração de íons como tradicionalmente utilizado para modificação de superfícies isolantes.

Tabela 01. Concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas, conforme indicado.

Amostra	Excitação do plasma	tempo (min)	[N]×10 ¹⁵ (átomos/cm ²)	[O]×10 ¹⁵ (átomos/cm ²)	[Fe]×10 ¹⁵ (átomos/cm ²)
Inox					
PP-DC-15	DC	15	5,9	1,6	0,5
PP-PL-15	PL	15	4,3	8,5	3,6
Inox-C					
PP-DC-15	DC	15	16,0	3,8	-
PP-PL-15	PL	15	86,0	9,8	-

As medidas de RBS permitem, igualmente, estimar a espessura da camada superficial modificada devido à ação do plasma. Surpreendentemente, verificou-se que a espessura da camada nitretada é de aproximadamente 100 nm, permanecendo praticamente invariável em função do método de excitação do plasma ou tempo de nitretação. Estes resultados foram corroborados através de medidas de perfilometria por reação nuclear (NRP) para uma amostra selecionada (Figura 24).

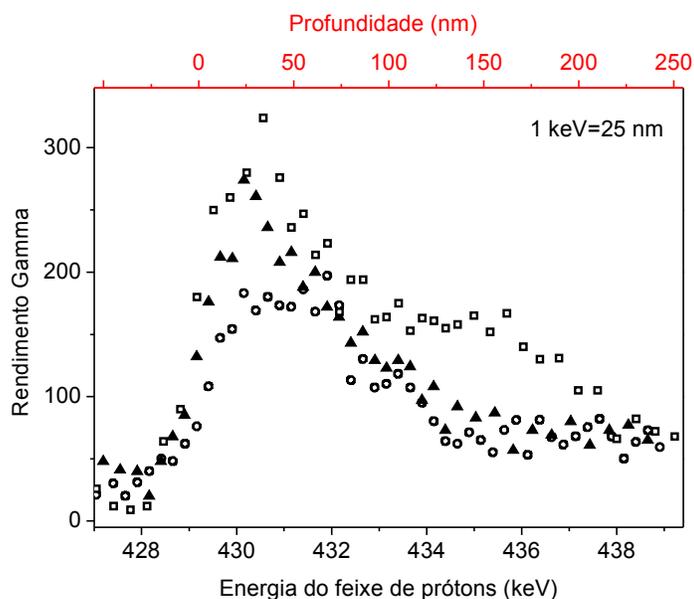


Figura 24. Curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$ em torno da energia de ressonância $E_r = 429$ keV para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min (amostra PP-PL-15).

Esta técnica permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. A Figura 24 mostra curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$ para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min. As curvas representam três medidas independentes realizadas em diferentes regiões da amostra. Em todos os casos, o perfil de concentração do N revela uma queda acentuada para profundidades superiores a aproximadamente 95 nm, caracterizando, por conseguinte, a camada modificada pela ação do plasma.

Na superfície, em particular, diversos processos de reorganização estrutural são induzidos pelo tratamento a plasma, conforme mencionado no Capítulo II, de modo que grupos funcionais polares contendo os heteroátomos de N e O são formados. Existe, portanto, uma grande possibilidade da inserção de espécies quimicamente reativas sobre a superfície de materiais inertes quimicamente e tipicamente não reativos.

A formação de novas estruturas químicas na superfície das amostras de PP após serem submetidas ao tratamento de imersão em plasma foi investigada por XPS para avaliação do ambiente químico. Os espectros de XPS detalhados para o pico na faixa de energia do C 1s do PP não tratado (PP-NT) e depois de ser imerso em um plasma DC por 15 min (PP-DC-15) são mostrados na Figura 25 e 26A.

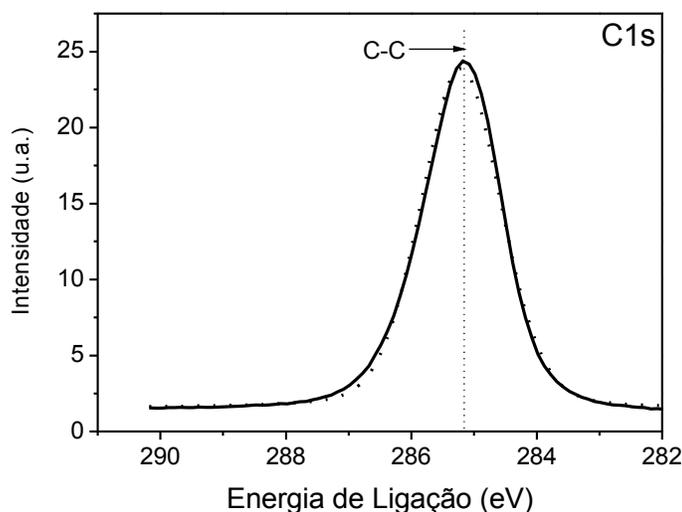


Figura 25. Espectro de XPS na faixa de energia do C 1s para PP não tratado (PP-NT).

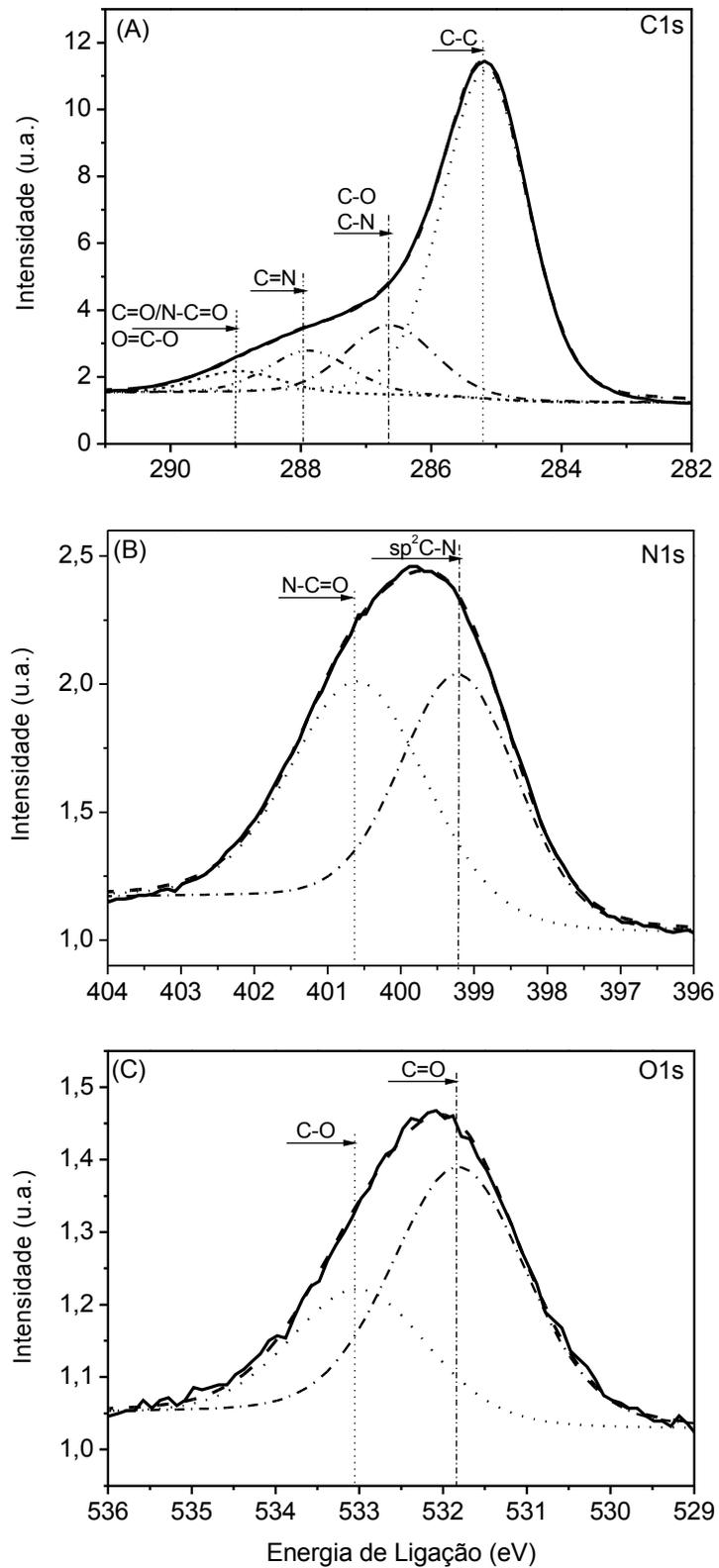


Figura 26. Espectros de XPS na faixa de energia do C 1s (A), N 1s (B) e O 1s (C) para PP imerso em um plasma DC por 15 min (PP-DC-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C.

A comparação dos espectros mencionados indica, nitidamente, que a exposição da amostra ao plasma mudou a estrutura química da superfície de maneira significativa. Enquanto para o PP-NT apenas um sinal com energia típica de ligações C-C (285,2 eV) foi observado, diversas componentes foram identificadas para a amostra PP-DC-15. O ambiente químico desta, apresenta ligações químicas C-C (285,2 eV), C-O/C-N (286,6 eV), C=N (287,9 eV), e C-O/O-C-O/N-C-O (288,9 eV) formados após a exposição ao plasma. O sinal em energia mais elevada não pôde ser atribuído a um tipo de ligação em particular, pois os sinais provenientes destes grupos apresentam-se geralmente sobrepostos [43]. Essencialmente os mesmos comentários se aplicam para os espectros XPS na faixa de energia do N 1s e O 1s.

Contudo, os espectros de refletância total atenuada na região do infravermelho (ATR-IR) (Figura 27) revelaram informações altamente importantes no que diz respeito à composição da superfície. A amostra PP-NT apresentou as bandas típicas do polímero, além de duas bandas atribuídas ao estiramento assimétrico do dióxido de carbono $\nu_{as}(C=O)$ em 2350 cm^{-1} e ao estiramento de grupos carbonila $\nu(C=O)$ em 1650 cm^{-1} . A banda relativa ao dióxido de carbono se deve a presença do mesmo na região entre a amostra e o cristal do equipamento de ATR, enquanto as carbonilas podem ter origem na oxidação superficial do PP devido à ausência de estabilizantes. Esta oxidação é praticamente negligenciável, pois os resultados de medidas de ângulo de contato foram compatíveis com superfícies de poliolefinas (apolares).

