

RODRIGO SAMPAIO FERNANDES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES ÓTICAS E
MECÂNICAS DO DIGLIME POLIMERIZADO A PLASMA**

**Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá da
Universidade Estadual
Paulista, para obtenção do
título de Mestre em
Engenharia Mecânica na
área de Projetos e Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Co-Orientador: Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

Guaratinguetá

2004

Fernandes, Rodrigo Sampaio

F363e Caracterização estrutural e propriedades óticas e mecânicas do diglime
polimerizado a plasma / Rodrigo Sampaio Fernandes.- Guaratinguetá :
[s.n.], 2004
85f.: il.

Bibliografia: f. 61-65

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2004

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

1. Física de plasma. 2. Polimerização I. Título

CDU 533.9(043)

DADOS CURRICULARES

RODRIGO SAMPAIO FERNANDES

NASCIMENTO	13.08.1980- Cunha / SP
FILIAÇÃO	Roque Alves Fernandes Elza Alves Sampaio Fernandes
1998/ 2002	Curso de Graduação Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG – UNESP
2003/2004	Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP

À minha família e a minha noiva Jussara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por sempre estar me guiando ao longo da minha existência.

Aos meus pais pela força, incentivo, educação e ensinamentos recebidos em todas as horas.

A minha noiva Jussara, pelo carinho e amor, pois sem estes não conseguiria seguir em frente, além do grande apoio para que eu nunca desistisse dos meus objetivos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rogério pelos anos de trabalho juntos, pelo apoio, amizade e por todos ensinamento por ele transmitido.

Aos professores Honda, Mauricio, Elson e Amorim pelo incentivo durante o decorrer deste projeto, bem como pelas discussões que tornaram este trabalho bem melhor.

Aos amigos os professores Elidiane e Nilson pela amizade e carinho.

Ao meu grande amigo Rodrigo Sávio pelo grande apoio e amizade.

Aos colegas de pós-graduação e de iniciação científica, que de várias formas colaboraram com o desenvolvimento deste projeto.

Aos professores da pós-graduação.

Aos técnicos Fátima e Galhardo, pela amizade e companheirismo de tantos anos.

“Quem quiser alcançar um objetivo distante tem que dar muitos passos curtos”.

FERNANDES, R.S. Caracterização Estrutural e Propriedades Óticas e Mecânicas do Diglime Polimerizado a Plasma. 2004. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Esta dissertação de mestrado trata do estudo da caracterização estrutural, e de propriedades óticas e mecânicas do dietilenoglicoldimetiléter (DIGLIME) polimerizado via plasma. Este tipo de plasma produz filmes poliméricos com características físicas, químicas e biológicas semelhantes às aquelas observadas em poli(óxido de etileno)- (PEO) e polietileno-glicol (PEG), que são polímeros produzidos através de processos químicos convencionais.

Os polímeros a plasma foram obtidos usando descargas de rádio-freqüência operando em 13,56 MHz. Os parâmetros do processos de deposição utilizados foram potência de 10 a 40W e pressão de operação de 120 a 440 mTorr.

A estrutura molecular dos polímeros foi estudada por espectroscopia infravermelha. De acordo com os resultados obtidos, baixas pressões e potências de RF produzem filmes poliméricos com características tipo PEO.

A tensão mecânica residual nos filmes poliméricos foi investigada pelo método da deflexão de um feixe de laser. Os resultados indicaram tensões compressivas em todos os polímeros e boa estabilidade em função do tempo de envelhecimento.

As propriedades óticas dos polímeros a plasma, como coeficiente de absorção, gap ótico e índice de refração foram investigadas através de espectroscopia ultravioleta-visível. O índice de refração calculado é próximo de 1,5 e o gap ótico decresce de 5,0 para 3,5 eV quando a potência de rádio-freqüência é aumentada de 10 para 40W.

PALAVRAS CHAVES: Polimerização a plasma, Filmes poliméricos, Análise estrutural, Propriedades óticas e mecânicas.

FERNANDES, R.S. **Structural characterization and optical and mechanical properties of diglyme polymerized by plasma.** 2004. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

This Mastering Dissertation deals with the study of structural characterization mechanical and optical properties of the diethyleneglycoldimethylether (diglyme) polymerized by plasma. This kind of plasma produces polymer films with interesting physical, chemical and biological characteristics likely those observed in polyethylene-oxide (PEO) and polyethylene-glycol (PEG) that are polymers produced by conventional chemical processes.

The plasma polymer films were obtained using 13.56 MHz radio-frequency discharges. The process parameters were RF power from 10 to 40W and operation pressure from 120 to 440 mTorr.

The molecular structure of the films was investigate by infrared spectroscopy. According to the obtained results, low pressures and RF power discharges, produce polymer films with PEO-like characteristics.

The residual mechanical stress in the films was investigated by the laser beam deflection method. The results indicated compressive stresses in all films and good stability as a time function.

The optical properties of the plasma polymers such as absorption coefficient, optical gap and refractive index were investigated using ultraviolet-visible spectroscopy. The calculated refractive index is near 1.5 and the optical gap decreases from 5.0 to 3.3 eV as the RF power is increased from 10 to 40W.

KEYWORDS: Plasma polymerization, Polymeric films, Structural analysis, Optical and mechanical properties.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	3
2.1 O MEIO PLASMA E A DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA.....	3
2.2 O MATERIAL PEO E PEG.....	6
2.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (IV).....	8
2.4 PROPRIEDADES ÓTICAS.....	12
2.4.1 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL.....	12
2.4.2 PROPRIEDADES ÓTICAS.....	14
2.5 MOLHABILIDADE DE UMA SUPERFÍCIE.....	17
2.5.1 ÂNGULO DE CONTATO, TRABALHO DE ADESÃO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	17
2.6 CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS.....	21
2.6.1 TENSÃO MECÂNICA INTERNA RESIDUAL.....	21
2.6.2 CÁLCULO DA TENSÃO MECÂNICA INTERNA σ EM FILMES FINOS PELO MÉTODO DA FLEXÃO.....	23
2.6.3 DEFORMAÇÃO ε_x DE UMA BARRA RETANGULAR.....	23
2.6.4 CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO.....	25
2.6.5 DESLOCAMENTO DO PLANO NEUTRO QUANDO É DEPOSITADO UM FILME SOBRE UMA DAS FACES DA BARRA.....	26

2.6.6 CÁLCULO DA FORÇA RESULTANTE NO FILME.....	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.1 O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA.....	30
3.2 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO SISTEMA.....	32
3.3 SISTEMA DE MEDIDA DA TENSÃO MECÂNICA INTERNA RESIDUAL.....	32
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR.....	34
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓTICOS.....	34
3.6 CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 ESTRUTURA MOLECULAR.....	36
4.2 CRESCIMENTO DO FILME POLIMÉRICO.....	41
4.3 MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E TRABALHO DE ADESÃO.....	43
4.4 TENSÃO MECÂNICA INTERNA RESIDUAL.....	45
4.5 PROPRIEDADES ÓTICAS.....	49
5 CONCLUSÕES.....	59
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação hipotética de um polímero produzido por um plasma de acetileno.

FIGURA 2: Representação de uma vibração tipo esticamento (a) e de uma vibração tipo deformação (b)

FIGURA 3: Vibração de esticamento, modos simétrico (a) e assimétrico (b).

FIGURA 4: Tipos de vibrações angulares: (a) deformação angular assimétrica (balanço); (b) deformação angular simétrica (tesoura); (c) deformação angular assimétrica fora do plano; (d) deformação angular simétrica fora do plano. Os símbolos \oplus e \ominus indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.

FIGURA 5: Curva da transmitância em função do número de onda na região do infravermelho.

FIGURA 6: Diagrama de energia para uma molécula fictícia.

FIGURA 7: Reflexões múltiplas de um feixe de radiação UV-Vis incidindo em um filme fino sobre um substrato transparente. Raios transmitidos também são representados.

FIGURA 8: Vários tipos de gotas sobre sólidos, bem como os respectivos ângulos de contato. Sendo que: γ_{LV} é a tensão superficial na interface do líquido-vapor, γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido-vapor e γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido.

FIGURA 9: a) Tensão mecânica interna σ gerada em um filme devido à contração de seu volume. b) Flexão do conjunto filme-substrato devido à tensão de tração.

FIGURA 10: a) Tensão mecânica σ gerada no filme devido a dilatação de seu volume. b) Flexão do conjunto filme-substrato devido a tensão de compressão.

FIGURA 11: a) Barra retangular de comprimento L sem deformação. b) Mesma barra, porém deformada por flexão.

FIGURA 12: Seção reta de uma barra flexionada e uma força agindo no elemento de área ΔA .

FIGURA 13: a) Superfície neutra de uma barra retangular sem deflexão. b) Deslocamento da superfície neutra devido a deformação por deflexão da barra.

FIGURA 14: Forças resultantes aplicadas em um filme e seu substrato para uma tensão mecânica de tração.

FIGURA 15: Foto do sistema de deposição utilizado no Laboratório de Física dos Plasmas da FEG- Unesp.

FIGURA 16: Diagrama esquemático do sistema utilizado na confecção dos filmes.

FIGURA 17: Diagrama esquemático do sistema de medida da tensão mecânica.

FIGURA 18: Espectros de transmissão no infravermelho de filmes de diglime polimerizado. As amostras foram feitas na potência de 5W e em pressões que variaram de 120 a 440 mTorr.

FIGURA 19: Absorções integradas normalizadas para as bandas em $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ e $1200-1000\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 20: Razão entre as absorções integradas das bandas em $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ e $1200-1000\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 21: Estrutura molecular do monômero diglime.

FIGURA 22: Variação da taxa de deposição do DIGLIME polimerizado em função da pressão para potência de excitação fixa de 5 W.

FIGURA 23: Evolução temporal da tensão mecânica residual interna medidas ao longo de 600 segundos para filmes produzidos com potência de 5 W e pressões entre 120 e 440 mTorr.

FIGURA 24: Comportamento de tensão mecânica interna residual em função da pressão de deposição, para potência de excitação de r.f de 5W imediatamente após as amostras serem retiradas do reator medida.

FIGURA 25: Tensão mecânica residual interna em função da pressão de operação para a potência de 5 W, 300 segundos após a primeira medida ter sido realizada.

FIGURA 26: Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados a pressões variáveis de 120 a 440 mTorr e potência de excitação de rádio-freqüência fixada em 5W.

FIGURA 27: Espectro de refletância dos filmes depositados em pressões variáveis de 120 a 440 mTorr e potência fixa de 5W.

FIGURA 28: Coeficiente de absorção dos filmes, em função da energia do fóton de luz incidente, para amostras depositadas em um potência fixa de 5W e pressões variáveis de 120 a 440 mTorr.

FIGURA 29: Gap ótico dos filmes poliméricos de diglime polimerizado a plasma em função da pressão de deposição, para potência fixa de 5W.

FIGURA 30: Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados a potência variável de 10 a 40 W de pressão fixa de 120 mTorr.

FIGURA 31: Espectro de refletância dos filmes depositados em potências de 10 a 40 W e pressão fixa de 120 mTorr.

FIGURA 32: Coeficiente de Absorção dos filmes em função da energia do fóton de luz incidente para amostras depositadas em uma pressão fixa de 120 mTorr e potência de excitação entre 10 e 40 W.

FIGURA 33: Gap Ótico dos filmes em função da potência empregada na deposição.

FIGURA 34: Espectros de absorção no infravermelho dos filmes de diglime polimerizado a plasma, depositados nas potências de 10, 20, 30 e 40W e pressão fixa de 120mTorr.

FIGURA 35: Índice de refração dos filmes poliméricos em função da potência de deposição para a pressão fixa em 120 mTorr.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Principais ligações moleculares obtidas para os polímeros da figura 18.

TABELA 2: Caracterização da superfície de amostras de DIGLIME polimerizado, a pressão variável de 120 a 440 mTorr e potência fixa de 5 W.

LISTA DE SÍMBOLOS

c = velocidade da luz

F_t = força resultante no filme

h = constante de Planck

$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ = polietilenoglicol

$\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ = poli(óxido de etileno)

E = energia dos níveis eletrônicos

E_s = módulo de Young do substrato

E_f = módulo de Young do filme

E_g = gap ótico

I = intensidade da luz transmitida através do sólido; absorção integrada

I_0 = intensidade da luz incidente

M = momento

n = índice de refração

N = número de ligações químicas por unidade de volume

r = coeficiente de Fresnel para a reflexão

R = raio de curvatura

T = transmitância

t = coeficiente de Fresnel para a transmissão

W_a = trabalho de adesão

α = coeficiente de absorção

β = ângulo complexo

γ = energia de superfície

γ_{LV} = tensão superficial na interface líquido-vapor

γ_{SV} = tensão superficial na interface sólido-vapor

γ_{SL} = tensão superficial na interface sólido-líquido

γ^P = energia das interações polares

γ^d = energia das interações apolares

ε = deformação relativa

θ = ângulo de contato

κ = coeficiente de extinção

λ = comprimento de onda

μ = razão de Poisson

ν = frequência de onda

ζ = número de onda

σ = tensão interna residual

ω = coeficiente de absorção determinado na banda

Unidades

cm = centímetros

°C = graus Celsius

eV = elétron-volt

MPa = mega pascal = 10^6 pascals

mTorr = mili Torr = 10^{-3} Torr

nm = nano metro = 10^{-9} metros

Pa = pascal = 1 pascal

W = watts

W_a = erg/ cm²

° = grau

γ = erg

μm = micro metro = 10^{-6} metros

1 INTRODUÇÃO

O processo de polimerização a plasma tem se mostrado a cada dia como sendo um meio extremamente útil para a obtenção de filmes orgânicos (Yasuda, 1997). Os materiais que se obtém através desta técnica apresentam propriedades físicas e químicas notáveis, possibilitando aplicações de grande interesse tecnológico, dentre as quais, pode-se citar: biosensores (Disley, Morrill, Sproule e Lowe, 1999), telas de cristal líquido (Bogaerts, Neyts, Gijbels e Vander Muller, 2002), materiais biocompatíveis (Johnston, Ratner e Bryers, 1997; Favia, 1997; Ratner, Hoffman, Lemons e Schoen, 1996) entre outras (Bogaerts, Neyts, Gijbels e Vander Muller, 2002).

O grande número de aplicações dos materiais processados à plasma, se deve principalmente a estes se mostrarem inertes a ataques químicos ácidos e básicos, além do que não são solúveis nesses meios. Outra característica dos materiais processados a plasma é que estes, após serem processados, se apresentam livres de “pinholes”, ou seja, apresentam a superfície completamente livre de microporos. Estes fatos decorrem do alto nível de entrelaçamento do qual a estrutura polimérica é constituída. Isto é, os polímeros a plasma possuem estruturas amorfas com alto grau de entrelaçamento e ramificações entre suas cadeias (Yasuda, 1997).

Na categoria dos materiais processados à plasma, ou seja, dos materiais sintetizados por descargas luminescentes, tem se dado muita importância àqueles materiais provenientes da família dos etilenoglicóis-éteres (diglime). Esta família é constituída de monômeros a partir dos quais são produzidos filmes poliméricos com características físicas, químicas e biológicas bastante semelhantes às famílias do poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(etileno-glicol) (PEG), que são polímeros obtidos por meios químicos. No entanto, o PEO e o PEG apesar de serem materiais biocompatíveis, eles são bem menos estáveis que os polímeros a plasma obtidos da família diglime. Pela semelhança entre os polímeros PEO e PEG obtidos por vias químicas e os polímeros obtidos pela polimerização a plasma do diglime, o polímero a plasma usualmente é denominado “PEO-like” e / ou “PEG-like”. Portanto, nossos

objetivos passam pela deposição a plasma de filmes finos estruturalmente semelhantes ao PEO, ou seja, filmes finos “PEO-like”.

Logo, buscamos:

- Investigar a estrutura molecular dos filmes finos poliméricos em função dos parâmetros de deposição a plasma.
- Estudar a estabilidade mecânica, dos filmes através da caracterização da sua tensão mecânica interna residual interna .
- Estudar a interação do material depositado com um líquido, investigada através de medidas de ângulo de contato e de energia de superfície.
- Estudar as propriedades óticas dos materiais obtidos em função dos parâmetros operacionais usados na síntese dos mesmos.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 O MEIO PLASMA E A DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA

Plasma é um gás parcialmente ionizado, de forma que se apresenta globalmente neutro e suas partículas se movem sob à ação de campos elétricos e/ou eletromagnéticos. Pelo fato do plasma ter íons em sua constituição a quantidade desses íons presentes é um importante fator para a caracterização do próprio estado de plasma. Os plasmas podem ser **altamente ionizados** como no caso das estrelas, **mediamente ionizados** quando se trata de dispositivos para aquecimento térmico a plasma e **baixamente ionizados** em se tratando de plasmas provenientes de descargas tipo luminescentes (D'Agostino, 1990).

Os plasmas podem ser ainda caracterizados pela temperatura, ou energia cinética, dos seus elétrons. Normalmente os plasmas de altas densidades possuem elétrons com temperaturas da ordem de aproximadamente 500.000K, sendo por isto conhecidos como plasmas quentes. Na faixa da temperatura eletrônica correspondente a energias entre 10 e 50 eV, sendo que 1eV corresponde a aproximadamente 11.200K, os plasmas podem ser classificados como plasmas térmicos e aqueles cujas temperaturas são menores que aproximadamente 10 eV são conhecidos como plasmas frios (Chapman, 1980). Os plasmas constituem cerca de 90% de toda a matéria conhecida no universo. Sendo assim grande a relevância do estudo e da compreensão deste estado da matéria.

Neste trabalho nos limitaremos aos plasmas de baixa densidade e temperatura que servem como base para síntese e/ou tratamento de materiais gasosos, líquidos ou sólidos. Na categoria de materiais sólidos, motivo de nosso interesse, utilizamos os plasmas provenientes de descargas elétricas mantidas à baixa pressão e sustentadas por tensões contínuas e/ou alternadas, gerando assim o plasma.

O plasma frio pode ser considerado como um ambiente que pode promover (Vulpio, 1997):

- **Grafting**, mecanismo pelo qual são incorporados à superfície de alguns materiais grupos químicos de alta funcionalidade, dentre os quais podemos citar os grupos OH, COOH e NH₂;
- **Ablação**, que pode ocorrer por etching e sputtering. Etching, que é um processo de ablação no qual a interação do plasma com uma superfície resulta na formação de produtos voláteis, que são retirados pelo sistema de vácuo. Sputtering, é a remoção de material por transferência de momento através de colisões de espécies pesadas.
- **Implantação Iônica**, neste processo íons do plasma são implantados no material em contato com ele.
- **Deposição**, ela é um resultado da formação de películas/filmes finos sobre qualquer tipo de substrato, podendo este filme fino ser de natureza condutora, semi-condutora ou não condutora, metálico ou não metálico. Nesta última classe temos a polimerização à plasma.

A polimerização a plasma apresenta-se como uma forma alternativa e muito funcional para a síntese de materiais sólidos na forma de pós e/ou filmes finos. Ela permite a produção de materiais nem sempre possíveis de serem obtidos por outros métodos. O polímero obtido através desta técnica na maioria das vezes não apresenta uma estrutura química semelhante à dos polímeros convencionais provenientes do mesmo tipo de material base, monômero. Tomando como exemplo o acetileno, H - C ≡ C - H, como monômero, a polimerização convencional produz o poliacetileno, - C = C - C = C - C = , como polímero. Esta estrutura química como pode ser vista é

$$\begin{array}{ccccccc} | & | & | & | & | & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$$

bem comportada e repetitiva. Neste processo as energias envolvidas para a formação do poliacetileno são relativamente baixas. Isto resulta numa estrutura repetitiva proveniente da formação polimérica originada inicialmente da fragmentação do monômero.