Após a imersão em plasma, diversos modos vibracionais adicionais foram detectados. Inicialmente, verifica-se a presença de uma banda de absorção relativamente intensa e larga na região de $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$, as quais se devem a estiramentos típicos de grupos -OH ($\nu(O-H)$), -NH₂ ($\nu(N-H, \text{aminas primárias})$) e -NRH ($\nu(N-H, \text{aminas secundárias})$). Além disso, duas bandas intensas na região de $1750 - 1500\text{ cm}^{-1}$ são observadas no espectro em discussão. Uma delas está centrada em 1630 cm^{-1} e pode ser atribuída ao estiramento de carbonilas ($\nu(C=O)$) típicos de ésteres, ácidos carboxílicos, e amidas. A outra aparece com a maior intensidade em 1578 cm^{-1} , e está em acordo preferencialmente com grupos amina [59]. As bandas em 2150 e 2050 cm^{-1} são características de grupos funcionais que contém ligações duplas ou triplas entre os elementos C, N e O. Entretanto, pelo

menos uma classe de funções pode ser excluída: os isocianatos ($R-N=C=O$). Tais grupos apresentam bandas intensas associadas ao estiramento assimétrico na região de $2285 - 2250 \text{ cm}^{-1}$, as quais não são visualizadas no espectro.

Uma das características mais importantes das superfícies de PP nitretadas a plasma, conforme revelam as análises de ATR, é a ausência de insaturações. Efetivamente, as bandas típicas relativas ao modo vibracional do estiramento C-H de carbonos vinílicos/alcenos não aparecem no espectro acima de 3000 cm^{-1} (linha pontilhada na Figura 27). Este resultado implica que o mecanismo de modificação superficial do PP sob as condições experimentais empregadas neste trabalho é, pelo menos parcialmente, diferente daquele proposto por Vallon e colaboradores (veja Figura 7, Capítulo II) [16]. Isto não exclui, entretanto, a formação de ligações cruzadas (reticulação), embora a presença de ligações duplas pudesse favorecer tal processo.

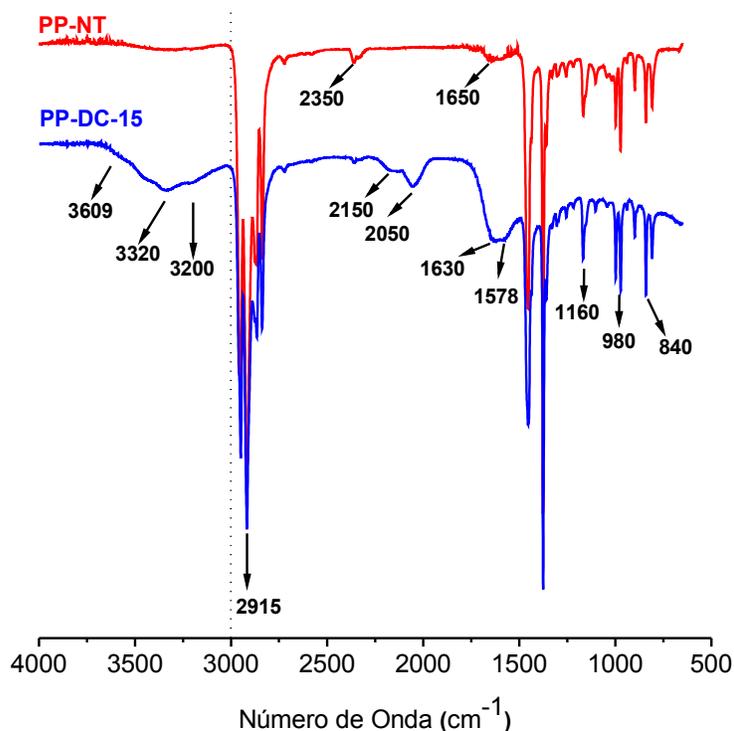


Figura 27. Espectros de ATR-IR para amostras de PP antes (PP-NT) e após a imersão em plasma DC durante 15 min (PP-DC-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C.

Além de mudanças químicas significativas na superfície, como exposto acima, também foram observadas mudanças consideráveis na morfologia, principalmente no caso mais específico para as

amostras submetidas ao tratamento utilizando a fonte pulsada. As imagens de MEV mostradas na Figura 28 revelam que enquanto o tratamento com plasma DC aparentemente não provoca variações significativas morfologia, a utilização de um plasma com excitação pulsada leva à formação de microfissuras (trincas) na superfície do material. As mesmas têm origem em virtude da reticulação da estrutura superficial após a exposição à ação do plasma, a qual induz o aparecimento de tensões residuais na camada modificada por causa da mobilidade restrita das cadeias [16].

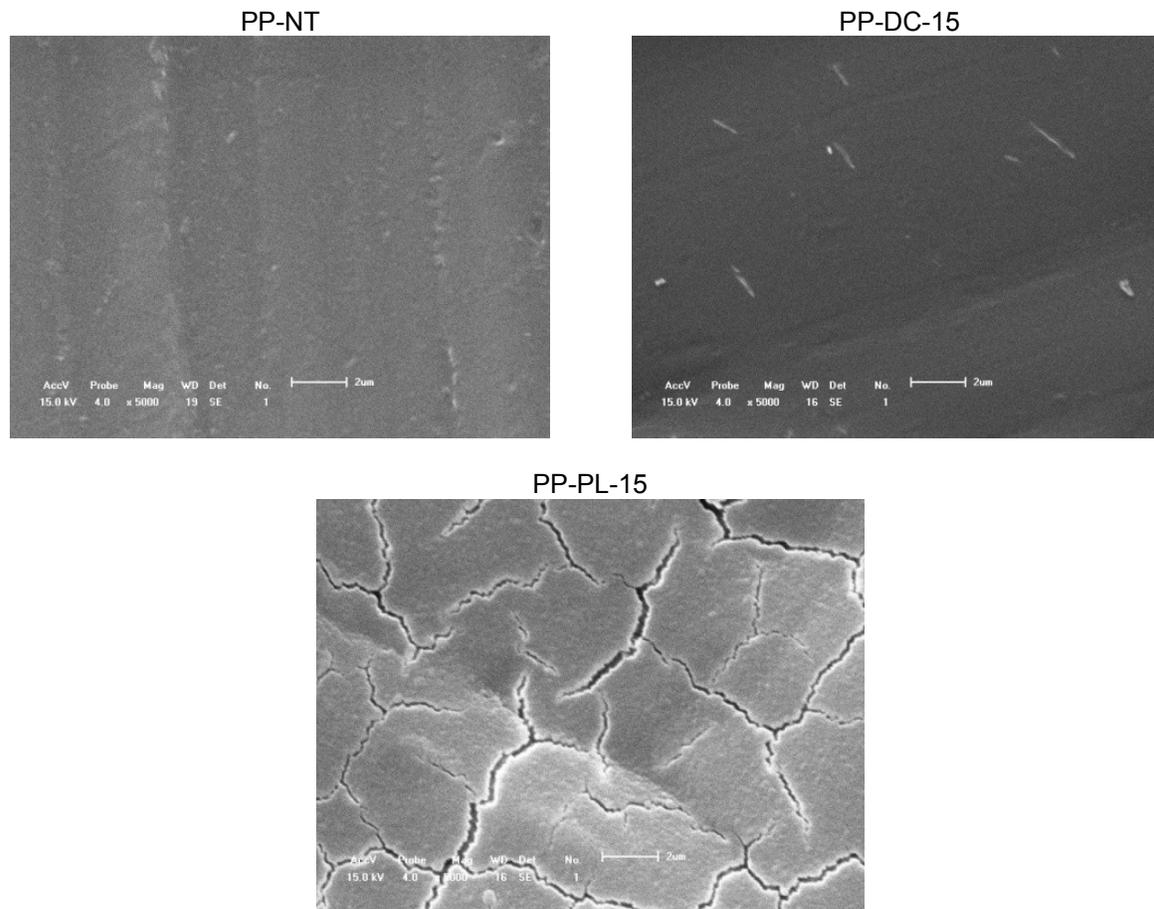


Figura 28. Imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão durante 15 min em plasma DC (PP-DC-15) ou pulsado (PP-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm.

A variação na morfologia das amostras pode estar diretamente ligada à densidade do plasma gerado com a utilização de fontes distintas. Na excitação pulsada, a densidade de corrente é cerca de 10 vezes maior do que aquela utilizada com a fonte DC. Em adição, a densidade de corrente influencia diretamente no aumento da temperatura da amostra. A densidade mais elevada do plasma

associada à maior temperatura do sistema favorece a formação de ligações cruzadas e surgimento de tensões no filme.

B) Sistemas preparados com gaiola catódica de C-Graf

Os resultados obtidos com esta estratégia foram, de fato, surpreendentes e totalmente originais. Por este motivo, experimentos mais detalhados foram realizados no intuito de avançar no conhecimento acerca da formação e natureza dos filmes finos sintetizados.

A Figura 29 exibe um espectro de RBS típico para o PP nitretado à plasma com fonte pulsada durante 15 min empregando a uma gaiola catódica de C-Graf. O perfil deste espectro revela que o filme formado sobre o substrato é constituído de duas camadas diferentes. A simulação dos dados experimentais, realizada através com o programa SIMNRA (linha cheia azul) indica a presença de uma camada superficial de 43 nm de carbono, abaixo da qual existe uma camada mais espessa de ~100 nm, cuja estequiometria é [C] : [N] : [O] = 0,465 : 0,465 : 0,07. Ou seja, esta região do filme é constituída de CN (nitreto de carbono), com impurezas de O.