Na polimerização a plasma, as energias envolvidas no processo são bem superiores àquelas envolvidas nos mecanismos químicos convencionais. Neste tipo de polimerização um gás e/ou vapor **orgânico** é inserido num sistema a baixa pressão,

com valores típicos entre 10^{-2} e 10^1 Torr, sendo que o mesmo é excitado por fontes de tensões contínuas e/ou alternadas, gerando-se assim o plasma neste gás ou vapor. As moléculas de gás e/ou vapor são fragmentadas pelo plasma, principalmente por impacto de elétrons livres presentes dando início ao processo de ionização. Como resultado desta fragmentação gera-se um grande número de espécies ionizadas, excitadas, elétrons, emissão de luz, etc (Biederman e Osada, 1992; Yasuda, 1985). Recombinações destas espécies podem originar moléculas maiores que levam à formação de estruturas complexas, que novamente podem se recombinar produzindo assim um material sólido, tanto na forma de pó quanto na forma de filme fino dependendo das condições operacionais do plasma. Portanto, a fragmentação do monômero acetileno pelo plasma não gera necessariamente o poliacetileno, mas sim o que é conhecido como acetileno polimerizado à plasma, fazendo-se uma extensão da aceitação do termo polímero também para este material. A figura 1 apresenta uma estrutura hipotética para este tipo de monômero.

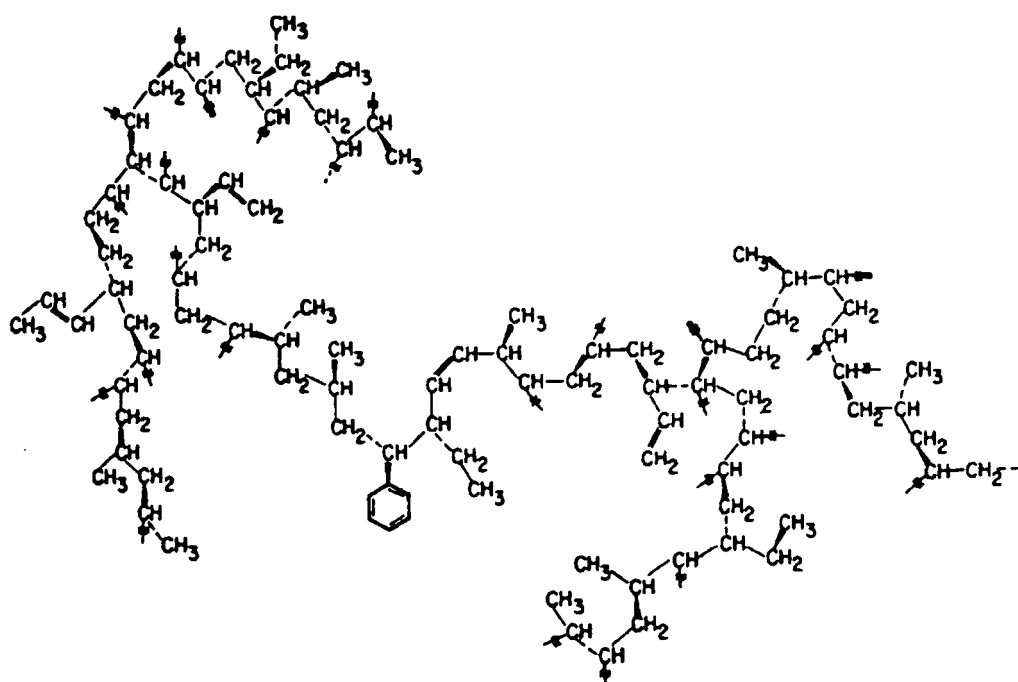


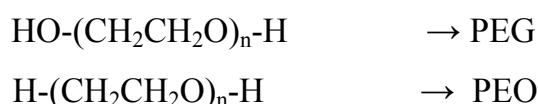
Figura 1: Representação hipotética de um polímero produzido por um plasma de acetileno (Bell e Shen, 1974).

Quando é feita a investigação da estrutura molecular e da composição do polímero a plasma, por mais aleatória que seja a probabilidade de organização das cadeias, a estrutura num todo se repete quando se mantém estabelecidos os mesmos parâmetros operacionais do plasma. Logo, podemos dizer que a síntese de um filme polimérico depende entre outros fatores, dos operacionais, dentre os quais podemos citar: da natureza e do fluxo do gás, da pressão no sistema e da potência de excitação da descarga. Entretanto deve ser lembrado que os parâmetros geométricos como a forma do reator e a geometria dos eletrodos também desempenham um papel muito relevante na síntese de um filme polimérico (Yasuda, 1979; Mota, 1992).

Os polímeros obtidos por polimerização a plasma são “pinhole free” isto é; não apresentam micro-buracos em suas estruturas. Além disto eles podem ser altamente ramificados e entrelaçados (Pochan, Gerenser e Elman, 1986; Saphiela, Vereault, Klemberg, Saphiela, Sacher e Wertheimer, 1990). Esta característica, faz com que tal material apresente baixa ou mesmo nenhuma solubilidade em meios químicos agressivos.

2.2 O MATERIAL PEO E PEG

Os polímeros poli (óxido de etileno) (PEO) e o poli (etileno glicol) (PEG), são formados por moléculas que em sua forma, são lineares e possuem estruturas moleculares simples dadas por:



A estrutura PEG é diferenciada da estrutura PEO pelo fato dela apresentar um oxigênio a mais que a estrutura molecular do material PEO. Pela simplicidade destas estruturas moleculares, os materiais PEO e PEG, têm sido amplamente utilizados na indústria biomédica e na biotecnológica (Yamazaki e Ito, 1990; Boni, Hah, Hui, Mukherjee, Ho e Jung, 1984). Estes materiais apresentam ainda uma característica “non-fouling”, ou seja, não favorece a adsorção de moléculas biológicas como

proteínas e bactérias. No entanto estes polímeros obtidos por técnicas químicas convencionais, do tipo polimerização por adição ou condensação, apresentam alguns inconvenientes. Ao serem empregados em alguns ambientes, principalmente os ambientes altamente básicos ou ácidos, onde eles se tornam altamente solúveis. Este fato compromete a utilização destes materiais em organismos vivos.

Uma forma de buscar uma solução para este inconveniente passa pela sinterização de algum material que possa apresentar estrutura química semelhante aos materiais PEO e/ou PEG, com baixa ou nenhuma solubilidade em meios agressivos e que ainda exiba biocompatibilidade.

É sabido da literatura que os materiais etilenoglicóis-éteres, possuem efeitos biocompatíveis e que são aptos à polimerização por vias físicas, como a polimerização a plasma (Inada, Matsushima, Kodera e Nishimura, 1990). Nesta família temos o monoglicol, diglicol, triglicol, tetraglicol, entre outros (Abuchowski e Davis, 1981). Estes monômeros normalmente são líquidos e devem atingir o estado de vapor para sob a ação do plasma se polimerizarem. Quando os parâmetros do processo (pressão, potência e fluxo de monômero) são bem ajustados, o polímero sintetizado a plasma embora tenda a ser ramificado, ele é capaz de apresentar uma estrutura molecular bem próxima da estrutura molecular do material PEO ou do PEG polimerizado por métodos químicos convencionais. Sob tais condições de plasma, o polímero proveniente da polimerização do monômero é classificado como PEO-Like ou PEG-Like, onde o termo “like” configura a semelhança entre polímeros obtidos com plasmas e pelos métodos convencionais. Este material PEO ou PEG-Like, por ser um polímero a plasma ele é muito menos solúvel a meios agressivos que o polímero correspondente obtido por técnicas químicas convencionais. E ainda ele carrega consigo a propriedades biocompatíveis, tais quais as dos polímeros convencionais.

2.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA (IV)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), é uma dentre as técnicas de caracterização estrutural existentes. Ela se baseia em medidas realizadas na região do espectro eletromagnético compreendida usualmente entre 2,5 a 25 μm , o que é equivalente ao intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Todas as moléculas são constituídas de átomos, os quais são unidos por ligações químicas. Além disso, estes átomos encontram-se em contínuo movimento vibratório. Cada molécula tem o seu conjunto próprio de freqüências vibracionais, e diferentes conjuntos de freqüências se vinculam a diferentes moléculas (Scheinman, 1970). No entanto, são sensíveis à radiação infravermelha somente as vibrações moleculares que geram alterações no momento de dipolo, como consequência da variação da distribuição dos elétrons na ligação. O movimento de oscilação molecular gera um campo elétrico alternado que, quando em fase com o campo elétrico da radiação incidente, absorve energia do feixe, aumentando a amplitude das vibrações moleculares. É a detecção da energia transferida do feixe para a molécula que constitui a espectroscopia no infravermelho -IV. A fração de radiação que é transmitida através de uma camada extremamente fina de um determinado material, freqüentemente expressa como transmitância (T), depende do número de grupos absorventes existentes na amostra e da intensidade do momento de dipolo associado a eles. A transmitância é definida como a razão I/I_0 , onde I é a intensidade da luz transmitida através do sólido e I_0 é a intensidade da luz incidente.

Cada grupo funcional vibra com uma freqüência característica, que depende da massa dos átomos, da geometria das moléculas e da constante de força da ligação. Desta forma, cada composto ou material apresenta um espectro infravermelho distinto, como se fosse sua impressão digital. A identificação de um composto através de seu espectro IV é realizada através da comparação das freqüências das absorções com freqüências de padrões existentes na literatura (Scheinman, 1970; Brame e Grassel, 1977). Este procedimento possibilita identificar a composição química e a estrutura molecular de amostras sólidas, líquidas ou gasosas.

Moléculas grandes possuem modos de vibração complexos. Sendo assim, podemos classificar as vibrações moleculares em duas classes principais. Primeiramente as vibrações tipo *esticamento*, conhecidas ainda como estiramento, e as *vibrações de deformação*. A vibração de esticamento consiste numa oscilação rítmica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, enquanto a vibração de deformação resulta em variações dos ângulos de ligação. De uma forma primária, podemos representar as vibrações de esticamento e de deformação pelo esquema mostrado na figura 2.

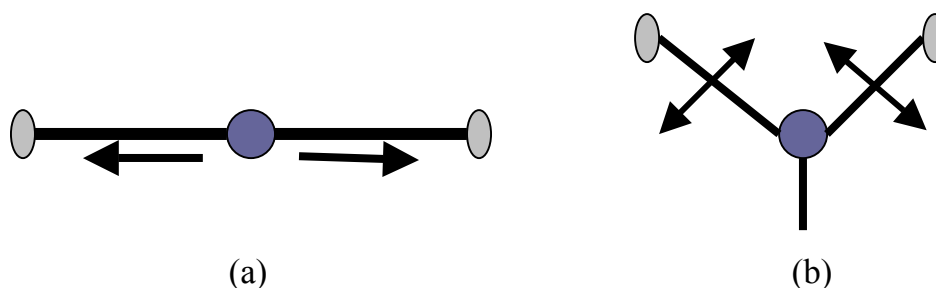


Figura 2: Representação de uma vibração tipo esticamento (a) e de uma vibração tipo deformação (b).

Para cada um dos tipos de vibrações mencionados existem casos particulares. Na vibração de esticamento podemos ter o tipo simétrico e o assimétrico, conforme está mostrado na figura 3.

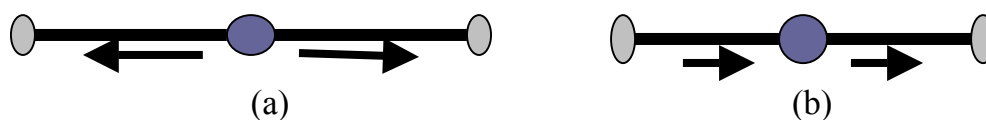


Figura 3: Vibração de esticamento: modos simétrico (a) e assimétrico (b).

Nas vibrações angulares temos quatro tipos a destacar, conforme mostra a figura 4.

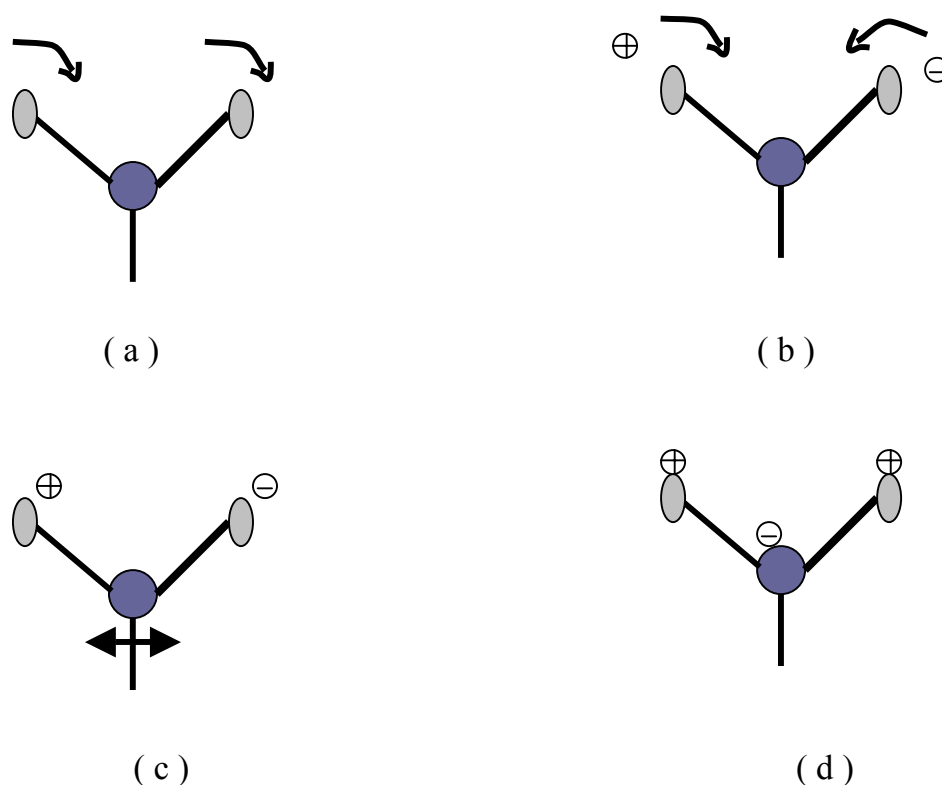


Figura 4: Tipos de vibrações angulares: (a) deformação angular assimétrica (balanço); (b) deformação angular simétrica (tesoura); (c) deformação angular assimétrica fora do plano; (d) deformação angular simétrica fora do plano. Os símbolos \oplus e \ominus indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.

Para quantificar as ligações químicas presentes em uma banda de absorção, freqüentemente lança-se mão do cálculo da densidade de ligações químicas presentes na respectiva banda, sendo este o cálculo da absorção integrada (Mota, 1992).

Salienta-se que em um gás rarefeito, onde não há interações entre moléculas, a absorção numa banda é proporcional à concentração deste gás. Esta relação de proporcionalidade pode ser empregada na determinação de uma dada espécie. Este princípio é também utilizado para encontrar a concentração de grupos funcionais em materiais sólidos em cujo espectro surgem as bandas de absorção. A densidade de ligações em uma banda de absorção é dada pela equação 1 (Wooten, 1972; Cantão, 1989).

$$N = \beta \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1)$$

sendo:

- N = número de ligações químicas por unidade de volume;
- β = constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, da composição e da estrutura do material;
- $\int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = I$ = absorção integrada sobre a banda em estudo;
- α = coeficiente de absorção determinado na banda correspondente;
- ω = frequência do fóton.

A integral da equação 1 pode ser aproximada para (Wooten, 1972; Cantão, 1989)

:

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{\text{máx}} \Delta\sigma}{\sigma_{\text{máx}}} \quad (2)$$

onde:

- $\alpha_{\text{máx}}$ = coeficiente de absorção;
- $\Delta\sigma$ = largura da banda;
- $\sigma_{\text{máx}}$ = número de onda correspondente à transmitância T_0 .

Esta expressão permite, como foi feito por Lanford e Rand (1988), determinar a densidade de ligações de uma determinada espécie calculando-se a área numa banda de absorção do espectro infravermelho. O cálculo pode ser ilustrado através dos parâmetros correspondentes à transmitância e ao número de onda, representados na figura 5, sabendo-se que:

$$T' = (T.T_0)^{1/2} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{máx}} = \frac{1}{t_f} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (4)$$

onde t_f é a espessura do filme.

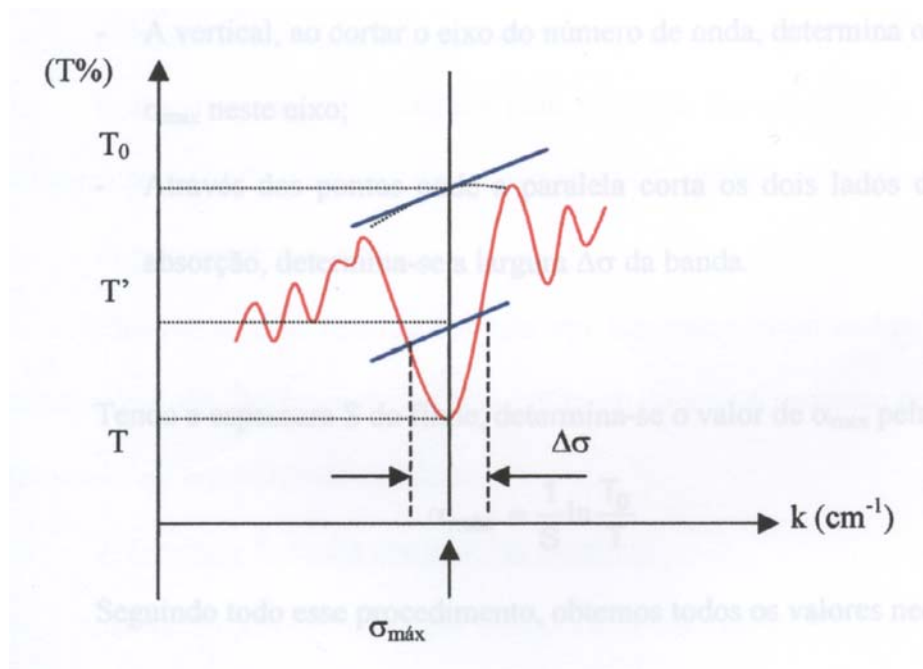


Figura 5: Curva da transmitância em função do número de onda na região do infravermelho.

2.4 PROPRIEDADES ÓTICAS

2.4.1 Espectroscopia no UltraVioleta-Visível

Dentre as técnicas utilizadas para a caracterização de um composto, a espectroscopia na região do ultravioleta destaca-se por sua utilidade. Uma de suas vantagens com relação a outras técnicas é a capacidade de reconhecer grupos característicos em moléculas de complexidade bastante variável.

A região do espectro eletromagnético que corresponde ao ultravioleta- visível (UV/Vis) varia entre 180 e 800 nm (6,2-1,55 eV). Esta faixa de energia é equivalente à diferença de energia ΔE entre os níveis eletrônicos de átomos e moléculas.

Quando um feixe de radiação UV- Vis cruza uma fina camada de um determinado material, ele é atenuado como consequência de absorções devido a

transições eletrônicas. A energia absorvida da radiação é utilizada para promover o elétron de um estado de menor energia para outros de maior energia. Na expressão (5) é mostrada a relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica e a frequência (ν), o comprimento de onda (λ) e o número de onda (ζ) da radiação que produz a transição :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\zeta c \quad (5)$$

sendo: h a constante de Planck, c a velocidade da luz e ΔE a energia absorvida pela molécula na transição eletrônica entre um estado de menor energia e um estado de maior energia.

Como a energia absorvida é quantizada, o espectro que se origina de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha única e discreta. Esta previsão não se confirma porque à absorção eletrônica superpõem-se os sub-níveis vibracional e rotacional. Os espectros de moléculas simples apresentam picos finos de absorção, cada um dos quais representa uma transição envolvendo uma combinação de níveis vibracionais e rotacionais do estado eletrônico fundamental e uma combinação correspondente no estado excitado. A figura 6 mostra esquematicamente o processo, estando os níveis vibracionais representados por ν_0, ν_1, ν_2 , e assim por diante. Nas temperaturas comuns, a maior parte das moléculas do estado eletrônico fundamental encontra-se no nível vibracional zero (G_{ν_0}), existindo, conseqüentemente, muitas transições eletrônicas a partir deste nível. Nas moléculas mais complexas, que contêm um número maior de átomos, a multiplicidade dos sub-níveis vibracionais e a proximidade das energias destes sub-níveis fazem com que as bandas discretas fundam-se, produzindo então bandas largas de absorção.

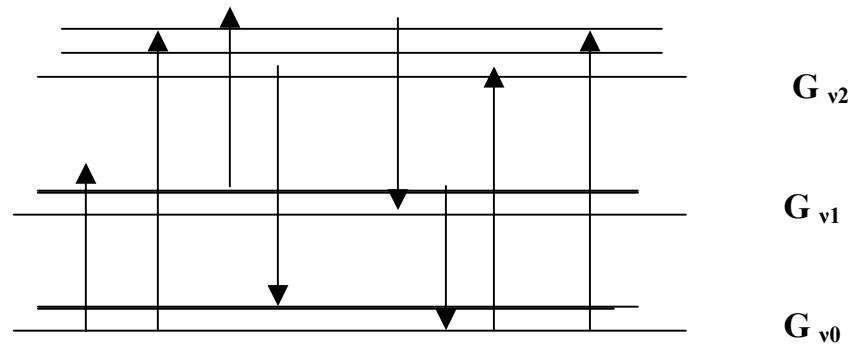


Figura 6: Diagrama de energia para uma molécula fictícia .

As características de absorção das moléculas orgânicas na região UV-Vis dependem das transições eletrônicas que podem ocorrer e dos efeitos do ambiente em que estão os átomos sobre as transições.

Como cada molécula possui uma diferente configuração eletrônica, a detecção da energia ou do comprimento de onda da radiação onde houve a absorção permite em princípio, identificar o grupo absorvedor e desta forma caracterizar a estrutura eletrônica da amostra. Entretanto, para muitas estruturas eletrônicas as absorções ocorrem em uma região de difícil acesso ao ultravioleta, tornando muitas moléculas e grupos funcionais transparentes à radiação UV-Vis. Assim, a espectroscopia de absorção é muitas vezes limitada nesta região. As informações obtidas em espectros UV-Vis são largamente utilizadas para a determinação das constantes óticas de filmes finos, como o índice de refração n , o coeficiente de absorção α e o gap ótico E_g (Wooten, 1972).

2.4.2 Propriedades Óticas

Em materiais amorfos, como polímeros a plasma, o gap ótico não possui um valor de energia bem definido mas, ao invés disto, uma faixa de energia. Neste caso, é usual definir-se o gap ótico como o valor de energia do fóton para o qual α é igual a 10^4 cm^{-1} . Este procedimento é largamente empregado no cálculo das propriedades óticas de filmes de polímeros (Durrant, Castro, Cisneros, Cruz e Moraes, 1996).

A figura 7 mostra um feixe de luz UV-Vis cruzando um filme fino em um substrato transparente. Os índices de refração do filme e do substrato são n_2 e n_3 , respectivamente. Esta figura ilustra o fato de que reflexões ocorrem nas duas interfaces do filme, de modo que as intensidades totais de radiação refletida e transmitida devem ser a soma de todos os raios parcialmente refletidos e transmitidos. Segundo a teoria eletromagnética (Reitz, Milford e Christy, 1982), estes valores são expressos por:

$$T = \frac{n_1}{n_3} \left| \frac{t_{32}t_{12}e^{(i\beta)}}{1 - r_{32}r_{12}e^{(2i\beta)}} \right|^2 \quad (6)$$

$$R = \left| \frac{r_{12} - r_{32}e^{(2i\beta)}}{1 - r_{12}r_{32}e^{(2i\beta)}} \right|^2 \quad (7)$$

podendo R ser reescrito como:

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta} \quad (8)$$

os índices 1, 2 e 3 correspondem ao ar, filme e substrato respectivamente, r_{ij} e t_{ij} são os coeficientes de Fresnel (Reitz, Milford e Christy, 1982), que para a incidência normal são escritos como:

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (9)$$

onde n_i e n_j são respectivamente o índice de refração dos meios i e j . Levando-se em consideração a parte complexa do índice de refração do filme, $n_2 = n + i k$, sendo k o módulo do vetor de propagação, pode-se escrever o ângulo complexo β como:

$$\beta = \frac{2\pi h n}{\lambda} + \frac{2\pi h k}{\lambda} i \quad (10)$$

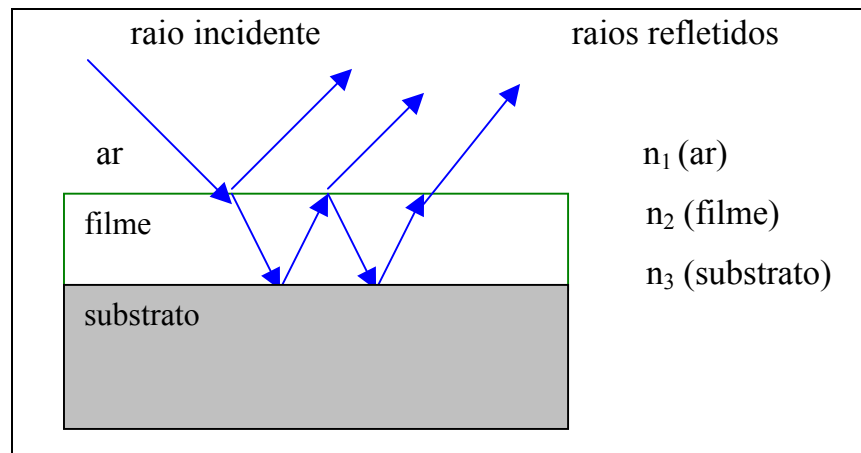


Figura 7: Reflexões múltiplas de um feixe de radiação UV-Vis incidindo em um filme fino sobre um substrato transparente. Raios transmitidos também são representados.

A transmitância e a refletância de um material são então funções dos índices de refração do filme (n_2) e do substrato (n_3), do coeficiente de extinção (k), da espessura do filme (t_f) e do comprimento de onda da radiação (λ), ou seja:

$$T=T(n_2,n_3,k,t_f,\lambda) \quad (11)$$

$$R=R(n_2,n_3,k,t_f,\lambda) \quad (12)$$

O índice de refração do substrato é geralmente conhecido; o índice de refração do filme é função do comprimento de onda da radiação, e pode ser escrito como $n(\lambda)$. O coeficiente de absorção pode ser substituído por $x=\exp(-4\pi kt_f/\lambda)$ ou $x=\exp(-\alpha t_f)$, de modo que a dependência da transmitância e da refletância nos parâmetros óticos muda para :

$$T=T(n,x) \quad (13)$$

$$R=R(n,x) \quad (14)$$

Três incógnitas foram reescritas nas equações de T e R, e elas podem ser resolvidas.

Os valores de transmitância e da refletância para cada λ , são conhecidos através dos espectros experimentais.

A determinação do coeficiente de absorção dos filmes finos é realizada através de medidas fotométricas, particularmente a transmitância e a refletância são designadas por T e R respectivamente, é uma pratica normal na caracterização de materiais amorfos. A expressão de T está relacionada com R e α no caso do suporte tolerar o filme para a caracterização ser não- inversível; para resolvermos α é necessário o uso de métodos numéricos, envolvendo algoritmos baseados em sucessivas aproximações (Phillips, 1983; Stenzel, Hopte e Klobes, 2000). Temos uma expressão para T na qual:

$$T=(1-R)e^{-\alpha t_f} \quad (15)$$

onde t_f é a espessura do filme polimérico.

Da expressão (11) pode-se expressar o coeficiente de absorção α por:

$$\alpha = \frac{-1}{t_f} \ln\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad (16)$$

Onde se obtêm α através dos valores de transmitância e refletância obtidos experimentalmente e de posse da espessura do filme.

2.5 MOLHABILIDADE DE UMA SUPERFÍCIE

2.5.1 Ângulo de Contato, Trabalho de Adesão e Energia de Superfície

Dentre as várias técnicas analíticas que podem ser aplicadas na análise de superfícies de materiais, a medida do ângulo de contato, θ definido como o ângulo entre um plano tangente à gota e um plano contendo a interface gota-superfície, como na figura 8 (a), se destaca pela simplicidade e pela quantidade de informações que ela oferece.

Ao usarmos vários tipos de líquidos, com diferentes tensões superficiais, a medida do ângulo de contato permite a determinação quantitativa da energia superficial do sólido.

A medida do ângulo de contato entre líquidos e um sólido indica a natureza da banhabilidade (do caráter hidrofílico/hidrofóbico) de um material, isto se deve ao fato do líquido poder espalhar-se inteiramente sobre a superfície do sólido ou permanecer, caso não molhe a superfície, na forma de gota como mostra a figura 8. Nessa figura estão mostradas as formas assumidas pela gota à medida que decresce a capacidade do líquido de molhar a superfície do sólido, ou seja, o aumento do caráter hidrofóbico quando o ângulo é aumentado. Valores de θ acima de 90° conferem caráter hidrofóbico para a superfície, enquanto θ menores que 90° representam caráter hidrofílico.

A expressão 17 fornece o trabalho de adesão (Arefi-Khonsari, Tatoulian, Shahidzadeh e Amouroux, 1997) entre a superfície do líquido e a do sólido, mostrando assim a capacidade que o sólido possui em “prender” determinado líquido na superfície.

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (17)$$

Nesta expressão temos:

- γ_{LV} = tensão superficial na interface do líquido-vapor;
- γ_{SV} = tensão superficial na interface sólido-vapor;
- γ_{SL} = tensão superficial na interface sólido-líquido.

Representando as tensões superficiais como sendo forças em equilíbrio, obtemos, a partir da figura 8 (a), a expressão 18 (Arefi-Khonsari, Tatoulian, Shahidzadeh e Amouroux, 1997).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{LS} \Rightarrow \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (18)$$

onde θ é o ângulo de contato.

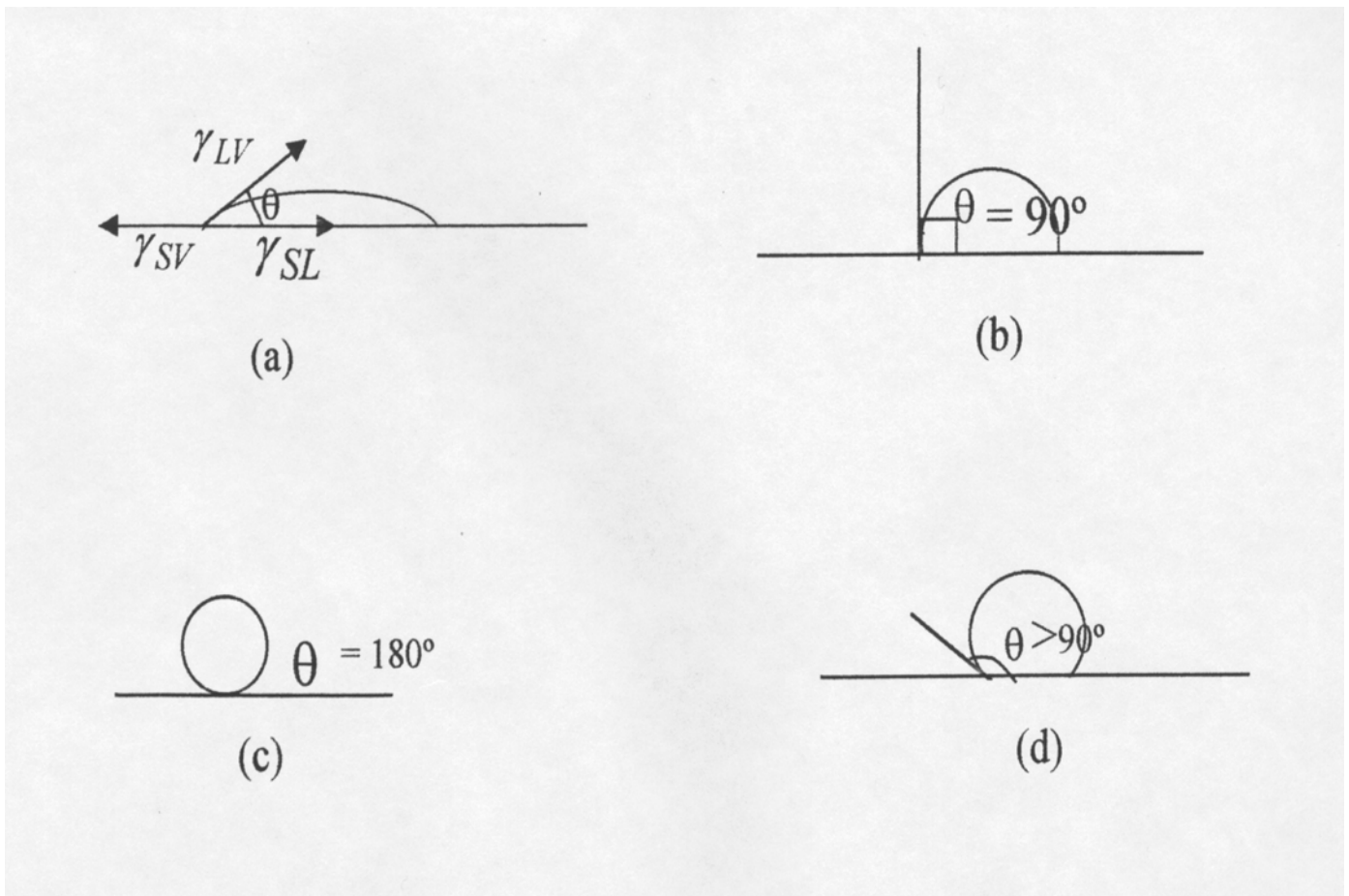


Figura 8: Vários tipos de gotas sobre sólidos, bem como os respectivos ângulos de contato. Sendo que: γ_{LV} é a tensão superficial na interface do líquido-vapor, γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido-vapor e γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido.

Entretanto, não é possível obter o valor de γ_{SV} de uma forma direta; ficamos porém com duas incógnitas γ_{SV} e γ_{SL} . No entanto γ_{LV} é uma propriedade do líquido e o valor de θ é medido experimentalmente.

Para que se possa conhecer o valor de γ_{SV} , devemos lançar mão de dois métodos aproximados (Vulpio, 1997):

1. o método de Zisman: o qual fornece um valor de referência para a tensão crítica superficial. Tal valor é aproximado para expressar o valor real do trabalho de adesão;

2. para se encontrar o valor de γ_{sv} é necessário a resolução de um sistema transcendental de n equações a n-1 incógnitas , onde n são os líquidos da mistura, para $n > 2$.

Combinando-se (17) e (18) vem:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (19)$$

Quando $\theta=0$, $\cos\theta=1$ e a equação (19) acima fica

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (20)$$

esta quantidade, $2\gamma_{LV}$ é denominada trabalho de coesão do líquido. Portanto, ângulo de contato igual a zero é observado quando o trabalho de adesão sólido-líquido (W_a) iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Por outro lado, quando $\theta=180^\circ$, $\cos\theta=-1$ e o trabalho de adesão é nulo este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Com relação à medida da energia de superfície, esta é também bastante relevante para o estudo das propriedades do material, por exemplo, para o estudo das propriedades de adesão.

Para a medida da energia de superfície, Fowkes (1964) propôs que esta fosse descrita mediante as contribuições das interações de dispersão (γ^d) e das interações que não ocorrem dispersão (γ^p), sendo que γ^p é também denominado componente polar. A equação 21 mostra a relação entre γ^p e γ^d com a energia de superfície:

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (21)$$

sendo:

- γ = energia de superfície;
- γ^p = energia das interações polares;
- γ^d = energia das interações apolares.

Fowkes mostrou que a energia das interações apolares (γ^d) está diretamente relacionada com o trabalho de adesão W_a entre um líquido e um sólido como mostra a equação 22.

$$W_a = 2(\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} \quad (22)$$

Sendo assim γ_{SV}^d está relacionada com o ângulo de contato, de acordo com a equação 23 obtida por Young-Dupré, (1964) dada por.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} \quad (23)$$

Esta equação nos permite estimar o valor de γ^d determinando-se o ângulo de contato θ , γ_{SV} e γ_{SL} .

Owens e Wendt (1969) bem como Kaelble (1970) estenderam a equação de Fowkes, tornando-a mais geral, tomando a seguinte forma:

$$W_a = 2(\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (24)$$

sendo que os subscritos d são referentes à dispersão (apolar), e p são referentes à componente não dispersiva (polar), onde se incluem as interações sólido-líquido, dipolo-dipolo induzido, etc.

2.6 CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS

2.6.1- Tensão Mecânica Interna Residual

A tensão mecânica interna, σ , observada em filmes finos está relacionada com diversos fatores tais como a variação na microestrutura do filme, a densidade de defeitos que ficam armazenados no filme no processo de crescimento (Kasturi e Chopra, 1969), e a incorporação de gases e reações químicas envolvendo as espécies químicas depositadas (Shiosawa e Moraes, 1991). Todos estes fatores contribuem para que ocorram rearranjos atômicos durante e após a deposição.

O mecanismo de formação da tensão mecânica interna de um filme é ilustrado através das figuras 9 e 10. Se o filme, durante ou após a deposição tender a contrair-se (diminuir de volume) figura 9. a, nele será gerada uma tensão de tração porque o vínculo com o substrato impede parcialmente esta alteração. O substrato curvar-se-á ficando o filme na parte côncava, figura 9.b. Se o filme durante ou após a deposição tender a dilatar-se (aumentar seu volume) figura 10.a, nele surgirá uma tensão de compressão. O substrato irá curvar-se ficando o filme na parte convexa figura 10.b.

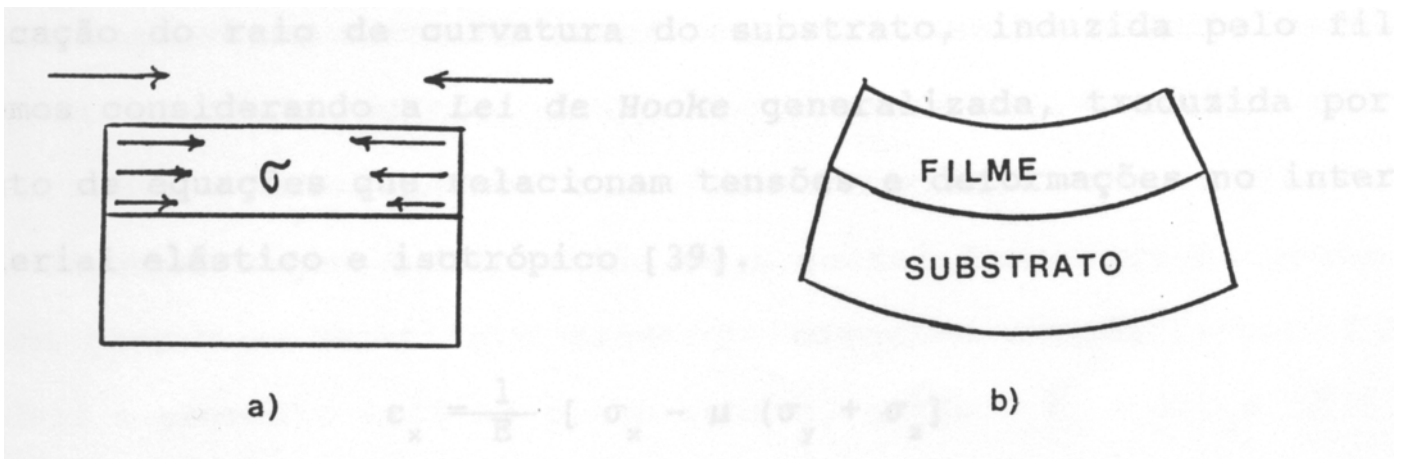


Figura 9: a) Tensão mecânica interna σ gerada em um filme devido à contração de seu volume. b) Flexão do conjunto filme-substrato devido à tensão de tração.