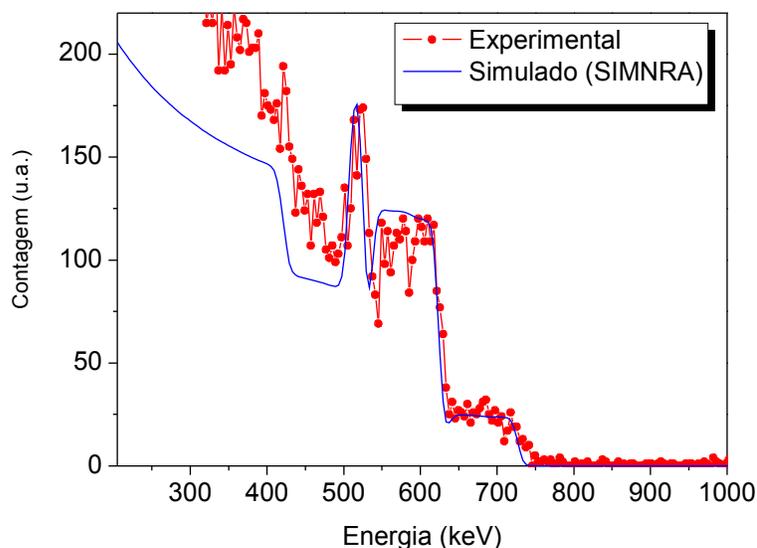


Figura 29. Espectros de RBS para o PP submetido a tratamento a plasma pulsado por 15 min (PP-PL-15) utilizando gaiola catódica de C-Graf.

A Tabela 02 apresenta as concentrações totais de N e O (i.e.: sem distinção entre as camadas que formam o filme) determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando gaiola catódica de C-Graf,. Logo em primeira análise, verifica-se que os teores destes elementos na camada superficial aumentaram drasticamente com a utilização da gaiola de C-Graf (Tabela 02) em comparação com Inox e Inox-C (Tabela 01, seção anterior). As variações podem ser mais bem visualizadas na Figura 30. Por exemplo, para a amostra PP-PL-15 a concentração de N aumenta de $4,3 \times 10^{15}$ átomos/cm² com Inox para $8,6 \times 10^{16}$ átomos/cm² com Inox-C e finalmente para $2,8 \times 10^{17}$ átomos/cm² com Graf-C. Ou seja, houve um incremento de aproximadamente duas décadas. Estas observações indicam, naturalmente, que a incorporação dos elementos N e O na amostra/filme é muito mais efetiva com a gaiola de C-Graf.

A presença de oxigênio, por sua vez, deve-se a umidade presente na câmara e/ou a reações posteriores à imersão em plasma, conforme já discutido acima. No entanto, o fato de sua concentração aumentar nitidamente com o tempo de nitretação sugere que o mesmo é gradativamente incorporado ao filme/camada superficial, pois se caso contrário seriam esperados valores aproximadamente constantes se a incorporação tivesse lugar apenas mediante reações pós-nitretação.

Tabela 02. Concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes fontes de excitação, conforme indicado.

Amostra	Excitação do plasma	tempo (min)	[N]×10 ¹⁵ (átomos/cm ²)	[O]×10 ¹⁵ (átomos/cm ²)	[Fe]×10 ¹⁵ (átomos/cm ²)
C-Graf					
PP-DC-5	DC	05	27,3	16,8	-
PP-DC-15	DC	15	92,2	39,6	-
PP-DC-30	DC	30	321,0	32,5	-
PP-DC-60	DC	60	290,0	77,6	-
PP-DC-75	DC	75	221,0	69,7	-
PL					
PP-PL-1	PL	01	11,5	7,1	-
PP-PL-3	PL	03	204,0	62,7	-
PP-PL-7,5	PL	7,5	412,0	49,7	-
PP-PL-15	PL	15	278,0	53,8	-

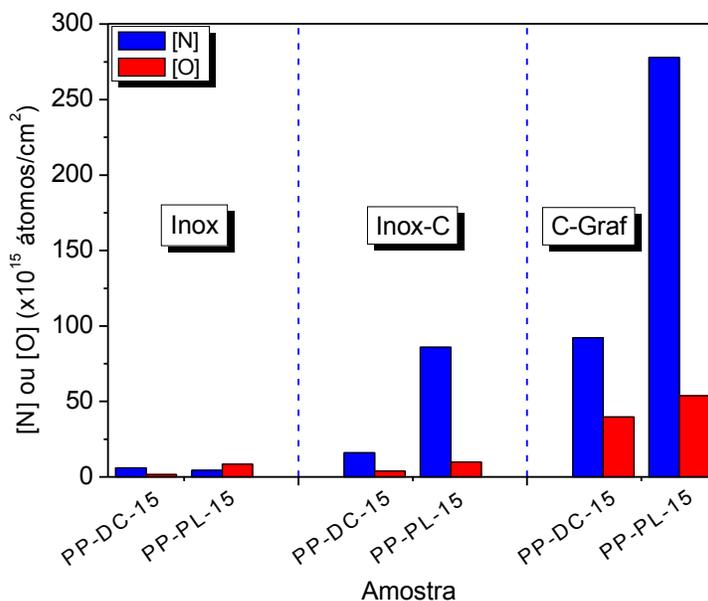


Figura 30. Variação da concentração de N e O determinada por RBS no filme superficial formado sobre o PP utilizando-se uma gaiola de C-Graf.

Além disso, um período de indução do crescimento da camada nitretada foi evidenciado, conforme demonstram os dados da Tabela 02 para tempos curtos de exposição ao plasma (05 min com fonte DC e 01 min com fonte pulsada) onde as concentrações são distintamente baixas em comparação com as concentrações finais.

O ambiente químico nas primeiras camadas atômicas destas superfícies foi determinado por XPS. Espectros típicos na região dos fotoelétrons dos orbitais 1s do C, N e O são mostrados na Figura 31. Nestes espectros, existem três características distinguíveis no espectro de C1s, duas no espectro de N1s e uma no espectro de O1s.

O pico no espectro do C1s em 284,3 eV (Figura 31A) é atribuído às ligações C–C na fina camada de carbono superficial, a qual fora anteriormente detectada por RBS (Figura 29). Em princípio, este sinal não pode ser atribuído à cadeia principal do polímero, pois exatamente o mesmo filme no que diz respeito à composição, estrutura, morfologia e topografia foram obtidas sobre substratos de Si, na tentativa de elucidar o mecanismo de deposição. Isto implica que, o filme depositado com a gaiola de C-Graf consiste basicamente de N e C provenientes, respectivamente, do plasma e do desgaste da gaiola catódica de C-Graf. É importante ressaltar que este comportamento não foi observado para os outros materiais utilizados na confecção da gaiola catódica.

Os demais picos no espectro do C1s em 286,2 e 287,7 eV (Figura 31A) refletem, principalmente, dois tipos diferentes de ligação do N com o C, e um tipo de ligação do O com o C. De forma correspondente e confirmativa, dois picos foram identificados no espectro do N1s em 399,5 e 401,1 eV (Figura 31B), e um pico foi visto no espectro do O1s em 536,4 eV (Figura 31C). A natureza das ligações químicas está especificada em cada pico. De acordo com a interpretação publicada por Marton et al. [66] dos espectros de XPS de 27 amostras de CN_x (nitreto de carbono) depositadas através do emprego de espécies energéticas, quando os átomos de carbono e nitrogênio encontram-se em posições semelhantes àquelas verificadas na estrutura do β-C₃N₄, os picos aparecem em 287,7±0,2 eV (C1s) e 398,5±0,2 eV (N1s). Na medida em que impurezas (ex.: oxigênio) e defeitos estruturais estão presentes no filme e a estequiometria varia de C₅N para C₂N, estes picos deslocam-se para 286,1±0,2 eV (C1s) e 400,0±0,2 eV (N1s).

Os dados extraídos de experimentos de RBS e XPS coletados até o presente momento indicam, por conseguinte, que uma tecnologia nova e muito simplificada de deposição de filmes a base de CN_x, principalmente, foi descoberta. O diferencial deste trabalho com relação àqueles já publicados na literatura é a simplicidade do método. Em geral, os filmes de CN_x tem sido realizados através de deposição reativa por *magnetron sputtering* com alvo de carbono em ambientes contendo espécies com gases tais como N₂, NH₃, CH₃CN e C₂H₂+N₂ [67-71], sendo os dois últimos altamente tóxicos. No presente trabalho, o sistema é nitidamente mais robusto, de baixo custo e opera em temperaturas moderadas, podendo ser empregado para deposição sobre substratos sensíveis a temperatura, como é o caso dos polímeros. A incorporação de oxigênio pode ser tecnicamente eliminada melhorando-se as condições de preparação da câmara e de vácuo.

Neste momento, é importante mencionar que as pesquisas referentes à estrutura e o crescimento de filmes de CN_x tem sido cada vez mais intensivas na última década, com o objetivo principal de corroborar experimentalmente as previsões feitas por Liu e Cohen acerca da dureza e módulo elástico da fase cristalina β-C₃N₄, as quais seriam maiores do que para o diamante [72]. Apesar destes esforços, não há sucessos consensuais sobre a síntese de β-C₃N₄. Muitos experimentos resultaram, na verdade, na formação de CN_x amorfo (a-CN_x), o qual não deixa de ser um material interessante tendo em vista suas excelentes propriedades tribológicas.

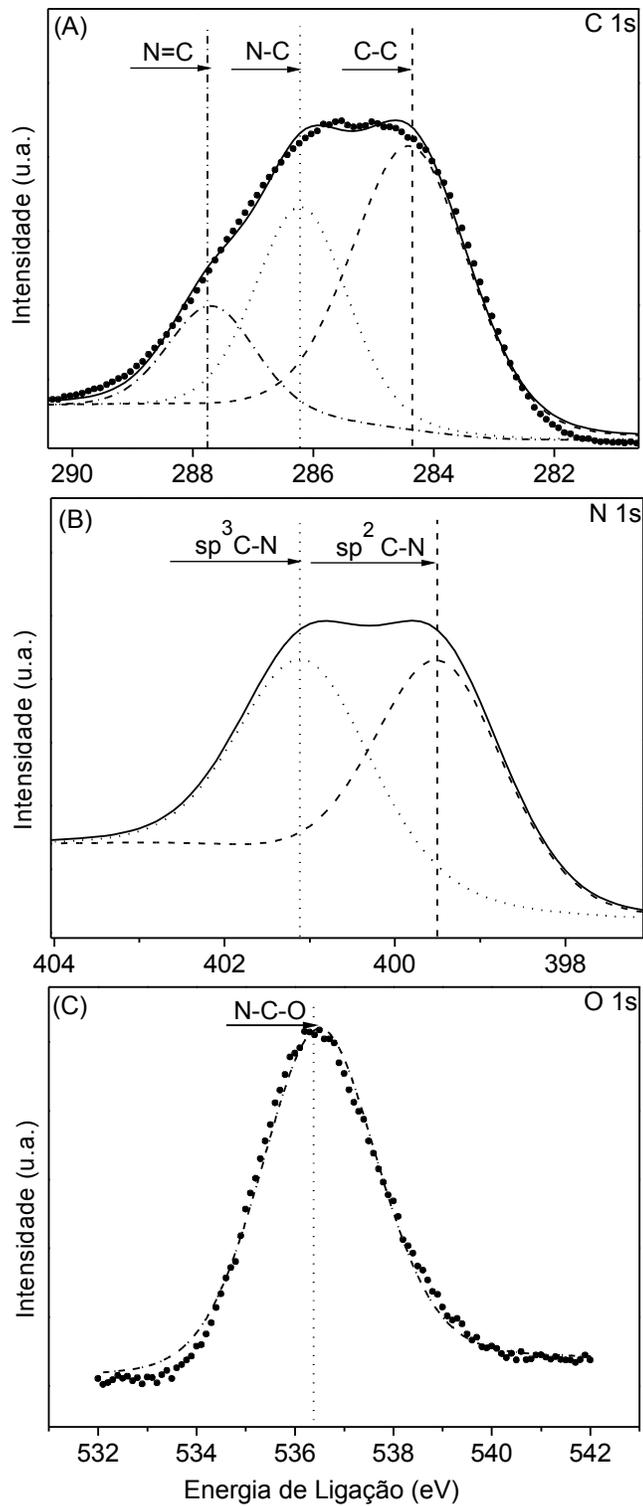


Figura 31. Espectros de XPS na faixa de energia do C 1s (A), N 1s (B) e O 1s (C) para PP imerso em um plasma pulsado por 15 min (PP-PL-15) utilizando uma gaiola de C-Graf.

A formação de um filme a base de CN foi igualmente corroborada pelos modos vibracionais observados no espectro de ATR-IR apresentado na Figura 32 para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min (PP-PL-15). A banda em 3609 cm^{-1} está relacionada com o estiramento de ligações N–H de átomos de nitrogênio ligados a carbonos sp^2 ($\nu(sp^2C=N-H)$), enquanto as bandas em 3320 e 3200 cm^{-1} estão vinculadas aos estiramentos NH e OH, sem distinção clara entre os mesmos, uma vez que este modo vibracional desloca-se consideravelmente em função do ambiente químico. A absorção em 2167 cm^{-1} , por sua vez, pode ser atribuída ao estiramento dos grupos C=N ($\nu(CN)$).

A absorção mais proeminente neste espectro ocorre na região em torno de 1550 cm^{-1} , e está associada aos estiramentos de grupos C=O, e, principalmente, C=N [73, 74]. Segundo Rodil et al. [75], esta vibração é na verdade devida a sobreposição das bandas D (carbonos sp^2 desordenados) e G (carbonos sp^2 grafíticos) tipicamente ativas no Raman. As mesmas tornam-se ativas no IR devido à quebra de simetria dos anéis grafíticos por causa da incorporação do N, sendo interpretadas como modos de ligações C=N desordenadas com características grafíticas [76]. Esta atribuição é atribuída pela presença de uma banda de absorção abaixo de 700 cm^{-1} associada à deformação angular fora do plano de domínios grafíticos [76]. A comparação do perfil global do espectro de ATR-IR da Figura 32 com aqueles já reportados na literatura permite classificar o material sintetizado neste trabalho como sendo CN amorfo (a-CN) ou CHN amorfo (a-CHN; nitreto de carbono hidrogenado; neste trabalho a concentração de hidrogênio não foi determinada, mas o mesmo pode estar presente pelos mesmos motivos invocados para explicar a incorporação de O) [73-75].

A formação de ligações com características grafíticas foi confirmada também por espectroscopia Raman (Figura 33). As bandas D e G típicas da deformação coletiva de arranjos sp^2 em anéis (modo de respiração) e do estiramento de pares de átomos sp^2 , respectivamente, estão nitidamente presentes no espectro, que também revela uma fotoluminescência de fundo muito intensa, a qual é característica do CN_x [75].

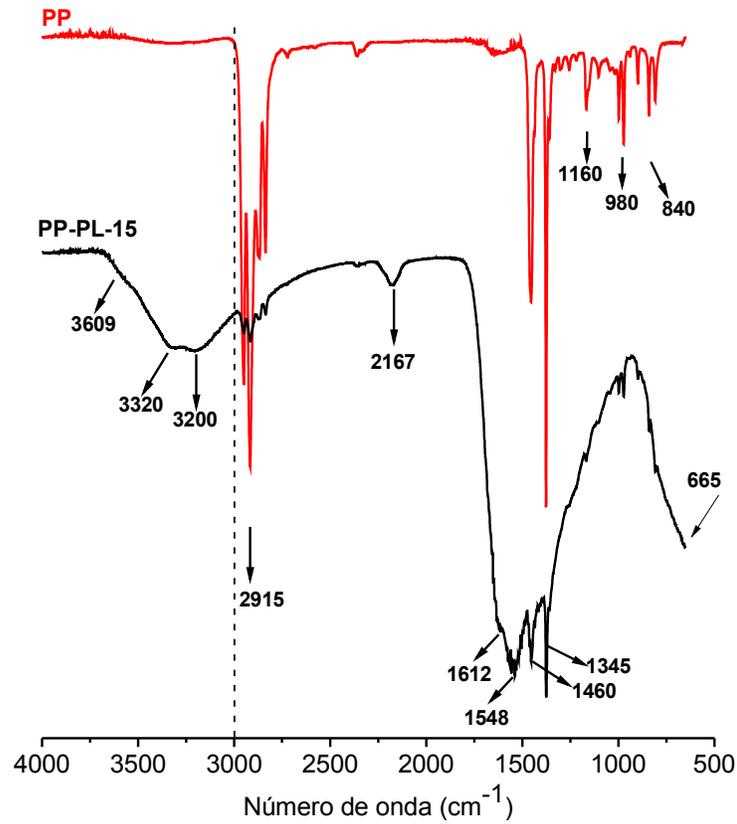


Figura 32. Espectros de ATR-IR para amostras de PP antes (PP-NT) e após a imersão em plasma pulsado durante 15 min (PP-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de C-Graf.

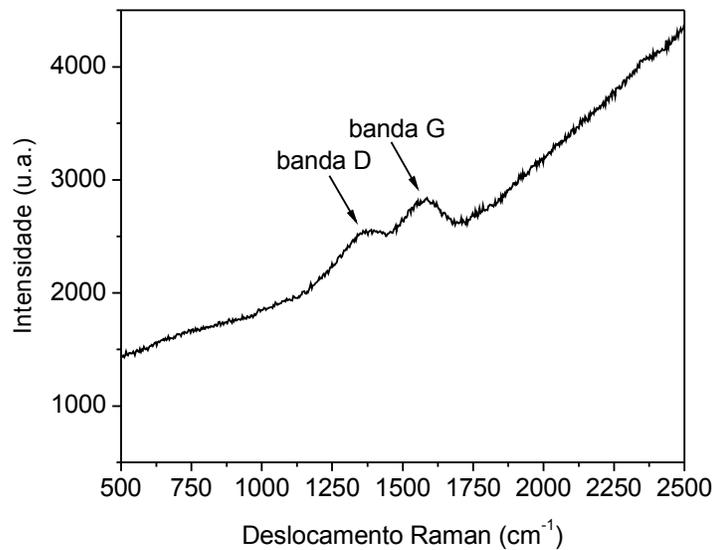


Figura 33. Espectros Raman para um filme de CN depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min (Si-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de C-Graf.

A morfologia da superfície obtida por tratamento a plasma com a gaiola catódica de C-Graf apresentou características originais em relação àquelas já discutidas na seção anterior. A Figura 34 mostra as imagens obtidas por MEV para as amostras de PP após imersão em plasma DC durante períodos distintos. Além da formação de trincas, observa-se o aparecimento de partículas esféricas cujo número aumenta em função do tempo do processo de modificação superficial. Para excitação do plasma com fonte DC, tais objetos tornam-se claramente visíveis para tempos iguais ou superiores a 30 min.