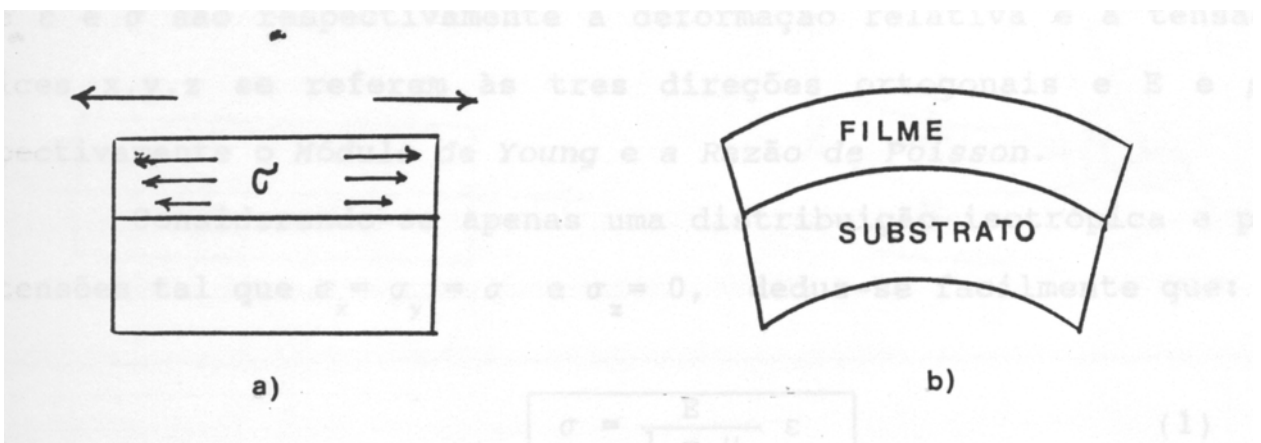


Figura 10: a) Tensão mecânica σ gerada no filme devido a dilatação de seu volume. b) Flexão do conjunto filme-substrato devido a tensão de compressão.

2.6.2 Cálculo da Tensão Mecânica Interna σ em Filmes Finos pelo Método da Flexão

Nosso objetivo é relacionar a tensão mecânica interna com a modificação do raio de curvatura do substrato induzida pelo filme. Começemos considerando a Lei de Hooke generalizada, traduzida por um conjunto de equações que relacionam as tensões e as deformações no interior do material elástico e isotrópico (Crandal, Dahl e Lardner, 1972).

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)] \quad (25)$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu(\sigma_z + \sigma_x)] \quad (26)$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (27)$$

onde ε e σ são respectivamente a deformação relativa e a tensão; os índices x , y e z se referem às três direções ortogonais e E e μ são respectivamente o módulo de Young e a razão de Poisson.

Considerando-se apenas uma distribuição isotrópica e planar de tensões tal que $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ e $\sigma_z = 0$ e $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y$ deduz-se destas equações (Crandal, Dahl e Lardner, 1972) que:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \mu} \varepsilon \quad (28)$$

2.6.3- Deformação ε_x de uma Barra Retangular

A figura 11.a mostra dois segmentos iguais (\overline{IJ} e \overline{MN}) de uma barra retangular em corte de comprimento L antes da flexão, sendo \overline{MN} localizado no plano neutro. À distância entre os segmentos é z . A figura 11.b mostra estes segmentos deformados após a flexão da barra. Suponhamos que a deformação seja de

tal forma que os segmentos \overline{IJ} e \overline{MN} passem a constituir arcos e círculos concêntricos: $\widehat{I_1J_1}$ e $\widehat{M_1N_1}$. Como o segmento está no plano neutro, então: $\overline{MN} = \widehat{M_1N_1} = \overline{IJ}$.

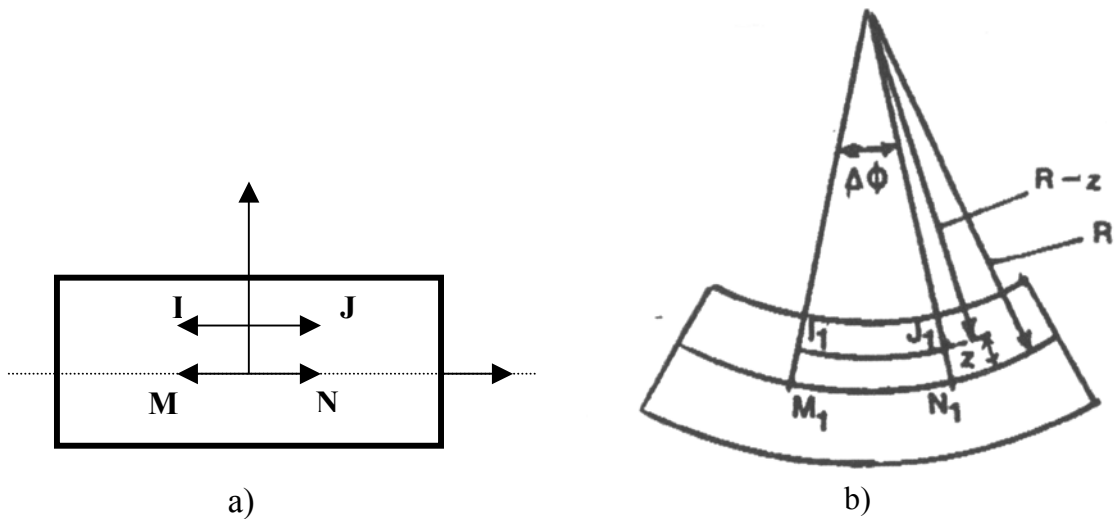


Figura 11: a) Barra retangular de comprimento L sem deformação. b) Mesma barra, porém deformada por flexão.

Portanto a deformação do segmento \overline{IJ} da barra pode ser escrita sob a forma:

$$\varepsilon = \frac{\widehat{I_1J_1} - \widehat{IJ}}{\widehat{IJ}} = \frac{\widehat{I_1J_1} - \widehat{M_1N_1}}{\widehat{M_1N_1}} \quad (29)$$

Os arcos de circunferência podem ser expressos em termos de $\Delta\phi$, através das expressões 30 e 31.

$$\widehat{M_1N_1} = R\Delta\phi \quad (30)$$

e

$$\widehat{I_1J_1} = (R-z)\Delta\phi \quad (31)$$

Substituindo as expressões 30 e 31 na expressão 29, temos

$$\varepsilon = -\frac{z}{R} \quad (32)$$

Aplicando a expressão 32 na equação 28 tem-se:

$$\sigma = \frac{E}{1-\mu} \left[-\frac{z}{R} \right] \quad (33)$$

2.6.4 Condição de Equilíbrio

A figura 12 mostra a componente da força na direção x agindo em um elemento de área ΔA na seção reta de uma barra retangular em equilíbrio, sendo está flexionada. O sistema de coordenadas têm origem no plano neutro.

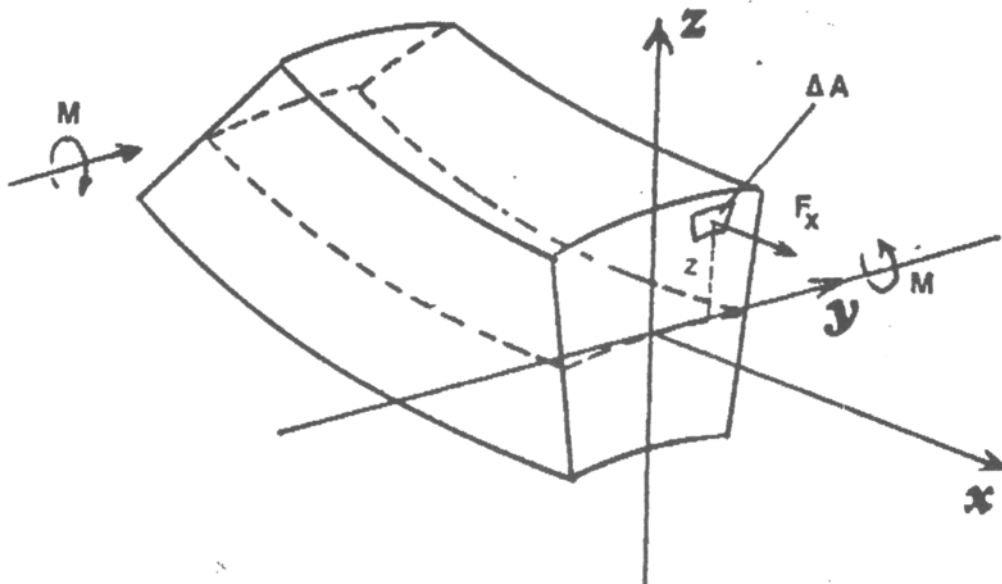


Figura 12: Seção reta de uma barra flexionada e uma força agindo no elemento de área ΔA .

Como a barra está em equilíbrio, a força total agindo na mesma é nula. Os momentos em relação aos eixos x e z também são nulos. Supondo que só exista componente da tensão ao longo da direção x e que a tensão varie somente com a coordenada z, o momento que flexiona o sistema em torno do eixo y poderá ser escrito da seguinte forma:

$$\sum M_y = \int \sigma_x z dA \quad (34)$$

onde a integral é calculada sobre toda a área da seção transversal.

2.6.5 Deslocamento do Plano Neutro Quando é Depositado um Filme Sobre uma das Faces da Barra

Considerando uma barra como um substrato de espessura t_s e largura L , sobre o qual se deposita um filme de espessura t_f , haverá o deslocamento do plano neutro. Este deslocamento é calculado utilizando-se a condição de equilíbrio:

$$\sum F_x = 0 \quad (35)$$

sendo F_x a componente da força ao longo do eixo x .

O plano neutro de um substrato retangular (sem o filme) e não tensionado está definido na figura 13.a. Quando se deposita o filme a tensão mecânica deste último, deforma o sistema filme/substrato, e o plano neutro desloca-se de um valor δ em relação a sua posição original, conforme mostra a figura 13.b.

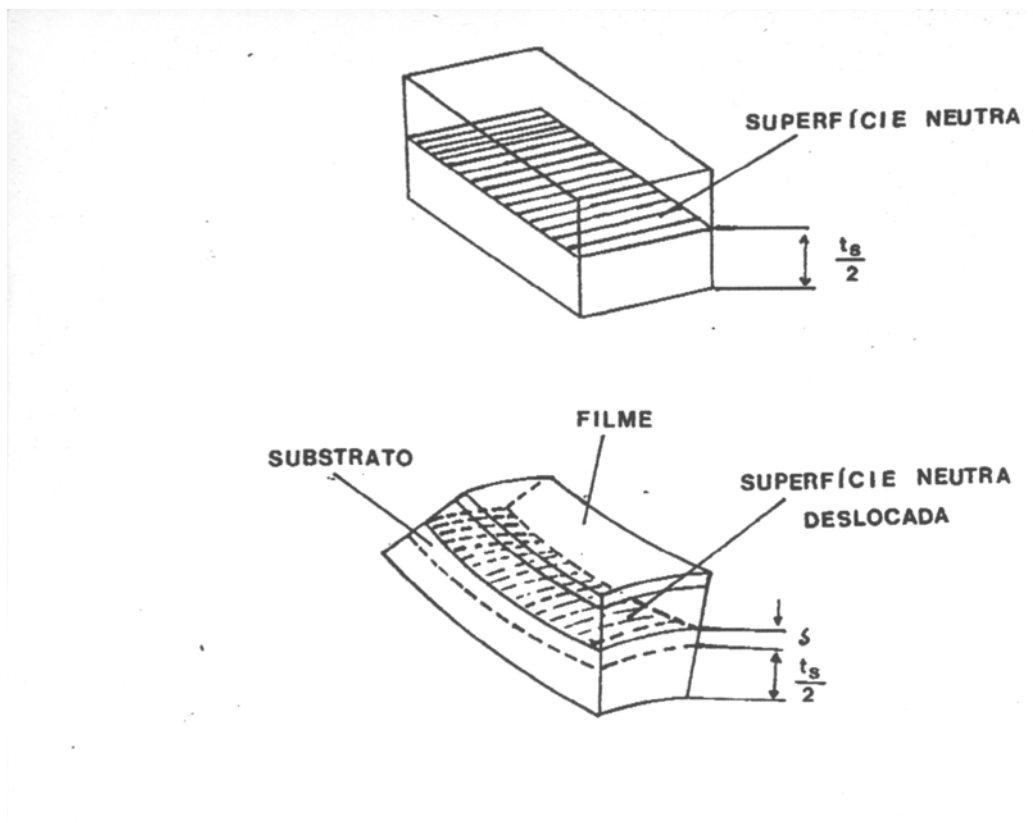


Figura 13: a) Superfície neutra de uma barra retangular sem deflexão. b) Deslocamento da superfície neutra devido a deformação por deflexão da barra.

Sendo assim, pode-se aplicar a expressão 35 para o conjunto filme/substrato:

$$\sum F_x = \int \sigma_x dA = 0 \quad (36)$$

substituindo em seguida a equação 36 em 33 tem-se

$$\sum F_x = \int -\frac{EL}{(1-\mu)R} z dz \quad (37)$$

lembrando-se que $dA=Ldz$ e integrando considerando o sistema de coordenadas com origem no plano neutro tem-se:

$$E_s z^2 \Big|_{-\frac{t_s}{2} + \delta}^0 + E_s z^2 \Big|_0^{\frac{t_s}{2} + \delta} + E_f z^2 \Big|_{\frac{t_s}{2} - \delta}^{\frac{t_s}{2} - \delta + t_f} = 0$$

onde, E_s e E_f são os módulos de Young do substrato e do filme respectivamente. Logo,

$$\delta = \frac{E_f t_f (t_s + t_f)}{2(E_s t_s + E_f t_f)} \quad (38)$$

considerando-se que $t_f \ll t_s$ e supondo que nesta condição tanto o módulo de Young do filme seja igual ao do substrato o valor de δ será aproximadamente:

$$\delta \cong \frac{t_f}{2} \quad (39)$$

2.6.6 Cálculo da Força Resultante no Filme

Consideremos a figura 14, que mostra as forças no filme e no substrato. O cálculo da força resultante no filme (F_f) nestas condições pode ser feito aplicando a condição de equilíbrio dos momentos em relação ao plano neutro (momento devido a flexão) onde temos que o momento do filme M_f é igual ao momento do substrato M_s , resultando assim na expressão 40.

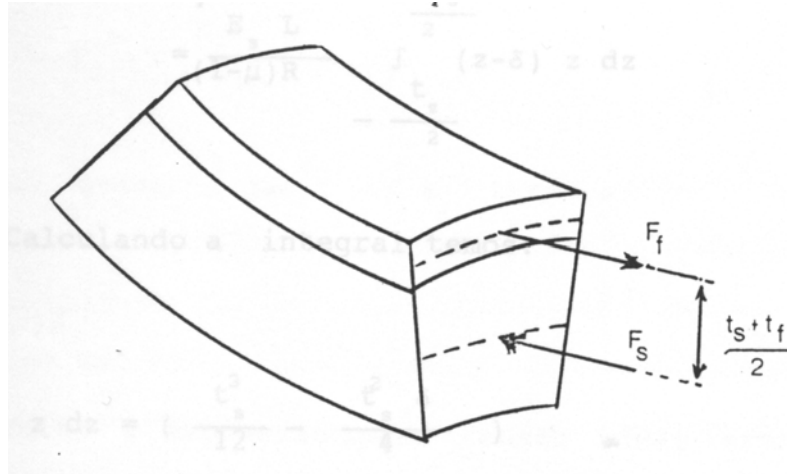


Figura 14: Forças resultantes aplicadas em um filme e seu substrato para uma tensão mecânica de tração.

$$F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = - \int_{substrato} z \sigma dA \quad (40)$$

Para o eixo y está deslocado da distância δ , conseqüentemente a nova expressão para σ se escreve:

$$\sigma = - \frac{E_s}{(1 - \mu)R} (z - \delta) \quad (41)$$

Portanto, aplicando a equação 41 no lado direito da equação 40 teremos:

$$\begin{aligned} F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) &= \frac{E_s L}{(1 - \mu)R} \int_{substrato} (z - \delta) z dz \\ &= \frac{E_s L}{(1 - \mu)R} \int_{-\frac{t_s}{2}}^{+\frac{t_s}{2}} (z - \delta) z dz \end{aligned} \quad (42)$$

Sabendo-se que $\delta = \frac{t_f}{2}$, temos que a equação 42 torna-se:

$$F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = \frac{E_s L}{(1 - \mu)R} \frac{t_s^3}{12} \quad (43)$$

Considerando $t_f \ll t_s$ teremos:

$$F_f = \frac{E_s L t_s^2}{6(1 - \mu)R} \quad (44)$$

Então a expressão para a tensão média armazenada no filme, definida como a força média resultante na seção reta do filme sobre a área desta seção será:

$$\langle \sigma \rangle \cong \frac{F_f}{L t_f} = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \mu) t_f} \frac{1}{R} \quad (45)$$

podendo está ser escrita como

$$\langle \sigma \rangle \cong \frac{F_f}{L t_f} = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \mu) t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (46)$$

onde R_f e R_i é o raio de curvatura do conjunto filme/substrato, medido após e antes da deposição respectivamente.

Para a determinação do raio de curvatura do substrato e do conjunto filme/substrato utiliza-se a expressão 47,

$$R = 2(L + d) \frac{\Delta L}{\Delta x} \quad (47)$$

onde:

ΔL = variação do deslocamento dos pontos de incidência do laser sobre a amostra;

Δx = variação do feixe de laser projetado sobre o anteparo;

$L+d$ = caminho ótico percorrido pelo feixe de laser.

Sendo os parâmetros μ e E_s conhecidos, t_s e t_f as respectivas espessuras do substrato e do filme também conhecidos, basta medir experimentalmente R , que corresponde à diferença nos raios de curvatura antes e após à deposição polimérica, para poder se obter a tensão mecânica interna residual.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA

Para a síntese dos filmes, obtidos a partir do diglime (dietilenoglicoldimetil-éter) utilizou-se um reator de aço inoxidável mantido a pressões entre 120 e 440 mTorr, sendo o plasma excitado por uma fonte de rádio frequência operando em 13,56 MHz.

As descargas de rádio-freqüência, foram geradas no interior de um reator cilíndrico de 9,2 litros, medindo aproximadamente 22 cm de diâmetro por 25cm de altura. Este reator contém entradas para medidores de pressão, sistema de bombeamento, entradas de gás e vapores e dispositivos para análise do plasma, como espectroscopia de massa e ótica. Uma visão global do sistema está mostrado na figura 15 e no diagrama esquemático da figura 16.

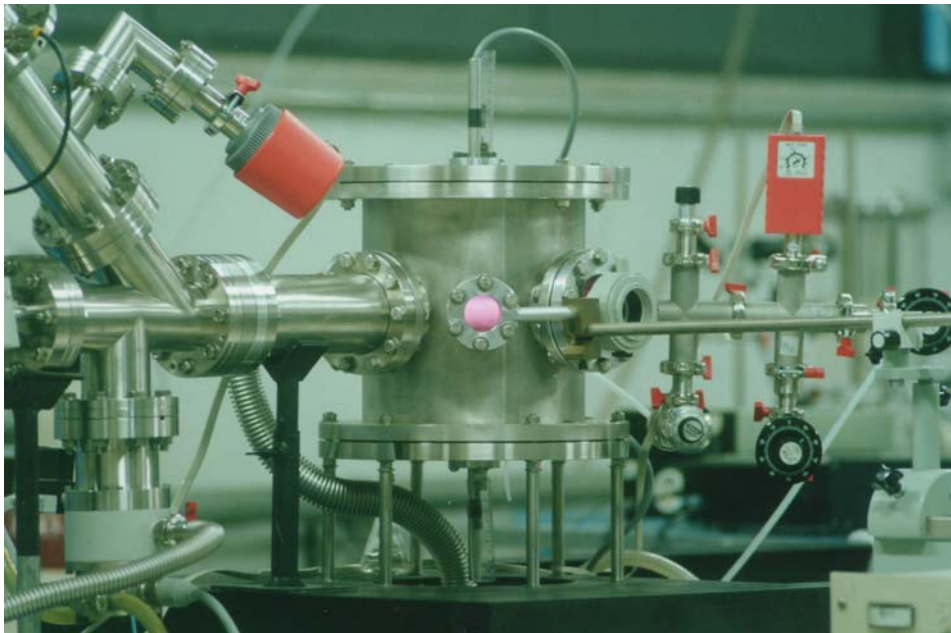


Figura 15: Foto do sistema de deposição utilizado no Laboratório de Física dos Plasmas da FEG- Unesp.