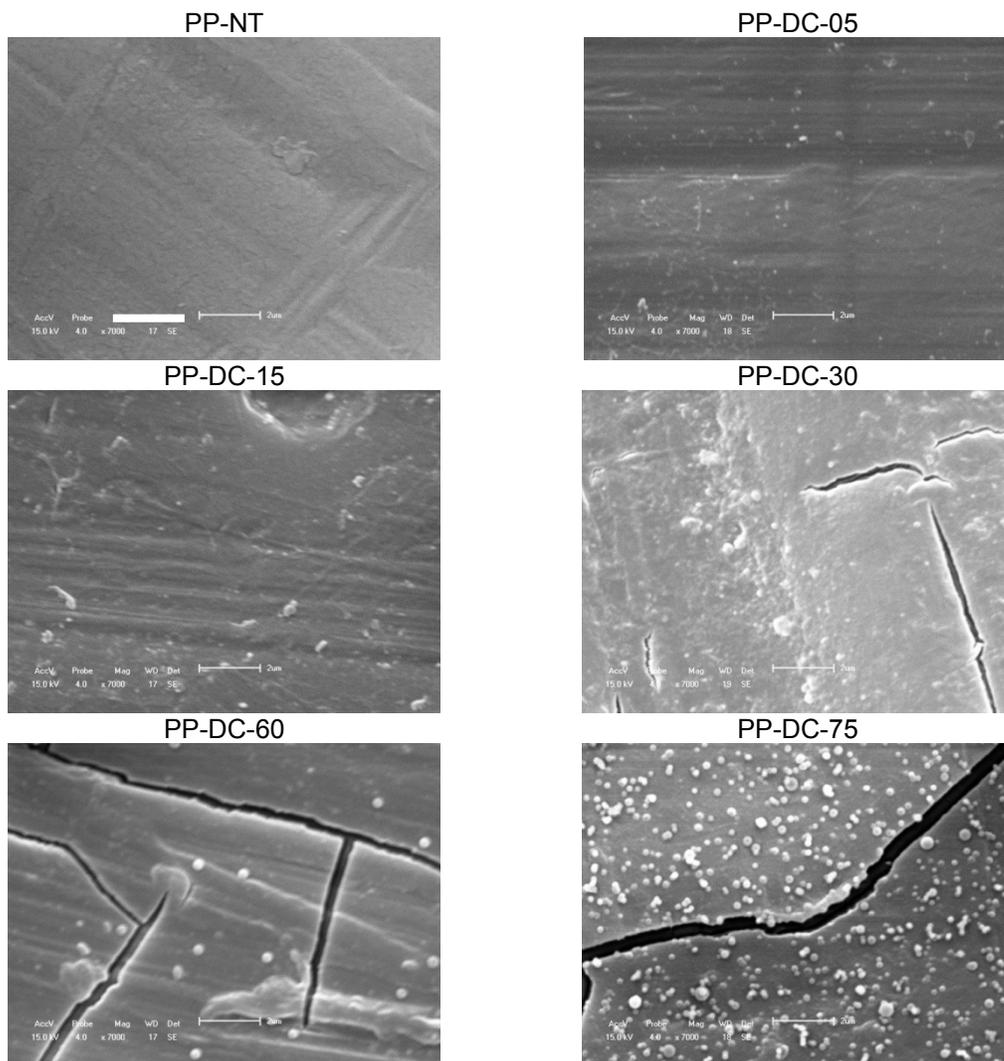


Figura 34. Imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão em plasma DC durante períodos distintos utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm.

Este fenômeno é mais intenso para os tratamentos realizados com fonte de corrente pulsada, conforme se verifica na Figura 35, principalmente para as amostras PP-PL-7,5 e PP-PL-15. Estas estruturas têm origem na deposição do CN, e sua composição e morfologia não dependem do substrato, pois a substituição do substrato de PP por Si não implicou em mudanças significativas nas propriedades físico-químicas das superfícies, como confirma a comparação direta das imagens de MEV das Figuras 35 para a amostra PP-PL-15 (canto inferior direito) e a Figura 36 para a amostra Si-PL-15 (lado esquerdo).

As imagens de seções transversais dos filmes depositados sobre Si revelaram que o filme consiste em uma estrutura do tipo colunar cujo topo é uma hemiesfera (domos). Para as amostras poliméricas, todavia, não foi possível obter um contraste de fases satisfatório.

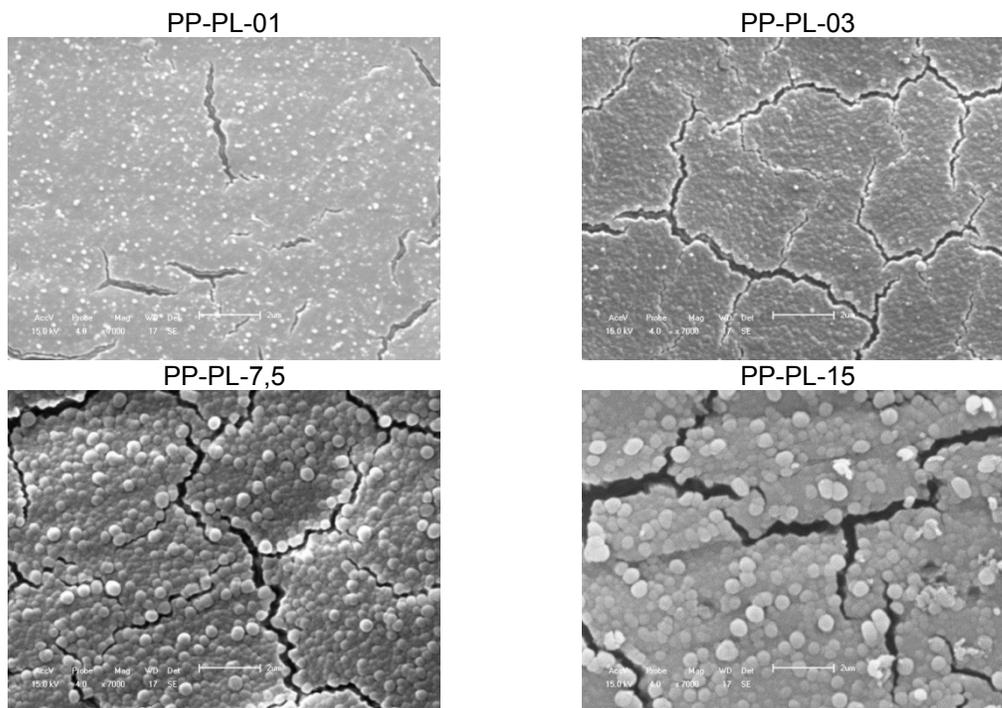


Figura 35. Imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão em plasma pulsado durante períodos distintos utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 µm.

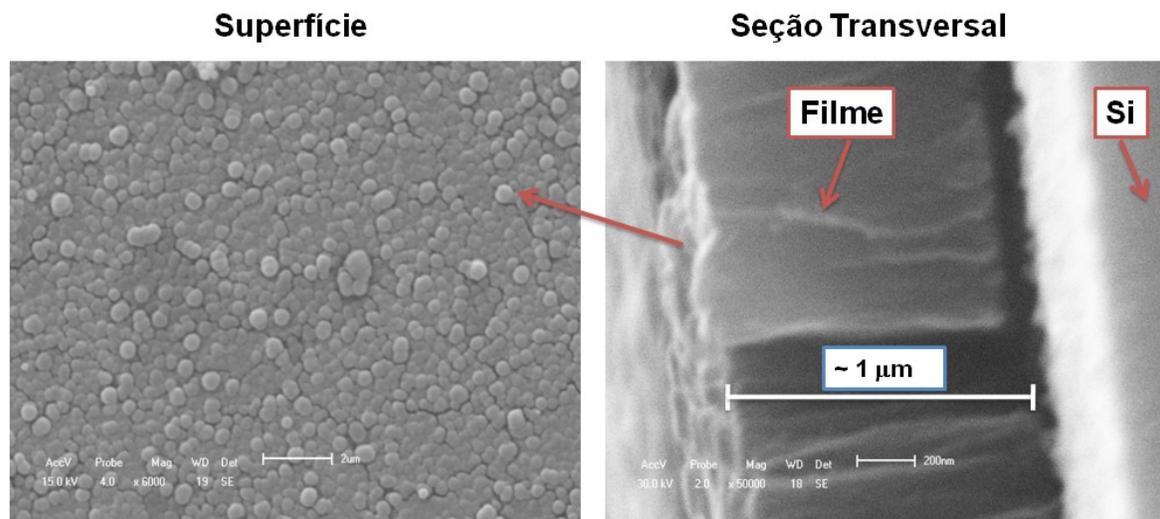


Figura 36. Imagens obtidas por MEV para a superfície e seção transversal um filme de CN depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min. utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Direita: magnificação = 6000x e barra de escala = 2 μm ; Esquerda: magnificação = 50000x e barra de escala = 200 nm.

A topografia das superfícies foi investigada por microscopia de força atômica (AFM). A Figura 37 mostra as imagens de AFM registradas com resoluções diferentes para uma amostra de Si-PL-15. A imagem da esquerda mostra um aspecto semelhante aquele já constatado por MEV. No entanto, com o aumento na resolução (imagem da direita) nota-se que cada hemiesfera/calota é construída de elementos menores arranjados em estruturas que lembram amoras. Sob estas estruturas existem as colunas, de maneira que se pode especular que as estruturas menores correspondem ao topo de colunas individuais, as quais se agregam dando origem a morfologia observada por MEV.

No que dizem respeito à topografia, os filmes de CN obtidos neste trabalho são relativamente irregulares, apresentando uma rugosidade média quadrática (rms) estimada a partir das imagens de AFM [23] de 20 - 30 nm. Ao mesmo tempo, diversos buracos (altura > 100 nm) foram sistematicamente observados durante as análises. A exposição das amostras ao ultrassom em banho de acetona durante 30 min não induziu modificações apreciáveis na topografia (dados não mostrados), sugerindo que as crateras não se devem a fraca adesão ao substrato.

Um fato surpreendente constatado por AFM foi à redução da rugosidade das amostras de PP após a imersão em plasma. A Figura 38 é um exemplo típico do perfil de altura dos objetos presentes

na superfície das amostras de PP e PP-PL-15. Antes do tratamento a plasma, as amostras de PP apresentam uma rugosidade elevada e que está associada às características do molde de injeção utilizado no processo de fabricação das mesmas. O desgaste físico da amostra provocado durante o tratamento a plasma conduz a formação de relevo comparativamente mais homogêneo.

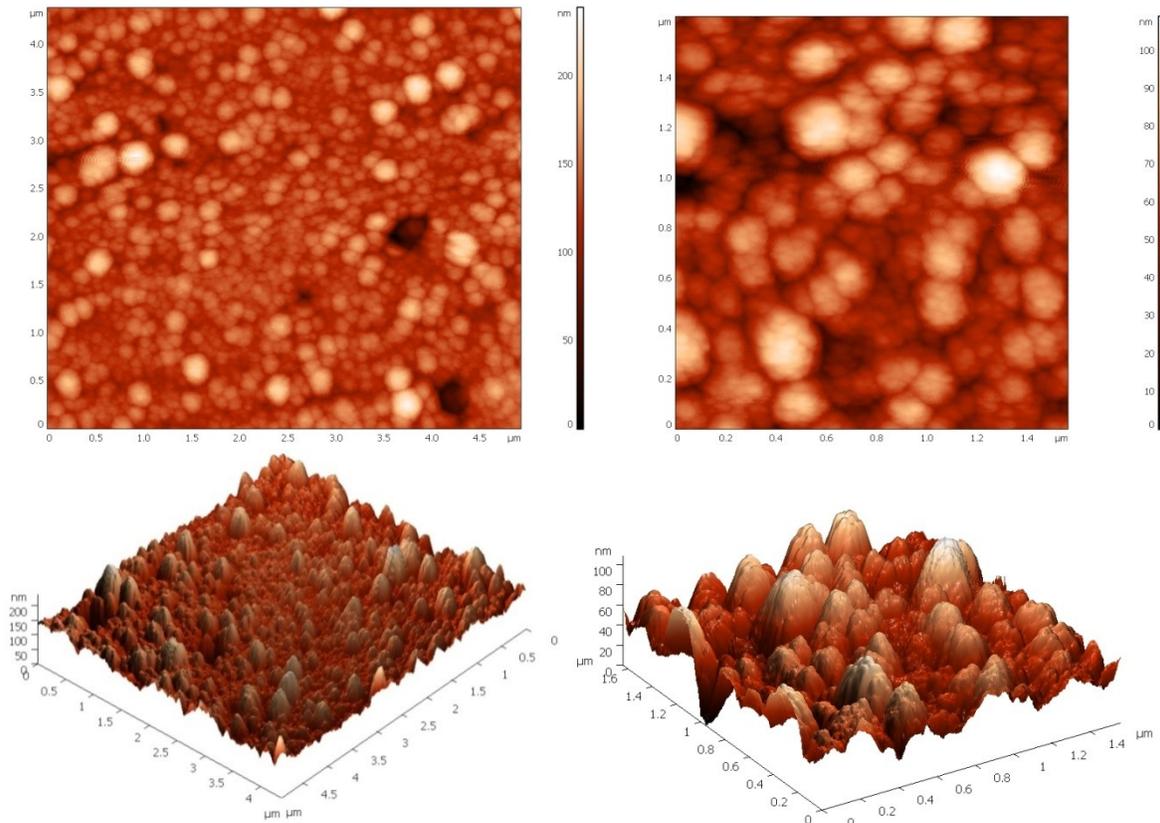


Figura 37. Imagens obtidas por AFM para um filme de CN depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min (Si-PL-15) utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf.

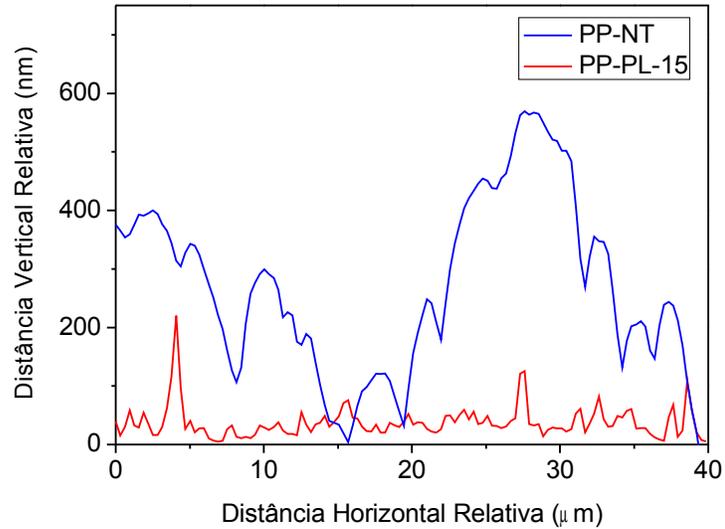


Figura 38. Perfil topográfico típico da superfície de amostras de PP não tratadas (PP-NT) e após a imersão em plasma pulsado durante 15 min (PP-PL-15).

A taxa de deposição média para plasma com fonte pulsada determinada com base nas espessuras dos filmes extraídas a partir de imagens de seções transversais obtidas por MEV em função do tempo foi de 60 ± 2 nm/min. (Figura 39). A taxa de deposição para o plasma com fonte DC não foi determinada.

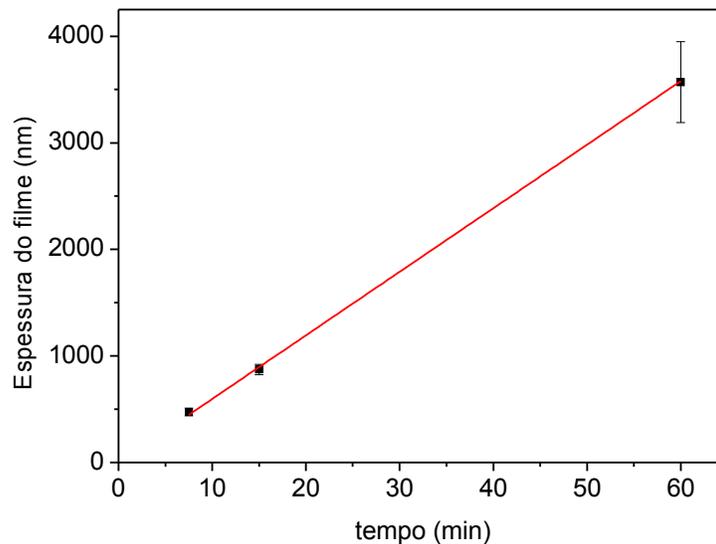


Figura 39. Variação da espessura em função do tempo para deposição de filmes sobre Si por imersão em plasma pulsado.

PARTE 3: IMPLICAÇÕES DO TRATAMENTO SUPERFICIAL NA RESISTÊNCIA MECÂNICA E MOLHABILIDADE

Nesta seção serão abordados os resultados referentes aos testes de nanoindentação e aos resultados de ângulo de contato.

As amostras de PP puro (sem tratamento prévio) e depois do tratamento por imersão em plasma durante diferentes tempos foram submetidas a ciclos de indentação com carga variável visando i) a determinação do perfil de dureza e ii) a otimização dos parâmetros para realização das análises representativas da superfície.

O estudo inicial da variação de carga é mandatório, pois a profundidade de indentação depende diretamente da carga aplicada. Uma vez que a camada modificada das amostras disponíveis possui espessura da ordem de algumas centenas de nanômetros, torna-se necessária atenção na aplicação da carga para evitar a indentação excessiva até o substrato.

A Figura 40 mostra a variação da dureza (H) em função da profundidade de indentação (ciclos com carga variável) para amostra de PP não tratado (PP-NT) e outra submetida ao tratamento de imersão em plasma pulsado durante 7,5 min (PP-PL-7,5). Os valores registrados para dureza do polímero puro não apresentam variação em função da profundidade, pois como não existe modificação na superfície a dureza do material referido se mantém. Isto não se aplica, por outro lado, para a amostra PP-PL-7,5. Neste caso, a dureza decresce progressivamente em função da profundidade/carga aplicada, até alcançar valores próximos da dureza característica do PP quando a profundidade excede a espessura da camada modificada.

A partir de tais resultados, a carga foi fixada em 100 μ N, e as curvas de indentação típicas obtidas sob tais condições experimentais para as amostras mencionadas acima são mostradas na Figura 41. O perfil da curva de carga/descarga esta diretamente relacionada com o tipo de deformação sofrida pelo material. A amostra de PP-NT apresenta uma deformação plástica (irreversível) nitidamente mais acentuada do que a amostra PP-PL-7,5, cuja área correspondente ao ciclo de indentação é menor (maior dureza). Outrossim, neste último caso não se observa a evolução

da penetração após o primeiro estágio de carga (vide setas na Figura 41), corroborando a maior rigidez das cadeias devido à reticulação promovida pela modificação a plasma.

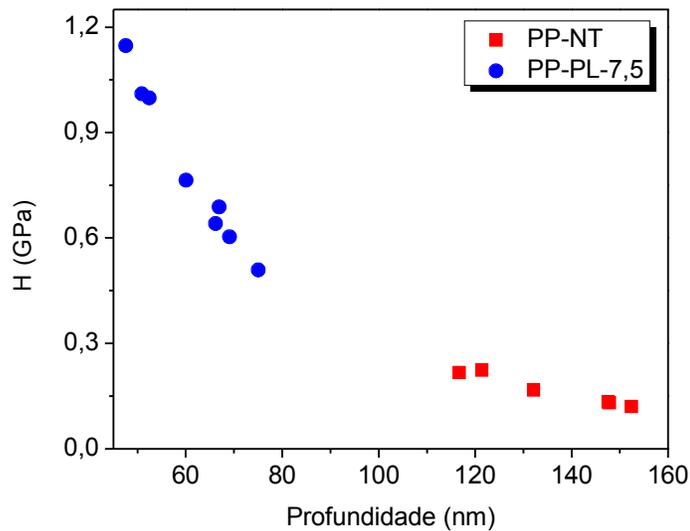


Figura 40: Valores de dureza medidas em diferentes profundidades para amostras de PP não tratado (PP-NT) e submetidas ao à imersão em plasma pulsado durante 7,5 min utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf (PP-PL-7,5).

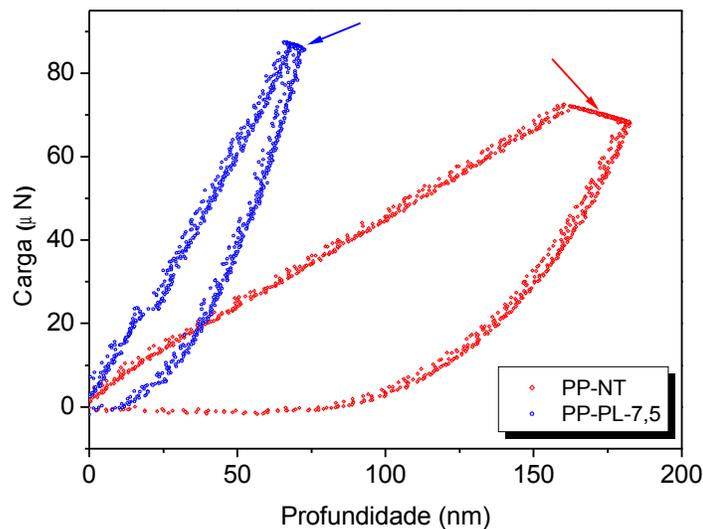


Figura 41: Curvas de indentação para amostras de PP não tratado (PP-NT) e depois de submetido à imersão em plasma pulsado durante 7,5 min (PP-PL-7,5) utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf.