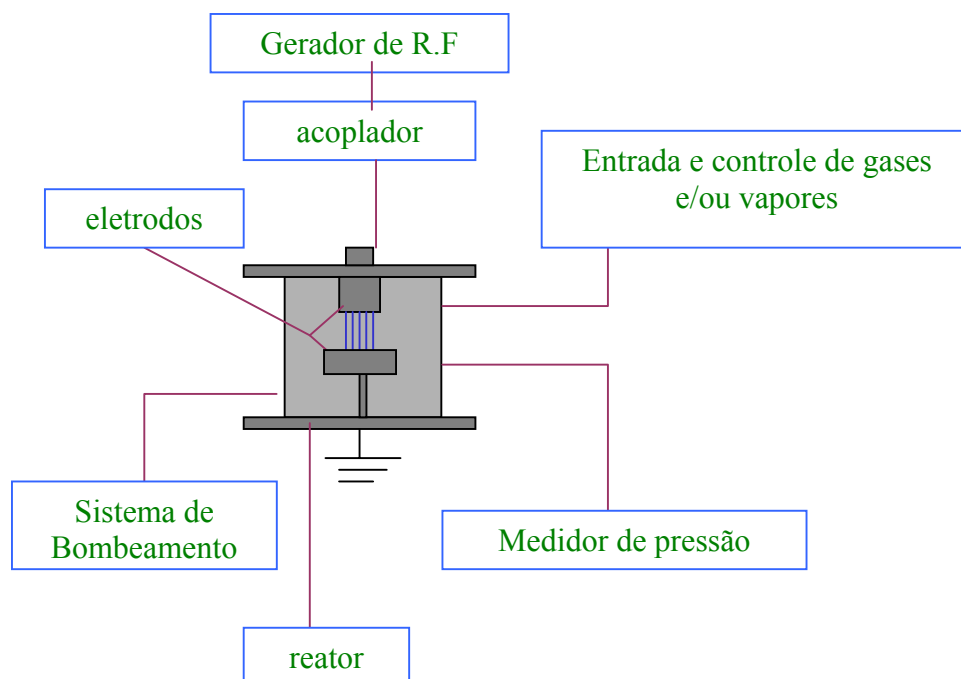


Figura 16: Diagrama esquemático do sistema utilizado na confecção dos filmes.

O sistema de vácuo o qual bombeia o reator e as tubulações é composto por um conjunto de bombas mecânica e turbomolecular que atingem pressões menores que 10^{-6} Torr.

A admissão de vapores é feita através de válvulas tipo agulha e os fluxos dos gases são controlados por fluxômetros eletrônicos da Edwards modelo 825- série B.

O monômero diglime na condição normal de temperatura e pressão se apresenta na forma líquida, assim foi preciso mantê-lo em um recipiente metálico de 20 cm³ de volume interno e inseri-lo no reator por diferença de pressão entre o recipiente que o continha e o próprio reator. Sua admissão é controlada por válvulas tipo abre/fecha e agulha e seu fluxo é avaliado por meio da medida de duas pressões estabelecidas em tempo pré-determinado.

Para que o monômero atingisse o estado de vapor, necessitou que este fosse aquecido à temperatura de 60 °C, através de mantas térmicas. Além do aquecimento deste recipiente que continha o monômero foi também necessário aquecer toda a tubulação entre o recipiente do monômero e o próprio reator à uma temperatura

próxima de 50°C para evitar a condensação do monômero e otimizar o processo de bombeamento, evacuação e deposição dos filmes.

Na parte interna do reator, encontram-se dois eletrodos circulares de aço inox, medindo 10 cm de diâmetro, dispostos de forma paralela e com regulagem da distância entre eles. O eletrodo inferior é regulável e o superior é mantido fixo. Os polímeros foram crescidos em substratos colocados sobre o eletrodo inferior.

3.2 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO SISTEMA

Para a síntese do material em estudo, utilizou-se os seguintes parâmetros de operação do sistema:

- Pressão de fundo no reator próxima de 5×10^{-4} Torr;
- Pressão de fundo com a inserção do monômero em torno de 7×10^{-2} Torr;
- Pressão de operação ajustada com a válvula agulha de 120, 220, 320 e 440 mTorr;
- Potência de rádio-freqüência fixa em 5W, para as pressões anteriores;
- Potência de excitação de 10, 20, 30 e 40 W (para a caracterização ótica);
- Tempo de duração da descarga equivalente à 90 minutos.

3.3 SISTEMA DE MEDIDA DA TENSÃO MECÂNICA INTERNA RESIDUAL

Os filmes poliméricos foram depositados sobre substratos de vidros medindo 3,0 cm x 0,3 cm x 0,02 cm, portanto com plenas condições de serem encurvados quando recobertos com o filme polimérico.

A tensão mecânica residual interna dos filmes foi determinada pela equação (46), mostrada no item 2.6.5 do item 2. Como a espessura do substrato é conhecida ($t_s = 0,02$ cm), a espessura do filme pode ser medida experimentalmente e as constantes

elásticas do substratos também são conhecidas ($E_s = 7,0 \times 10^{10}$ Pa e $\mu = 0,22$), resta determinar os raios de curvatura do substrato antes e depois da deposição, respectivamente R_i e R_f . Os raios são determinados no sistema mostrado na figura 17, que é composto de um sistema ótico que mede o raio de curvatura através da reflexão do feixe de laser, de um porta amostra constituído por duas peças de cobre. Uma delas tem um canal de largura aproximadamente igual ao da tira de vidro e a outra com relevo que permite o encaixe no canal. A amostra é fixada por uma de suas extremidades através destas duas peças. Este dispositivo permite uma ótima repetibilidade na colocação das amostras. O sistema ótico é constituído por um laser He-Ne com potência de 0,5 mW, dois espelhos paralelos e um anteparo colocado na posição vertical sobre o qual se projeta o feixe de laser. Os dois espelhos podem ser transladados horizontalmente por meio de um parafuso micrométrico.

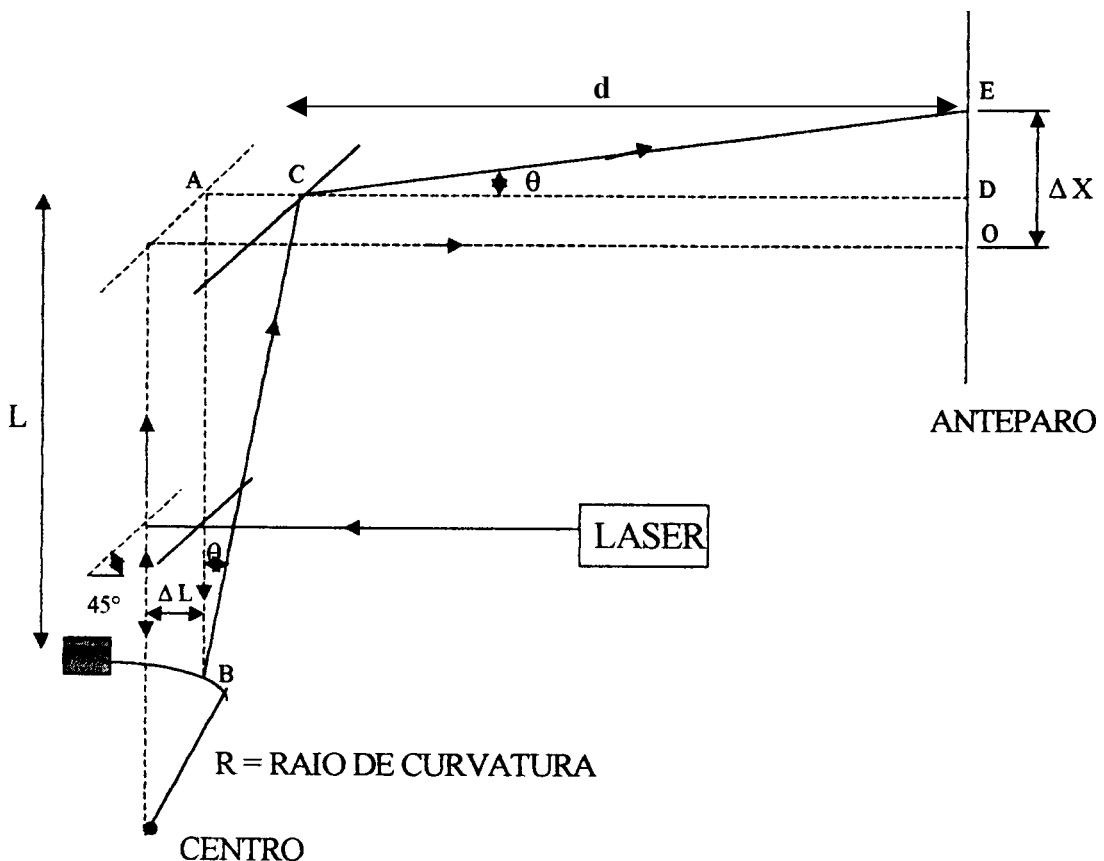


Figura 17: Diagrama esquemático do sistema de medida da tensão mecânica.

Para a determinação do raio de curvatura das amostras, utiliza-se a equação 47, sendo que para o nosso sistema utilizou-se $d = 208,5$ cm e $L = 28,8$ cm, tal que $L + d = 237,3$ cm .

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR

Para esta etapa, os filmes foram depositados sobre substratos de vidro recobertos com filme fino de alumínio. Os substratos medindo 2,0 cm de comprimento por 1,0 cm de largura, acessíveis ao espectrofotômetro infravermelho modelo Jasco 410, instalado no Laboratório de Processamento de Materiais a Plasma FEG-UNESP, operando na faixa compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} .

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓTICOS

As medidas que levariam à determinação dos parâmetros óticos, como índice de refração, coeficiente de absorção e gap ótico, foram realizadas em um espectrofotômetro ultra-violeta visível modelo Cary 300, instalado no Laboratório de Física IFWG- UNICAMP, operando entre 180 e 800 nm. Os substratos utilizados foram lâminas de quartzo planas e polidas, medindo 2,0 cm de comprimento, 1,0 cm de largura e 0,1 cm de espessura. Utilizou-se quartzo como substrato, para evitar interferência e absorção da radiação ultravioleta próximo de 200 nm, onde o substrato de vidro de microscopia interferiria na medida de forma substancial.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE

Para as medidas de ângulo de contato, energia de superfície e trabalho de adesão, as amostras foram depositadas sobre lamínulas de microscópio planas e polidas, da mesma natureza daquelas utilizadas para as medidas de tensões mecânicas. No entanto, neste caso os substratos mediam 2,0 cm de comprimento por 1,0 cm de largura. Estas análises foram feitas em um goniômetro automatizado modelo Ramè-

Hart 100, instalado no Laboratório de Processamento de Materiais a Plasma FEG-UNESP, cuja seringa permitia o controle preciso das admissões dos líquidos (água deionizada e dióxido-metano) utilizados no processo de medida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTRUTURA MOLECULAR

Os espectros infravermelhos dos filmes poliméricos, obtidos a partir do monômero inicial diglime, utilizando a técnica de espectroscopia infravermelha, estão ilustrados na figura 18. Os espectros apresentados nesta figura correspondem a filmes poliméricos sintetizados nas pressões de 120, 220, 320 e 440 mTorr, e potência de excitação de rádio-freqüência fixada em 5 W.

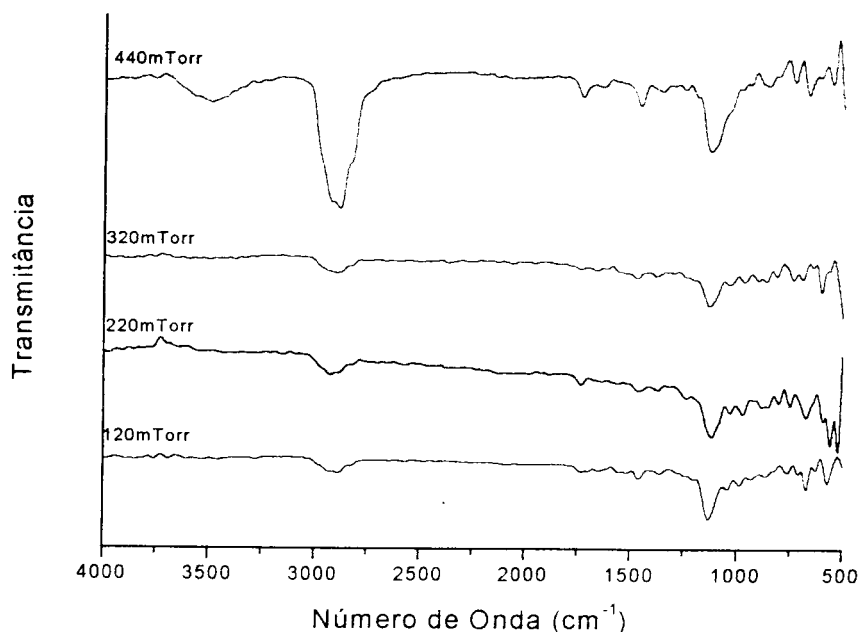


Figura 18: Espectros de transmissão no infravermelho de filmes de diglime polimerizado. As amostras foram feitas na potência de 5W e em pressões que variaram de 120 a 440 mTorr.

Os espectros mostrados na figura 18, apresentam as principais ligações químicas correspondentes a esta família de polímeros. A tabela 1, sumariza estas ligações.

Tabela 1: Principais ligações moleculares obtidas para os polímeros da figura 18.

Ligação Química	Numero de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional
O – H	3500-3200	Estiramento
C – H	3000-2900	Estiramento
C = O	1650-1730	Estiramento
C – H	1440-1380	Deformação Angular
C – O	1200-1000	Estiramento
C – O – C	1200-1100	Estiramento

Analisando os espectros infravermelhos da figura 18, observamos que os mesmos tipos de vibrações moleculares são mantidos embora hajam alterações nas intensidades relativas delas. A banda de absorção correspondente ao estiramento C-H na região entre 3000 e 2900 cm^{-1} aumenta significativamente quando a pressão no reator foi aumentada de 120 para 440 mTorr. No entanto, as absorções associadas aos estiramentos C-O e C-O-C se mostram com comportamento inverso. Ou seja, elas são mais pronunciadas quando os polímeros são produzidos em pressões mais baixas.

Dessa forma o polímero produzido na pressão de 440 mTorr, apesar de ter os mesmos grupos funcionais que o polímero produzido na pressão de 120 mTorr, apresenta uma estrutura molecular diferente.

Procuramos quantificar estas duas bandas, uma vez que elas são as mais pronunciadas nos espectros dos polímeros obtidos. Para tanto, foram calculadas as absorções integradas que representam as densidades de ligações C-H na região de 3000-2900 cm^{-1} e C-O na região 1200-1000 cm^{-1} .

As figuras 19 e 20 mostram respectivamente, os comportamentos dos valores encontrados para a absorção integrada, para as bandas anteriormente citadas, é a razão entre os valores da absorção integrada calculada para as bandas C – O – C e C – O e da banda C – H.

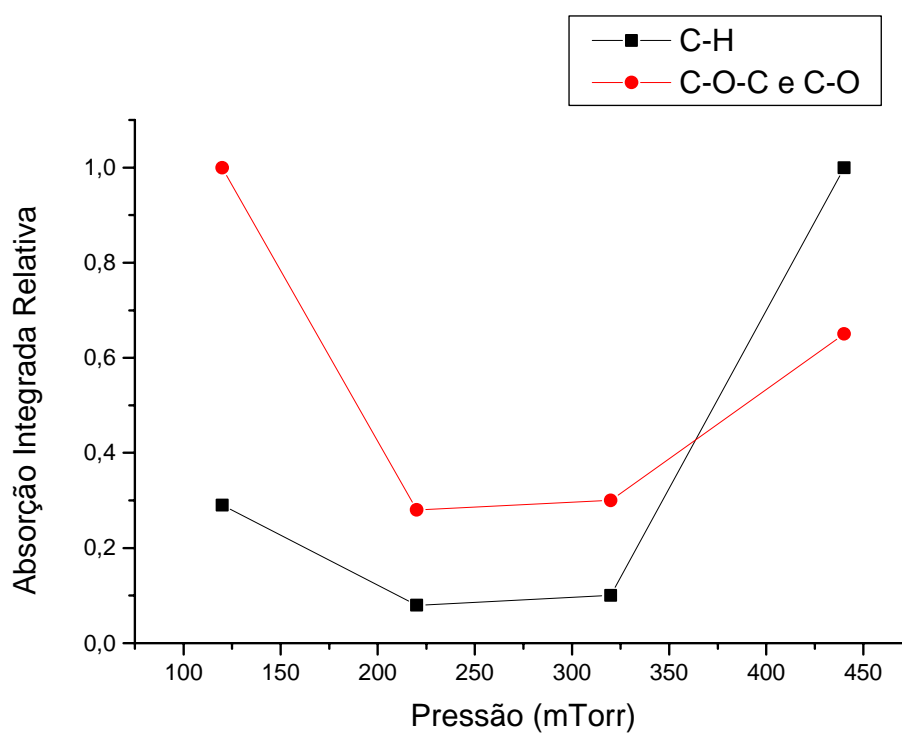


Figura 19: Absorções integradas relativas para as bandas em $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ e $1200-1000\text{ cm}^{-1}$.

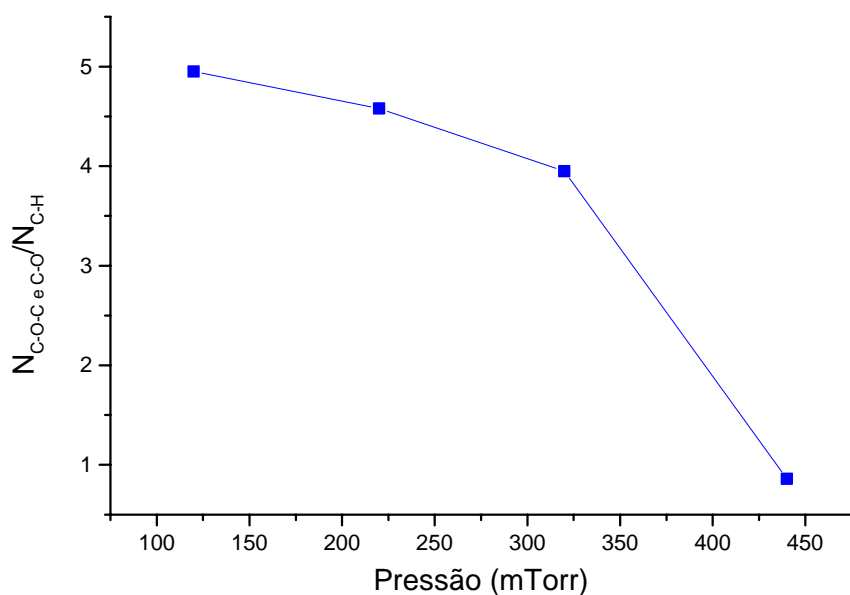
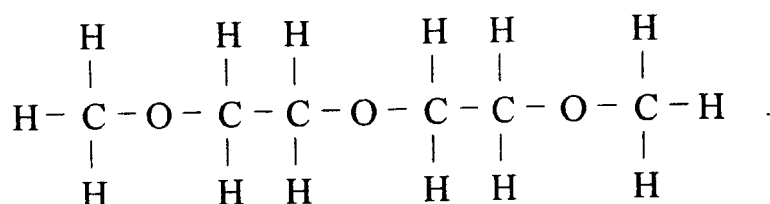


Figura 20: Razão entre as absorções integradas das bandas em $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ e $1200-1000\text{ cm}^{-1}$.

A figura 19 evidencia os comportamentos das intensidades das bandas de absorção observados nos espectros da figura 18, para os filmes depositados nas pressões de 120 a 440 mTorr. Tanto C-H quanto C-O e C-O-C decaíram quantitativamente nos filmes produzidos entre 120 e 320 mTorr. Em 440 mTorr, os polímeros apresentaram maiores intensidades destas ligações em suas estruturas.