Os resultados obtidos em função da variação nos tempos de processamento das amostras se mostram interessantes. Na Figura 42, o estudo sistemático que avaliou a dureza superficial em função dos diferentes tempos de tratamento revela que quanto maior a dureza, menor foi profundidade de indentação observada com aplicação de carga constante. Além do aumento nos valores de dureza, fica evidenciado que a menor profundidade de indentação está diretamente ligada ao tratamento conferido a estas amostras. Especificamente, observou-se que a dureza aumenta significativamente a partir de tempo 75 min quando um plasma DC é empregado. A densidade de corrente maior no plasma pulsado antecipa os rearranjos estruturais fazendo com que a dureza aumente em espaços de tempo inferiores. É interessante notar que a tendência à saturação das amostras com relação a concentração de nitrogênio tem reflexos diretos na estabilização da dureza da superfície. Acredita-se que estes resultados estejam relacionados com a energia do processo, demonstrando que independente do tempo de tratamento, existe um intervalo ótimo para as condições utilizadas.

O incremento nos valores de dureza foram em média de 7x (de 0,14 GPa para 1,01 GPa), confirmando a eficiência de técnica para a engenharia de superfície do PP com vistas para novas aplicações do mesmo.

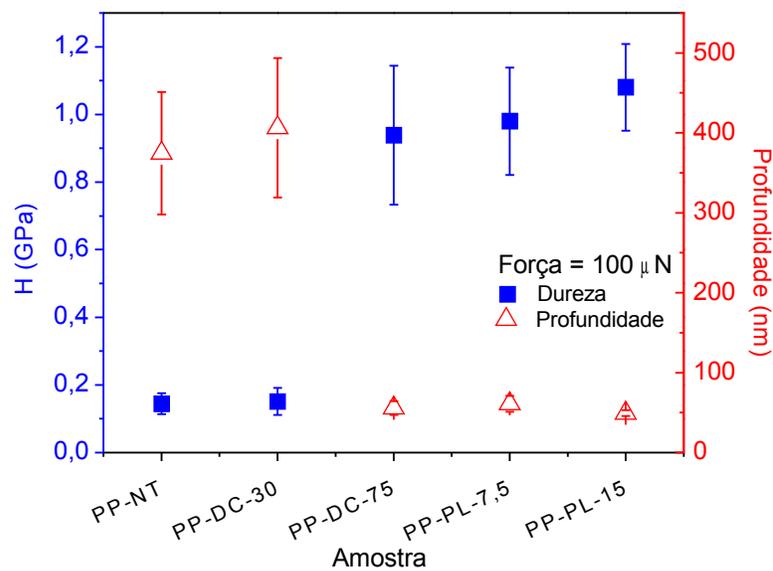


Figura 42: Variação da dureza e profundidade com carga constante em função do tempo de tratamento utilizando gaiola catódica de C-Graf.

As propriedades mecânicas podem ser controladas não somente pelos parâmetros do processo de imersão em plasma, mas também através da escolha do material que constitui a gaiola catódica, o que implica na formação de superfícies com características distintas (vide Cap. IV, Parte 2).

A Figura 43 mostra as curvas de nanoindentação para substratos de PP e Si submetidos ao plasma pulsado durante 7,5 min gerado por gaiolas catódicas constituídas de Inox e C-Graf. O perfil de carga/descarga revelou que os sistemas preparados com diferentes gaiolas catódicas apresentaram durezas consideravelmente mais elevadas do que a amostra de PP-NT in natura. O efeito foi, entretanto, mais pronunciado com a gaiola de C-Graf. Para a amostra tratada com a gaiola C-Graf utilizando Si como substrato, os resultados para dureza e profundidade de penetração são muito semelhantes aos do PP-NT. Com este resultado, verifica-se que o aumento nas propriedades mecânicas superficiais se deve, sobretudo, a modificação química da superfície (funcionalização e reticulação induzidas pela ação do plasma). A camada de CN produzida com gaiolas de C-Graf demonstra ser pouco efetiva para sistemas poliméricos.

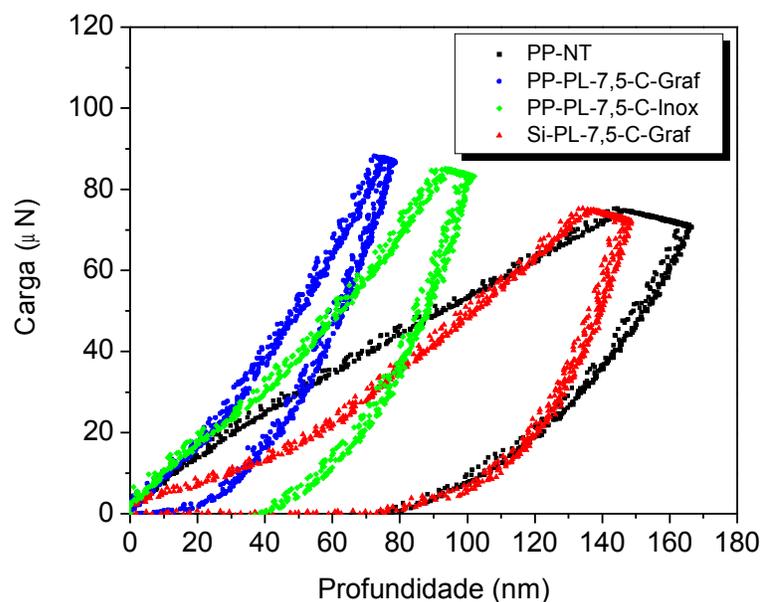


Figura 43: Curvas de indentação para substratos de PP e Si submetidos ao plasma pulsado durante 7,5 min gerado por gaiolas catódicas constituídas de diferentes materiais, conforme indicado.

O desempenho no que diz respeito às propriedades mecânicas dos sistemas investigados neste trabalho pode ser mais bem compreendido com base na Figura 44, a qual apresenta as modificações observadas na dureza superficial, os esquemas que ilustram a microestrutura da superfície e as imagens de MEV correspondentes.

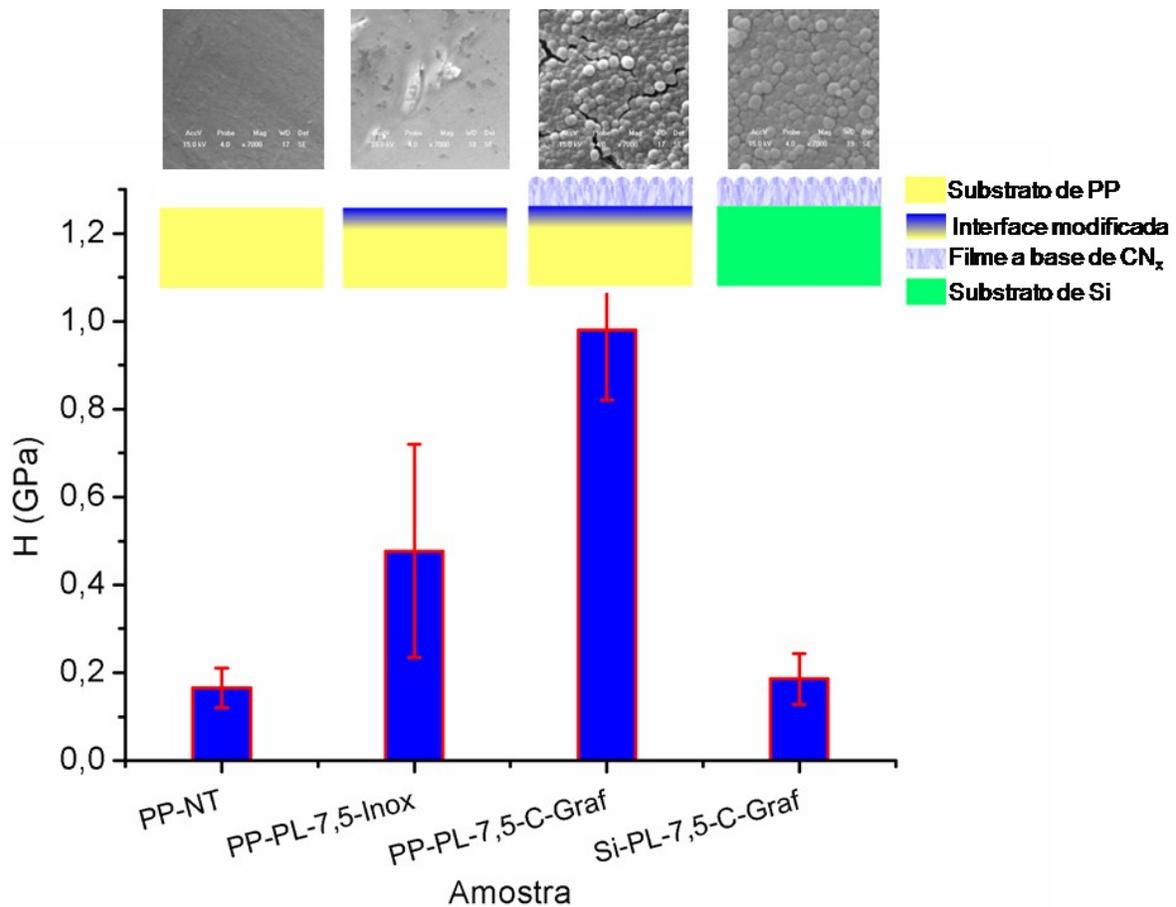


Figura 44. Resumo esquemático dos efeitos das estratégias de processamento a plasma desenvolvido neste trabalho.