Para justificar os comportamentos das absorções mostradas na figura 19, dividimos as absorções correspondentes as bandas 3000-2900 cm^{-1} pelas absorções mostradas nas bandas 1200-1000 cm^{-1} . A partir deste resultado, os polímeros obtidos em pressões mais elevadas tendiam a serem ou apresentarem estruturas moleculares mais ramificadas, em consequência da preponderância das ligações entre carbono e hidrogênio.

A figura 21 mostra o espectro infravermelho do monômero diglime, cuja estrutura química é dada por :



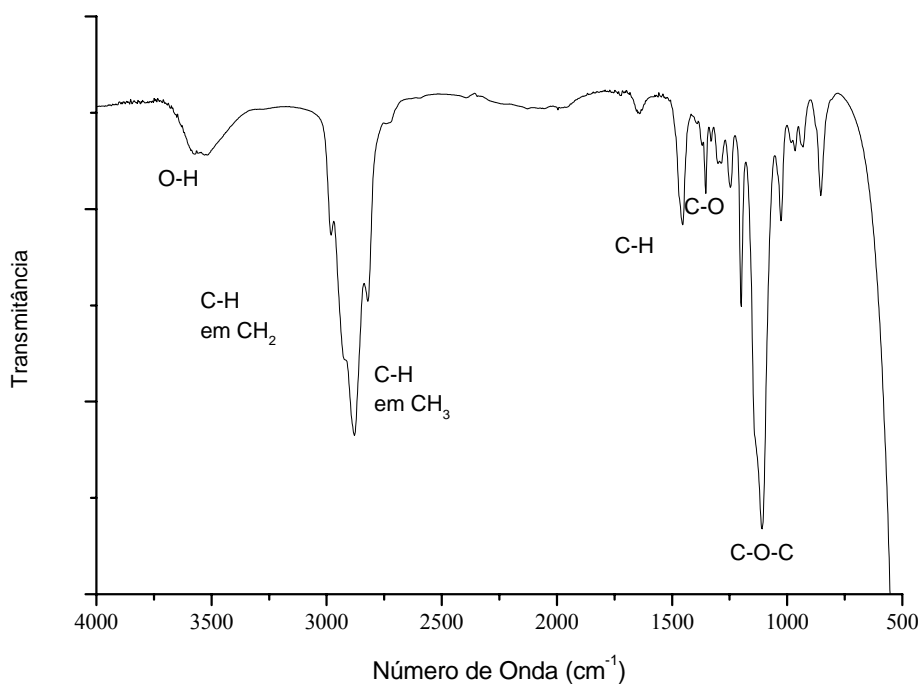


Figura 21: Estrutura molecular do monômero diglime.

Esta estrutura é linear e bem comportada, onde a cadeia principal apresenta alternativamente C-O e C-C. Comparando o espectro da figura 21 com os espectros dos filmes polimerizados a partir do diglime na figura 18, constatamos uma semelhança entre o monômero e os filmes poliméricos. Praticamente todas as absorções observadas nos espectros dos filmes estão presentes também no espectro do monômero. Por outro lado as fórmulas químicas descritas no item 2.2 e reescritas como



que representam materiais poliméricos depositados por mecanismos químicos e não pela polimerização a plasma, também se assemelham à estrutura química do monômero diglime. Portanto os materiais polimerizados a plasma, cujos espectros são mostrados na figura 18, se assemelham à estrutura química dos materiais PEO e PEG. Assim, os polímeros obtidos a plasma podem ser classificados como “PEO-like” e “PEG-like”.

Retomando a própria figura 18, obedecidas as proporções e intensidades relativas, o espectro infravermelho correspondente ao filme polimerizado na pressão de 120 mTorr tende a ser mais “PEO-like” que o filme na pressão de 440 mTorr. Desta forma a deposição de filmes mais “PEO-like”, com estruturas menos ramificadas, requer que os mesmos sejam polimerizados a pressões mais baixas.

4.2 CRESCIMENTO DO FILME POLIMÉRICO

Como exposto no item 2, o polímero sintetizado via plasma é proveniente de recombinações de fragmentos atômicos e moleculares no interior de um plasma gerados a partir de um vapor e/ou gás orgânico. Assim sendo, este polímero pode ser tanto crescido numa interação plasma-superfície, como seria em um substrato qualquer e/ou nas paredes do reator em contato com o plasma, bem como ele poderia ser formado também em suspensão, sem qualquer contato com uma superfície.

A figura 22, mostra o comportamento da taxa de deposição média tomada a diferentes pressões de operação e potência de excitação fixa em 5 W.

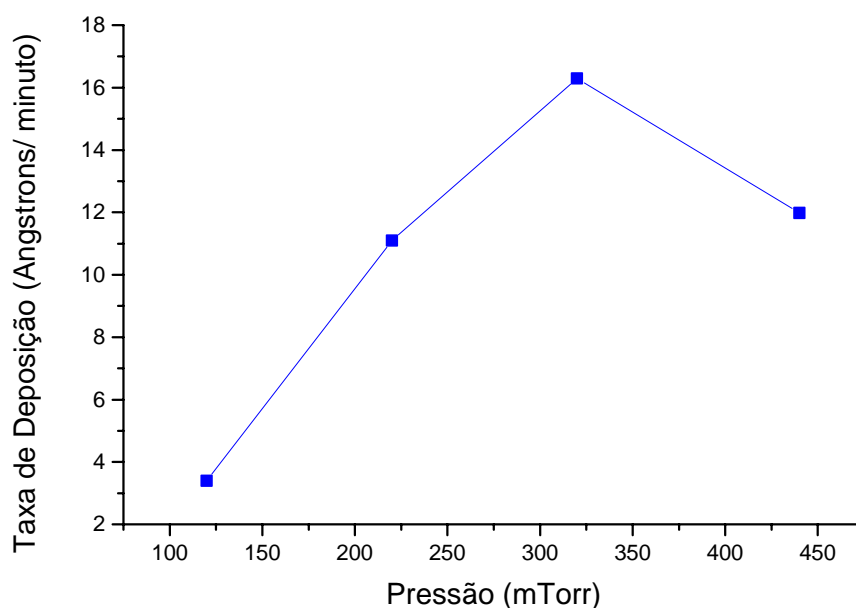


Figura 22: Variação da taxa de deposição do DIGLIME polimerizado em função da pressão para potência de excitação fixa de 5 W.

Entre 120 e 320 mTorr observamos um acentuado acréscimo na taxa de deposição. Para a interpretação deste aumento, deve-se lembrar que os elétrons, entre os vários canais presentes no plasma, são muito importantes nos processos de fragmentação das moléculas do DIGLIME. Como resultado das fragmentações, este tipo de plasma tem na espécie química ou radical CH na fase plasma, um dos responsáveis pela formação do filme polimérico.

É sabido da literatura (Vulpio, 1997; Mota, Shiosawa, Durrant e Moraes, 1995), tais como em descargas envolvendo hidrocarbonetos e etileno-glicóis/éteres, que o comportamento das densidades de ligações químicas C – H num polímero é inverso ao comportamento das densidades da espécie precursora CH na fase plasma para determinadas pressões do monômero e potências de descarga.

Logo, o aumento na taxa de deposição até 320 mTorr pode ser resultado de um crescente aumento de espécies CH na fase plasma seguido de um concomitante decréscimo de ligações CH nos polímeros mostradas na figura 19, e por serem radicais livres os principais precursores na formação do polímero, estes estariam em maior quantidade disponível, seguido de recombinações para aumentar a taxa de formação polimérica.

Acima de 320 mTorr, como mostra a figura 22, o comportamento da taxa de deposição média é decrescente. Este decréscimo pode estar diretamente associado à formação de pó durante a deposição do filme polimérico.

A formação de pó durante o processo de polimerização foi inicialmente observado por Kobayashi e Bell (1973), em seus primeiros trabalhos à partir de descargas elétricas em etileno. O efeito do pó se tornou mais marcante quando se aumentou a pressão no interior do reator.

D'Agostino (1987) cita o efeito da pressão na formação de pó em polímeros provenientes de descargas elétricas em compostos carbonofluorados.

Para a formação do pó, salienta-se que fatores tais como alta potência injetada no plasma, monômeros com alta taxa de reação, alta taxa de fluxo, porém com longo tempo de residência e pressão alta são extremamente determinantes.

Quando o livre caminho médio diminui com o aumento da pressão, diminui-se a frequência de colisão entre as espécies ativas com a superfície responsável pela formação do filme e aumenta o mecanismo colisional entre as espécies na fase gás. No gás, ao se aumentar a pressão, o mecanismo de nucleação se torna enormemente competitivo com a deposição do filme. O pó polimérico é formado num plasma na fase gás e não na interface gás/superfície, onde o filme cresce por interação direta entre radical-superfície. Em muitas das vezes as partículas se tornam enormes e são influenciadas pela gravidade.

Desta forma, a queda na taxa de deposição média é consequência direta entre os mecanismos competitivos de formação polimérica envolvendo interações na fase plasma –gás e na fase gás-superfície. Para grandes concentrações de pó em suspensão, parte será embebida e/ou crescida junto ao filme fino, e parte será expelida do reator através do sistema de bombeamento. Como resultado, tem-se um decréscimo da espessura do material polimérico resultante para mais altas pressões, o que reflete na queda da taxa de deposição média do material. Além do que, com o aumento da pressão pode ocorrer uma maior fragmentação do monômero. Com isto, o filme pode ser formado por agrupamento menores de átomos e moléculas. Além disto, em pressões maiores o filme já depositado é mais bombardeado por espécies do plasma. Com isto, pode ocorrer a liberação de espécies leves (ou voláteis) como o hidrogênio. O resultado disto é o aumento da insaturação do polímero (formação de duplas e triplas ligações). Isto é demonstrado pelo surgimento no espectro infravermelho, das absorções atribuídas a C=O ($\cong 1720 \text{ cm}^{-1}$) e C=C ($\cong 1600 \text{ cm}^{-1}$). Finalmente, estes dois fatores (o crescimento por “blocos” menores e o aumento da insaturação) levam à formação de um filme mais denso, como sugerido pelo aumento do índice de refração, conforme mostrado mais adiante.

4.3 MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E TRABALHO DE ADESÃO.

As medidas do ângulo de contato foram feitas com o auxílio de gotas de água deionizada e de diiodometano, sendo que a partir dessas medidas pode-se evidenciar o

caráter hidrofílico/hidrofóbico do filme polimérico. Pode-se ainda estudar o comportamento da energia de superfície e do trabalho de adesão entre esses líquidos e a superfície do DIGLIME polimerizado. Na tabela 2, estão listados os resultados obtidos.

Tabela 2: Caracterização da superfície de amostras de DIGLIME polimerizado, a pressão variável de 120 a 440 mTorr e potência fixa de 5 W.

Pressão de Deposição (mTorr)	Ângulo de Contato (°), para água	Energia de Superfície (ergs)	Trabalho de Adesão (ergs /cm ²)
120	50	66	121
220	41	68	127
320	40	70	128
440	53	73	116

Observando a tabela 2 os valores de ângulo de contato para água, medidos e calculados estatisticamente apresentam uma incerteza de aproximadamente 5 % no seus valores, compreendidos entre 40° e 53° nas diferentes pressões de deposição. A partir desses valores de ângulo de contato podemos dizer que nossos polímeros apresentam uma natureza hidrofílica, pois apresentam ângulos de contato menores que 90°. Assim, uma variação na pressão de deposição de 120 para 440 mTorr, apesar de promover filmes poliméricos com estruturas moleculares ligeiramente diferentes, não foi suficiente para alterar o caráter hidrofílico dos filmes.

Na tabela 2 são também apresentadas medidas de energia de superfície e de trabalho de adesão, que não apresentam variações sensíveis ao aumento da pressão de deposição. Esses resultados são bastante significativos, pois o comportamento apresentado pelos valores de ângulos de contato é o inverso ao valor apresentado pelo trabalho de adesão. Um ângulo de contato que apresente um baixo valor causa conseqüentemente um valor alto do trabalho de adesão, como pode ser observado pela expressões 17 e 18 da seção 2.2.5 do item 2. Este aumento acarreta uma maior dificuldade para que o líquido se movimente sobre a superfície do filme polimérico de diglime polimerizado a plasma.

Com relação à energia de superfície, esta sofreu um aumento pouco significativo para a variação de pressão de deposição, o que pode ser creditado a um maior empacotamento das estruturas moleculares.

4.4 TENSÃO MECÂNICA INTERNA RESIDUAL

A figura 23, mostra a evolução temporal da tensão mecânica interna residual para filmes obtidos da polimerização do diglime na potência de 5W e pressões variáveis de 120 a 440 mTorr. As medidas ocorreram no intervalo de tempo de 600 segundos, tão logo os filmes saíram do reator. Entre a retirada do filme do reator e o início da primeira medida, mantivemos um tempo constante de 180 segundos.

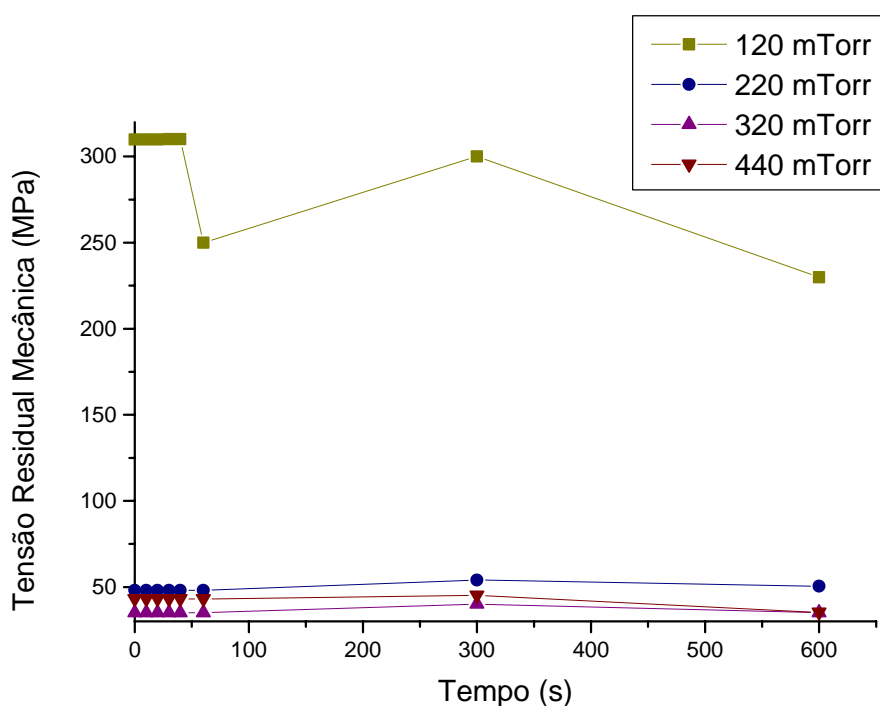


Figura 23: Evolução temporal da tensão mecânica interna residual medidas ao longo de 600 segundos para filmes produzidos com potência de 5 W e pressões entre 120 e 440 mTorr.

Uma primeira inspeção da figura 23, nos mostra valores de tensão mecânica residual σ , que excederam 300 MPa como visto para os filmes obtidos na pressão de 120 mTorr. Para os polímeros produzidos entre 220 e 440 mTorr a tensão mecânica

residual interna foi de aproximadamente 50 MPa. Estes valores de tensão estão dentro de uma faixa que foi observada para filmes finos poliméricos provenientes de plasmas de hidrocarbonetos (Mota, Galvão, Durrant, Moraes, Dantas e Cantão, 1995).

Observa-se nesta figura que o comportamento de tensão ao longo do tempo permaneceu praticamente constante independente das condições sob as quais os polímeros foram obtidos. Este resultado é um forte indício de que estes filmes poliméricos são bastante estáveis quando produzidos com estes parâmetros operacionais. Constatou-se ainda que a tensão mecânica interna residual foi de natureza compressiva, em função da expansão do filme sobre o substrato, como discutido na seção 2.5.1 do item 2.

Variações críticas da tensão interna normalmente podem ocorrer nos primeiros 15 minutos, tão logo o filme deixe o reator, pois neste intervalo é grande a possibilidade da incorporação de contaminantes atmosféricos, tal como o oxigênio residual ou vapor d'água e mesmo ainda por variação térmica abrupta. Assim, fica reforçada mais uma vez a estabilidade desses materiais, face à constância dos valores de tensão nos primeiros minutos de medição. Com esses mesmos filmes fizemos um acompanhamento temporal por um período de 60 dias e não observamos alterações nos valores das tensões mecânicas anteriormente medidas. A partir do gráfico da figura 23, foi montado o gráfico apresentado na figura 24. Os pontos deste gráfico correspondem a valores de σ medidos para os diferentes filmes produzidos em diferentes pressões, sendo cada medida realizada 3 minutos após o respectivo filme ter sido retirado do reator.

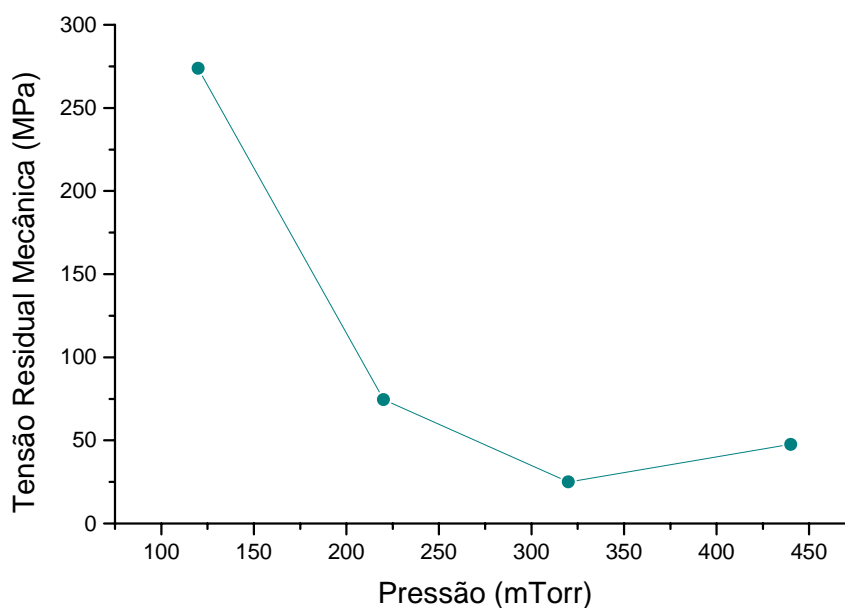


Figura 24: Comportamento de tensão mecânica interna residual em função da pressão de deposição, para potência de excitação de r.f de 5W imediatamente após as amostras serem retiradas do reator medida.

Nesta figura observa-se um decréscimo da tensão para os filmes produzidos em maiores valores da pressão. Este decréscimo, ou alteração do valor de σ é decorrente da alteração estrutural dos filmes, conforme foi mostrado na figura 18. A figura 20 reforça quantitativamente estas alterações estruturais em função da pressão de deposição dos polímeros. Embora o comportamento de queda da tensão mecânica em função do aumento da pressão de deposição mostrada na figura 24 não seja semelhante ao comportamento das alterações estruturais no polímero, ilustrado na figura 20, que também mostra uma maior ramificação na estrutura polimérica, indica que a tensão mecânica é fortemente dependente do nível de ramificação do polímero.

A figura 25, também construída a partir da figura 23, mostra o mesmo comportamento da evolução da tensão mecânica interna residual em função da pressão. Este gráfico foi montado para os pontos de medições das diferentes amostras, tomadas no quinto minuto após o início das medidas.

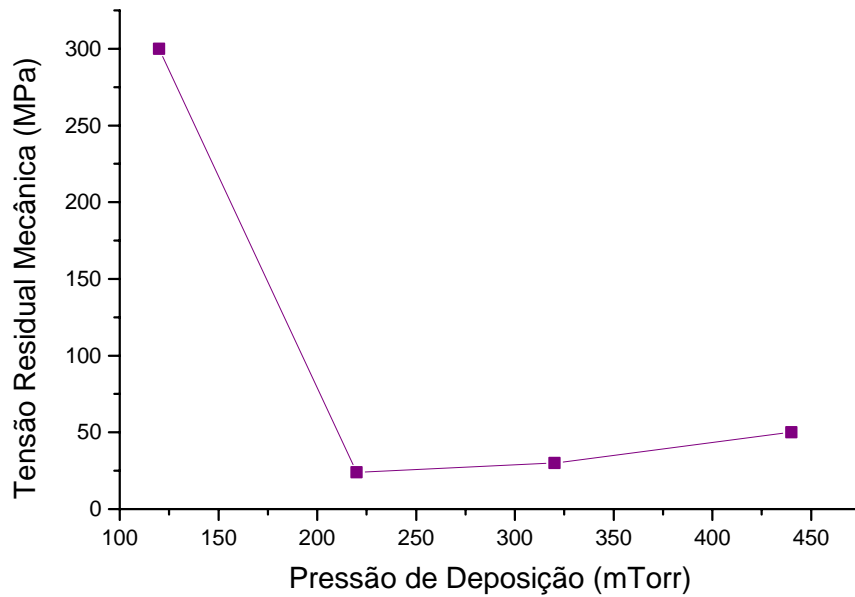


Figura 25: Tensão mecânica interna residual em função da pressão de operação para a potência de 5 W, 300 segundos após a primeira medida ter sido realizada.

O decréscimo de σ em função da pressão apresentado nas figuras 24 e 25 podem também ser correlacionado com os valores obtidos para a taxa de deposição dos filmes, mostrada na figura 22. Como pudemos ver na figura 22 à medida que se aumenta a pressão de operação aumenta-se a taxa de deposição até um valor limite de pressão, que no presente trabalho foi de 320 mTorr. A partir desse valor observou-se um decréscimo na taxa de deposição, o qual foi creditado, entre outros fatores à formação de pó durante a descarga.

A polimerização a plasma tem a característica peculiar de resultar em polímeros que são produtos de blocos que geram as cadeias ramificadas. Estes blocos podem ser constituídos de pequenas cadeias compostas de radicais produzidos na fase plasma (Yasuda, 1985). A edificação desses blocos pode produzir um efeito expansivo no filme, a qual causa uma tensão mecânica interna residual de natureza compressiva na interação polímero /substrato como pode-se observar nos resultados obtidos. O decréscimo da tensão mecânica com o aumento da pressão de operação é um indicativo de que estes blocos que se formam diminuem de tamanho para maiores pressões. Isto faz com que a estrutura polimérica do filme obtido seja mais compacta

e ramificada, em concordância com os espectros infravermelhos, anteriormente exibidos.

4.5 PROPRIEDADES ÓTICAS

Para se investigar as características óticas, inicialmente observa-se a coloração do polímero sintetizado. Este é um fato observacional que pode ou não definir profundas modificações óticas no filme. Os filmes obtidos em diferentes pressões de deposição se mostraram quase que completamente transparentes à radiação visível. Eles são ligeiramente foscos quando comparados a transparência ótica do quartzo polido. As figura 26 e 27, respectivamente, mostram o comportamento da transmitância ótica e da refletância em função do comprimento de onda da radiação visível para os filmes depositados a 5 W de potência e pressões entre 120 e 440 mTorr. É apresentada também a transmitância do quartzo que foi o tipo de substrato usado para este tipo de caracterização.

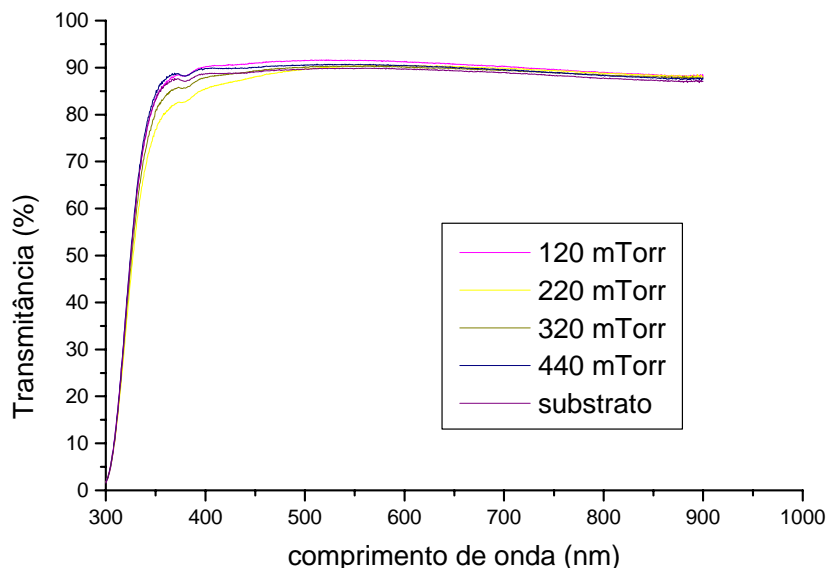


Figura 26: Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados a pressões variáveis de 120 a 440 mTorr e potência de excitação de rádio-freqüência fixada em 5W.

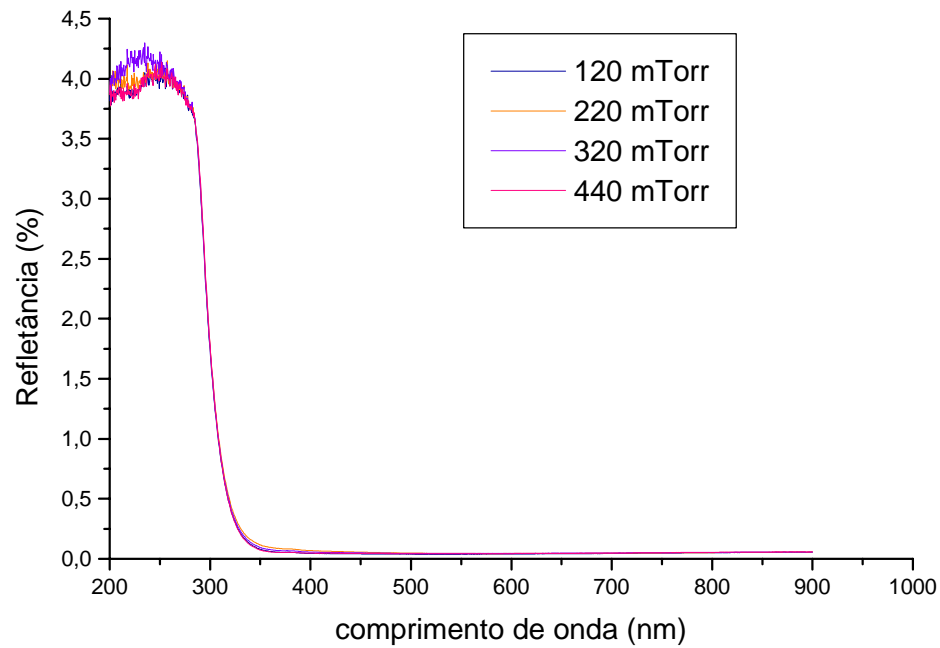


Figura 27: Espectro de refletância dos filmes depositados em pressões variáveis de 120 a 440 mTorr e potência fixa de 5W.

A partir dos espectros de transmitância e refletância, levando em consideração a teoria descrita para as propriedades óticas da seção 2.4.2 do item 2 foram obtidos os coeficientes de absorção em função da energia do fóton para os polímeros, como ilustra a figura 28.

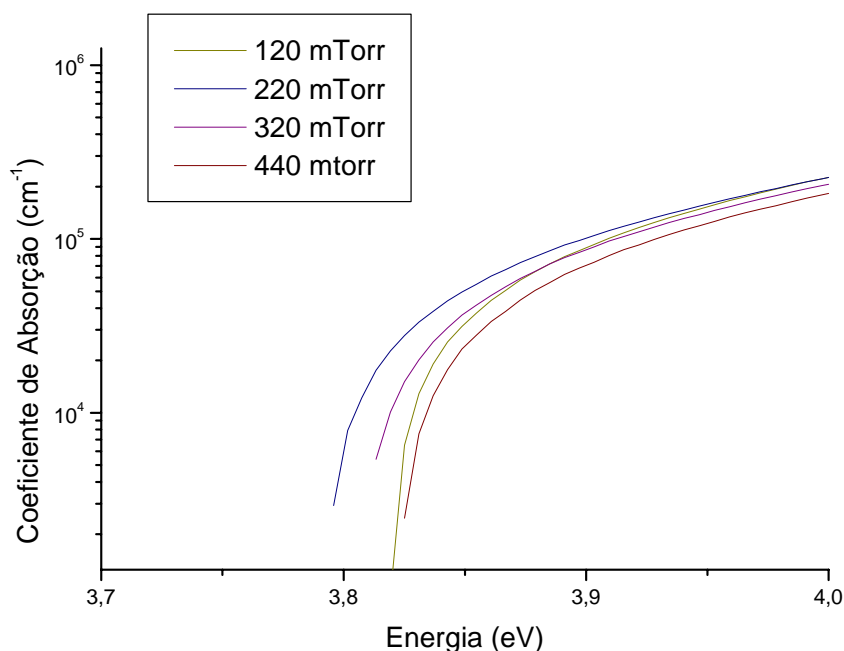


Figura 28: Coeficiente de absorção dos filmes, em função da energia do fóton de luz incidente, para amostras depositadas em um potência fixa de 5W e pressões variáveis de 120 a 440 mTorr.

Uma primeira inspeção na figura 28, mostra que o comportamento dos coeficientes de absorção obtidos para os filmes em diferentes pressões é semelhante. No entanto, este comportamento de α não mostra semelhança com nenhum tipo de material semicondutor, a partir do qual se pode calcular um gap ótico. Reforçando a teoria de propriedades óticas em um semicondutor, o gap ótico é calculado a partir da linearidade na região de baixa energia de uma curva característica do coeficiente de absorção versus energia do fóton (Mota, 1992). Para o polímero em estudo e para os polímeros depositados a plasma em geral, o coeficiente de absorção não apresenta linearidade a baixas energias do fóton. Desta forma não se pode calcular o gap ótico baseado nos modelos utilizados para semicondutores bem como diamantes dopados (Smith, 1984). As curvas da figura 28, no entanto, se assemelham a curvas de outros polímeros depositados a plasma, por exemplo, obtidos de hidrocarbonetos e siloxanos (Mota, Galvão, Durrant, Moraes, Dantas e Cantão, 1995).

Freeman e Paul (1979) propuseram um parâmetro para quantificar a absorção ótica para materiais que apresentam esta tendência de comportamento, embora este parâmetro também seja denominado gap ótico, ele não é nada mais que um valor comparativo entre os materiais que não obedecem à regra clássica dos semicondutores. Freeman e Paul definiram o gap ótico como sendo o valor de energia do fóton para o qual o coeficiente de absorção é 10^4 cm^{-1} .

A partir do coeficiente de absorção estabelecido em 10^4 cm^{-1} da figura 28 construída a figura 29. Esta figura descreve o comportamento do gap ótico em função da pressão com que os filmes foram produzidos. Observando esta figura nota-se que o gap ótico praticamente se manteve constante e próximo de 3,8 eV.

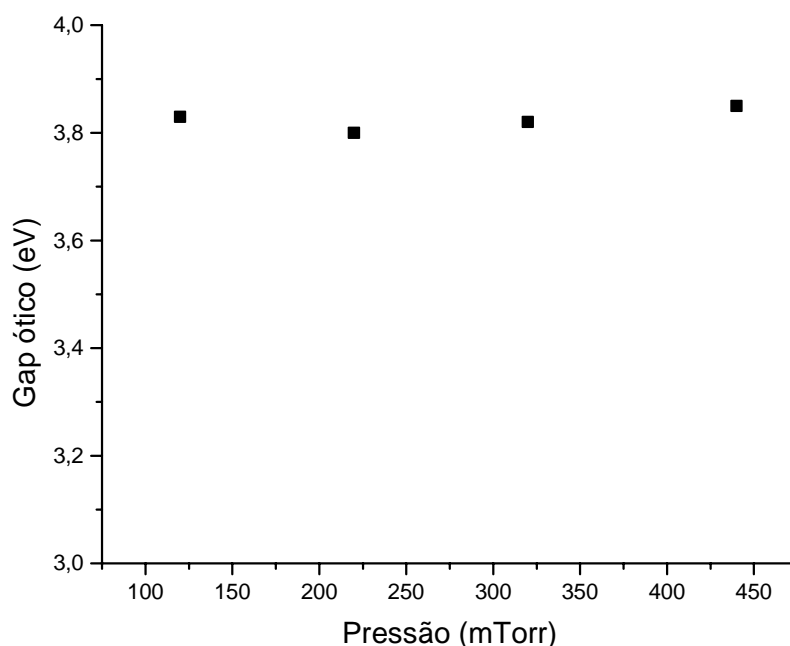


Figura 29: Gap ótico dos filmes poliméricos de diglime polimerizado a plasma em função da pressão de deposição, para potência fixa de 5W.

As propriedades óticas estão intimamente relacionadas com as propriedades estruturais. Embora as estruturas moleculares tenham apresentado ligeiras modificações uma das outras em função da pressão de deposição, estas modificações não foram suficientes para induzir modificações no gap ótico e no índice de refração destes materiais, que se mantiveram em torno de 1,5.

Como as propriedades óticas foram pouco influenciadas pelo parâmetro pressão de deposição, resolvemos manter fixa uma pressão de deposição, aquela de 120 mTorr, onde os filmes tendiam a ser mais “PEO-like” e “PEG-like” e variar a potência utilizada entre 10 e 40W .

As propriedades óticas foram então investigadas em amostras produzidas na pressão fixa de 120 mTorr e potências variáveis de 10, 20, 30 e 40 W. As figuras 30 e 31 mostram, respectivamente, os espectros de transmitância e refletância de diferentes filmes.

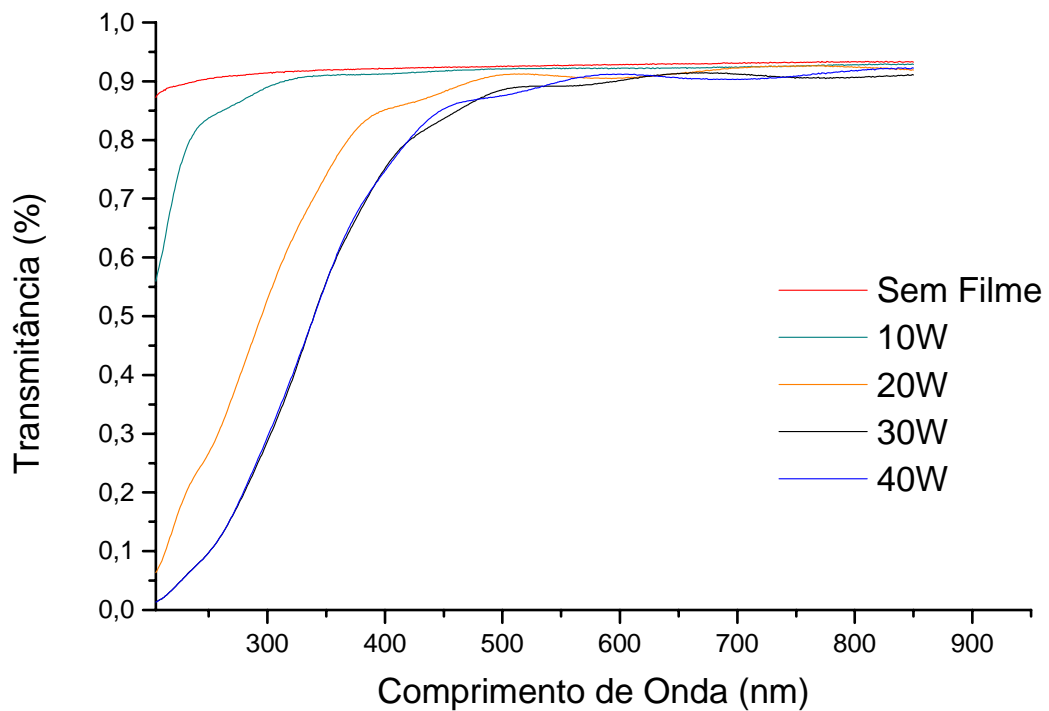


Figura 30: Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados a potência variável de 10 a 40 W de pressão fixa de 120 mTorr.

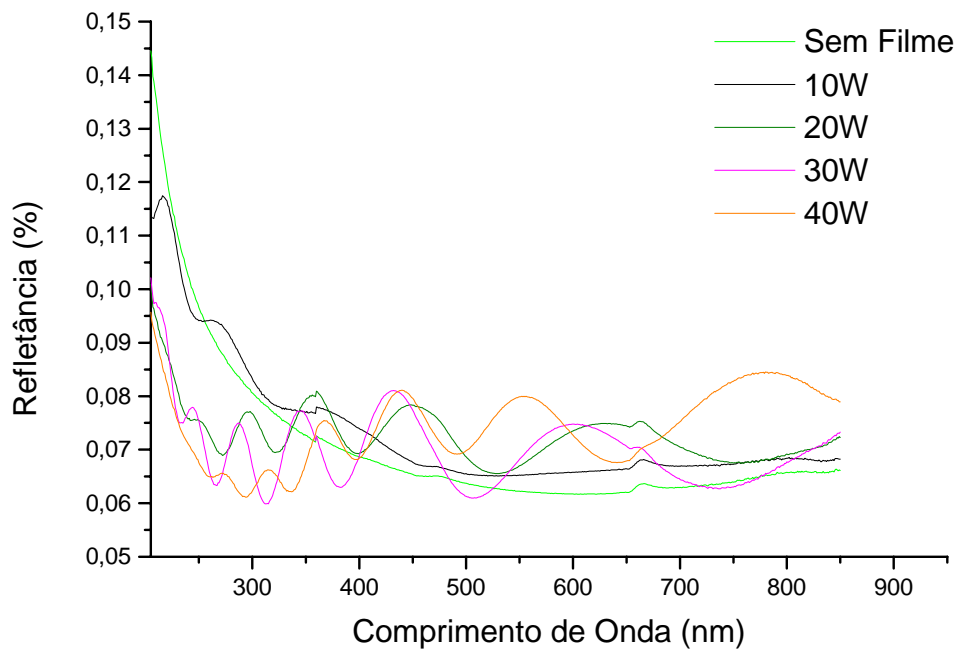


Figura 31: Espectro de refletância dos filmes depositados em potências de 10 a 40 W e pressão fixa de 120 mTorr.

Pela transmitância ótica, observamos que a coloração do filme não foi alterada embora a tonalidade tenha variado. O aumento da potência fez com que os filmes se tornassem ligeiramente mais escuros, embora ainda tenham se mantido relativamente transparentes. A partir dos espectros das figuras 30 e 31, foram calculados os coeficientes de absorção em função da energia do fóton, como ilustrado na figura 32.

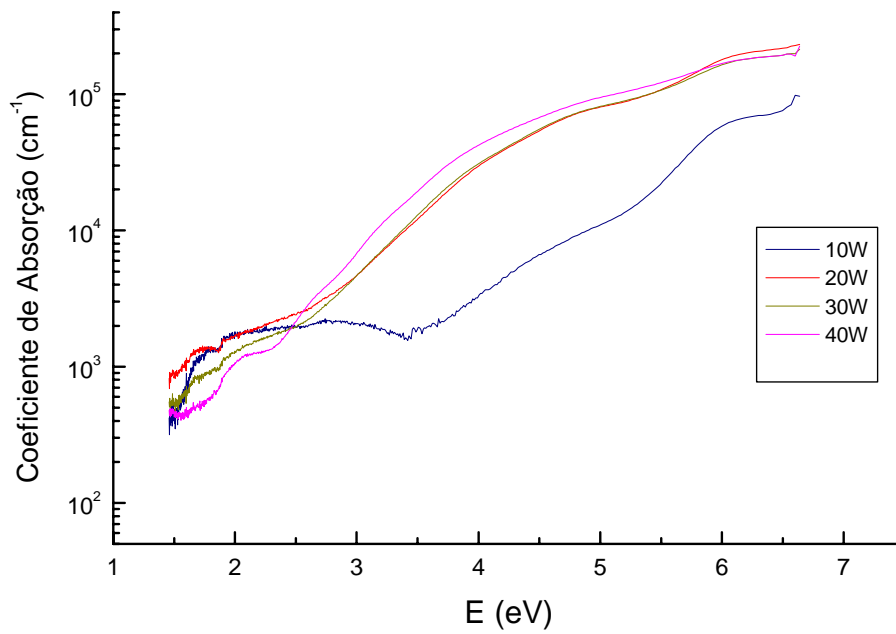


Figura 32: Coeficiente de Absorção dos filmes em função da energia do fóton de luz incidente para amostras depositadas em uma pressão fixa de 120 mTorr e potência de excitação entre 10 e 40 W.

A linha paralela ao eixo das energias passando pelo coeficiente de absorção em 10^4 cm^{-1} define o gap óptico cujo comportamento em função da potência está ilustrado na figura 33.

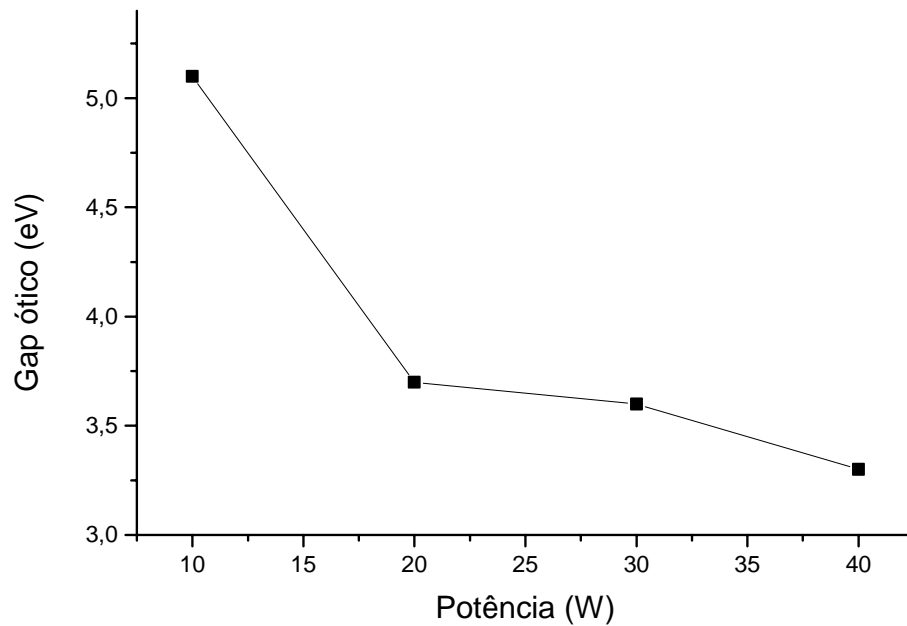


Figura 33: Gap Óptico dos filmes em função da potência empregada na deposição.

Pela figura 33 observou-se uma queda nos valores do gap óptico entre 5 e 3,3 eV para potências de 10 e 40 W . Variações no gap óptico desta natureza foram observadas também para filmes poliméricos depositados com plasmas de acetileno, hexametildisiloxano e benzeno (Mota, Galvão, Durrant, Moraes, Dantas e Cantão, 1995).

Esta variação no gap óptico em função da potência, pode ser relacionada às modificações observadas nos espectros infravermelhos destes polímeros: a quantidade de ligações entre carbono e hidrogênio, comparadas as ligações carbono -oxigênio – carbono são bem maiores nos filmes produzidos em potências mais elevadas.

A figura 34 mostra os respectivos espectros infravermelhos destes polímeros.

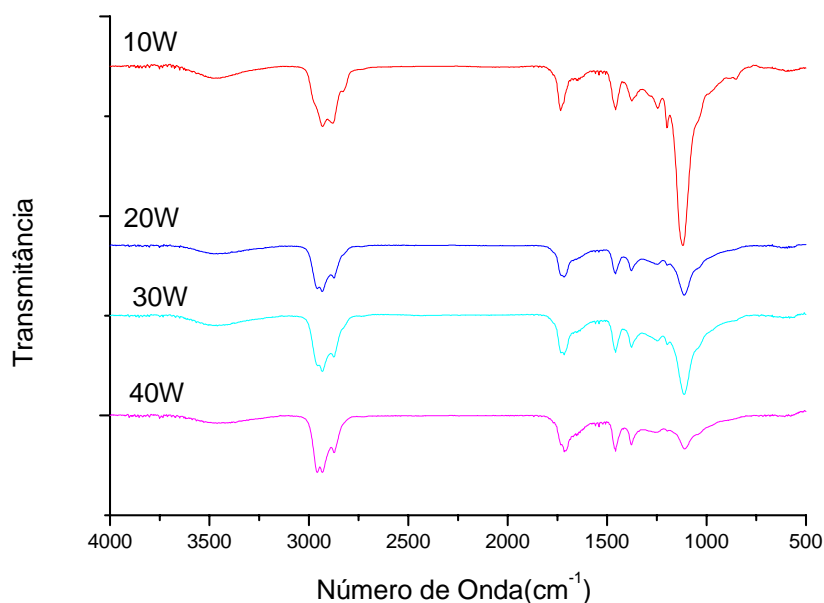


Figura 34: Espectros de absorção no infravermelho dos filmes de diglime polimerizado a plasma, depositados nas potências de 10, 20, 30 e 40W e pressão fixa de 120mTorr.

Pela figura 34, observamos que as bandas de absorção correspondem aos mesmos números de onda das bandas contidas nos espectros dos polímeros depositados à potência constante e pressão variável, listada na tabela 1. Portanto, o fator potência não altera as ligações químicas e sim as densidades de ligações dentro de uma mesma banda. A partir do cálculo da absorção integrada foi obtida no filme depositado com 10W uma densidade de ligações carbono-hidrogênio 6,2 vezes maior que nas demais amostras.

Assim os filmes produzidos na potência de 40 W devem apresentar estruturas químicas bem mais ramificadas que aquelas produzidas em potências menores, como o caso de 10 W.

A literatura comenta que em polímeros convencionais depositados por técnicas químicas e cujas cadeias são ordenadas, as ligações π e σ influenciam diretamente o gap ótico (Lavarda, Santos, Galvão e Laks, 1991; Delhalle e Delhalle, 1977; Dean, 1972). Em particular, o aumento das ligações σ , aquelas com a maior presença hidrogênio-carbono contribuem para a diminuição do gap ótico. Utilizando este

mesmo argumento e traçando um paralelo com os polímeros depositados a plasma, salientamos que o diglime polimerizado tende a diminuir sua organização estrutural aumentando as ramificações de suas cadeias principais. Através do aumento relativo das ligações carbono- hidrogênio com o aumento da potência, cresce a densidade de ligações σ . Essas ligações tendem a se tornar saturadas gerando cadeias menores aumentando a desordem e conseqüentemente, a ramificação polimérica.

Logo, da mesma forma que para os polímeros convencionais, pode-se creditar a diminuição do gap ótico em função da potência, a maiores ramificações das estruturas poliméricas para filmes finos produzidos a potências mais elevadas.

A figura 35 ilustra o comportamento do índice de refração dos filmes. Como pode ser observado, n aumenta com o aumento da potência. Este fato, como argumentado para o caso do gap ótico, pode ser atribuído a alterações da estrutura molecular do polímero. Espera-se que materiais com estruturas mais ramificadas, contribuam para o entrelaçamento das cadeias poliméricas gerando um material estruturalmente mais compacto resultando com isso em índices de refração de mais elevados.

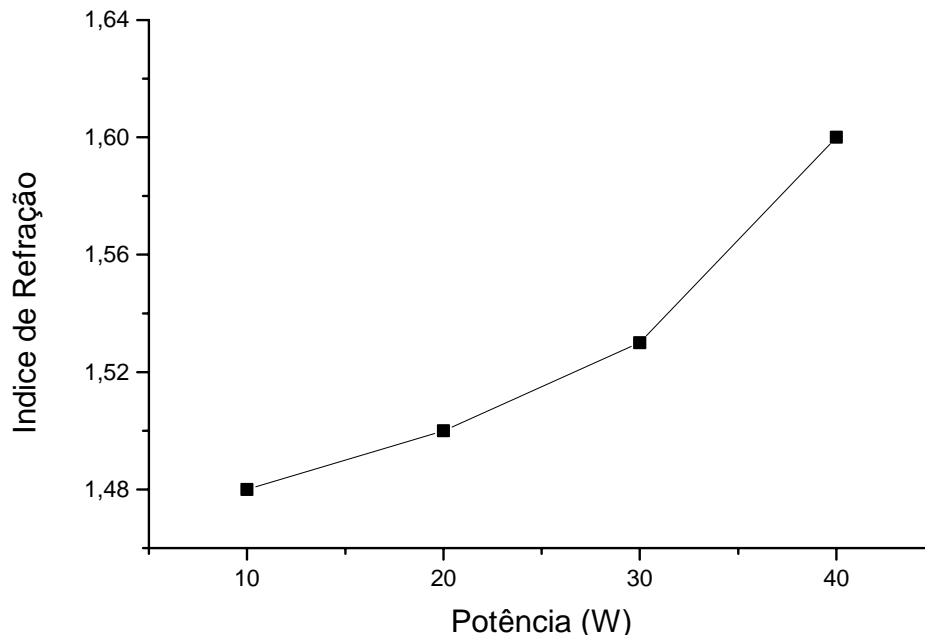


Figura 35: Índice de refração dos filmes poliméricos em função da potência de deposição para a pressão fixa em 120 mTorr.

5 CONCLUSÕES

O estudo da estrutura molecular dos filmes poliméricos, revelou que os mesmos grupos funcionais estiveram presentes nos diversos polímeros, produzidos nas mais variadas condições e/ou parâmetros de deposição. No entanto, concluímos que uma estrutura polimérica tipo PEO-Like menos entrelaçada só pode ser obtida em pressões e potências de deposição mais baixas. Sob tais condições, o plasma polimerizante é menos energético, o que favorece a deposição de um filme polimérico com estrutura molecular mais organizada.

As ligeiras modificações observadas nas estruturas moleculares dos polímeros depositados nas pressões de 120 a 440 mTorr, foram responsáveis pelas pequenas modificações nos valores das tensões mecânicas internas residuais, dos filmes. No entanto, elas não foram suficientemente fortes para alterar o caráter compressivo observado nas amostras. Esse é um bom indício para justificar a estabilidade mecânica dos polímeros, que sempre se mantiveram bastante aderidos aos substratos onde foram depositados.

As medidas de ângulo de contato realizadas nos polímeros apresentaram valores menores que 90° para os filmes depositados entre 120 e 440 mTorr. Em razão disto, os polímeros depositados nestas condições são todos hidrofílicos, como reforçado pelos altos valores de energia de superfície obtidos.

A investigação das propriedades óticas revelou valores de índice de refração para os polímeros próximos de 1,6 e gap ótico entre 3,5 e 5,0 eV. Esses valores garantem uma boa transparência ótica na região visível do espectro eletromagnético.

A estrutura molecular do polímero tipo PEO-Like obtida, o caráter hidrofílico observado nos polímeros, a estabilidade mecânica encontrada e a boa transmitância ótica na região do visível, tornam os polímeros sintetizados, particularmente aqueles obtidos com valores mais baixos de pressão e potência promissores a serem utilizados na tecnologia de biomateriais, cujas características anteriormente citadas são relevantes neste tipo de aplicação. Além do que aplicações como, lentes para microscopia ótica é uma dentre outras aplicações que merecem destaque pois, as propriedades óticas que foram obtidas neste trabalho juntamente com as propriedades

mecânicas e estruturais possibilitam a confecção de materiais que podem apresentar além de uma boa estabilidade mecânica uma boa transmissão ótica na região visível do espectro eletromagnético como ficou evidenciado neste trabalho, ou seja, esse conjunto de propriedades apresentado pelo diglime polimerizado à plasma pode formar um material altamente promissor para aplicações neste campo da microscopia.

Como sugestão para a continuação desse trabalho, convém salientar:

- 1) Pesquisar o comportamento mecânico dos filmes poliméricos, obtidos a potências de excitação variável;
- 2) Pesquisar a aderência filme/substrato para os parâmetros potência e pressão de deposição;
- 3) Testar o caráter biocompatível dos materiais obtidos nos diversos parâmetros operacionais;

Somente com um estudo sistemático e dedicado a cada problema citado anteriormente poderá se ter um conhecimento maior do material obtido por meio do monômero diglime, além do que um maior aprofundamento neste tipo de material aumentará a gama de aplicações do mesmo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUCHOWSKI, A., DAVIS, F. F., in **Enzymes as Drugs** (J. Holsenberg and J. Roberts , eds.), p . 367, Wiley, New York (1981).

AREFI-KHONSARI, F., TATOULIAN, M., SHAHIDZADEH, N., AMOUROUX, J., **Study of the Plasma Treated Polymers and the Stability of the Surface Properties**, R. d' Agostino et al (eds.), Kluwer Academic Publishers, (1997) 165-207;

BELL, A. T., SHEN, M., in Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated-Hydrocarbons, **Macromolecules**, 7, 277-283 (1974).

BIEDERMAN, H., OSADA, Y., **Plasma Polymerization Process**, Elsevier, London (1992).

BOGAERTS, A., NEYTS, E., GIJBELS, R., VANDER MULLEN, J., Gas Discharge Plasmas and their Applications, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 609-658;

BONI, L. T., HAH, J. S., HUI, S. W., MUKHERJEE, P., HO, J.T., JUNG, C.Y., **Biochem. Biophys. Acta** 775, 409 (1984).

BRAME, E.G., GRASSEL, J.G., **Infrared and Raman Spectroscopy, Part B** , Marcel Dekker, New York, (1977).

CANTÃO, M.P., **Propriedades Ópticas e Vibracionais de Ligas Amorfas a $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$: Variação com a composição e influência do tratamento térmico**, Dissertação de Mestrado, IGWG- Unicamp, (1989).

CHAPMAN, B., **Glow Discharge Processes**, John Wiley and Sons , N.Y, (1980).

CRANDAL, DAHL , LARDNER in **An Introduction to the Mechanics of the Solids**, Mac Graw-Hill Book Co. , Sec. Edition , (1972).

D'AGOSTINO, R., **Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**, Acad. Press, Inc., Boston (1990).

D'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., ILLUZZI, F., Mechanisms of deposition and etching of thin films of plasma-polymerized fluorinated monomers in radio-frequency discharges fed with C₂F₆-O₂ mixtures, **J. Appl. Phys.**, 61 (1987) 2754.

DEAN, P., **Rev. Modern Phys .**, 44, (1972) 127.

DELHALLE, J., DELHALLE, S., **Int. J. Quantum Chem .**, 11 , (1977) 349.

DISLEY, D. M., MORRILL, P.R., SPROULE, K., LOWE, C. R., An Optical Biosensor for Monitoring Recombinant Proteins in Process Media, **Biosensor Bioelectronics**, 14 (1999) 481-493;

DURRANT, S. F., CASTRO, S. G., CISNEROS, J.L., CRUZ, N. C., MORAES, M. A . B., **J. Vac. Sci. Technol. A** 14 (1) 118 (1996).

FAVIA, P., Process Control in Plasma-Deposition and Plasma-Treatments of Polymeric Biomaterials, R. d' Agostino et al (eds.), **Plasma Processing of Polymers** , Kluwer Academic Publishers , (1997) 487- 502;

FOWKES, F. M., **Inc. Eng. Chem.** 40 ,56 (1964).

FREEMAN, E.C., PAUL, W., **Phys. Rev. B**, 20 (1979) 716.

HANNAH, R. W., SWINSHART, J. S., **Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy**, Perkin-Elmer Corporation Infrared Applications Laboratory, (1984).

INADA, Y., MATSUSHIMA, A., KODERA, Y., and NISHIMURA, H., **Bioact. Compt. Polym.** 5, 343 (1990).

JOHNSTON, E.E., RATNER, B. D., BRYERS, J. D., RF Plasma Deposited PEO-Like Films : Surface Characterization and Inhibition of Pseudomonas Aeruginosa Accumulation, R. d' Agostino et al (eds.), **Plasma Processing of Polymers**, Kluwer Academic Publishers , (1997) 465-476;

KAELBLE, D. H., **J. Adhes.** 50, 2 (1970).

KASTURI, L., CHOPRA, **Thin Film Phenomena**, Mac Graw- Hill, 266-268, (1969).

KOBAYASHI, H., BELL, A . T., SHEN, M., Formation of an amorphous powder during polymerization of ethylene in a radio-frequency discharge, **J. Appl. Polym. Sci.**, 17 (1973) , 885-892.

LANFORD, W.A ., RAND, M.J., **J. Appl. Phys.**, 49, 2473 p. (1988).

LAVARDA, F.C., SANTOS, D. A ., GALVÃO, D. S., LAKS, B., **Chem . Phys.**, 155, (1991) 1.

MOTA, R. P., **Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasmas de C₂H₂, C₂H₂- SF₆ e Hexametildisilixano**, Tese de doutorado, IFWG, UNICAMP, (1992).

MOTA, R.P., SHIOSAWA, T., DURRANT, S.F., MORAES, M.A . B., An actinometric study of C₂H₂ plasma polymerization and film properties, **J.Vac.Sci.Techn.** A 13 (6), (1995) 2747.

MOTA, R.P., SHIOSAWA, T., DURRANT, S.F., MORAES, M . A . B., **J. Vac . Techn.**, A. 13 ,2747 (1995).

MOTA, R.P., GALVÃO, D., DURRANT, S.F., MORAES, M . A . B., DANTAS, S. O., CANTÃO, M., HMDSO plasma polymerization and thin film optical properties, **Thin Solid Films** 270 (1995) 109-113.

OWENS, D. K., WENDT, R.C., **J. Appl. Polym . Sci**, 13, 1741 (1969).

PHILLIPS, R.F., **J. Phys. D: Appl. Phys.** 16, 489 (1983).

POCHAN, J. M., GERENSER, L. J., and ELMAN, J. F., **Polymer**, 27, 1058- 1062 (1986).

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., LEMONS, J.E., SCHOEN, F. J., editors **Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine**, Academic Press, New York, USA (1996);

REITZ, J. R., MILFORD, F . J., CHRISTY, R. W., **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**, Ed. Campus, R.J, cap. 18, (1982).

SAPHIELA, S., VERAULT, M., KLEMBERG – SAPHIELA, J.E., SACHER, E. and WERTHEIMER, M.R., **Appl. Surface Sci.** 44, 165 – 169 (1990).

SCHEINMAN, F., **An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds , Vol. 1**, Pergamon Press, Oxford (1970).

SHIOSAWA, T., MORAES, M.A .B., SCARMINIO, J., **J. Appl. Phys**, 70, 9 (1991).

SMITH, W., **J. Appl. Phys**, 55 (1984) 764.

STENZEL, O., HOPTE, V., KLOBES, P., **J. Phys D: Appl. Phys** 24, 108.

VULPIO, M., **Deposizione via plasma di film sottili peo –like**, Tesi di Laurea Sperimentale , Università Degli Studi di Bari, Facoltà di Scienze Mat., Fis e Nat., Corso di laurea in Chimica ; CNR- Centro di Studi per la Chimica dei Plasmi, Italia (1996-1997).

WOOTEN, F., **Optical Properties of Solids**, Acad. Press, Inc., New York, (1972).

XIANG MA , K., CHEE-HIN HO., FURONG, Z., CHUNG, T. S., **Thin solid Films**, 371, 140 (2000).

YAMAZAKI, M., ITO, T., **Biochemistry**, 29 , 1309 (1990).

YASUDA , H. K., Surface Dynamics and Plasma Polymers, R. d' Agostino et al (eds.), **Plasma Processing of Polymers**, Kluwer Academic Publishers, (1997), 149- 164;

YASUDA, H., **Plasma Polymerization**, Acad. Press , Inc., Orlando (1985).

YASUDA, H., in **Thin Film Processes**, J.L. Vossen (ed), Acad. Press; Inc., New York (1979).