As seguintes considerações podem ser extraídas a partir da análise da figura acima:

- i) A funcionalização e possível reticulação induzidas pela ação do plasma aumentam a dureza superficial do PP;

- ii) A deposição concomitante de um filme de CN sobre a amostra confere um efeito sinérgico no aumento da dureza;
- iii) O filme de CN, por si só, não apresentou dureza elevada.

Os descritos acima evidenciam, por conseguinte, a possibilidade de controlar vantajosamente as propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas de superfície do PP. Tal controle pode ser atingido variando-se as condições de processamento (fonte de excitação do plasma DC ou pulsada, corrente, tempo, gás) e/ou o material da gaiola catódica (Inox, Inox-C ou C-Graf).

Finalmente, a molhabilidade da superfície foi investigada através de medidas de ângulo de contato (θ), com ênfase, novamente, nos efeitos causados por diferentes tempos de tratamento e materiais das gaiolas catódicas. Para as duas variáveis, variações significativas nos valores de θ foram detectadas, como demonstram os resultados na Figura 45 para as amostras utilizando fonte DC e pulsada com gaiola catódica de Inox. O valor de θ observado para a amostra PP-NT foi $100 \pm 3^\circ$, e está em bom acordo com os resultados publicados na literatura para este polímero ($\theta = 109^\circ$ para superfícies sem impurezas [18]). Este valor diminuiu nitidamente mediante a aplicação do plasma. Com a fonte DC (Figura 45A), os valores decresceram até $\sim 80^\circ$ e não apresentaram dependências significativas com relação ao tempo de exposição da superfície ao plasma. Os quadros ilustram o formato da gota de água para algumas amostras selecionadas. No caso da fonte pulsada, por outro lado, o decréscimo é comparável ao da fonte DC para tempos iguais ou inferiores a 7,5 min. Após isto, uma nova diminuição para $\sim 50^\circ$ foi observada (Figura 45B). Este resultado nos indica que a funcionalização da superfície com a formação de grupos polares observado anteriormente através espectro de XPS é responsável por uma maior interação da superfície com o líquido também polar (água) utilizado para realização das análises.

A variação no ângulo de contato em relação à amostra do PP por causa da ação do plasma foi amplificada utilizando a gaiola de C-Graf. Os decréscimos verificados neste caso foram de $100 \pm 3^\circ$ para $60 \pm 3^\circ$ com plasma DC (Figura 46A) e para $40 \pm 2^\circ$ com plasma pulsado (Figura 46B). Neste caso, além do efeito da modificação química da superfície, devemos levar em consideração a

rugosidade da superfície que, embora nanométrica possa influenciar no equilíbrio de forças que estabelece a forma da gota [1, 77].

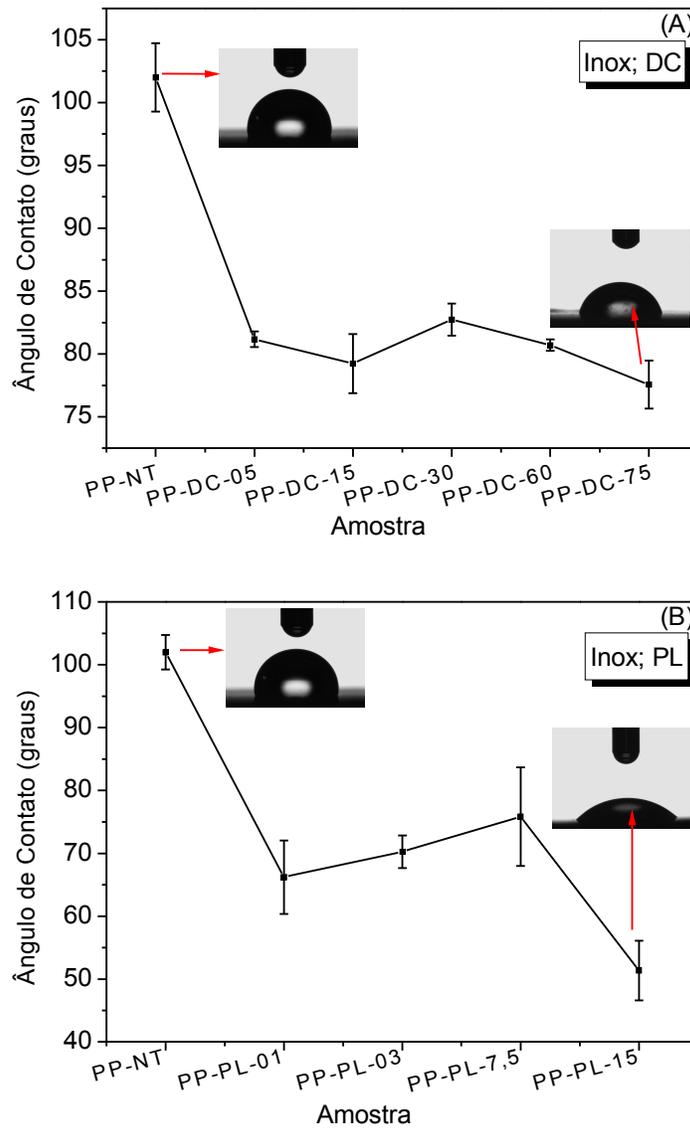


Figura 45: Ângulo de contato determinado para amostras de PP modificadas por plasma DC (A) e pulsado (B) gerado com gaiolas catódicas de Inox.

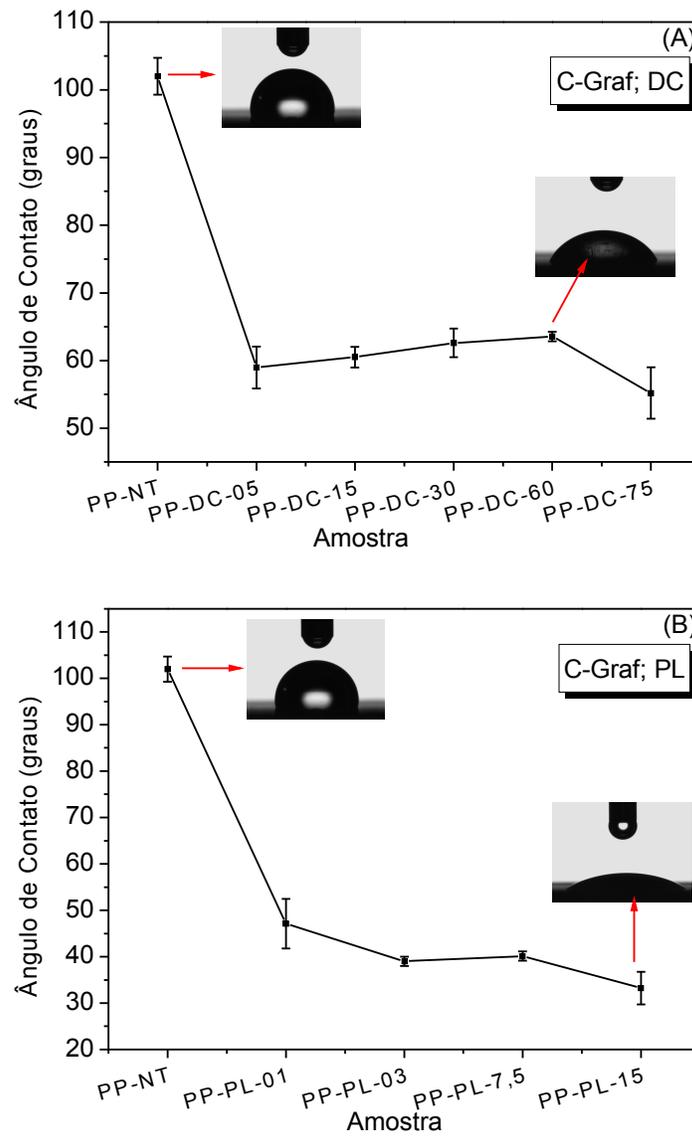


Figura 46: Ângulo de contato determinado para amostras de PP modificadas por plasma DC (A) e pulsado (B) gerado com gaiolas catódicas de C-Graf.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo destacam que a superfície do polipropileno pode ser modificada com êxito através do processo de imersão em plasma utilizando gaiola catódica. O uso da gaiola de inox recoberta com carbono é aparentemente mandatório para evitar contaminação com ferro, que sofre “*sputtering*” durante o tratamento e se deposita sobre a superfície do polímero. Uma variedade de grupos funcionais contendo átomos de nitrogênio e oxigênio se origina na superfície polimérica durante exposição ao plasma altamente ativo. A presença dessas espécies é responsável pela melhora nas propriedades de molhabilidade (i.e. superfície mais hidrofílica). A concentração das espécies implantadas pode ser variada com a utilização de fontes de potência diferentes para excitação do plasma, sendo que as amostras tratadas utilizando a fonte DC originam superfícies com concentração dos elementos inferiores quando da utilização da fonte pulsada. A morfologia da superfície das amostras submetidas aos processos de modificação superficial induzidos pela ação do plasma permanece praticamente inalterada quando da utilização da fonte DC. Contrariamente, com a utilização da fonte pulsada, existem grandes mudanças na morfologia da superfície pela presença de trincas.

A ação das espécies ativas presentes no plasma é capaz de aumentar significativamente a dureza superficial do polipropileno.

Com a avaliação dos resultados, fica evidente que as modificações superficiais através da utilização de técnicas de imersão em plasma são efetivas quando utilizadas para polímeros. Além de aprimorar as propriedades do material, é de extrema importância salientar a possibilidade de modular as propriedades desejadas através do total controle sobre os parâmetros de tratamento.

Com a utilização da gaiola catódica confeccionada em carbono (C-Graf), observamos a formação de um filme com estrutura colunar. Esta estrutura quando avaliada topograficamente, demonstra a existência de hemiesferas. Com o estudo mais detalhado dos resultados, foi possível

observar a existência de nitretos de carbono, um material que apresenta propriedades mecânicas atrativas. A possibilidade da obtenção de um material com excelentes propriedades através de uma técnica simples e barata quando comparada a sistemas que necessitam de altas temperaturas e menores pressões de trabalho abre uma gama de oportunidades para a continuidade deste trabalho bem como valoriza ainda mais sua contribuição científica e tecnológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS