UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2001



1110000472

"Emprego de Diagnósticos Óticos e de Massa em Plasmas de Argônio / Hélio / Dietilenoglicoldimetileter (Diglime) e Argônio / Hélio / Trietilenoglicoldimetileter (Triglime)"

ANTONIO RENATO BIGANSOLLI

158

unesp

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

ANTONIO RENATO BIGANSOLLI

EMPREGO DE DIAGNÓSTICOS ÓTICOS E DE MASSA EM PLASMAS DE ARGÔNIO/HÉLIO/DIETILENOGLICOLDIMETILETER (DIGLIME) E ARGÔNIO/HÉLIO/TRIETILENOGLICOLDIMETILETER (TRIGLIME).

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

472

Guaratinguetá
2001

472

Bigansolli, Antonio Renato
B592e Emprego de diagnósticos óticos e de massa em plasmas de argônio/hélio/dietilenoglicoldimetileter(diglime), argônio/hélio/trietilenoglicoldimetileter(triglime) /Antonio Renato Bigansolli. – Guaratinguetá : [s.n.], 2001
143f. : il.

Bibliografia: f.84 - 89
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2001
Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

1.Física de plasma I. Título

CDU 533.9

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

"EMPREGO DE DIAGNÓSTICOS ÓTICOS E DE MASSA EM PLASMAS DE ARGÔNIO / HÉLIO / DIETILENOGLICOLDIMETILETER (DIGLIME) E ARGÔNIO / HÉLIO / TRIETILENOGLICOLDIMETILETER (TRIGLIME)"

ANTONIO RENATO BIGANSOLLI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

ESPECIALIDADE: FÍSICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Othon Cabo Winter
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Unesp-Feg

Prof. Dr. MÁRIO ANTÔNIO BICA DE MORAES
UNICAMP

Outubro de 2001

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

DADOS CURRICULARES

ANTONIO RENATO BIGANSOLLI

NASCIMENTO	05.11.1974
FILIAÇÃO	Delermo Bigansolli Luzia Ferreira Bigansolli
1995/1999	Curso de Graduação UNESP - Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá
2000/2001	Curso de Pós-Graduação em Física, nível de Mestrado, na Universidade Estadual Paulista – FEG – Campus de Guaratinguetá.



À meus pais Luzia e Delermo que mesmo distantes estão sempre presentes em minha vida e ao meu orientador prof. Honda, pela dedicação e companheirismo de tantos anos.

unesp

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha existência e por estar sempre guiando meus passos durante todo o meu percurso.

Aos meus pais pela educação e ensinamentos recebidos.

Ao meu orientador prof. Honda pelos anos de trabalhos juntos e por todo ensinamento a mim concedido.

Aos professores Rogério e Maurício pelo incentivo durante o decorrer deste projeto.

Aos amigos Elidiane e Nilson pela amizade e carinho.

Aos meus irmãos e sobrinhos, pela força e incentivo.

Aos colegas de pós-graduação e de iniciação científica, que de várias formas colaboraram na execução deste projeto.

Aos professores da pós-graduação.

Aos técnicos Fátima e Galhardo e as secretárias Vânia e Angela, pela amizade de tantos anos.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

Este trabalho contou com apoio da FAPESP (processo nº 00/00305-6) de 06/00 até 10/01

unesp

"FELIZ AQUELE QUE TRANSFERE
O QUE SABE E
APRENDE O QUE ENSINA"

CORA CORALINA

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

Resumo

Abstract

1 INTRODUÇÃO 1

2 ASPECTOS TEÓRICOS 5

2.1.INTRODUÇÃO 5

2.2 Polimerização a Plasma 5

2.3 Os Materiais PEO e PEG 9

2.4 Espectroscopia Ótica de Emissão – Actinometria 10

2.5 Espectrometria de Massa 14

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 22

3.1 O Espectrômetro Ótico 22

3.2 O Espectrômetro de Massa 24

3.3 O Reator 28

3.4 Parâmetros de Operação do Sistema 32

3.5 Gases e Monômeros 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 34

4.1 Investigação por Espectrometria de Massa 34

4.2 Investigação por Espectroscopia Ótica de Emissão 68

5 CONCLUSÕES 81

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84

ANEXO A Trabalhos Publicados e Submetidos 90

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Principais parâmetros envolvidos em uma deposição a plasma..... 08

FIGURA 2 - Esquema quadrupolar do filtro de massa..... 15

FIGURA 3 - Esquema do circuito de alimentação do filtro quadrupolar de massa..... 16

FIGURA 4 - Representação gráfica para soluções da equação de Mathieu plotadas no espaço (a,q)..... 18

FIGURA 5 - Ampliação da representação gráfica para a região A..... 19

FIGURA 6 - Esquema do arranjo experimental óptico utilizado na aquisição de dados 23

FIGURA 7 - Esquema do analisador EQP 25

FIGURA 8 - Esquema do Channeltron 26

FIGURA 9 - Diagrama de blocos contendo o reator e os sistemas de diagnósticos ótico e de massa empregados neste trabalho 30

FIGURA 10 - Foto do reator 31

FIGURA 11- Espectro de massa das espécies residuais no interior do reator, sem a admissão dos gases argônio / hélio e dos monômeros, com pressão de fundo de 0,46 Pascal..... 35

FIGURA 12 - Espectro de massa das espécies neutras no interior do reator, com a mistura argônio / hélio / diglime num ambiente de plasma excitado por 5 watts e mantido na pressão de 16 Pascal.. 36

FIGURA 13- Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 10000 a 160000 contagens por segundo 37

FIGURA 14 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 5000 a 60000 contagens por segundo 37

FIGURA 15 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 2000 a 30000 contagens por segundo 38

unesp

FIGURA 16 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 100 a 2000 contagens por segundo 38
FIGURA 17 - Espectro de massa das espécies neutras no interior do reator, com a mistura argônio / hélio / triglime num ambiente de plasma excitado por 5 watts e mantido na pressão de 16 Pascal.... 40
FIGURA 18 - Espectro de massa da figura 17 num fator de escala vertical reduzido, que ilustra com mais ênfase as espécies no interior do plasma 40
FIGURA 19 - Estrutura molecular do monômero dietilenoglicoldimetileter 41
FIGURA 20 - Estrutura molecular do monômero trietilenoglicoldimetileter 41
FIGURA 21 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 44
FIGURA 22 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 45
FIGURA 23 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 45
FIGURA 24 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 46
FIGURA 25 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 46
FIGURA 26 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 47

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

FIGURA 27 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 50
FIGURA 28 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 51
FIGURA 29 - Comportamento das espécies O e Ar em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 51
FIGURA 30 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 52
FIGURA 31 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 52
FIGURA 32 - Comportamento das espécies O e Ar em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 53
FIGURA 33 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 5 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 54
FIGURA 34 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 45 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 54
FIGURA 35 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime..... 55

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

FIGURA 36 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 56
FIGURA 37 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 56
FIGURA 38 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 57
FIGURA 39 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 57
FIGURA 40 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 58
FIGURA 41 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 5 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 59
FIGURA 42 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 45 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 60
FIGURA 43 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 61
FIGURA 44 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 61

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

FIGURA 45 - Comportamento das espécies O e Ar em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 62
FIGURA 46 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 62
FIGURA 47 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 63
FIGURA 48- Comportamento das espécies O e Ar em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime 63
FIGURA 49- Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 12 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 66
FIGURA 50- Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 16 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 66
FIGURA 51- Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 26,6 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 67
FIGURA 52- Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 40 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 67

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

FIGURA 53 - Intensidade da emissão ótica da espécie Argônio em função da potência para um plasma de diglime 70
FIGURA 54 - Intensidade da emissão ótica da espécie Argônio em função da potência para um plasma de triglime 70
FIGURA 55 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 120 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 72
FIGURA 56 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 120 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime..... 72
FIGURA 57 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 300 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 75
FIGURA 58 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 300 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime 76
FIGURA 59 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 120 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime..... 79
FIGURA 60 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 120 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime..... 79
FIGURA 61 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 300 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime..... 80
FIGURA 62 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência, numa pressão fixa de 120 mTorr, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime..... 80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Algumas possibilidades de espécies provenientes do diglime e triglime e sua estrutura molecular, observadas nos espectros coletados..... 43
TABELA 2 – Espécies químicas estudadas na espectroscopia ótica e seus limiares de excitação..... 68

unesp

BIGANSOLLI, A. R. *Emprego de diagnósticos óticos e de massa em plasmas de argônio /hélio/ dietilenoglicoldimetileter (diglime) e argônio / hélio/ trietilenoglicoldimetileter (triglime)*. Guaratinguetá, 2001. 143f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Esta monografia de Mestrado aborda os diagnósticos ótico e de massa em plasmas excitados por rádio frequência a baixa pressão em misturas de argônio/ hélio dietilenoglicoldimetileter (diglime) e argônio/ hélio /trietilenoglicoldimetileter (triglime) comumente usados na síntese de biomateriais. A Espectroscopia Ótica de Emissão e a Espectrometria de Massa foi na região espectral de 250 e 850 nm e na região de massa de 1 e 300 u.m.a., respectivamente. A Espectroscopia Ótica nos permitiu acompanhar as tendências das diferentes espécies químicas como CH, H, CO e O, resultantes principalmente dos processos de fragmentações dos monômeros. A Espectrometria de Massa nos permitiu acompanhar as tendências para as diferentes espécies químicas com a potência de rádio frequência aplicada ao plasma para diferentes valores de pressão de gás dentro da câmara de plasma. Os resultados obtidos nos permitiram concluir que para valores altos de potência de rádio frequência a produção de espécies menos massivas são aumentadas devido ao aumento dos processos de fragmentações moleculares. Estes resultados sugerem que para manter-se as características do monômero na estrutura dos polímeros a plasma deve-se operar o reator em níveis baixos de potência. O estudo na Espectrometria de Massa dos plasmas de dietilenoglicoldimetileter e trietilenoglicoldimetileter também revelaram que a população da espécie química de massa 44 u.m.a. permaneceu praticamente constante com o

aumento da potência de 5 para 45 watts na faixa de pressão de 12 a 40 Pascal. Isto é um forte indicativo que existem muitos canais diferentes contribuindo para a formação deste fragmento dentro da descarga, uma vez que ele representa uma componente importante da cadeia do monômero. A comparação entre a espectroscopia ótica e a espectrometria de massa permitiu-nos concluir que a espectroscopia ótica de emissão – actinometria é uma ferramenta eficiente para o monitoramento da fase plasma.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia ótica de emissão, espectrometria de massa, dietilenoglicoldimetileter, trietilenoglicoldimetileter.

BIGANSOLLI, A. R. *The use of optical and mass diagnostics in argon/* helium/ diethylene glycol dimethyl ether *(diglyme) and argon /helium/* triethylene glycol dimethyl ether *(triglyme) plasmas.* Guaratinguetá, 2001. 143f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

This mastering monograph deals with the optical and mass diagnostics of low pressure radio frequency excited plasmas of argon/helium/diethylene glycol dimethyl ether (diglyme) and argon/ helium /triethylene glycol dimetil ether (triglyme) mixtures commonly used in biomaterials synthesis and treatments. Optical emission spectroscopy and mass spectrometry were carried out in the spectral region from 250 to 850 nm and mass region from 1 to 300 amu, respectively. Optical emission spectroscopy allowed one to follow the trends of different chemical species like CH, H, CO and O, resulting mainly from the monomer's fragmentation processes. Mass spectrometry allowed one to follow the trends of different chemical species with radio frequency power coupled to the plasma for different values of gas pressure within plasma chamber. The results obtained allowed one to conclude that for higher values of radio frequency power the production of lighter species are enhanced due the increasing of molecular fragmentation process. These results suggest that if one wants to keep the monomer's characteristic within the plasma polymer structure one may operate the plasma chamber at low power levels. The mass spectrometric study of diglyme and triglyme plasmas also revealed that the population of 44 amu chemical species remained almost constant with the increasing of the power from 5 to 45 watts in the pressure range from 12 to 40 Pascal. This is a strong indicative that there are many different channels contributing for the formation of this fragment within the discharge since it represents an important component of the monomer's chain. The comparison



among the optical and mass data allowed one to conclude that actinometric optical emission spectroscopy is an efficient tool for plasma monitoring.

KEYWORDS: Optical emission spectroscopy, mass spectrometry, diethylene glycol dimethyl ether, triethylene glycol dimethyl ether

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem sido grande o interesse no estudo e desenvolvimento de novos materiais (Ziegler 1988, El – Naas & Munz & Ajersch 1998, Ahn & Allen 1998). Esses materiais adequam-se as indústrias mecânicas, eletrônicas, químicas e nas responsáveis pelos biomateriais. Biomateriais são aqueles cujas propriedades apresentam compatibilidade com um meio biológico (Ratner 1994).

Dentre os polímeros de interesse biológico empregados na indústria de biomateriais, pode-se destacar em especial o Poli (oxido de etileno) - PEO e o Poli (etileno glicol) - PEG, que são produzidos por processos químicos convencionais, e considerados altamente biocompatíveis (Shen & Hoffman & Feijen 1992, Fujimoto & Inoue & Ikada 1993).

Por apresentarem baixa capacidade de adsorção de colônias de bactérias e proteínas as suas superfícies, os materiais PEO e PEG abrangem um vasto campo de aplicações (Harris 1992, Prime & Whitesides 1993, Brion & Dowdeswell & Sanderson 1994, Khardori & Yassien 1995, Bailey & Koleske 1991). Entretanto, estes materiais apesar de serem altamente biocompatíveis,

unesp

com o passar do tempo revelam-se solúveis em meios aquosos, reduzindo deste modo o seu tempo de vida útil (Harris 1992).

Uma técnica conhecida como polimerização a plasma, sacramentada por Yasuda por volta dos anos 80 tem se mostrado uma excelente alternativa à confecção de filmes de polímeros orgânicos. A estrutura e composição química dos polímeros processados a plasma são bastante diferentes da estrutura e composição de um polímero sintetizado por via química convencional utilizando o mesmo composto químico de partida, chamado de monômero (Shirakawa & Ikeda 1971, Yasuda & Bunngardner et al 1976). A diferença da forma estrutural e composicional leva a alterações drásticas nas propriedades do material sintetizado, por exemplo, pode-se obter filmes de polímero a plasma altamente resistentes a meios ácidos e básicos, não sendo solúveis em meios aquosos (Yasuda 1985).

Ratner et al (1997) e Lopez et al (1992), procuraram por vias físico-químicas, ou seja, pela polimerização a plasma, obter algum tipo de material que apresentasse biocompatibilidade e que fosse semelhante ao PEO. Nestes estudos foi constatado que materiais obtidos a partir de monômeros etilenoglicois/eteres possuíam tal característica. Tais materiais ficaram conhecidos como "PEO – like".

Como conseqüência da baixa adesão de bactérias na superfície de filmes PEO-like, grande empenho tem sido realizado para a fabricação e caracterização destes materiais (Ratner et al 1997). Entretanto pouco se sabe, ou mesmo pouco tem sido investigado sobre a fase plasma, responsável pelos mecanismos de deposição destes materiais.

d'Agostino et al (1997), além de estudarem as propriedades físicas e químicas dos polímeros sintetizados a plasma provenientes de etilenoglicois-dimetis-eteres, passaram também a estudar a fase plasma, utilizando a espectroscopia ótica de emissão como diagnóstico, enquanto que um ano

unesp

depois, no mesmo grupo, Mota et al (1998), estudaram a fase plasma para uma descarga elétrica em uma mistura de diglime/prata.

Ainda Beck & Short (1998), apresentaram resultados obtidos por espectrometria de massa. Os resultados obtidos referem-se a espectros de espécies neutras provenientes da mistura de ácido propanóico e 1-propanol. No mesmo ano Meng Chen & Tsin-Chi Yang (1998), obtiveram resultados utilizando ambas técnicas, espectroscopia ótica e espectrometria de massa, como diagnósticos da fase plasma. Estes diagnósticos lhes permitiram apresentar resultados contendo possíveis estruturas químicas formadas durante a descarga e suas concentrações em um plasma de estireno.

Rees (1999), utilizou-se da espectrometria de massa para realizar as seguintes medidas: levantamento das espécies residuais no interior de uma câmara sem qualquer gás e/ou vapor, análise de componentes neutras e identificação de íons positivos e negativos presentes em um plasma de tetrafluoreto de carbono.

Considerando a importância desta área, nos últimos anos, para o desenvolvimento científico, o presente trabalho tem por objetivo:

Investigar espécies químicas presentes na fase plasma e seus comportamentos em função de parâmetros externos à descarga tais como pressão e potência aplicada ao plasma, a partir dos compostos dietilenoglicoldimetileter (DIGLIME) e o trietilenoglicoldimetileter (TRIGLIME), utilizando as técnicas de espectroscopia ótica de emissão e espectrometria de massa, de forma simultânea e complementar.

A escolha de tais compostos está associada ao fato deles poderem ser precursores de uma estrutura PEO - like biocompatível.

O capítulo 2 apresenta um breve resumo sobre polimerização a plasma e os materiais PEO e PEG, são ainda abordados as técnicas de espectroscopia ótica de emissão e espectrometria de massa.

unesp

No capítulo 3 é abordado o procedimento experimental utilizado durante a aquisição de dados.

No capítulo 4 encontram-se os resultados e discussões dos resultados obtidos com as técnicas de espectrometria de massa e espectroscopia ótica de emissão.

No capítulo 5 encontra-se as conclusões e as perspectivas de futuros trabalhos. No apêndice A encontram-se os trabalhos publicados e submetidos durante o decorrer do desenvolvimento do projeto.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 – INTRODUÇÃO.

Neste capítulo são abordados alguns aspectos da polimerização a plasma e algumas características dos materiais PEO e PEG.

São descritos ainda as técnicas da espectrometria ótica de emissão – actinometria e espectrometria de massa, diagnósticos utilizados para o estudo da fase plasma, neste trabalho.

2.2 – POLIMERIZAÇÃO A PLASMA.

Pode-se obter um polímero utilizando-se processos químicos convencionais e/ou a denominada "deposição de vapores químicos assistidos a plasma", que neste caso é também denominada de *polimerização a plasma* (d' Agostino 1990). O polímeros quando depositados a plasma são gerados a partir de compostos químicos denominados monômeros (d' Agostino 1990, Mota 1992).

unesp

A estrutura e composição dos polímeros a plasma é bastante diferente da estrutura e composição de um polímero feito por via química convencional, uma vez que neste a estrutura do monômero é preservada na íntegra. O mesmo elemento de partida, denominado de monômero, resulta num material estrutural e composicionalmente distinto daquele de partida (Shirakawa & Ikeda 1971, Yasuda, Bunngardner et al 1976).

Basicamente ocorrem três mecanismos durante os processos de polimerização (Yasuda 1985):

- polimerização induzida a plasma
- polimerização a plasma
- ablação

Na polimerização induzida a plasma, o material resultante tende a possuir uma estrutura semelhante à estrutura do elemento de partida, monômero, sendo similar à polimerização convencional. Neste processo o material é formado a partir da junção das unidades moleculares do monômero, ou seja, praticamente tem-se uma transformação da fase gasosa para a fase sólida.

A polimerização a plasma ocorre quando espécies presentes na fase gasosa oriundas de fragmentações do monômero ou de espécies oriundas de recombinações de fragmentos do mesmo, se recombinam na fase gasosa ou junto às superfícies no interior do reator, formando o polímero propriamente dito, cujo resultado é uma estrutura normalmente diferente daquela do monômero. Este processo gera um produto final diferente dos sintetizados por via química convencional, que possuem uma estrutura ordenada (d'Agostino 1990).

unesp

A ablação é o mecanismo que sob a influência de um plasma tem sido utilizada para remover materiais depositados e/ou ainda limpezas de superfícies.

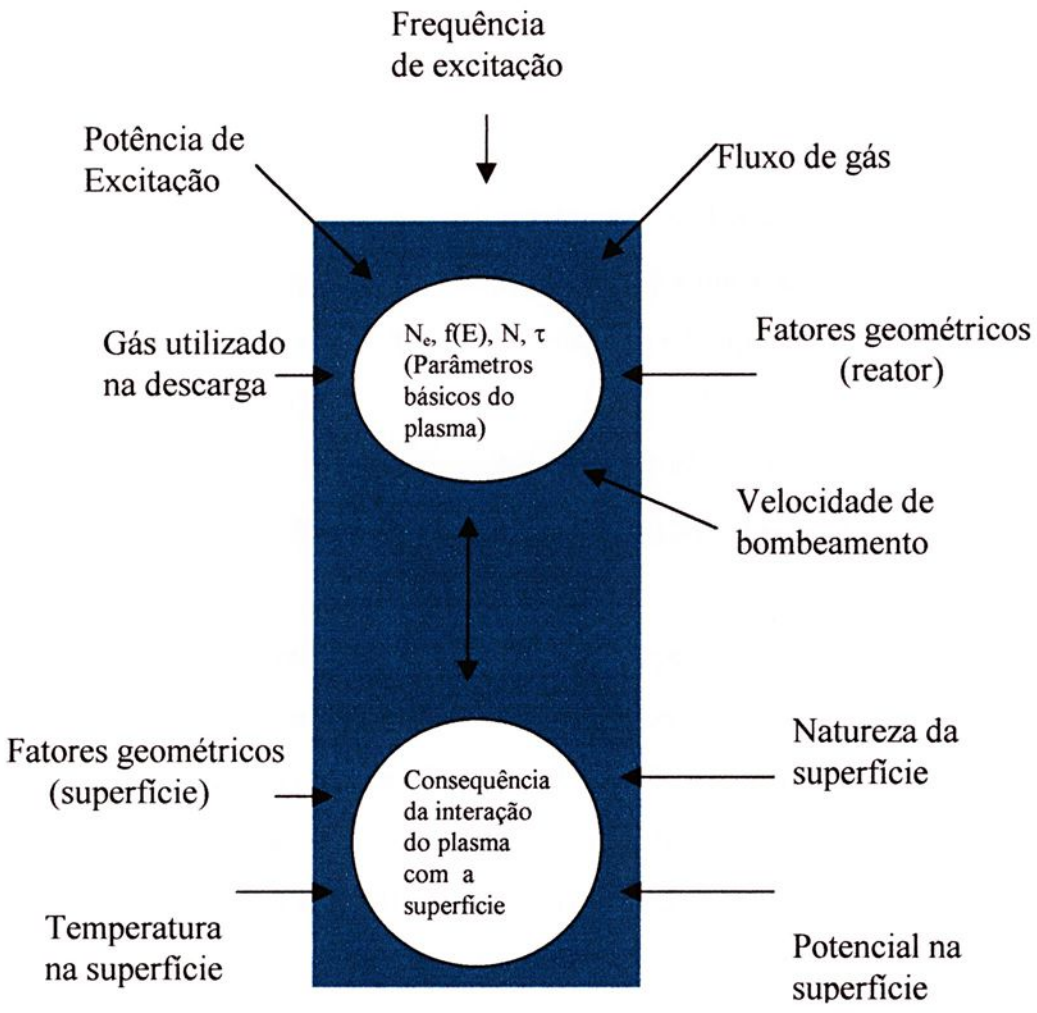
A ablação pode ocorrer por dois processos: químico, denominado de "etching" e um físico denominado de "sputtering".

Etching – acontece devido a espécies químicas presentes na superfície do polímero, onde ocorrem reações químicas liberando materiais gasosos, que podem ser eliminados através do sistema de bombeamento, ou ainda se recombinam, sendo novamente depositados sobre a superfície do material ou nas paredes do reator.

Sputering – é a remoção de partículas, átomos, moléculas, ou de material depositado, devido a transferência de momento durante colisões entre íons e a superfície.

As propriedades dos materiais polimerizados a plasma são governadas por diversos parâmetros internos ou externos ao plasma tais como, mônomero utilizado, características do substrato, potência aplicada, pressão, densidade do plasma, temperatura do plasma e geometria do reator entre outros, como esquematizado na figura 1 (d'Agostino 1990).

unesp



Sendo:

N_e = densidade de elétrons

f(E) = função distribuição de energia do elétron

N = densidade do gás

τ = tempo de residência

Figura 1 - Principais parâmetros envolvidos em uma deposição a plasma. (extraído de (d'Agostino 1990))

2.3- OS MATERIAIS PEO E PEG

Como mencionado anteriormente, tem-se em particular dois materiais similares, o poli (oxido de etileno) - *PEO* e o Poli (etileno glicol) - *PEG*, ambos obtidos por vias químicas convencionais. Da análise estrutural do PEO e PEG observa-se apenas uma distinção entre ambos, o que pode ser notado a partir da forma estrutural apresentada abaixo (Vulpio 1997, Alcantar & Aydil & Israelachvili 2000).

$$PEO \Rightarrow H - (CH_2 - CH_2 - O)_n - H$$

$$PEG \Rightarrow HO - (CH_2 - CH_2 - O)_n - H$$

O que ocorre em particular, e que nos permite diferenciar uma estrutura PEO de uma estrutura PEG é o fato de termos um oxigênio de ligação a mais na estrutura do PEG, o que não ocorre com o PEO (Vulpio 1997).

Ambos materiais são altamente compatíveis com o meio biológico, mas apresenta uma característica desfavorável para algumas aplicações, com o passar do tempo podem ser solúveis em meios aquosos, diminuindo deste modo o seu tempo de vida útil (Alcantar & Aydil & Israelachvili 2000).

A ciência de biomateriais é essencialmente uma ciência de interface, ou seja, de superfície, uma vez que um dos principais problemas a ser resolvido é tornar biocompatível um material cujas propriedades de volume são as mais adequadas a serem utilizadas, entretanto, apresentam propriedades superficiais incompatíveis com o meio biológico (Hendricks & Kwok & Ratner et al 2000).

Assim, uma das principais características dos biomateriais é a propriedade "non fouling", ou seja, esta propriedade impede a adesão de agentes presentes nos fluidos biológicos tais como proteínas, bactérias, o que leva a formação de um biofilme (Mar & Ratner & Yee 1999, Sheu, Hoffman & Feijen 1992, López & Ratner et al 1992).

unesp

2.4 – ESPECTROSCOPIA ÓTICA DE EMISSÃO – ACTINOMETRIA.

A técnica actinométrica desenvolvida por Coburn et al, 1980, e d'Agostino et al, 1980, é uma técnica não intrusiva, que permite determinar por espectroscopia ótica de emissão, as tendências das concentrações relativas das espécies químicas presentes no plasma.

A técnica é caracterizada pela introdução de um gás neutro, não reativo, como o argônio, Ar, o hélio, He, e as vezes utiliza-se também o nitrogênio, N_2, em pequenas proporções em relação ao constituinte do plasma, para que a descarga não seja perturbada, sendo assim, denominado de actinômetro.

O método actinométrico (d'Agostino & Cramarossa & Benedicts et al 1985) é baseado na combinação das medidas de intensidade de emissão do actinômetro e das espécies que emitem na descarga, assim tem-se que o mecanismo de excitação da transição observada ocorra preferencialmente por impacto eletrônico, dado pela equação 2.1.

$$X + e \rightarrow X^{*} + e \qquad (2.1)$$

sendo que:

X - representa a espécie no estado fundamental

$\mathbf{X}^{*}$ - representa a espécie no estado excitado

e - elétron.

As transições do actinômetro e das espécies químicas de interesse, devem ser escolhidas de modo que possuam limiar de excitação por impacto eletrônico próximos entre si (Mota 1992). Sob estas condições, a luz proveniente das desexcitações das espécies é governada por:

$$X^* \rightarrow X \quad + h\nu \tag{2.2}$$

Aqui, **hν** é a energia do fóton emitido. A linha observada terá uma intensidade diretamente proporcional à concentração das espécies excitadas $[N_X^*]$.

$$I_X = K_X[N_X^*] \tag{2.3}$$

$\mathbf{K_X}$ é uma constante de proporcionalidade.

A concentração das espécies excitadas depende principalmente da concentração das espécies no estado fundamental $[N_X]$ e da eficiência de excitação η_x que é a probabilidade de ocorrência da transição do estado fundamental para o estado excitado.

A intensidade da linha emitida será portanto dada por:

$$I_X = K_X[N_X]\eta_X \tag{2.4}$$

sendo η_x dado pela equação 2.5.

$$\eta_X = \int_0^\infty f_e(E)E^{1/2}\sigma_X(E)dE \tag{2.5}$$

sendo:

$f_e(E)$ - função distribuição de energia dos elétrons

$\sigma_X(E)$ - seção de choque para excitação por impacto eletrônico para o estado responsável pela emissão observada.

unesp

Substituindo o valor de η_X da equação 2.5 na equação 2.4, teremos então:

$$I_X = K_X[N_X]\int_0^\infty f_e(E)E^{1/2}\sigma_X(E)dE \qquad (2.6)$$

Partindo do princípio que o actinômetro esteja em equilíbrio com o meio, encontramos para uma determinada transição do actinômetro a intensidade dada por:

$$I_a = K_a[N_a]\int_0^\infty f_e(E)E^{1/2}\sigma_a(E)dE \qquad (2.7)$$

onde:

$[N_a]$ - concentração do actinômetro no estado fundamental

$\sigma_a(E)$ - seção de choque de excitação por impacto eletrônico de energia E.

Supondo que o limiar de excitação para as duas transição são próximas, ou seja, $\eta_X = \eta_a$, a razão entre as intensidade relativas das linhas da espécie **X** e do actinômetro será dada por:

$$\frac{I_X}{I_a} = K_0\frac{N_X}{N_a} \qquad (2.8)$$

onde **K_0** é uma constante.

unesp

Como o actinômetro é um gás nobre, não reativo, pode-se supor que $\mathbf{N_a}$ é uma constante e portanto temos:

$$N_X \propto \frac{I_X}{I_a} \tag{2.9}$$

Desta forma pode-se obter a tendência da variação das concentrações relativas das espécies durante o processo em estudo através do acompanhamento da relação entre as intensidades das linhas $\mathbf{I_X/I_a}$ obtidas através de um espectrômetro e um sistema de aquisição de dados.

Embora tenha sido abordada a técnica actinométrica, adotaremos o termo "quase – actinométrica", para análise dos resultados, devido ao fato das espécies em estudos não possuírem um limiar de excitação próximo do actinômetro utilizado, uma das premissas da técnica.

unesp

2.5 – ESPECTROMETRIA DE MASSA.

A espectrometria de massa é uma técnica poderosa no diagnóstico de plasmas frios. Ela permite diagnosticar a massa, através da relação massa/carga e a energia de espécies químicas neutras e/ou ionizadas. O espectro de massa proveniente dos componentes vapor/gás na fase plasma é relativamente simples de ser obtido, todavia pode apresentar uma complexidade de espécies, decorrentes do(s) gás(es)/ vapor(es) a serem investigados, sob excitação do plasma, sofrerem fragmentações e recombinações. A espectrometria constitui um método quantitativo de análise da composição do plasma e da investigação de processos envolvidos no mesmo, portanto é uma ferramenta importante na compreensão da cinética química do plasma.

Por esta técnica, basicamente o filtro quadrupolar de massa consiste em 4 hastes metálicas, retas e paralelas, dispostas de tal forma que o feixe de íons se dirige para o centro do arranjo (March & Hughes 1989, Ewing 1972, Reuben & Smith & Moses et al 1996), como mostra a figura 2.

unesp

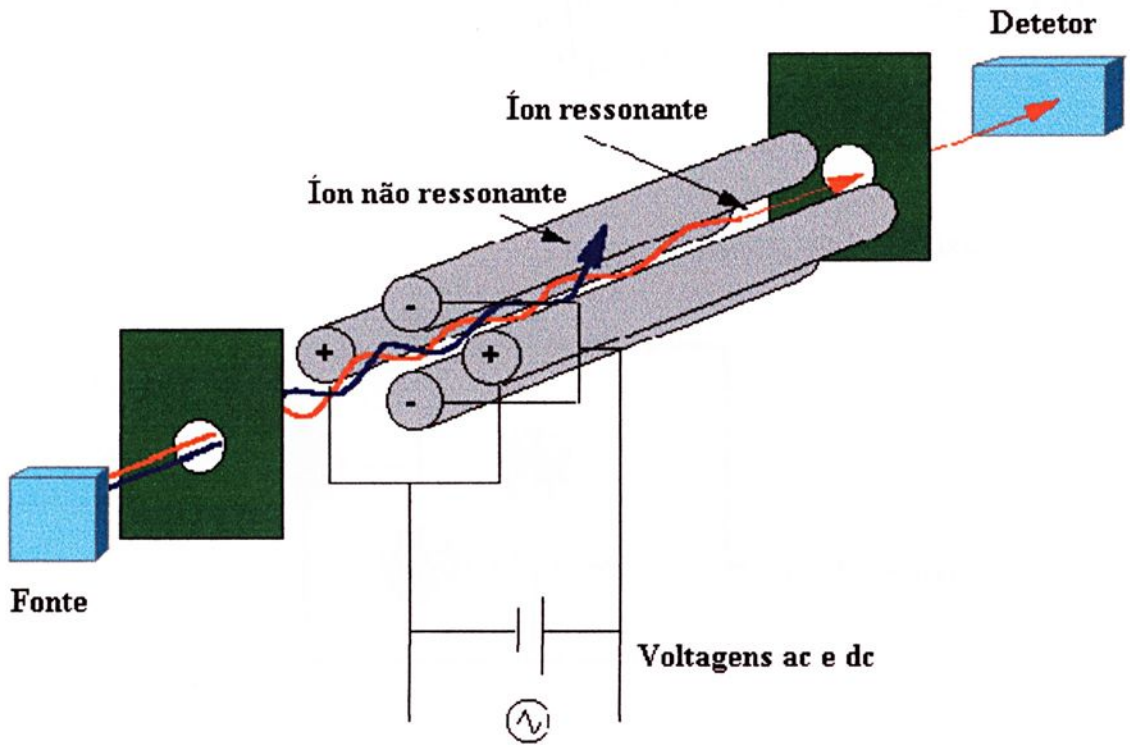


Figura 2 - Esquema do filtro quadrupolar de massa.

Duas hastes opostas possuem um potencial aplicado $(U + V \cos(\omega t))$ e as outras duas hastes possuem um potencial aplicado $-(U + V \cos(\omega t))$, onde U é uma tensão contínua e V é uma tensão alternada. As tensões aplicadas afetam a trajetória dos íons que viajam centrados entre as 4 hastes. Para dadas tensões contínua e alternada, somente íons com uma certa razão massa/carga, m/q, passam através do filtro quadrupolar, sendo denominados de íons ressonantes, e todos os outros íons que são arremessados para fora de sua trajetória original, são denominados de íons não ressonantes, como ilustra a figura 2.

O espectro de massa é obtido pelo monitoramento dos íons que passam através do filtro quadrupolar de massa, conforme as tensões nas hastes são

variadas (March & Hughes 1989, Reuben & Smith & Moses et al 1996). O circuito de alimentação está ilustrado na figura 3.

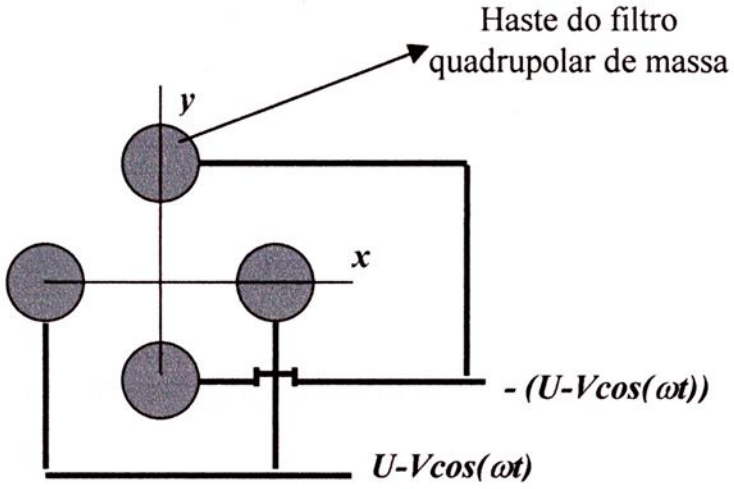


Figura 3 - Esquema do circuito de alimentação do filtro quadrupolar de massa (March & Hughes 1989).

O movimento de íons em campos quadrupolares é descrito matematicamente pela solução da equação diferencial linear de 2° ordem descrita por E. Mathieu em 1868, dada por (Ewing 1972):

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a - 2q\cos 2\xi)u = 0 \qquad (2.10)$$

onde a e q são dados por:

$$a = \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} = a_x = -a_y \qquad (2.11)$$

e

$$q = \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2} = q_x = -q_y \qquad (2.12)$$

Nestas expressões temos:

m - massa do íon

e - carga do íon

V – tensão alternada

U – tensão contínua

ω - frequência angular ($=2\pi f$ onde f é a frequência)

r_0 - raio do quadrupolo

x,y - são as coordenadas cartesianas

ξ - dado por $\frac{1}{2}\omega t$ (onde t é o tempo)

u - deslocamento (x ou y)

A equação 2.10, é uma combinação dos potenciais de rádio-frequência e tensão contínua, aplicados ao filtro quadrupolar de massa. Tem-se ainda que o movimento do íon na direção z é livre, deste modo a equação de Mathieu será dependente somente das coordenadas x e y.

A figura 4 fornece uma representação gráfica das soluções possíveis para a equação de Mathieu (2.10) em relação aos parâmetros "*a*" e "*q*", dados pelas equações 2.11 e 2.12.

unesp

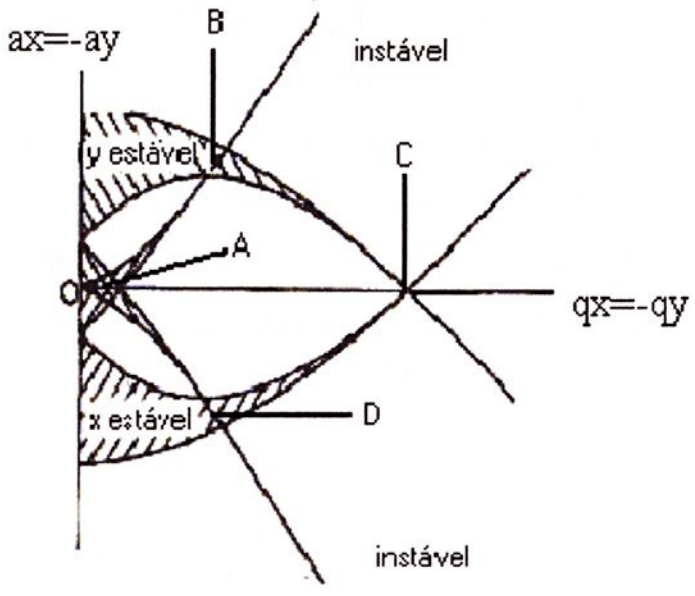


Figura 4 – Representação gráfica para soluções da equação de Mathieu plotadas no espaço (a,q), (Reuben & Smith & Moses et al 1996).

As regiões achuradas na figura 4, representam as soluções estáveis e fora dessas regiões observa-se as soluções instáveis. As soluções estáveis descrevem o movimento dos íons dentro da montagem das hastes do filtro quadrupolar de massa, enquanto que as soluções instáveis descrevem o movimento dos íons que colidem com a parede das hastes do quadrupolo. Para que ocorra a transmissão dos íons através do filtro quadrupolar de massa, eles devem ser estáveis em ambas regiões "x" e "y", simultaneamente, caso contrário o íon irá colidir com as hastes do filtro quadrupolar de massa.

As regiões de estabilidade representadas na figura 4 são classificadas em A, B, C e D. Contudo a transmissão de íons ocorrem somente quando as tensões contínua (U) e alternada (V), são tais que os íons tenham valores particulares de *"a"* e *"q"*, dados pelas equações 2.11 e 2.12, especificados dentro da região de estabilidade. Deste modo apenas os íons ressonantes com uma certa razão massa/carga passam através do filtro quadrupolar de massa.

Somente as soluções onde os íons ressonantes, que correspondem as regiões A, B, C e D, não serão filtrados pelo filtro quadrupolar de massa, ou seja, não colidem com as hastes do filtro quadrupolar de massa. Já os íons não ressonantes, ou seja, aqueles que estão fora das regiões de estabilidade serão filtrados, ou seja, irão colidir com as hastes do filtro quadrupolar de massa.

A figura 5 é uma ampliação da região A observada na figura 4, levando-se em consideração apenas a região positiva onde $a_x = q_y$.

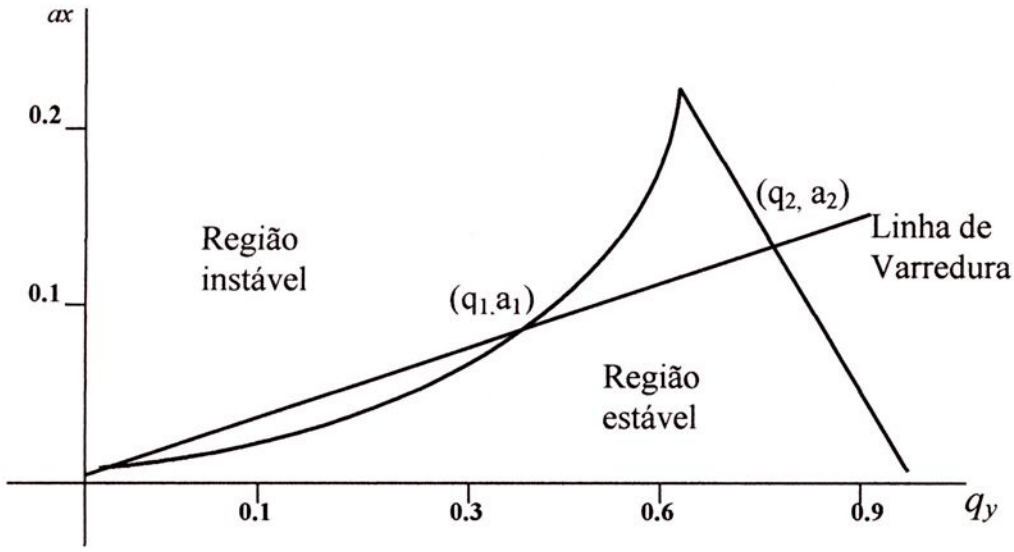


Figura 5 – Representação gráfica para a região A, ampliada.

A seleção das massas a serem analisadas, é feita através da "linha de varredura", a qual é percorrida variando-se as amplitudes das tensões contínua e alternada. A região ilustrada na figura 5 representa os valores dos parâmetros *"a"* e *"q"* dados pelas equações 2.11 e 2.12, correspondentes a várias combinações de U e V.

Sendo U e V mantidos a uma razão fixa, a linha de varredura terá um declive fixo de "*a/q*". Assim pode-se obter das equações 2.11 e 2.12 que:

$$\frac{a_x}{q_x} = \frac{a_y}{q_y} = \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} \cdot \frac{m\omega^2 r_0^2}{4eV} = \frac{2U}{V} \qquad (2.13)$$

Sendo mantida uma razão constante de U para V, será mantido também uma razão constante dos parâmetros "*a*" para "*q*", produzindo deste modo, a linha de varredura. A linha de varredura que intercepta o diagrama de estabilidade, como mostra a figura 5, corresponde a íons estáveis, levando em consideração valores particulares de massa, U, V e frequência ω.

Para um melhor entendimento da linha de varredura, pode-se utilizar o espaço (U,V), para representar o movimento de uma espécie com uma certa razão *m/q*. Assim as equações 2.11 e 2.12 podem ser reagrupadas de modo que:

$$U = \frac{a_x m r_0^2 \omega^2}{8e} = -\frac{a_y m r_0^2 \omega^2}{8e} \qquad (2.14)$$

$$V = \frac{q_x m r_0^2 \omega^2}{4e} = -\frac{q_y m r_0^2 \omega^2}{4e} \qquad (2.15)$$

unesp

Sendo mantido à uma proporção constante as razões $\frac{r_0^2\omega^2}{8e}$ e $\frac{r_0^2\omega^2}{4e}$, tem-se para cada massa em particular, um diagrama de U versus V, que será idêntico a forma de um diagrama dos parâmetros *"a"* e *"q"*.

Em resumo, o diagrama *"a"* e *"q"* é uma figura geral baseada exclusivamente na solução da equação de Mathieu, fornecendo assim as regiões de estabilidade que podem ser satisfeitas por muitas combinações de U, V e massa m, sendo o raio do quadrupolo r_0, e ω constantes. Assim cada íon possui valores particulares de *"a"* e *"q"* dentro da região de estabilidade.

unesp

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- O ESPECTRÔMETRO ÓTICO

Na investigação das espécies químicas fragmentadas e/ou recombinadas no plasma, utilizamos um espectrômetro monocromador ZEISS de dois metros de distância focal com dispersão linear recíproca de 6 $\overset{0}{A}$/mm em primeira ordem e uma rede de 600 ranhuras por milímetro, cuja operação está automatizada na faixa de 250 a 850 nm, como mostra o esquema da figura 6. O espectro ótico obtido permite diferenciar linhas com $\Delta\lambda \cong 0{,}01$ nm na região espectral do CH.

A fotomultiplicadora utilizada é uma Hamamatsu, tipo R1246, com tensão típica de operação de 1800 V negativos.

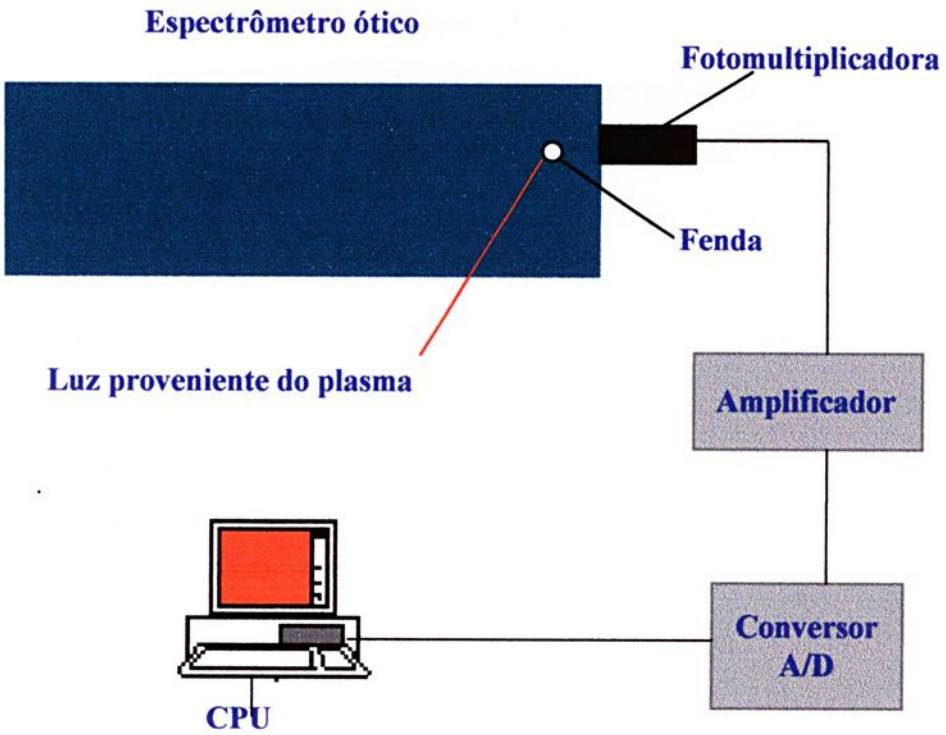


Figura 6 - Esquema do arranjo experimental ótico utilizado na aquisição de dados.

3.2- O ESPECTRÔMETRO DE MASSA

A espectrometria de massa é uma técnica que permite diagnosticar a massa, através da relação massa/carga (m/q) e a energia de íons, espécies neutras e radicais livres gerados numa fonte de plasma.

A seguir são fornecidas as informações gerais do analisador de massa EQP –300 da Hiden Analytical, utilizado neste trabalho.

O analisador EQP, Quadrupolo Eletrostático de Plasma, pode ser utilizado para analisar as distribuições de energia, a razão massa/carga de íons, radicais e espécies neutras, gerados numa fonte de plasma. O EQP utilizado, possui uma resolução em massa que permite diferençar espécies com $\Delta M \cong 1$ u.m.a.

A sonda do analisador EQP colhe os dados via um pequeno orifício e é bombeado diferencialmente.

A sonda EQP consiste dos seguintes itens, representados na figura 7, e listados em seguida (Hiden Analytical Limited 1996).

unesp

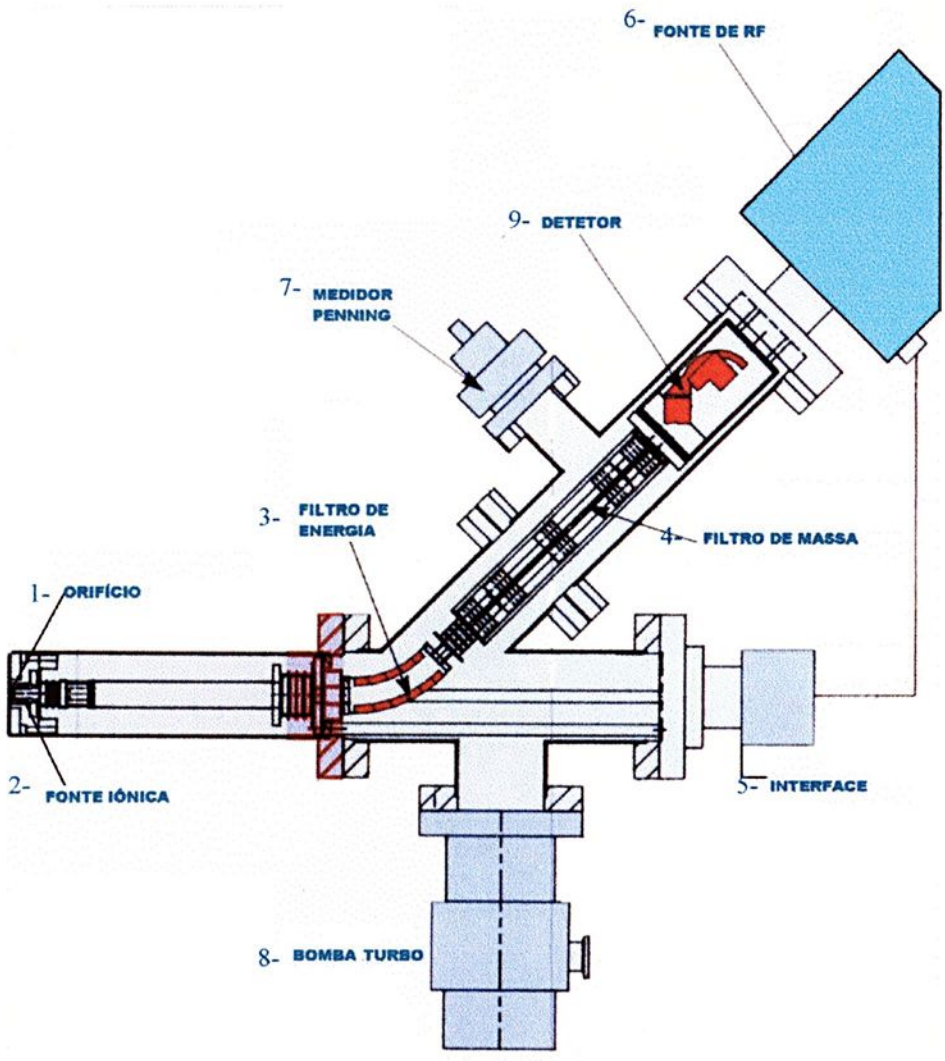


Figura 7 – Esquema do Analisador EQP (Hiden Analitycal Limited 1996).

1- Sistema de extração iônica representado por um orifício extrator.

O orifício extrator do analisador EQP é montado na extremidade da sonda e é removível, para que se possa efetuar sua limpeza regularmente.

2- Fonte iônica com filamento duplo, para um melhor ajuste do impacto eletrônico, para a análise do gás residual, de partículas neutras e radicais.

3- Filtro de energia com um analisador eletrostático de 45°.

4- Filtro de massa quadrupolar, para análise da razão massa/carga, *m/q*.

5- Interface

6- Fonte de Rádio – Frequência

7- Medidor Penning

8- Bomba turbo

9- Detetor.

O detetor utilizado pelo analisador EQP é um contador iônico tipo SEM (multiplicador de elétrons secundários), com voltagens de operação entre 1.5 a 3.0 kV.

Os íons saem do filtro de massa, incidindo sobre o multiplicador de elétrons tipo channeltron (O'Hanlon 1989), como ilustra a figura 8.

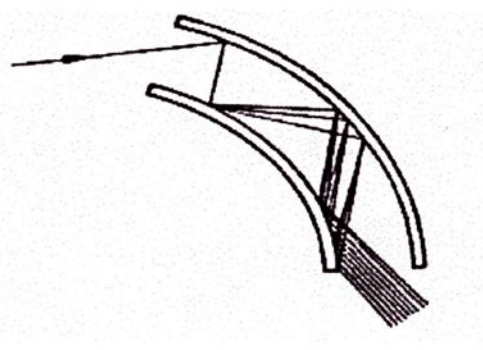


Figura 8 – Esquema do Channeltron (O'Hanlon 1989).

Sua estrutura consiste em um tubo de vidro com pequena espessura. Uma alta voltagem é aplicada entre as extremidades do tubo que atua como uma cadeia de resistores que gera elétrons secundários por colisões de íons defletidos pelo campo elétrico estabelecido pela aplicação de uma diferença de potencial.

A intensidade das linhas do espectro carga/massa será proporcional a corrente de íons convertida em uma corrente eletrônica. A detecção das partículas neutras é feita pela medida dos íons produzidos pela ionização destas, através do bombardeamento intenso por um feixe de elétrons, logo na entrada do espectrômetro de massa. As partículas neutras atingem esta região devido ao gradiente de pressão entre o reator e o espectrômetro. O gradiente de pressão ocorre por um sistema diferencial de bombeamento de vácuo interfaciado por um pequeno orifício.

O analisador EQP – 300 é controlado por um computador Pentium – 100 MHz através de um programa desenvolvido pela Hiden Analytical escrito em C^{++} compatível com o padrão Microsoft Windows, que permite a análise dos dados em tempo real.

unesp

3.3- O REATOR

A investigação da fase plasma de uma mistura argônio/hélio/diglime e argônio/hélio/triglime ocorreu num reator de aço inoxidável mantido a pressões entre 12 e 40 Pascal, sendo o plasma excitado por rádio frequência, 13,56MHz.

As descargas de rádio – frequência, foram geradas no interior de um reator cilíndrico de 9,2 litros, medindo aproximadamente 22 cm de diâmetro por 25 cm de altura. Estão conectados ao reator medidores de pressão, o sistema de vácuo, o espectrômetro ótico, o espectrômetro de massa e as entradas de gás e vapor. Uma visão global de todo o sistema está mostrado no diagrama da figura 9 e a figura 10 mostra a foto geral do sistema.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica Edwards - modelo M18, com vazão de 18 m^3/h, atingindo pressões próximas de 1,33 Pascal.

Já o espectrômetro de massa com orifício de 50 μm está conectado ao reator e é evacuado a pressões de $1,33x10^{-4}$ Pascal , por intermédio de um conjunto de bombas, mecânica Pfeiffer DUO2.5A e turbo molecular Pfeiffer TMU064.

A admissão de gases e vapores é feita através de válvulas tipo abre/fecha e os fluxos dos gases são controlados por fluxômetros eletrônicos da EDWARDS Modelo 825 – séries B. Como os monômeros diglime e triglime nas condições normais de temperatura e pressão são líquidos, foi preciso mantê-los em uma célula metálica de 20 cm^3 de volume interno e inseri-los no reator por diferença de pressão entre a garrafa e o próprio reator. Sua admissão é controlada por válvulas tipo abre/fecha e seu fluxo medido por meio de duas pressões estabelecidas em tempo pré - determinado, considerando o volume envolvido no sistema .

unesp

Para atingir o estado de vapor, a fluxos desejados para o experimento, o diglime e o triglime necessitaram ser aquecidos à temperaturas de 60 e 70 °C respectivamente, através de mantas térmicas. Toda a tubulação em aço inox e a câmara também foram aquecidas para evitar a condensação do monômero nas paredes do sistema.

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 de espaçamento entre os dois. O eletrodo inferior é regulável e o superior é fixo. Os plasmas são excitados por um sistema gerador/casador de rádio freqüência operando a 13,56 MHz e potência variável de 1 a 300 Watts. No interior da câmara e do espectrômetro de massa, as pressões são medidas por medidores tipo Pirani e Penning, respectivamente.

unesp

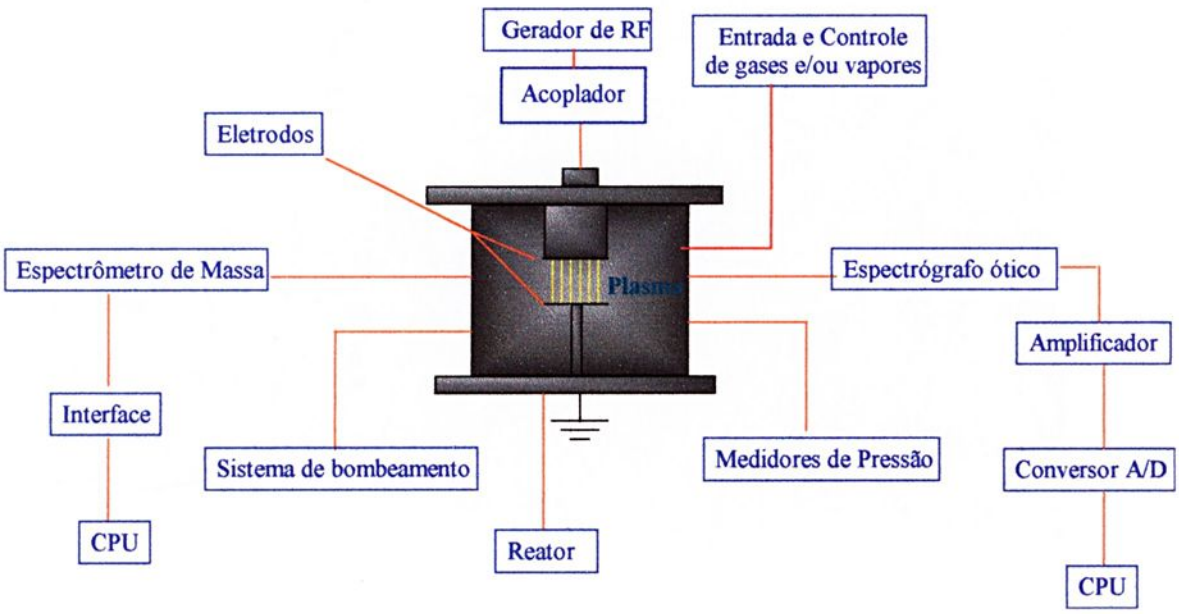


Figura 9 - Diagrama de blocos contendo o reator e os sistemas de diagnósticos ótico e de massa empregados neste trabalho.

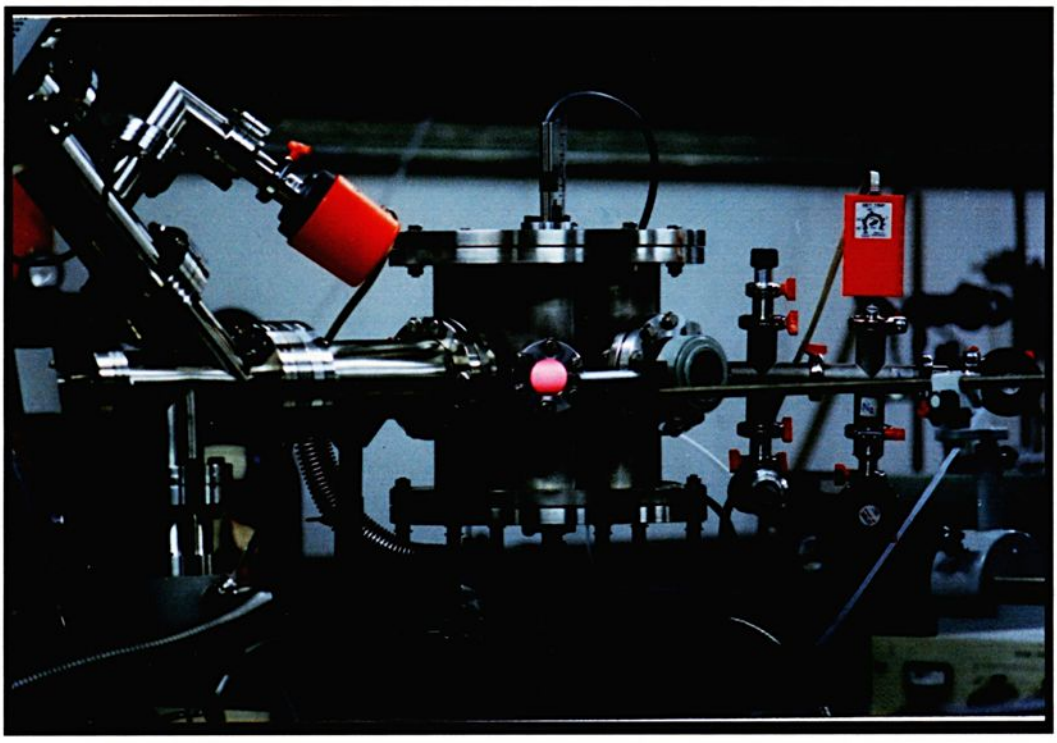


Figura 10 – Foto do Reator

3.4- PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO SISTEMA.

A seguir estão enumeradas as condições de operação dos sistemas, reator e espectrômetro de massa, assim como as condições de pressão, potência e fluxo dos gases e monômeros utilizados durante a realização dos experimentos.

- Pressão de fundo no reator: ~ 1,33 Pascal;
- Pressão de fundo no espectrômetro de massa:~ $1{,}33 \times 10^{-4}$ Pascal;
- Pressão de operação do espectrômetro de massa: ~$1{,}33 \times 10^{-3}$ Pascal;
- Diâmetro do orifício coletor de dados do espectrômetro: 50 μm;
- Pressão no interior do reator após a admissão de vapores/gases: 12 à 40 Pascal;
- Potência de Rádio Frequência Aplicada: 5 a 45 watts;
- Fluxo de diglime : 3 sccm;
- Fluxo de triglime : 3 sccm;
- Fluxo de Hélio : 6 sccm;
- Fluxo de Argônio: 0,2 sccm;
- Temperatura do diglime : 60 °C
- Temperatura do triglime: 70°C
- Feixe de elétrons da fonte de íons do filtro quadrupolar de massa operando com uma energia de: 70 eV e 15 eV
- Faixa de operação da fotomultiplicadora: 250 a 850 nm.

unesp

3.5- GASES E MONÔMEROS

O gases utilizados foram o argônio e o hélio, com pureza analítica fornecido pela White Martins. Os monômeros utilizados em nosso experimento foram o dietilenoglicoldimetileter e o trietilenoglicoldimetileter, fornecidos pela ALDRICH, com 99% de pureza e se encontram na fase líquida nas C.N.T.P., cujas estruturas moleculares são dadas por: CH_3-(O- CH_2- $CH_2)_2$-O- CH_3 com 134 unidades de massa atômica para o diglime e CH_3-(O- CH_2- $CH_2)_3$-O- CH_3 com 178 unidades de massa atômica para o triglime.

unesp

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.

Num plasma reativo como os produzidos nos reatores para a produção de filmes finos, o conhecimento das concentrações absolutas das espécies químicas envolvidas é extremamente complicado, razão pela qual, em muitos casos, somente grandezas relativas são medidas experimentalmente.

Deste modo, a primeira instância deste trabalho consistiu no levantamento das espécies residuais no interior do reator, como mostra a figura 11. O reator estava limpo, ou seja, sem a presença dos monômeros polimerizantes dietilenoglicoldimetileter, diglime, e trietilenoglicoldimetileter, triglime, e sem os gases argônio e hélio, em uma pressão de 0,46 Pascal. As espécies que podem ser observadas no espectro da figura 11, são possíveis contaminantes que podem estar associados a pequenos vazamentos existentes no reator e devido as tubulações de teflon e PVC utilizadas como condutores de gases e vapores, e ainda observa-se a presença de água, com razão massa/carga 18, que provavelmente deve ser constituinte do ar ambiente.

Tal procedimento foi tomado visando a determinação das condições de "fundo" das descargas subsequentes.

unesp

O levantamento das espécies estudadas neste trabalho foram efetuadas utilizando-se o modo RGA (análise de gás residual), e o feixe de elétrons da fonte de íons do filtro quadrupolar de massa com uma energia de 70 eV, esta energia assegura que um número significativo de espécies sejam ionizadas pelo feixe de elétrons da fonte de íons.

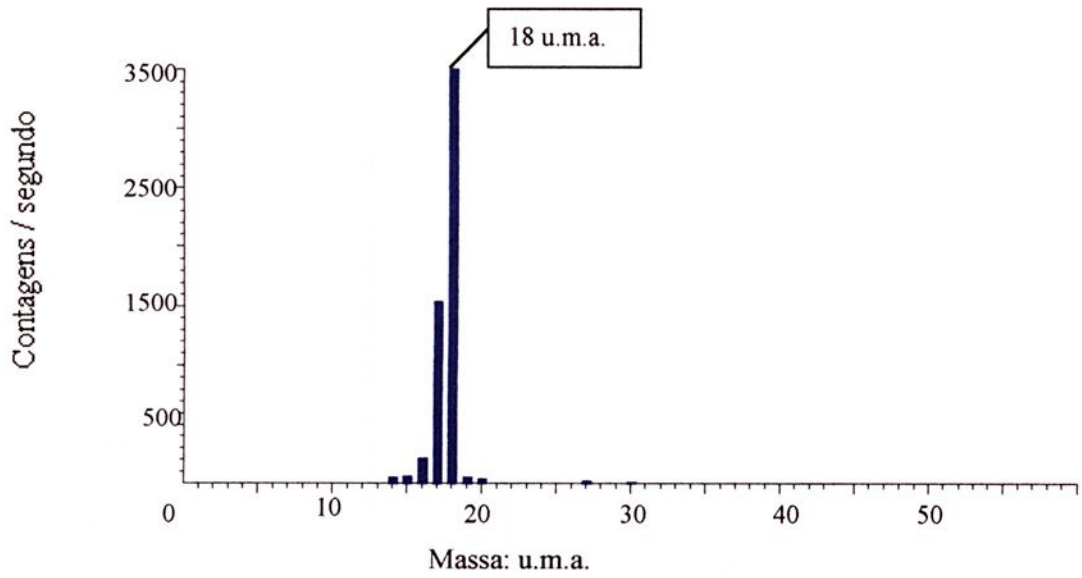


Figura 11 - Espectro de massa das espécies residuais no interior do reator, sem a admissão dos gases argônio/ hélio e dos monômeros, com pressão de fundo de 0,46 Pascal.

Na sequência inserimos o monômero diglime ou triglime no interior do reator, mediante diferença de pressão entre a célula metálica que continha estes monômeros e o reator onde o ambiente foi estudado, juntamente com o argônio e o hélio. Para favorecer a mudança do estado líquido para o estado de vapor e ainda garantir um fluxo constante, aqueceu-se os monômeros, diglime a uma temperatura de 60 ºC e o triglime a uma temperatura de 70 ºC, incluindo a linha de transporte do monômero e o reator. A linha aquecida faz com que o monômero não se condense, assim, diminui-se o tempo necessário para reduzir a pressão na linha e no reator, otimizando o processo.

unesp

As figuras 12 a 16 ilustram o espectro completo das massas entre 1a 300 u.m.a. correspondente às espécies químicas presentes no interior do reator, para um plasma da mistura argônio / hélio / diglime mantido nas condições de 5 watts de potência de excitação e pressão de 16 Pascal.

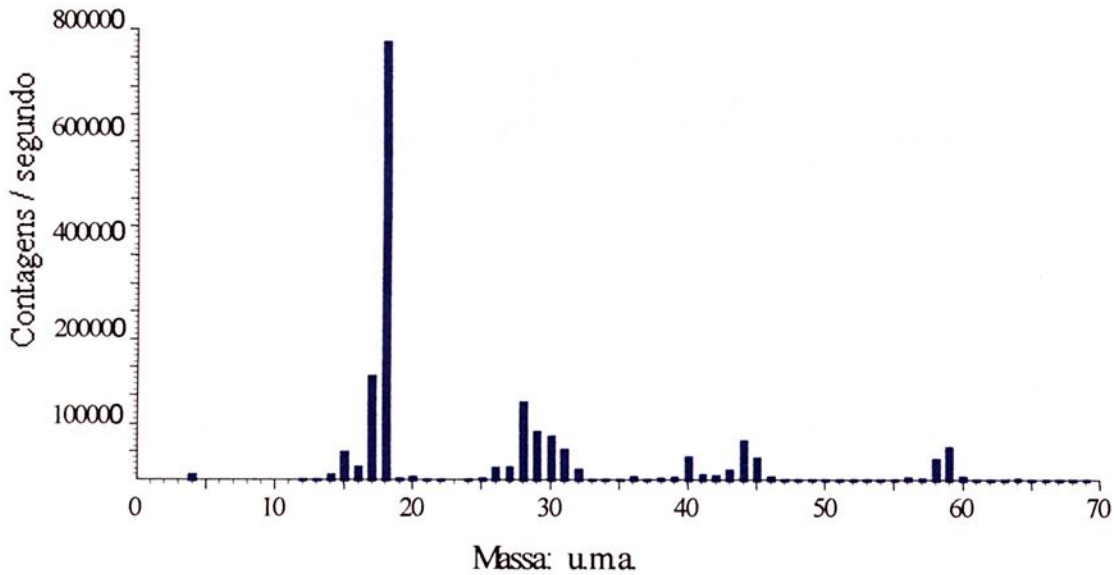


Figura 12 - Espectro de massa das espécies neutras no interior do reator, com a mistura argônio/hélio/diglime num ambiente de plasma excitado por 5 watts e mantido na pressão de 16 Pascal.

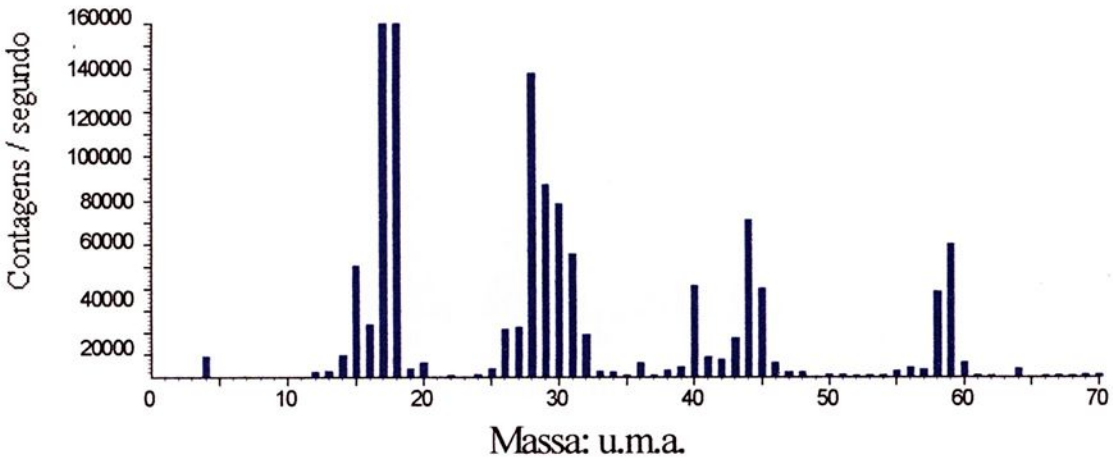


Figura 13 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 10000 a 160000 contagens por segundo.

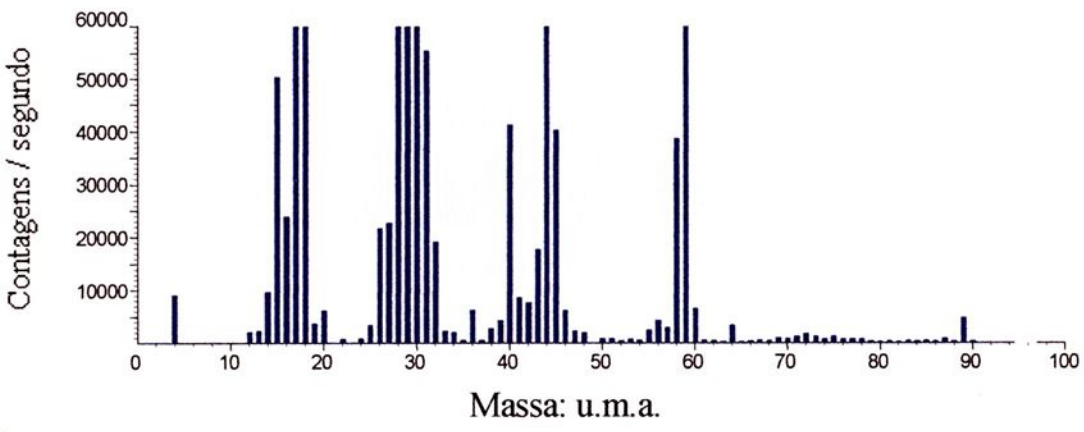


Figura 14 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 5000 a 60000 contagens por segundo.

unesp

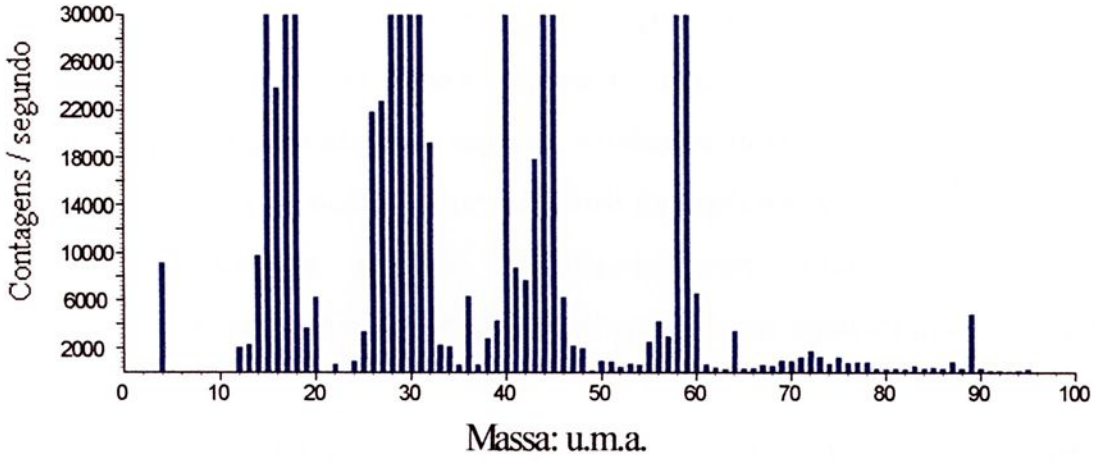


Figura 15 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 2000 a 30000 contagens por segundo.

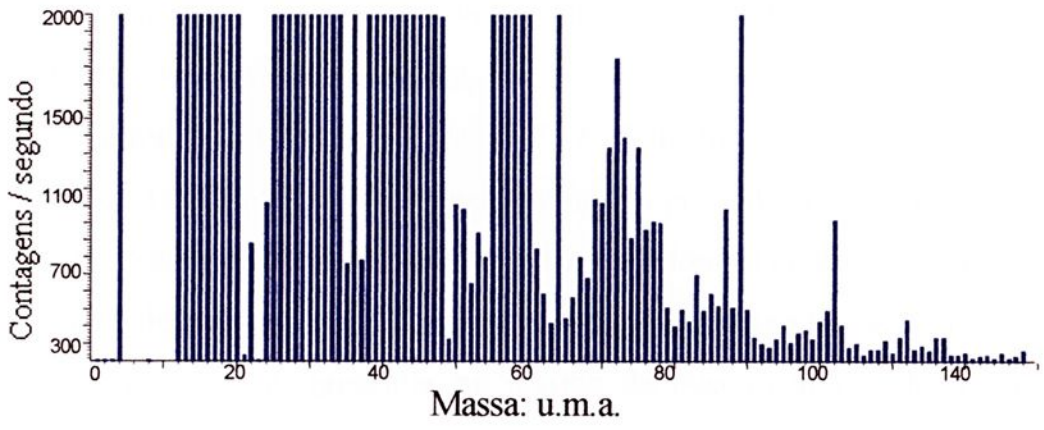


Figura 16 - Espectro de massa da figura 12 num fator de escala vertical reduzido, de 100 a 2000 contagens por segundo.

unesp

Observa-se desses espectros que o número de espécies químicas existentes neste tipo de plasma é muito grande, tornando deste modo a cinética química complicada e de difícil análise.

As figuras 13 a 16 ilustram alterações na escala de contagem por segundo observadas na figura 12, para que se possa ter uma melhor visualização da quantidade de espécies existentes, uma vez que quanto menor o fator de escala vertical, maior o número de espécies observáveis. Entre 1 e 500 contagens por segundo classifica-se como ruído, definido pelo equipamento, mas isto não impede que esteja presente espécies químicas neste intervalo.

O aparecimento de muitas espécies deve-se à natureza do monômero, de alto peso molecular, com ligações simples, o que resulta numa alta probabilidade de fragmentação deste vapor, através da colisão elétron - molécula. Este tipo de molécula, além de se fragmentar, como qualquer gás ou vapor sob condições de plasma pode ainda se reestruturar em moléculas de maior número de massa, devido as várias possibilidades de recombinação molecular no interior da descarga.

Similar ao diglime, as figuras 17 e 18 ilustram o espectro completo de massa de 1a 300 u.m.a. das espécies químicas presentes no interior do reator, para um plasma da mistura argônio / hélio / triglime mantido nas condições de 5 watts de potência de excitação e pressão 16 Pascal. Observa-se que o número de espécies presentes no plasma da mistura argônio/hélio/diglime, figura 16, é similar ao observado no plasma da mistura argônio/hélio/triglime, figura 18. Isto ocorre porque o diglime possui uma estrutura molecular semelhante à do triglime, contudo, o triglime apresenta um maior número de unidades de massa atômica. As figuras 19 e 20 esquematizam as estruturas moleculares do diglime e triglime, respectivamente.

unesp

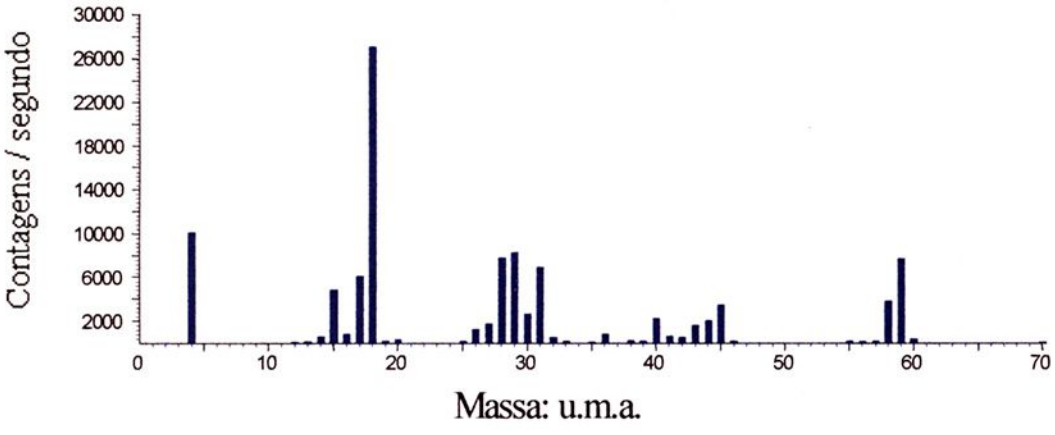


Figura 17 - Espectro de massa das espécies neutras no interior do reator, com a mistura argônio/hélio/triglime num ambiente de plasma excitado por 5 watts e mantido na pressão de 16 Pascal.

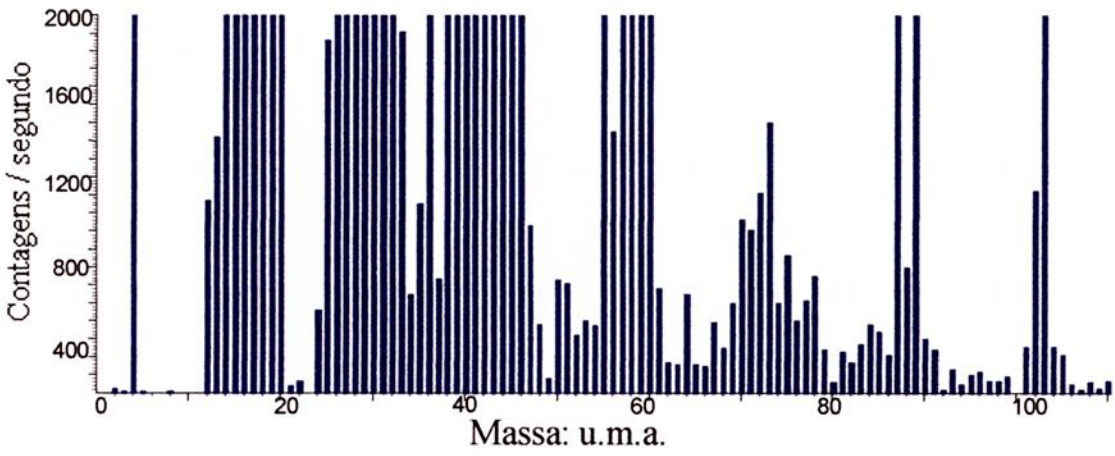


Figura 18 - Espectro de massa da figura 17 num fator de escala vertical reduzido, que ilustra com mais ênfase as espécies no interior do plasma.

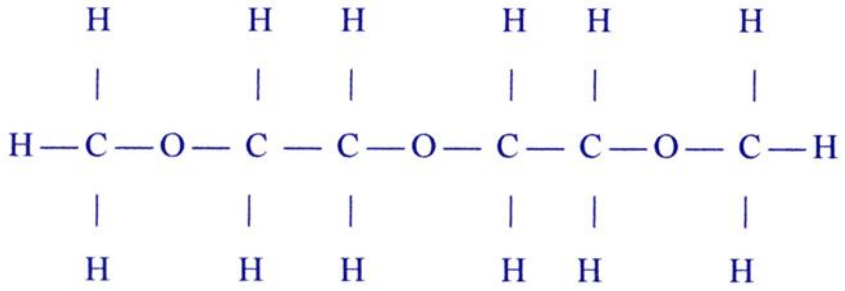


Figura 19 - Estrutura molecular do monômero Dietilenoglicoldimetileter

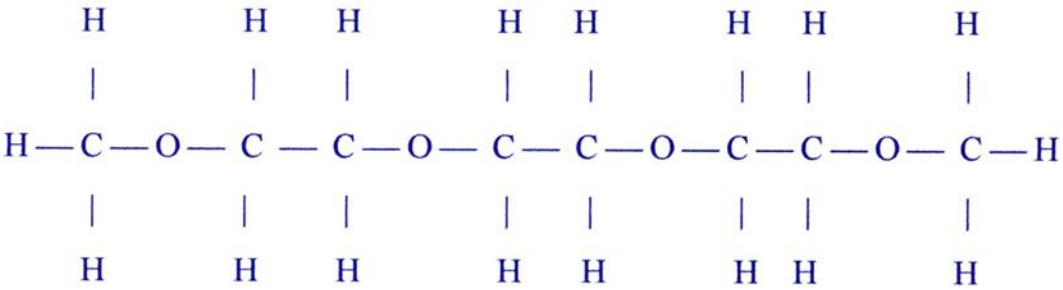


Figura 20 - Estrutura molecular do monômero Trietilenoglicoldimetileter

Na tabela 1 encontram-se relacionados os possíveis fragmentos primários do diglime e triglime, resultantes da quebra das ligações químicas entre os átomos, carbono – carbono, carbono – oxigênio e carbono – hidrogênio, resultando as espécies 1, 15, 31, 45, 59, 75, 89, 103, 119 e 133 u.m.a., enquanto as espécies, 13 u.m.a. é resultante da fragmentação das ligações carbono – oxigênio e carbono – hidrogênio, 16 u.m.a. é resultante da quebra de duas ligações carbono – oxigênio e a espécie 28 que é resultante da quebra das ligações carbono – oxigênio e carbono – hidrogênio, ou ainda carbono – carbono, carbono – oxigênio e carbono – hidrogênio.

As espécies com relação massa/carga, 1, 13, 16 e 28 foram escolhidas no sentido de se estabelecer uma correlação entre a espectrometria de massa e a espectroscopia ótica de emissão.

E ainda dois fragmentos secundários com relação massa/carga 44 e 88 u.m.a., uma vez que essas espécies não podem ser liberadas pela quebra de uma única ligação da estrutura do monômero. Estas espécies foram investigas por fazerem partes do grupo principal da cadeia dos monômeros e estarem associados ao caráter PEO – like, dos polímeros a plasma (Bigansolli & Antunes & Algatti et al 2001, Antunes & Bigansolli & Algatti et al 2001).

Portanto, a tabela 1 relaciona as espécies químicas escolhidas para este trabalho e sua estrutura molecular.



Tabela 1 *Algumas possibilidades de espécies provenientes do diglime e triglime e suas estruturas moleculares, observadas nos espectros coletados e escolhidas para este trabalho.*

Espécies	u.m.a
H	1
CH	13
CH_3	15
O	16
CO	28
OCH_3	31
OCH_2CH_2 CH_2OCH_2 CO_2	44
CH_3OCH_2	45
$CH_3OCH_2CH_2$	59
$CH_3O\ CH_2CH_2O$	75
$(CH_2CH_2O)_2$	88
$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2$ $CH_2OCH_2CH_2\ OCH_3$.	89
$CH_3OCH_2CH_2OCH_2\ CH_2$	103
$CH_3OCH_2CH_2OCH_2\ CH_2O$	119
$CH_3OCH_2CH_2OCH_2\ CH_2O\ CH_2$	133
$CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ (Diglime)	134
$CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ (Triglime)	178

Para auxiliar no transporte do monômero e diminuir efeitos de condensações nas paredes do reator, inseriu-se hélio no reator, atuando como gás de arraste. Utilizou-se o argônio em uma porcentagem menor que 5% da mistura hélio/monômero, que auxiliou na análise da fase plasma por meio de espectroscopia ótica de emissão - actinometria.

Os gráficos apresentados nas figuras 21, 22 e 23 correspondem à evolução da contagem de espécies fragmentadas pelo plasma em função da potência aplicada à descarga, para uma pressão fixa de 16 Pascal para a mistura de argônio/hélio/diglime, ao passo que as figuras 24, 25 e 26 correspondem ao comportamento das espécies tomadas na pressão de 40 Pascal para a mesma mistura.

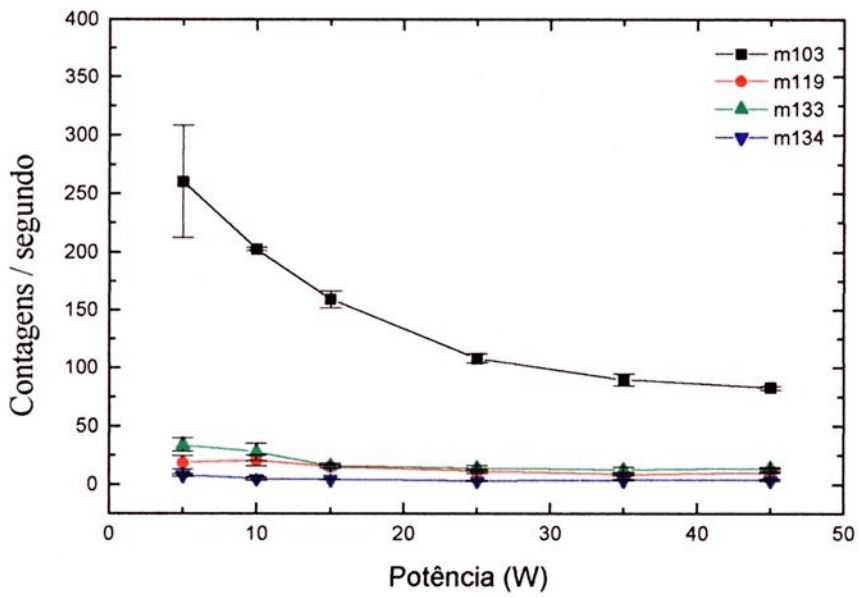


Figura 21 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

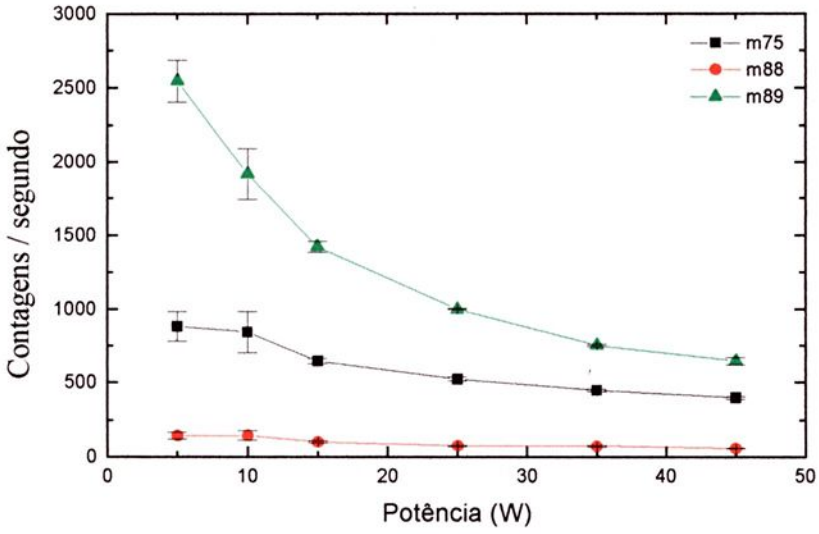


Figura 22- Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

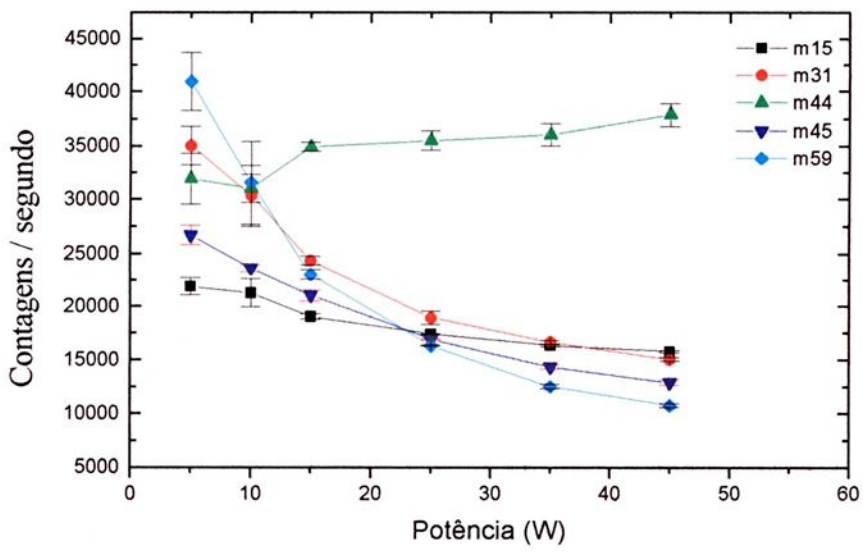


Figura 23 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

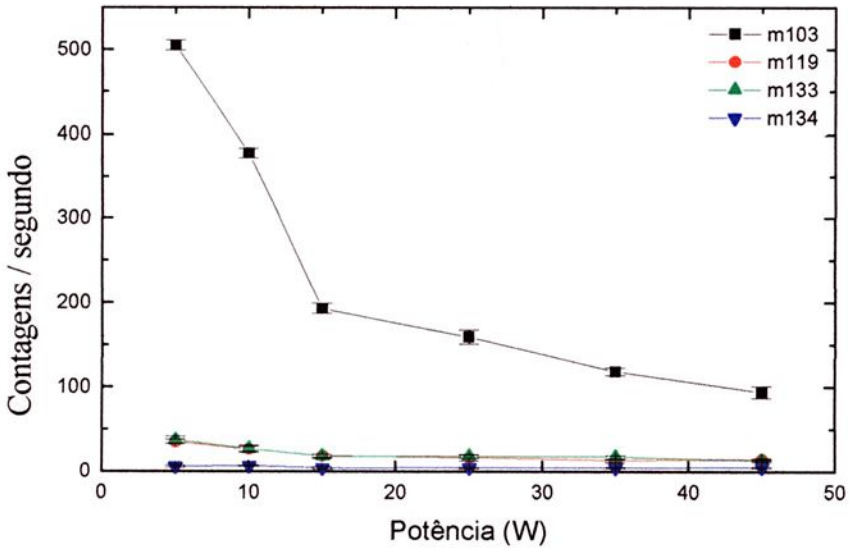


Figura 24 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

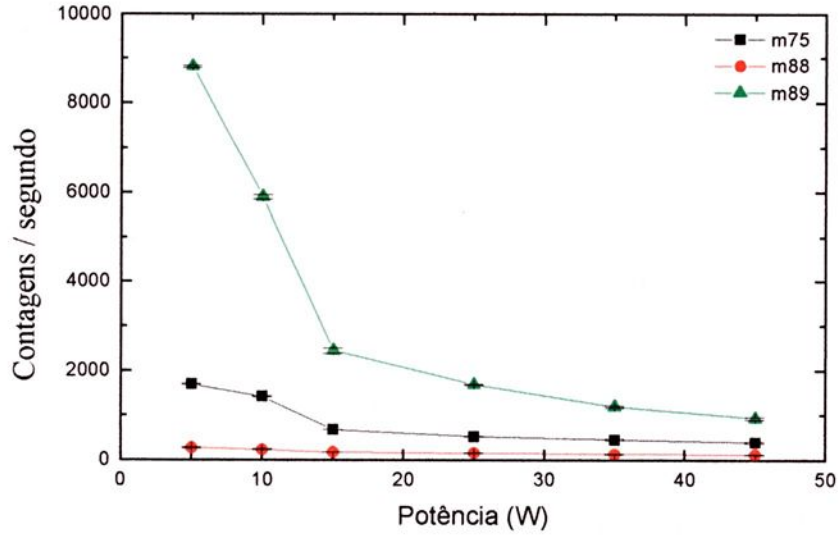


Figura 25 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

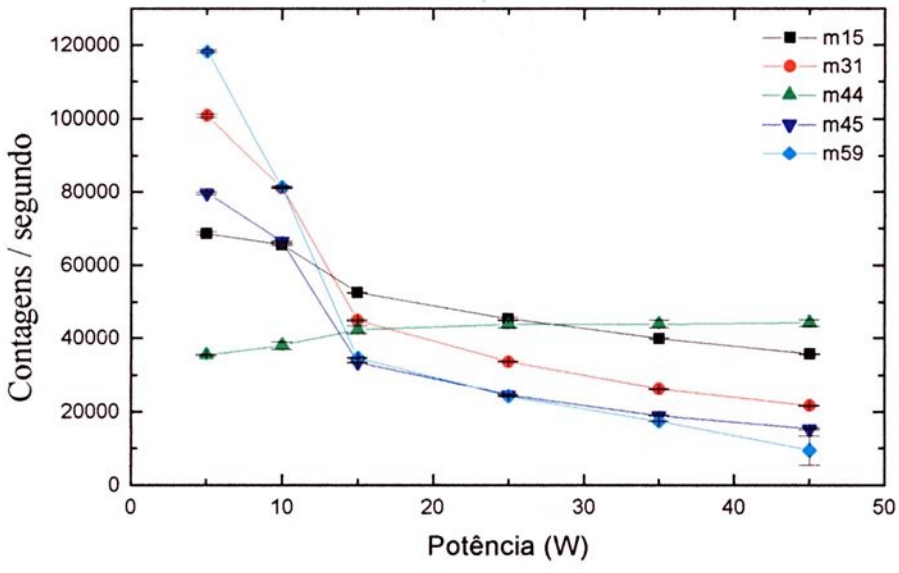


Figura 26 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

Observa-se nas figuras 21 a 26 uma queda na concentração das espécies com o aumento da potência, seja na pressão de 16 Pascal ou de 40 Pascal. Verifica-se que apenas a espécie 44 u.m.a. permanece praticamente constante em ambas as pressões com o aumento da potência, tal fato é de grande importância, uma vez que tal espécie é um dos principais constituintes do monômero.

Os resultados obtidos foram tomados em função das espécies neutras presentes no ambiente de plasma, deste modo é difícil afirmar com certeza qual processo é responsável pela queda na concentração das espécies, observadas nas figuras 21 a 26, em função da potência. Tais quedas podem estar associadas a novas fragmentações das espécies no decorrer das descarga, ou ainda porque as mesmas podem estar sendo ionizadas em função do aumento da potência, acarretando assim um decréscimo no número de espécies neutras presentes no ambiente de plasma. Contudo, é sabido que os plasmas obtidos no

unesp

interior de nossos reatores são denominados plasmas frios (Grill 1994), deste modo o número de espécies neutras presentes é maior que o número de espécies ionizadas. Assim, a probabilidade da queda nas tendências das espécies observadas em função da potência, deve ser mais dependente de novas fragmentações do que dos processos de ionização, embora os dois processos podem contribuir para tais quedas.

Nas figuras 23 e 26 a espécie 44 u.m.a. permaneceu praticamente constante, isto pode ser creditado à dois prováveis processos:

(1) As fragmentações são promovidas principalmente pelas colisões elétron-molécula, sendo que as mesmas ocorrem preferencialmente na ligação oxigênio - carbono e carbono - carbono, tanto em fragmentações primárias quanto secundárias, uma vez que esta espécie não pode ser liberada pela quebra de somente uma ligação do monômero (Bigansolli & Antunes & Algatti et al 2001, Antunes & Bigansolli & Algatti et al 2001).

(2) A tendência de um comportamento praticamente constante da "espécie 44 u.m.a." pode ser creditada à existência de muitos canais (processos) que levam à formação desta "espécie". Pode-se constatar a partir da análise da estrutura molecular apresentada na figura 19, que a espécie 44 u.m.a. pode resultar da fragmentação das ligações carbono – oxigênio e carbono – carbono em 5 partes distintas. Tem-se ainda que a maioria das espécies com relação massa/carga superiores a 44 u.m.a., podem resultar por processos de fragmentação e/ou recombinação numa relação massa/carga 44 u.m.a.

Uma observação extremamente importante deve ser realizada quanto a estrutura da "espécie" 44 u.m.a. formada. O grau de fragmentação das moléculas aumenta com a potência, o que pode resultar numa estrutura com razão massa/carga 44 totalmente diferente da encontrada no monômero, não sendo assim aquela representativa dos materiais PEO-like, como por exemplo, as estruturas CH_2-CH_2-O e CH_2-O-CH_2.

unesp

Para identificar qual estrutura realmente está sendo formada na fase plasma, durante o processo, necessitar-se-ia de outros tipos de diagnósticos. A espectroscopia ótica de emissão poderia ser utilizada, mas isto não foi possível pela inadequação do sistema disponível, deste modo, a espécie 44 u.m.a. não pode ser observada por esta técnica entre 250 e 850 nm.

Em síntese, a concentração da espécie 44 u.m.a. é favorecida tanto nos processos de fragmentação quanto nos de recombinação, ou ainda pela contribuição de outras estruturas diferentes com mesma relação massa/carga, justificando assim o comportamento da curva correspondente a esta espécie. Embora o fato da presença da espécie 44 u.m.a., na fase plasma, seja fundamental no material polimérico resultante, o que é observado ao longo de todas as potências utilizadas no experimento, não é uma condição suficiente para que este material seja "PEO – like", há que se preservar o grupo representativo do material PEO – like, $(CH_2 - CH_2 - O)_n$, além de uma estrutura pouco entrelaçada, "crosslinked". Estas condições são mais prováveis de serem satisfeitas para baixas potências.

Com intuito de se correlacionar os dados obtidos por espectrometria de massa e a espectroscopia ótica, tendo em vista a limitação do segundo diagnóstico que nos permite apenas a observação da radiação emitida no intervalo de 250 a 850 nm, objetivando um estudo paralelo entre as duas técnicas no acompanhamento das espécies H, CH, O e CO, evidenciou-se o comportamento destas através da espectrometria de massa nas figuras 27 a 32.

O comportamento, em função da potência, para as pressões de 16 Pascal e 40 Pascal a partir da espectrometria de massa, correspondentes as espécies He e CO são observadas nas figuras 27 e 30 , H e CH nas figuras 28 e 31 e Ar e O nas figuras 29 e 32.

As figuras 27, 28 e 29 correspondem a pressão de 16 Pascal, enquanto que as figuras 30, 31 e 32 correspondem a pressão de 40 Pascal.

unesp

Uma inspeção nas figuras 27 a 32, nos mostra o crescimento no número de contagem das espécies H, CH, O e CO com o aumento da potência, tanto na pressão de 16 Pascal quanto na de 40 Pascal. Este fato é devido a uma maior disponibilidade de energia, o que possibilita um aumento no processo de fragmentação do monômero.

A contagem das espécies Ar e He apresenta uma tendência de uma pequena queda, uma vez que tais gases são nobres em estado atômico, portanto as suas participações no balanço de energia só podem ocorrer em processos de ionização que envolvem energias mais elevadas (Chapman 1980). Ela é provavelmente fundamentada na tendência decrescente das curvas correspondentes a estas espécies em função da potência.

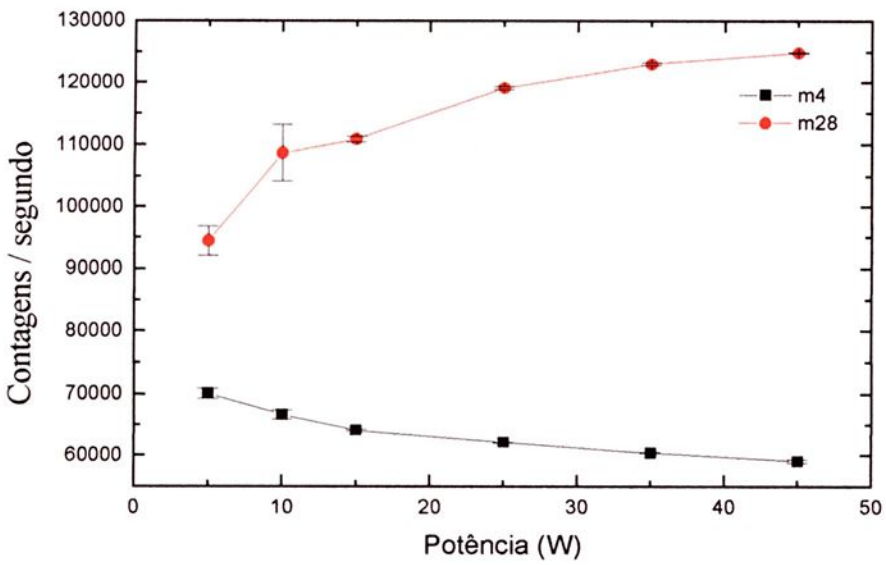


Figura 27 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

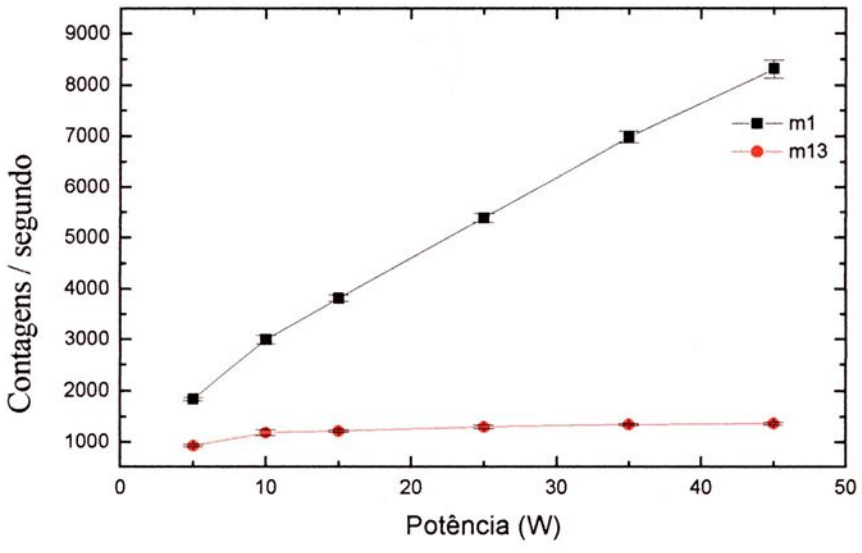


Figura 28 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

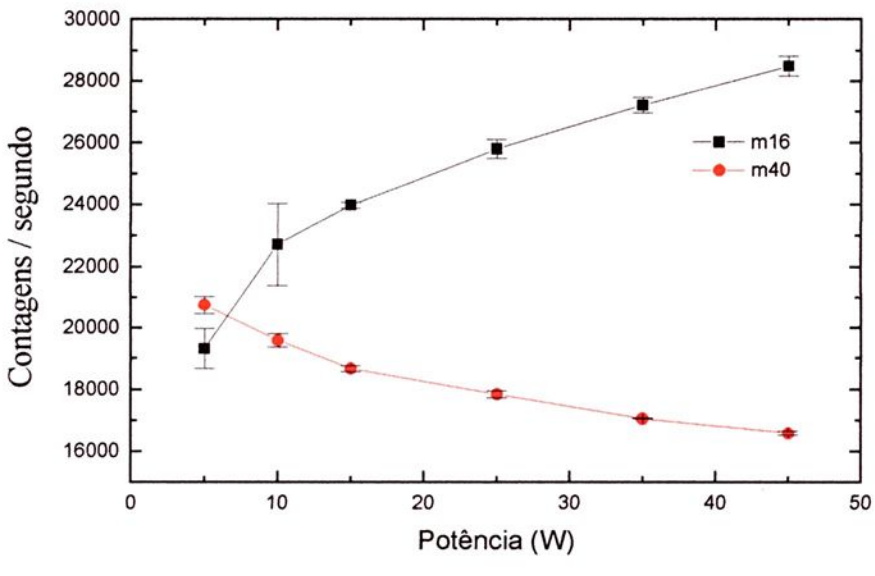


Figura 29 - Comportamento das espécies O e Ar em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

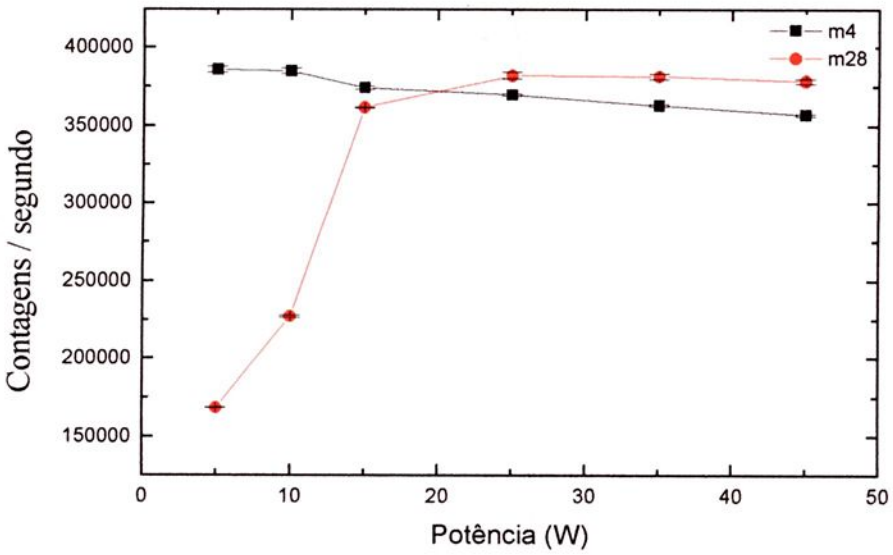


Figura 30 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

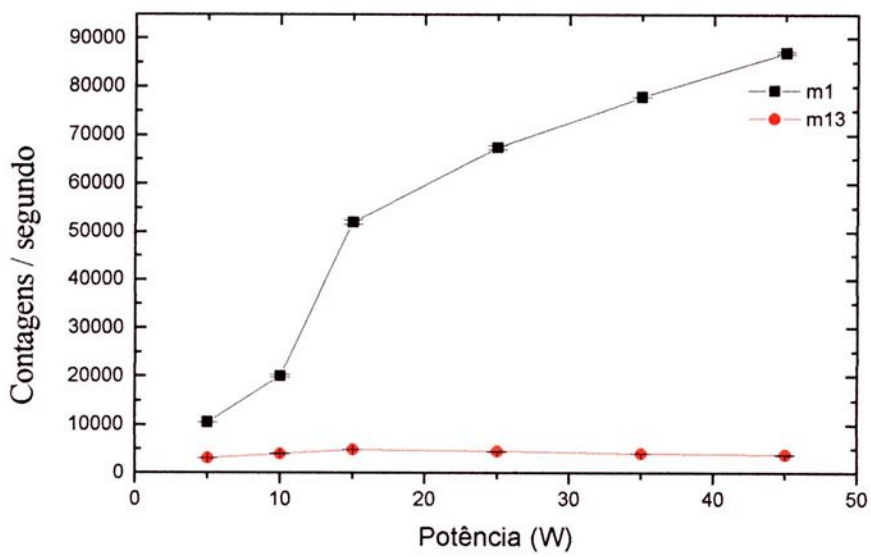


Figura 31 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

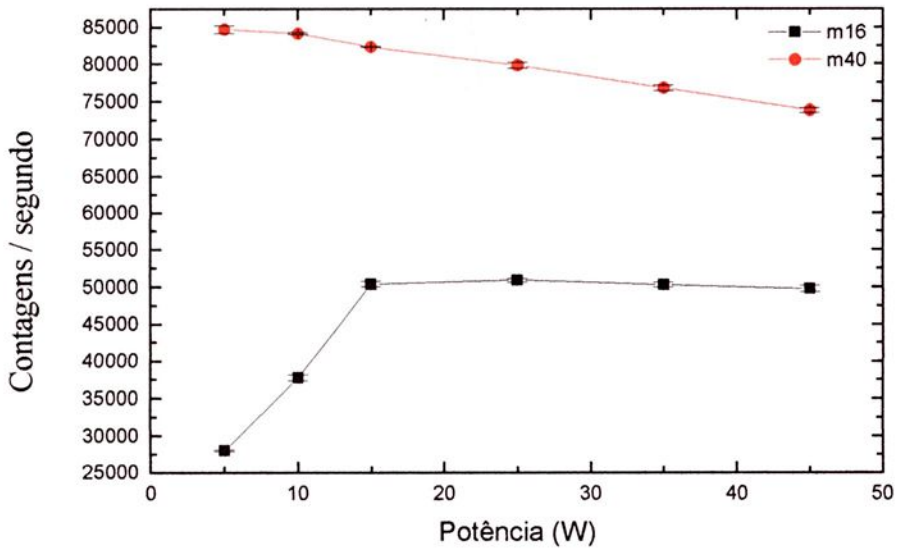


Figura 32 - Comportamento das espécies O e Ar em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

Os gráficos das figuras 33 e 34 mostram o comportamento das espécies 31, 44 e 59 u.m.a. em função da pressão nas potências de 5 e 45 watts respectivamente.

Para uma potência de rádio frequência fixa de 5 watts, observa-se na figura 33 clara tendência crescente das curvas correspondentes às espécies 31 e 59 u.m.a. em função da pressão. Este fato pode ser creditado à uma diminuição da densidade de energia no sistema, pois a mesma energia é distribuída entre um maior número de partículas favorecendo os processos de fragmentações primárias do monômero, lembrando que as espécies em questão são produtos deste processo.

Ao se observar a figura 34 que corresponde à potência 45 watts, em comparação com a figura 33 correspondente à potência 5 watts nota-se um decréscimo nas contagens reforçando o argumento utilizado, pois com o aumento da potência tem-se um aumento na densidade de energia (Rita 2000)

que desencadeia processos de fragmentação de outras ordens, com a conseqüente diminuição de espécies oriundas de processos primários.

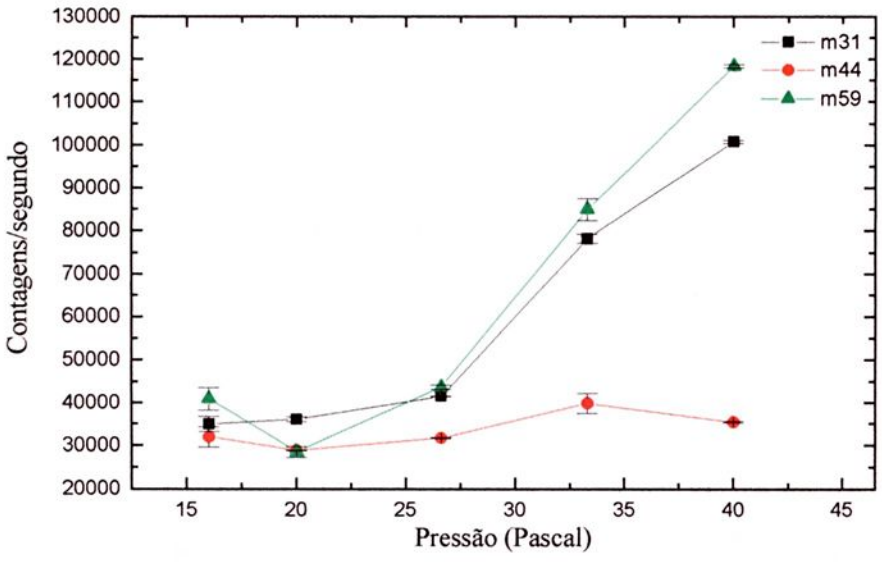


Figura 33 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 5 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

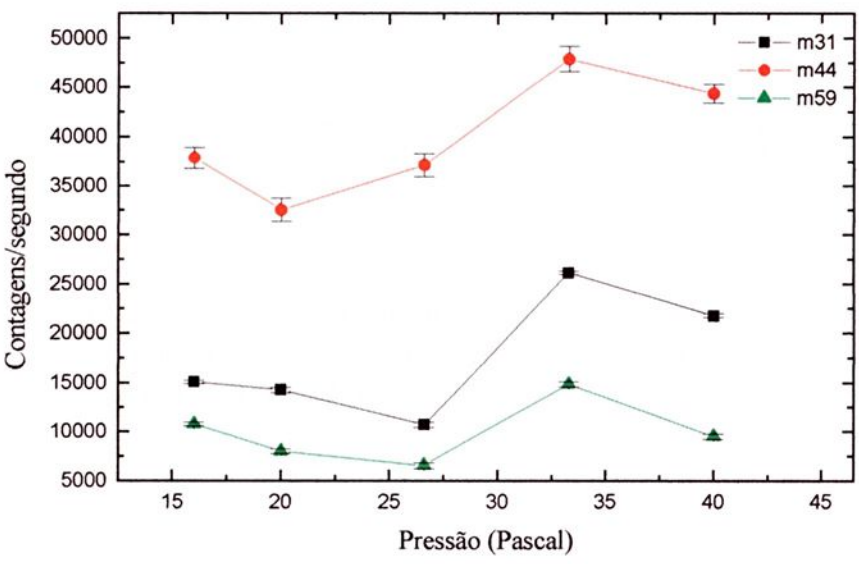


Figura 34 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 45 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

Realizou-se experimento utilizando como monômero o trietilenoglicoldimetileter, triglime, no mesmo reator sob as mesmas condições de potência e pressão da experiência realizada com o diglime. Utilizou-se também a mistura de argônio/hélio/triglime, para realizar-se a espectrometria de massa e espectroscopia ótica.

Como resultado geral obteve-se as mesmas tendências observadas com o monômero diglime, anteriormente discutidas, como mostra as figuras 35 a 40.

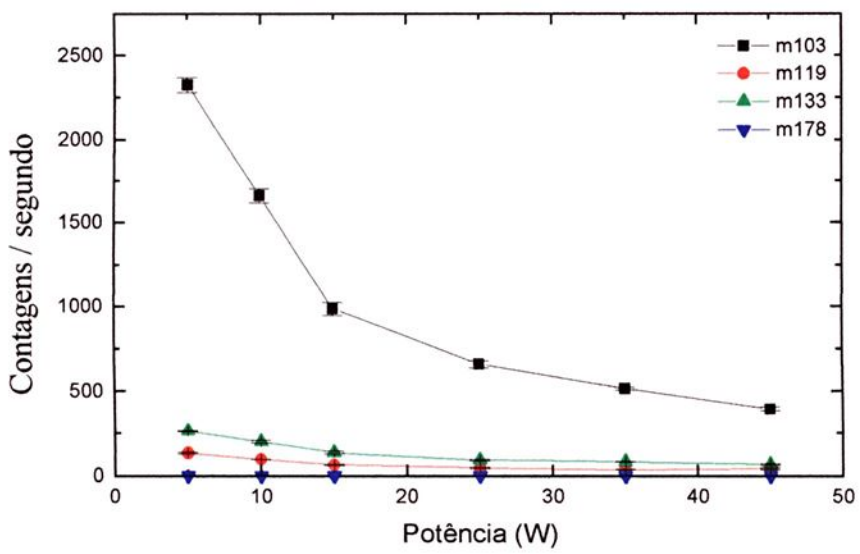


Figura 35 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

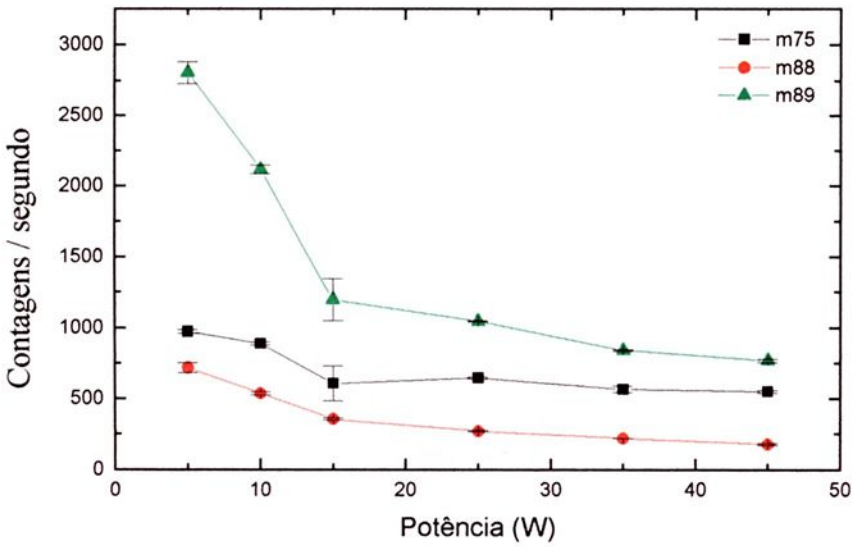


Figura 36 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

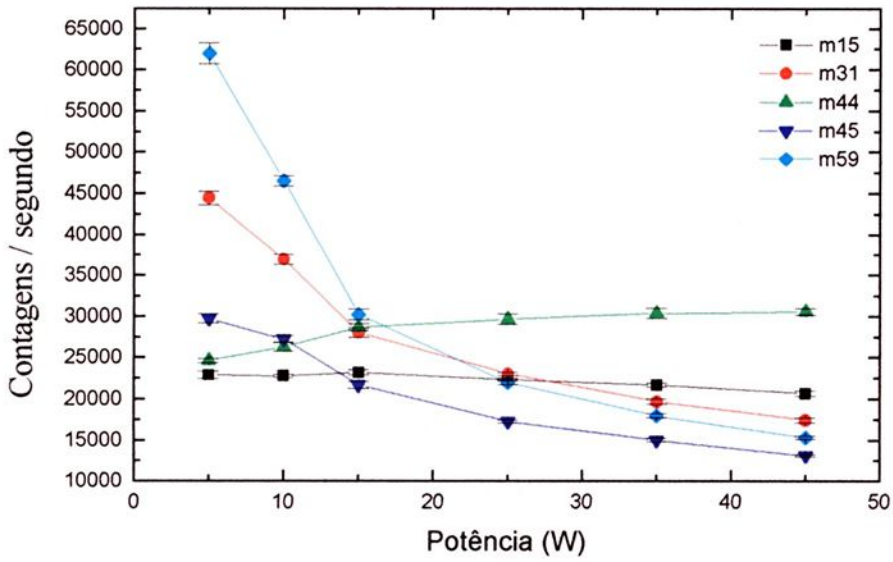


Figura 37 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

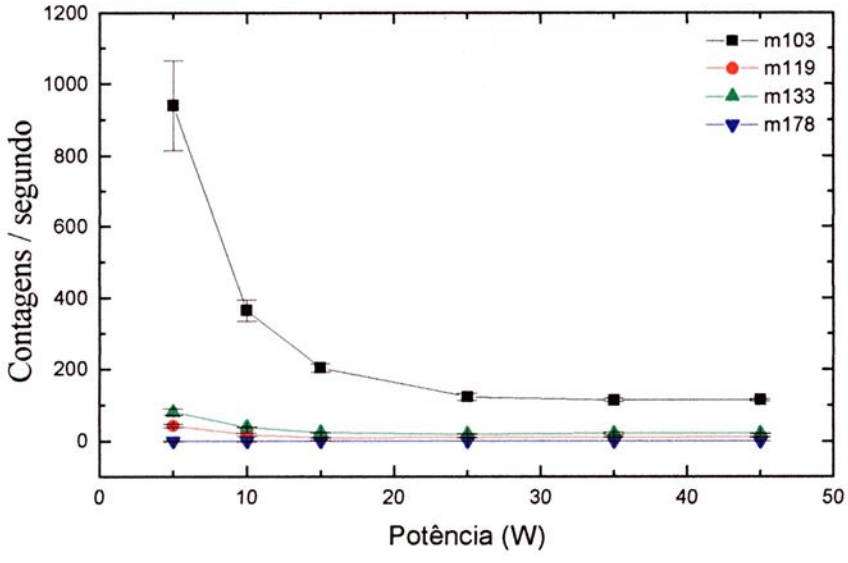


Figura 38 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

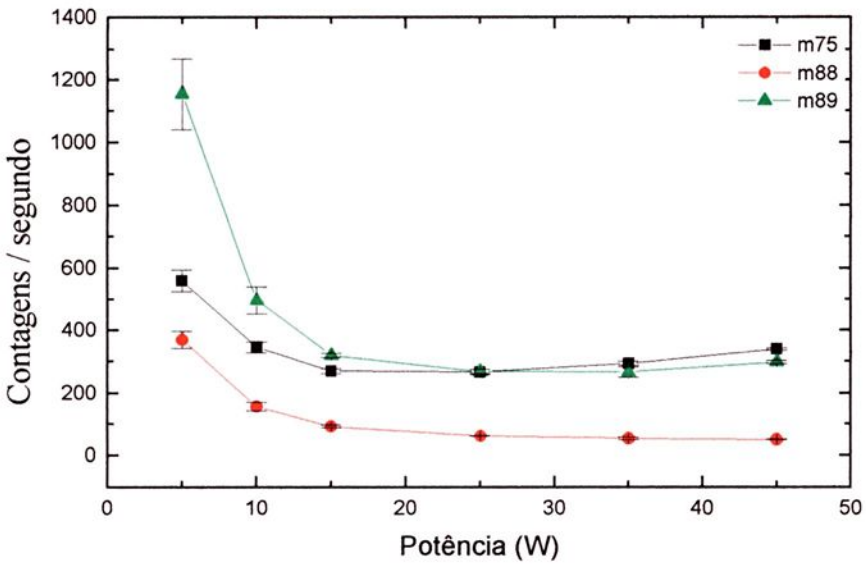


Figura 39 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

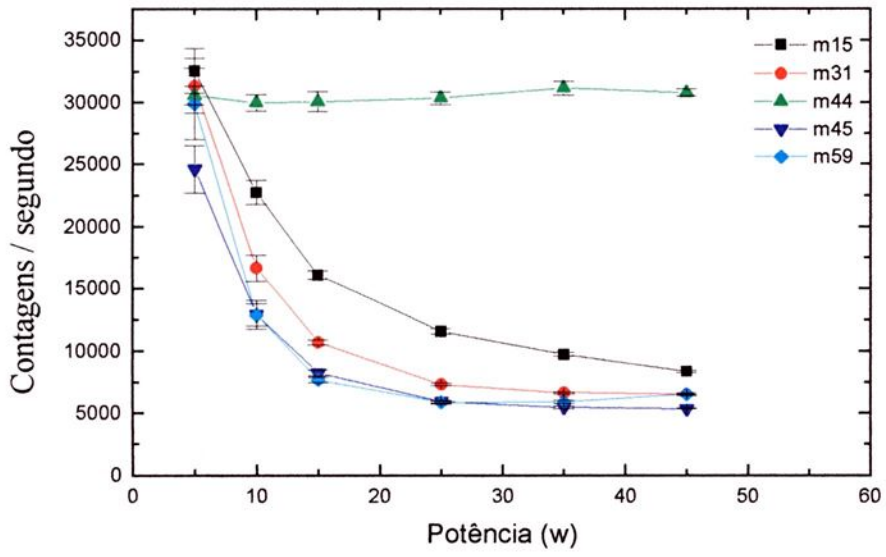


Figura 40 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

O comportamento da descarga a 5 watts de potência de rádio – frequência em função da pressão a partir do triglime, na figura 41, é semelhante ao do diglime, na figura 33, com um aparente deslocamento para a esquerda, do gráfico correspondente à descarga do diglime. Tal comportamento deve-se ao fato da molécula do triglime ter peso molecular maior que a do diglime, possibilitando portanto um número maior de possibilidades de fragmentação, podendo assim antecipar o processo de queda.

Observa-se na figura 41 a partir de 26,6 Pascal de pressão uma tendência de queda na contagem das espécies, não observada com o monômero diglime. Provavelmente tal comportamento teria sido observado com o diglime se o experimento fosse estendido para pressões superiores às utilizadas. Tal situação é atingida com o triglime devido à sua maior probabilidade de fragmentação, o que pode acarretar a uma redução na densidade de energia (

Rita 2000) disponível, o que pode levar a uma antecipação na tendência de queda.

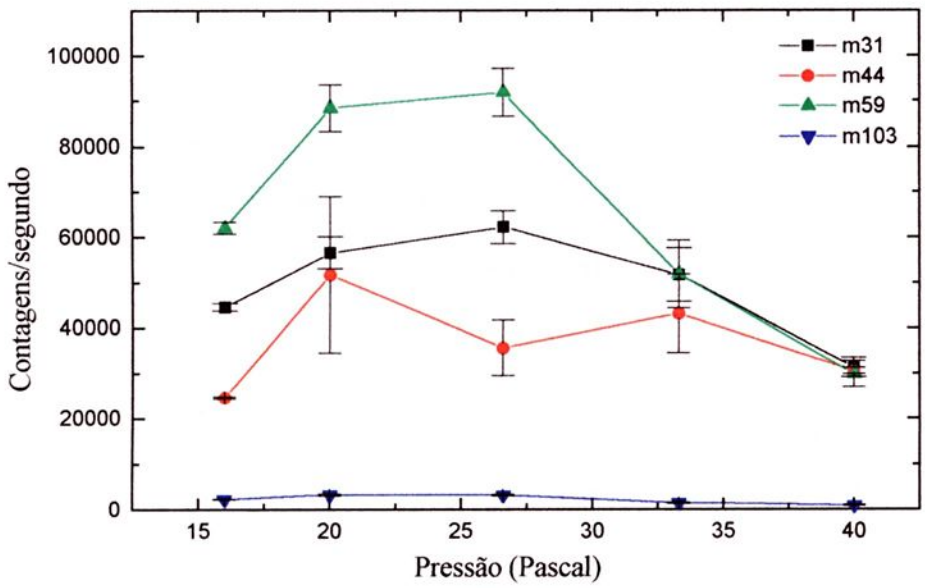


Figura 41 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 5 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

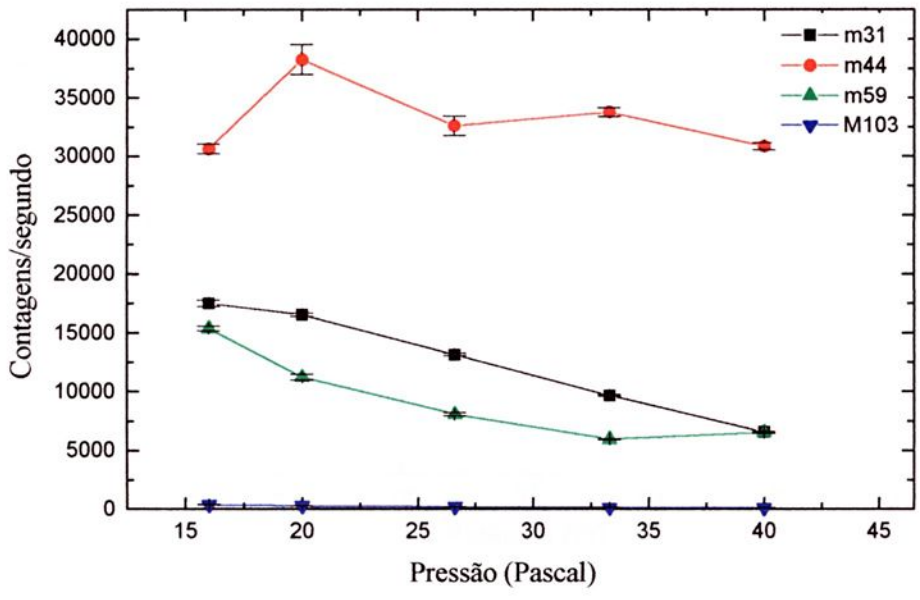


Figura 42 - Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da pressão, na potência de 45 watts, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

Separou-se o comportamento das espécies He, CH, H, O, CO e Ar apresentados nas figuras 43 a 48 objetivando-se o estudo comparativo com a espectroscopia ótica como anteriormente proposto com o diglime. Nas figuras 43 a 45 correspondentes a pressão de 16 Pascal observaram-se as mesmas tendências ocorridas para o monômero diglime.

Para a pressão de 40 Pascal nas figuras 46 a 48, observou-se um comportamento inverso nas tendências das espécies CO, CH e O em função da potência excetuando-se a espécie H.

O comportamento das três primeiras espécies pode ser explicado utilizando-se o mesmo argumento proposto para a queda do número de contagem da figura 41, qual seja, devido ao grande número de fragmentações do triglime, a densidade de energia decresce favorecendo a recombinação destes fragmentos menores nestes processos secundários.

unesp

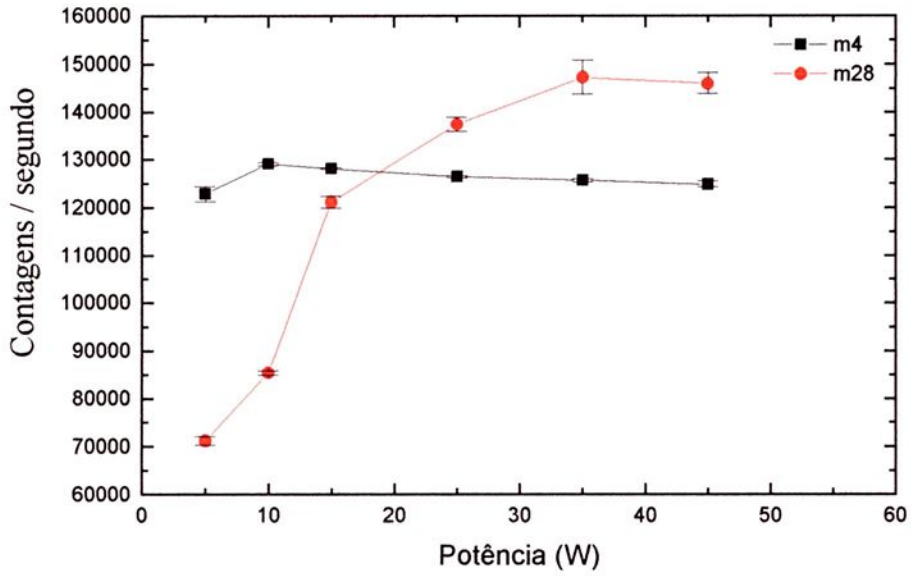


Figura 43 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

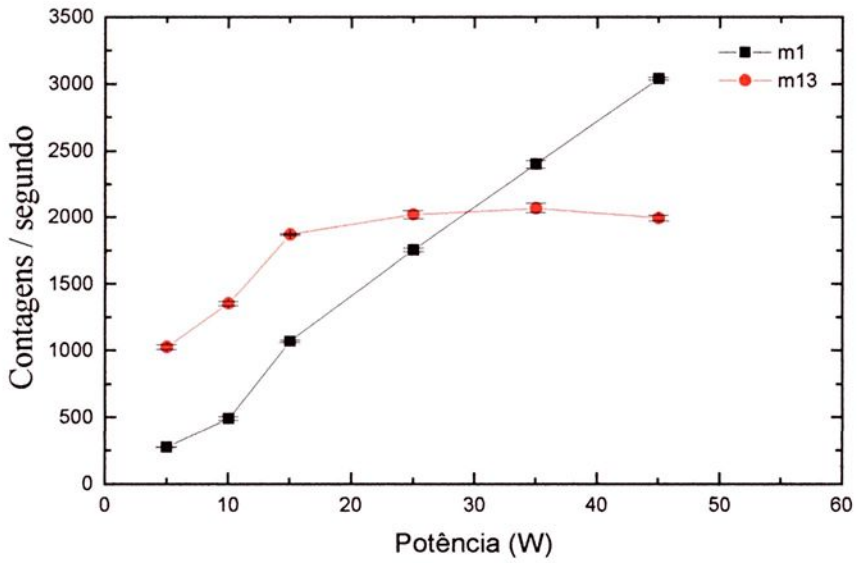


Figura 44 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

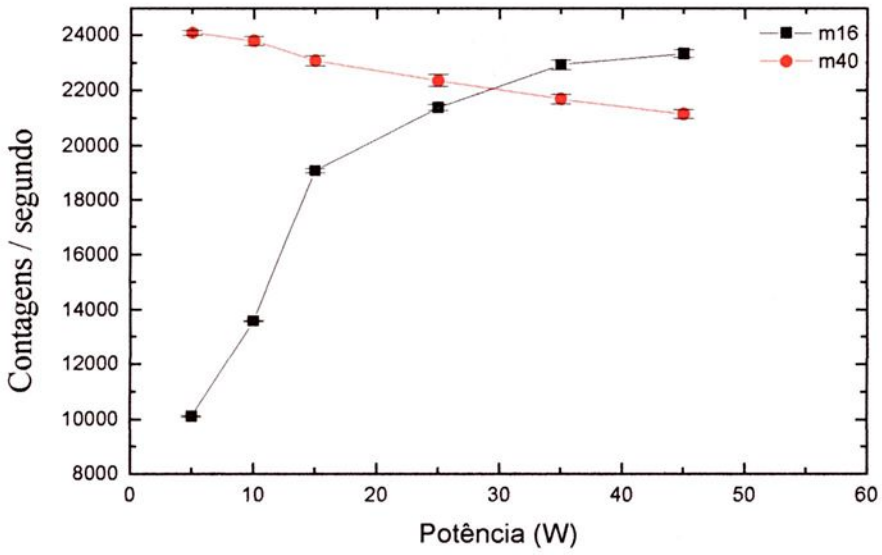


Figura 45 - Comportamento das espécies Ar e O em função da potência para a pressão de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

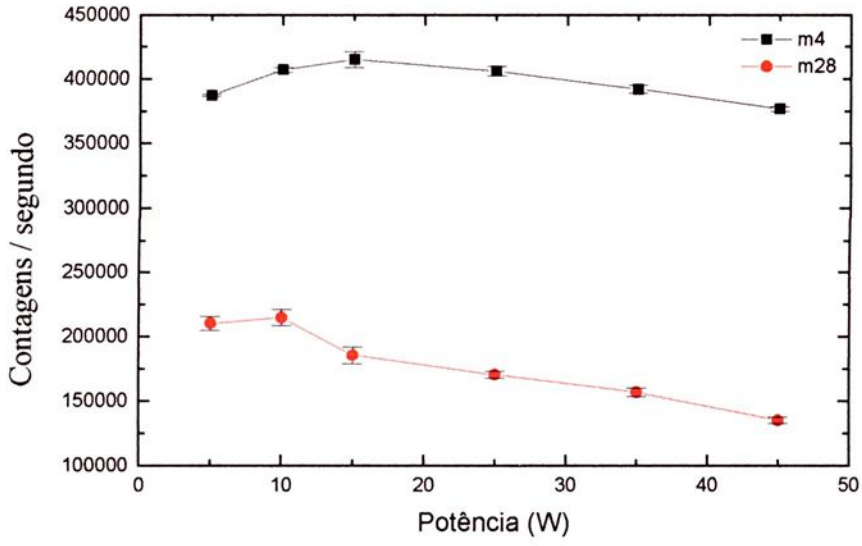


Figura 46 - Comportamento das espécies He e CO em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

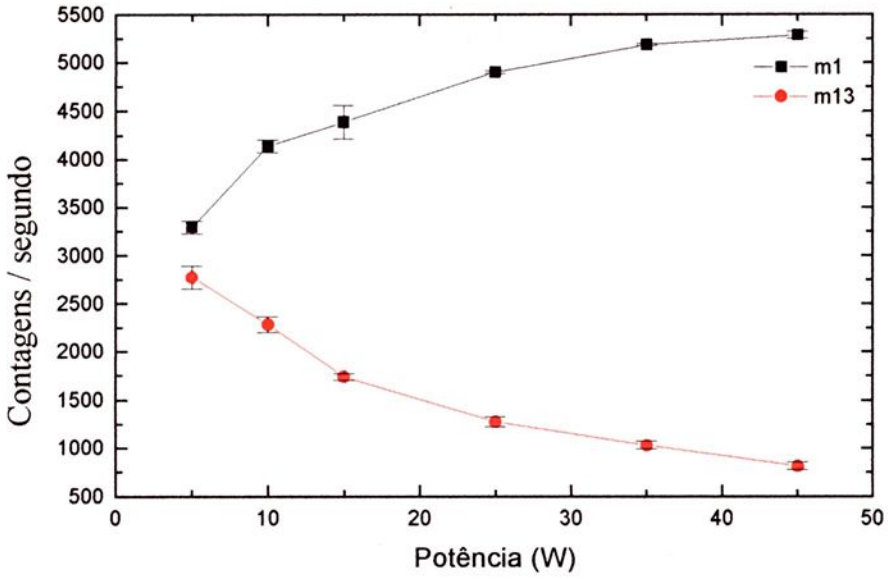


Figura 47 - Comportamento das espécies H e CH em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

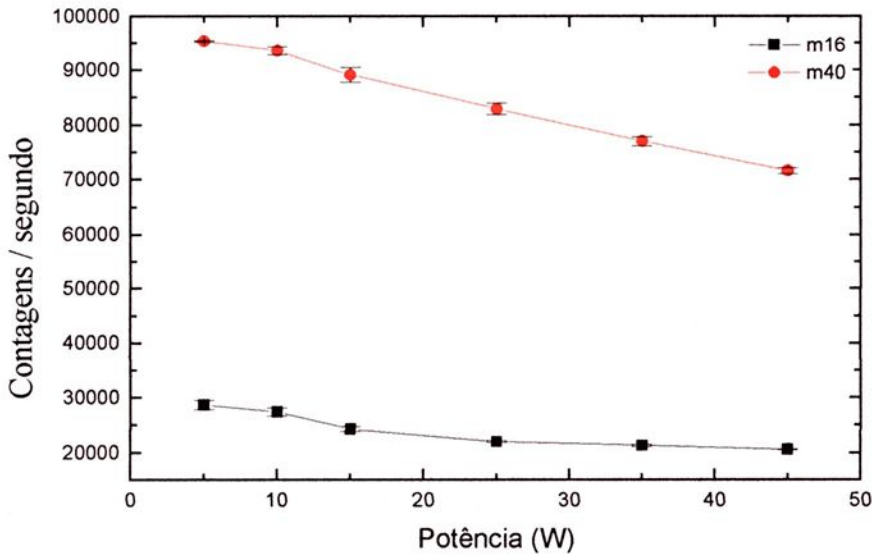


Figura 48 - Comportamento das espécies Ar e O em função da potência para a pressão de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

Para diremir quaisquer dúvidas quanto a possibilidade da geração de espécies devido à fragmentação dentro do espectrômetro de massa, espécies estas não existentes no reator a plasma, optou-se por diminuir a energia do feixe de elétrons da fonte de íons do mesmo de 70 eV para 15 eV.

Na técnica de espectrometria de massa é usual a utilização de um feixe de 70 eV de energia, pois esta energia assegura que um número significativo de espécies sejam ionizadas, quando entram no espectrômetro de massa, ou seja, razão pela qual todos os dados foram obtidos nesta condição. Ao se reduzir a energia para 15 eV, não se verificou nenhuma mudança essencial no espectro medido, mas sim, apenas uma diminuição na sensibilidade do equipamento quanto ao número de contagens.

Foram acrescidas duas pressões de 12 e 26,6 Pascal, para que fosse verificado, com mais clareza, a importância de pressões abaixo e intermediárias as utilizadas anteriormente, 16 e 40 Pascal.

Observa-se nas figuras 49, 50, 51 e 52 a tendência das espécies 31 u.m.a. e 59 u.m.a., em função da potência, nas pressões de 12, 16, 26,6 e 40 Pascal, respectivamente.

As tendências das espécies 31 u.m.a. e 59 u.m.a. apresentaram no geral o mesmo comportamento em ambas situações 70 eV e 15 eV, apenas uma diminuição no número das contagens relativas das espécies observadas foi verificado. Mas, observando-se com atenção a curva correspondente à espécie 5 9 u.m.a.com a energia do feixe de elétrons de 15 eV para uma pressão de 12 Pascal e 16 Pascal, nas figuras 49 e 50 respectivamente, nota-se um aumento na contagem quando uma potência de 5 watts é aplicada no reator em relação à leitura sem a aplicação de potência de rádio - frequência.

Nas outras pressões, 26,6 Pascal e 40 Pascal respectivamente figuras 51 e 52, há uma tendência de queda a partir da situação de potência zero. Isto significa que a espécie 59 u.m.a. observada é principalmente oriunda da fragmentação do monômero , espécie 134 u.m.a., dentro do espectrômetro de

unesp

massa, razão pela qual a contagem máxima ocorre para potência zero e decai com o aumento da potência aplicada, pois com a ocorrência de fragmentações no reator, a população da espécie 134 u.m.a. que adentra no espectrômetro decai.

Nas pressões 12 Pascal e 16 Pascal, o aumento na contagem da espécie 59 u.m.a. para 5 W de potência RF aplicada no reator revela que esta espécie é majoritariamente oriunda de fragmentações ocorridas no reator e não no espectrômetro de massa.

Esta ocorrência nas pressões mais baixas pode ser atribuída ao aumento do livre caminho médio resultando numa maior possibilidade de existência de fragmentos mais massivos que serão acessados pelo espectrômetro de massa.

Na operação usual do espectrômetro de massa, com a energia do feixe eletrônico de 70 eV, perdem-se estas informações mas as tendências gerais observadas revelam-se úteis na compreensão dos processos que ocorrem dentro do reator, pois, todas as tendências observadas são altamente sensíveis às variações das condições de operação do reator, como pressão e potência aplicada.

Diferente da situação de aplicação da espectrometria de massa na química convencional, onde as reações acontecem em uma situação de equilíbrio térmico e consequentemente o número de canais para a troca de energia é bem menor, nos plasmas a baixa pressão, os processos de fragmentações e recombinações, são essencialmente comandados por impactos eletrônicos resultando numa cinética química bastante complexa, de difícil análise quantitativa.

unesp

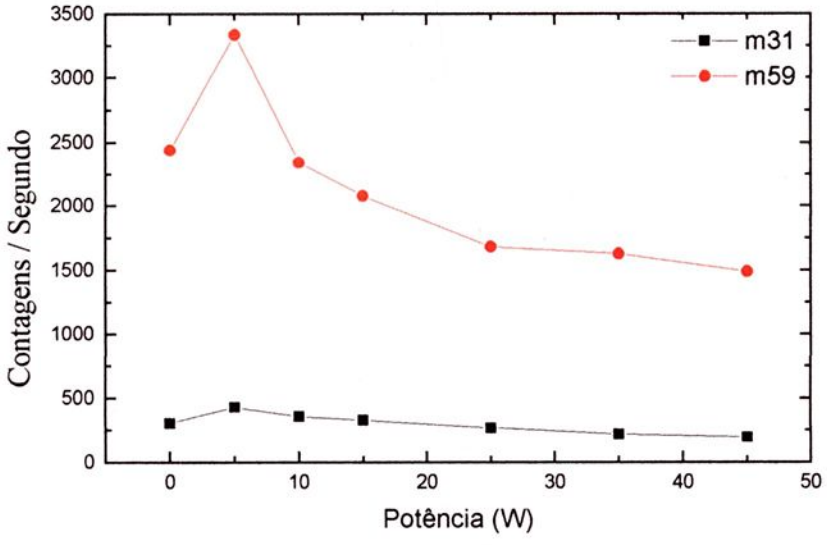


Figura 49 - Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 12 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

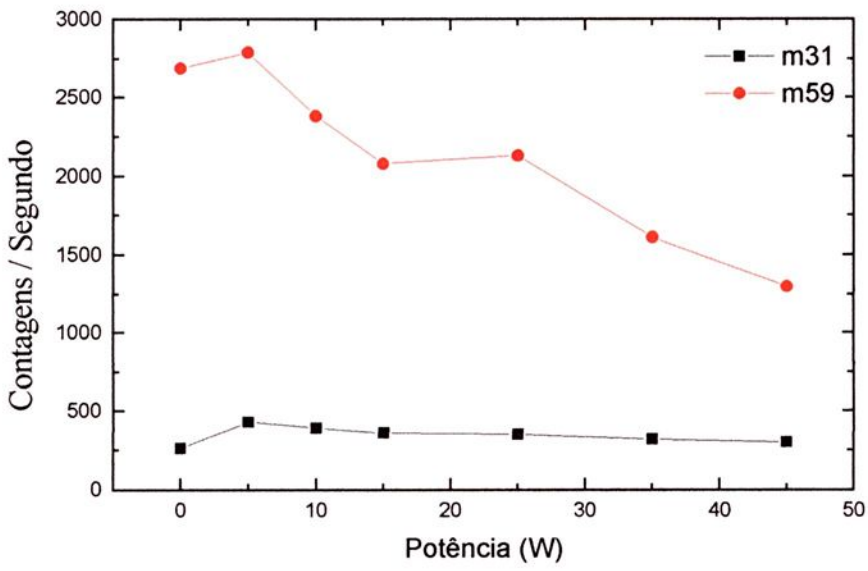


Figura 50 - Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 16 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15 eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

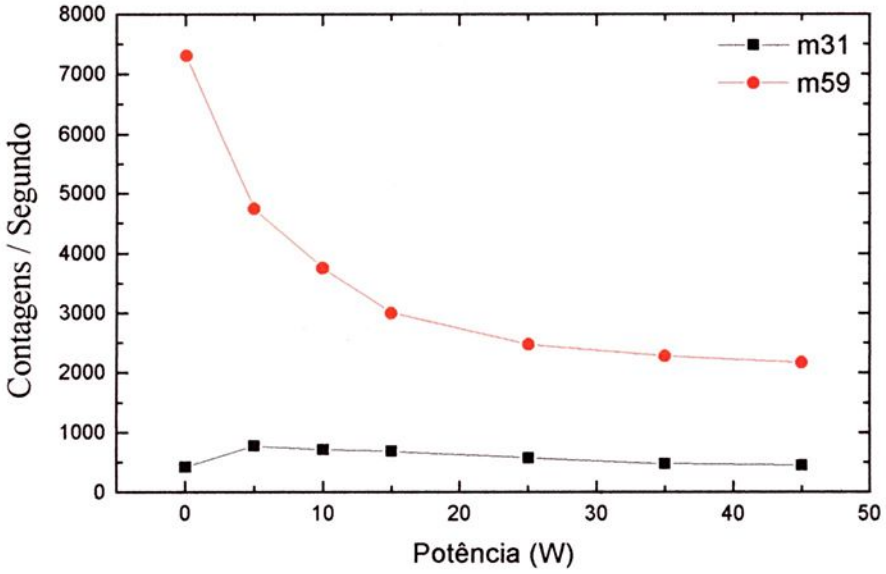


Figura 51 - Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 26,6 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15 eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

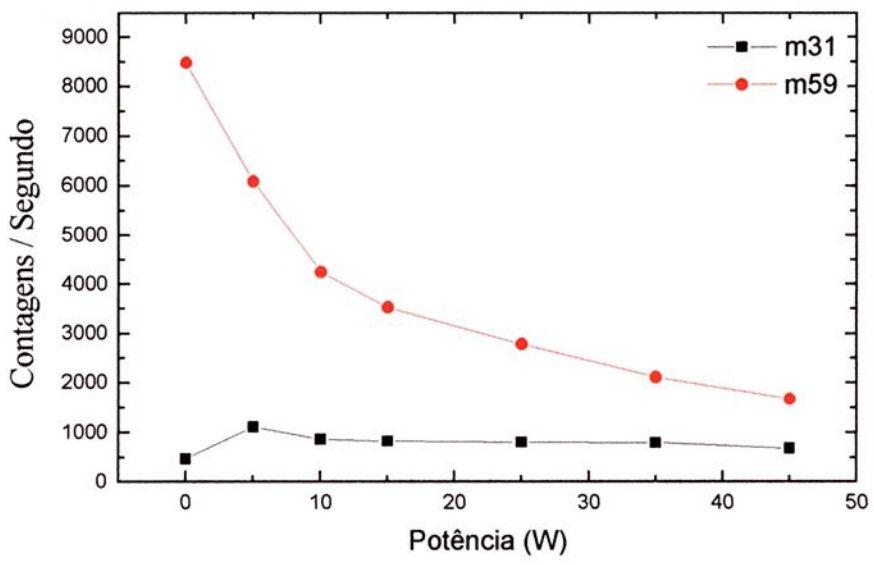


Figura 52 - Comportamento das espécies 31 e 59 u.m.a. em função da potência para a pressão de 40 Pascal, com energia do feixe eletrônico de 15eV, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

4.2 – INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ÓTICA DE EMISSÃO.

As espécies químicas provenientes das misturas de argônio/hélio/diglime e argônio/hélio/triglime monitoradas através da técnica actinométrica estão listadas na tabela 2, juntamente com seus respectivos limiares de excitação.

Tabela 2 *Espécies químicas estudadas na espectroscopia ótica e seus limiares de excitação.*

Espécie	λ (nm)	Limiar de Excitação
O	777,7	10.73 eV
Ar	750,3	13.47 eV
H	656,3	12.09 eV
CO	519,5	<11 eV
CH	431,4	< 11 eV

unesp

Nas figuras 53 e 54 tem-se o comportamento da linha de emissão de argônio em função da potência, obtido nas pressões de 16 e 40 Pascal, para um plasma de diglime de acordo com a figura 53 e para um plasma de triglime como mostra a figura 54. Na equação $I_{Ar} = K_{Ar}N_{Ar}\eta_{Ar}$, descrita no capítulo 2, η representa a eficiência de excitação para a linha em estudo no caso argônio. Considerando-se que N_{Ar} nesta expressão e K_{Ar} são constantes, a intensidade de emissão normalizada nas figuras 53 e 54 são um indicativo da própria eficiência de excitação da espécie argônio em estudo, ou seja, as figuras 53 e 54 mostram o comportamento da eficiência de excitação do argônio em função das pressões e das potências, que são parâmetros externos aos plasmas provenientes de ambientes contendo diglime e triglime. Em ambas as figuras e ambas as pressões de 16 e 40 Pascal observou-se um crescente aumento na eficiência de excitação dos plasmas, tanto de diglime quanto de triglime. Este aumento pode ser creditado a uma combinação de fatores internos ao plasma como temperatura e densidade dos mesmos. Pode ser que o aumento nestas eficiências de excitação sejam devido a um aumento tanto na densidade quanto na temperatura do plasma, ou ainda devido a um aumento ou na temperatura ou na densidade, estando a densidade ou a temperatura constantes ou próximo disto, ou algum deles ligeiramente decrescente enquanto o outro é fortemente crescente.

Logo, em resumo o aumento de η pode estar associado ao crescimento do produto temperatura X densidade. Argumento semelhante foi utilizado para plasmas envolvendo hidrocarbonetos (Mota & Shiosawa & Durrant et al 1995).



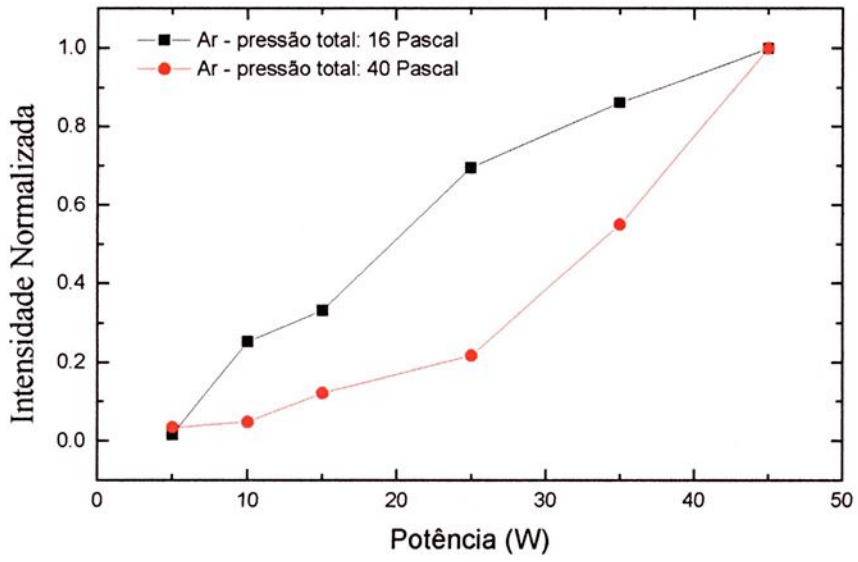


Figura 53 - Intensidade da emissão ótica da espécie argônio em função da potência para um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

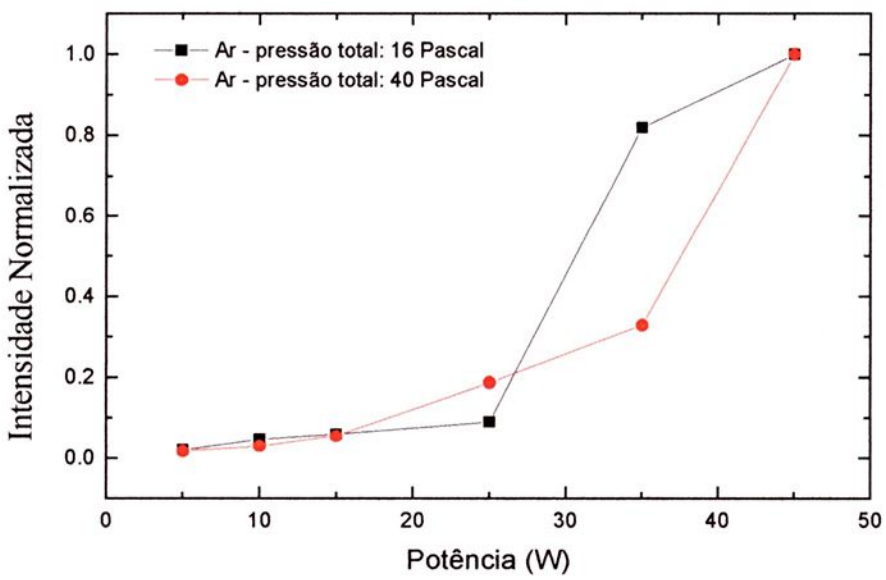


Figura 54 - Intensidade da emissão ótica da espécie argônio em função da potência para um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

Na espectrometria de massa obteve-se medidas de concentrações de argônio que na sua forma neutra caíram com a potência, em ambas as pressões 16 e 40 Pascal, que foi devidamente justificado anteriormente.

Portanto, não há uma contradição entre o decréscimo da contagem daquelas espécies na forma neutra em unidades de massa atômica (u.m.a.) e um aumento em nível de intensidade de emissão ótica na espectroscopia de emissão ótica.

Na sequência apresentamos as intensidades de emissão em função da potência para as pressões de 16 e 40 Pascal correspondentes as espécies CH, H, CO e O, para as descargas de diglime e triglime. A cada intensidade dada em unidade arbitrária apresenta-se a seguir sua normalização proveniente da divisão I_X/I_{Ar}, onde X representa a espécie de interesse. Faz-se isto com vistas a correlacionar esta caracterização por espectroscopia ótica de emissão e espectroscopia ótica de emissão quase actinométrica, como mostra as figuras contendo a divisão I_X/I_{Ar}, com a espectrometria de massa. Diz-se quase actinométrica, porque não estão sendo obedecidas as premissas da actinometria, onde os limiares de excitação para as espécies e o actinômetro devem ser próximos.

Para um plasma de diglime a figura 55 mostra a intensidade de emissão em função da potência para as espécies CH, H, CO e O, e a figura 56 as mesmas espécies correspondentes à divisão I_X/I_{Ar}, onde X representa a espécie de interesse e Ar é o actinômetro, estando esta figura normalizada. Estas duas figuras contém descargas processadas em 16 Pascal.



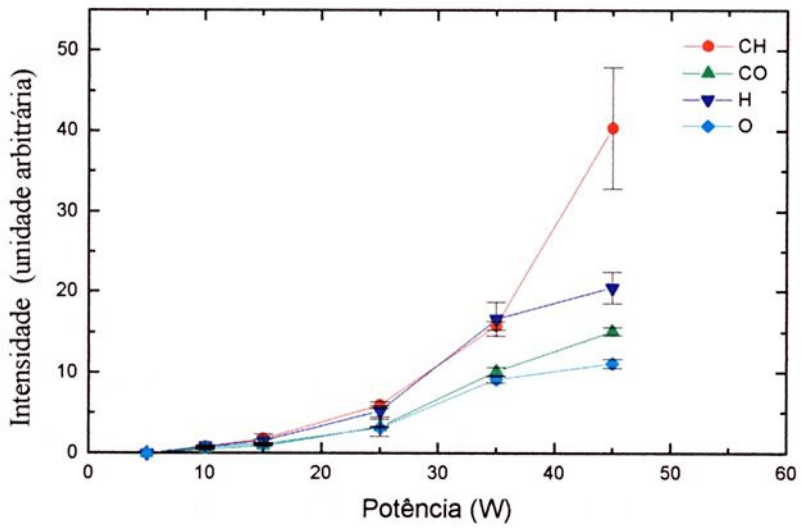


Figura 55 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 1Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

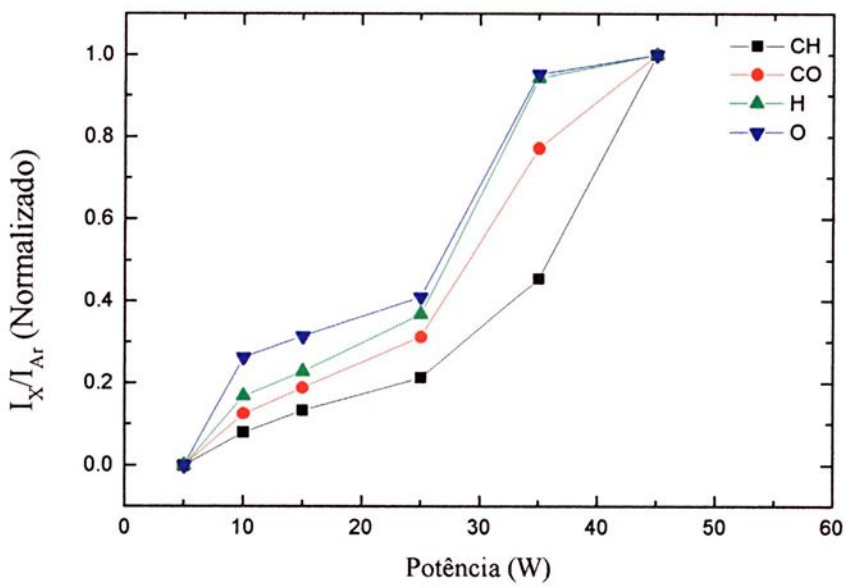


Figura 56 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

Na figura 57 temos as intensidades de emissão correspondentes as espécies CH, H, CO e O e na figura 58 o comportamento das espécies anteriores normalizadas conforme divisão I_X/I_{Ar}. Tanto a figura 57 quanto a 58 são resultados do plasma na pressão de 40 Pascal para o diglime.

As figuras 55 e 57 são resultados da medida da intensidade de emissão das espécies CH, H, CO e O no plasma, nenhuma relevância dada sobre o comportamento da concentração dessas espécies. Portanto em ambas as figuras observou-se aumentos nas intensidades de emissão destas espécies para maiores potências de excitação do plasma tanto em 16 Pascal quanto em 40 Pascal. A partir destes gráficos não podemos fazer uma correlação direta com a espectrometria de massa.

Já os gráficos compreendidos nas figuras 56 e 58 mostram as evoluções das tendências dos comportamentos do que se pode considerar como "concentrações relativas" das espécies CH, H, CO e O.

Diz-se aqui tendências das concentrações relativas, pois não se mediu valores de contagens absolutas para estas espécies e sim suas tendências em função da descarga.

Estas duas figuras 56 e 58 são produtos normalizados, procedentes da expressão $N_X \alpha \frac{I_X}{I_a}$, mostrada no capítulo 2. Aqui utilizou-se o argônio como forma de actinômetro para as quatro espécies em estudo, CH, H, CO e O. Cabe lembrar que o uso do actinômetro é feito indistintamente sobre qualquer dessas espécies, sem respeitar a premissa da proximidade dos limiares de excitação entre o actinômetro e a espécie de interesse. Estes limiares estão listados na tabela 2. Desta forma em nossas aproximações efetuamos cortes nas eficiências de excitação do actinômetro e da espécie de interesse, por considerá-las próximas e semelhantes, a resultar na expressão 2.9 de acordo com:

unesp

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{K_X N_X \eta_X}{K_{Ar} N_{Ar} \eta_{Ar}}$$

Considerou-se ainda que N_{Ar} "concentração do actinômetro argônio" esteja sendo mantida constante na descarga. No entanto, nas pressões de 16 e 40 Pascal, há um comprometimento fluxo/pressão e dinâmica do processo, assim N_{Ar} não é 100% constante.

Baseado no acima exposto, a figura 56 que mostra a tendência do comportamento da "concentração" das espécies CH, H, CO e O em função da potência na pressão de 16 Pascal, correlacionada com a espectrometria de massa, mostra uma aproximação relativamente boa nas tendências dessas espécies e as massas correspondentes a este mesmo tipo de espécie que também sobem com a potência, como pode ser visto para o CO na figura 27, CH e H na figura 28 e O na figura 29.

Antes porém de qualquer fato conclusivo, passamos a inspecionar a figura 58 onde tem-se a tendência da evolução do comportamento das espécies CH, H, CO e O em função da potência, no plasma de diglime à 40 Pascal de pressão.

Novamente busca-se uma correlação entre a espectroscopia ótica e espectrometria de massa, como foi feito para a pressão de 16 Pascal, constatou-se um aumento na tendência da concentração da espécie CO e da espécie H em função da potência tanto na espectrometria de massa na figura 30 para o CO, como na figura 31 para o H.

Por outro lado o comportamento quase constante em unidades de massa atômica para a espécie CH mostrada na figura 31 é bastante diverso da tendência do comportamento da concentração da espécie CH que é crescente em função da potência como mostra a figura 58 da espectroscopia ótica.

unesp

O comportamento em unidades de massa atômica da espécie O visto na figura 32 apresenta um crescimento na potência de 5 a 15 watts e uma constância, com ligeira tendência de decréscimo para potências superiores. Quando ele é correlacionado com a tendência do comportamento da concentração de Oxigênio, mostrado na figura 58 pela espectroscopia ótica, observou-se uma subida nesta tendência de concentração entre 5 e 10 watts de potência e uma queda na mesma para potências mais elevadas.

Embora esta queda seja mais acentuada, os espectros correspondentes ao oxigênio em primeira aproximação podem apresentar comportamento "ligeiramente semelhantes".

Assim, a espectroscopia ótica de emissão embora apresente alguns comportamentos para algumas espécies relativamente semelhantes à espectrometria de massa, em outras há um distanciamento nestes comportamentos, sendo uns até contrários aos outros.

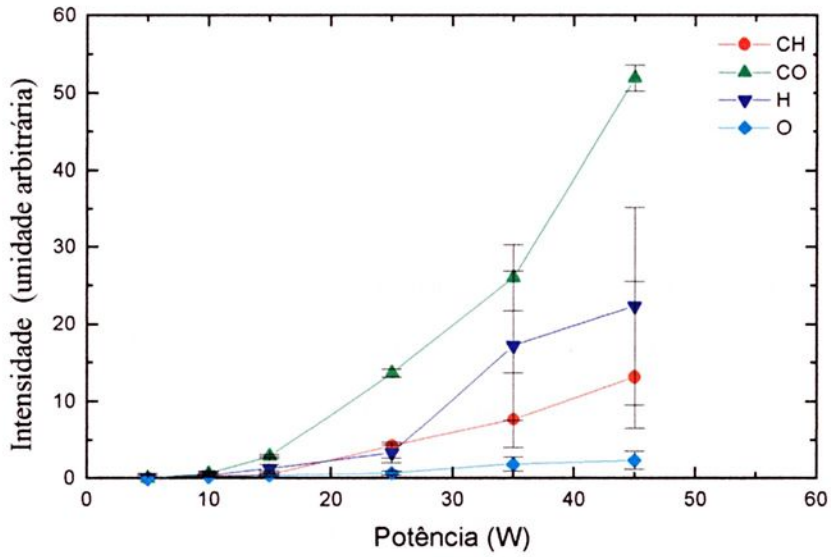


Figura 57 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime

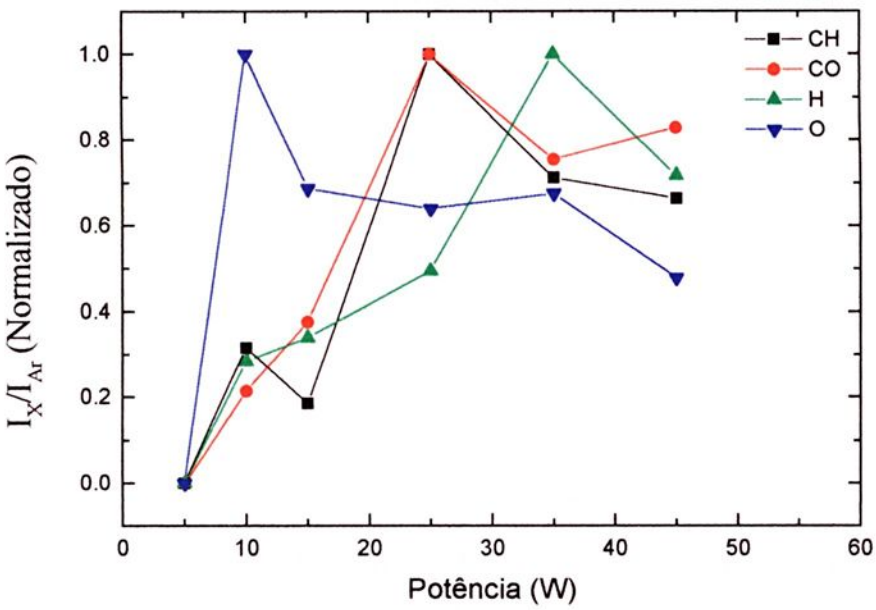


Figura 58 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/diglime.

Antes de uma conclusão final, passamos a apresentar uma correlação entre a espectroscopia ótica de emissão e a espectrometria de massa para a descarga de triglime.

As figuras 59 e 60 mostram respectivamente as intensidades de emissões e as tendências das concentrações dos comportamentos, I_X/I_{Ar}, para as espécies CH, H, CO e O em plasmas de triglime mantidos na pressão de 16 Pascal, variando a potência de excitação de 5 a 45 watts. Novamente aqui a figura 59 é o resultado das intensidades de emissões em função da potência, onde $I_X = K_X N_X \eta_X$, onde X é a espécie. Semelhantemente ao exposto para o diglime, refaz-se aqui a tendência de evolução para o comportamento das concentrações das espécies CH, H, CO e O em função da potência para o plasma de triglime a 16 Pascal.

Inspecionando a figura 60 e correlacionando com a espectrometria de massa, observa-se que o oxigênio na espectroscopia ótica de emissão atinge

unesp

um máximo perto de 15 watts de potência e decai após este valor. Na espectrometria de massa como mostra a figura 45, o oxigênio cresce em unidades de massa atômica de forma mais acentuada para potências superiores.

Pela espectrometria de massa o comportamento do CO em unidades de massa atômica é sempre crescente em função da potência na pressão de 16 Pascal, como pode ser visto na figura 43. Na espectroscopia ótica de emissão a tendência da evolução do comportamento de sua concentração é crescente entre 5 e 25 watts e decresce para outros valores de potência relativo à potência de 25 watts.

A espécie CH em unidades de massa atômica é fortemente crescente entre 5 e 15 watts e apresenta uma constância com ligeira queda para potências superiores, como mostra a figura 44. Na espectroscopia ótica a tendência da evolução do comportamento da concentração CH é altamente crescente entre 5 e 25 watts e decresce em potências superiores quando tomado ao valor de 25 watts.

Na espectrometria de massa como mostra a figura 44 o H cresce em unidades de massa atômica quando a potência cresce de 5 para 45 watts no plasma de triglime em 16 Pascal de pressão. Já na espectroscopia ótica de emissão a tendência do comportamento da concentração do H aumenta nas pressões de 5 a 25 watts e cai para pressões superiores, como mostra a figura 60.

Por último passamos à avaliar as correlações entre a espectrometria de massa e a espectroscopia ótica de emissão para o plasma de triglime entre as potências de 5 e 45 watts na pressão de 40 Pascal.

Pela espectrometria de massa como mostra a figura 46, o CO diminui sua contagem em unidades de massa atômica quando a potência do plasma aumenta de 5 para 45 watts. Já na espectroscopia ótica de emissão a tendência do comportamento da concentração desta espécie aumenta entre 5 e 35 watts e decai após este valor.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

A espécie CH em unidades de massa atômica pela espectrometria de massa, figura 47, apresenta comportamento decrescente quando a potência do plasma aumenta de 5 para 45 watts. Já a tendência do comportamento da concentração de CH pela espectroscopia ótica de emissão aumenta entre as potências de 5 e 35 watts e decai após este valor, como pode ser visto na figura 62.

Pela espectrometria de massa, de acordo com a figura 47, o comportamento em unidades de massa atômica para o H é crescente entre 5 e 45 watts. Pela espectroscopia ótica de emissão a tendência do comportamento da concentração desta espécie aumenta entre 5 e 35 watts de potência e decresce após este valor, de acordo com a figura 62.

Pela espectrometria de massa em unidades de massa atômica o oxigênio é decrescente entre as potências de 5 e 45 watts, como mostra a figura 48. Na espectroscopia ótica de emissão a tendência do comportamento da concentração desta espécie é crescente entre as potências de 5 e 25 watts e decresce após este valor em conformidade com a figura 62.

Portanto nota-se para o plasma de triglime um grande número de inversões parciais e outras totais nos comportamentos apresentados para as espécies CH, H, CO e O, tanto nos plasmas em 16 quanto em 40 Pascal, salvo algumas semelhanças nos comportamentos.

Deve-se ressaltar que partiu-se do pressuposto de um único actinômetro com energia de limiar de excitação muito diferente de algumas espécies como CH e CO e ainda relativamente distante dos limiares de excitação do O e H, para que se pudesse cancelar sem ambiguidade as respectivas eficiências de excitação do actinômetro e destas espécies, um dos pressupostos da actinometria.

unesp

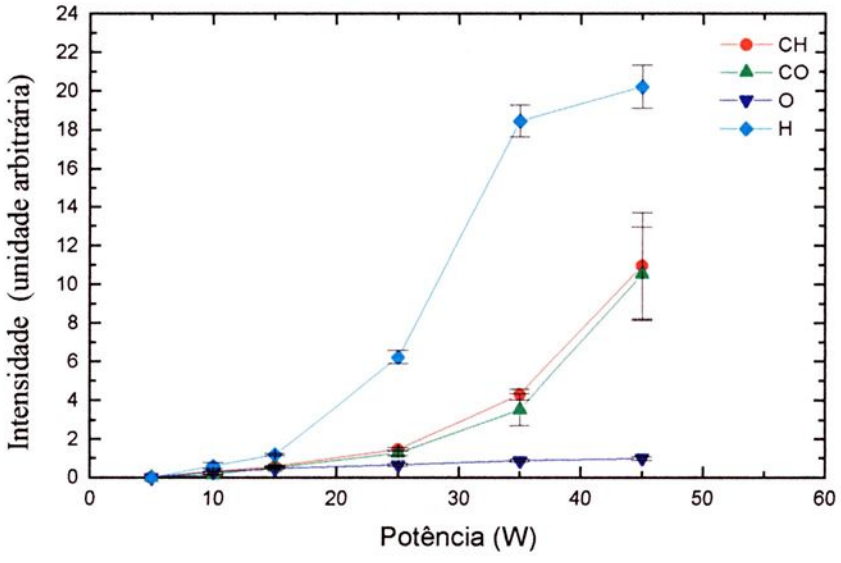


Figura 59 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime

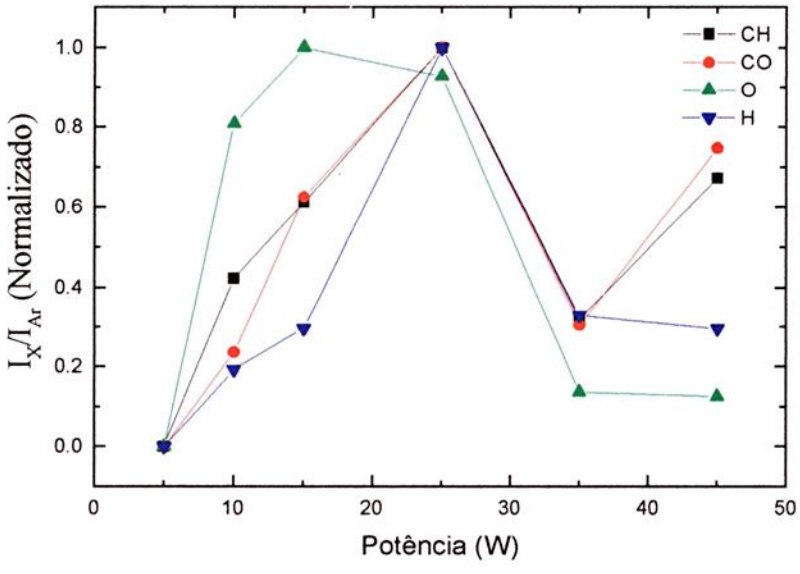


Figura 60 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 16 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

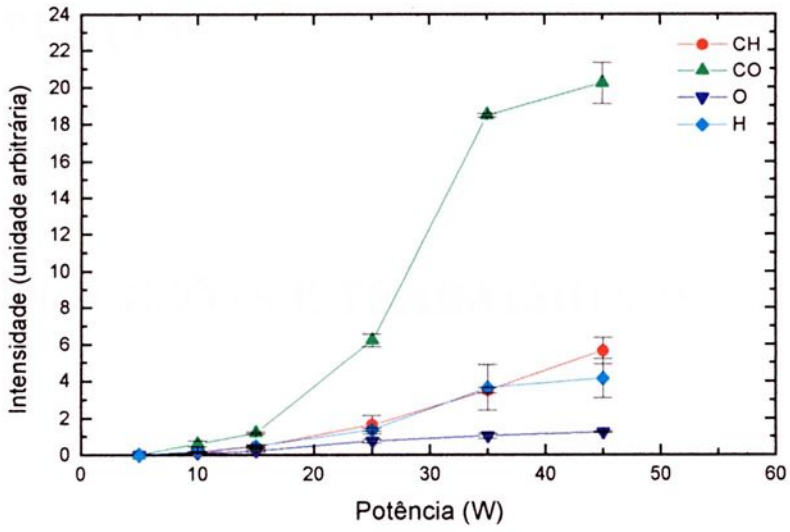


Figura 61 - Intensidade da emissão ótica das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime.

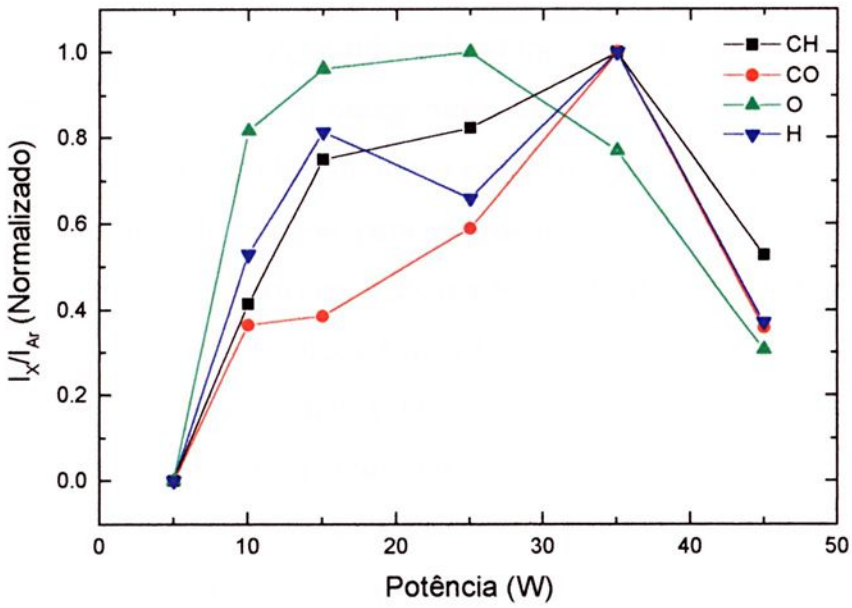


Figura 62 - Concentração relativa das espécies CH, H, CO e O em função da potência , em uma pressão fixa de 40 Pascal, em um plasma da mistura argônio/hélio/triglime

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A espectrometria de massa nos revelou uma grande quantidade de espécies presentes nas descargas provenientes das misturas argônio/hélio/diglime e argônio/hélio/triglime, como mostra os espéctros iniciais obtidos. A cinética química neste tipo de descarga é extremamente complexa e de difícil modelagem, uma vez que não existem na literatura dados referentes a seções de choque para excitação e dissociação molecular por impacto eletrônico para espécies mais massivas. A obtenção de tais seções de choque para os radicais químicos é muito mais difícil em decorrência do fato de que o tempo de vida de muitos deles é muito pequeno quando comparado com as espécies moleculares geradas no interior das descargas.

As espécies com relação carga - massa maiores que 300 u.m.a. não puderam ser observadas em função da limitação do espectrômetro de massa, o qual opera na faixa de 1 a 300 u.m.a.

Os resultados obtidos a partir do diglime e triglime, com feixe de elétrons da fonte de íons do filtro quadrupolar de massa em 70 eV, verifica-se uma queda na concentração das espécies mais massivas, com aumento da potência, tanto na pressão de 120 quanto de 300 mTorr, este fato pode ser decorrente de processos de ionização ou excitação por impacto eletrônico

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

seguido de dissociação. Quando diminuiu-se o feixe de elétrons para 15 eV pode-se observar que houve um aumento na contagem para a espécies 59 u.m.a. quando uma potência de 5 watts é aplicada no reator em relação à leitura sem a aplicação de potência de rádio-frequência, nas pressões de 12 e 16 Pascal.

A "espécie 44 u.m.a." permanece praticamente constante com o aumento da potência, tal fato é de grande importância, uma vez que tal espécie representa a cadeia principal do monômero. Este comportamento pode ser decorrente de fragmentações que são promovidas preferencialmente por colisões elétron-molécula, sendo que as mesmas ocorrem preferencialmente nas ligações carbono/oxigênio e carbono/carbono, e ainda espécies com relação carga - massa superiores podem resultar por processos de fragmentação e recombinação numa relação carga/massa 44 u.m.a..

Assim a espécie 44 u.m.a. é favorecida tanto nos processos de fragmentação quanto de recombinação, sendo portanto mais estável.

Complementar à espectrometria de massa, utilizou-se a espectroscopia ótica de emissão como diagnóstico da fase plasma. Pela espectroscopia ótica foi possível estudar as espécies CH, H, CO e O.

A espectroscopia ótica embora não seja uma técnica absoluta nos forneceu resultados condizentes com os obtidos por espectrometria de massa para os plasmas das misturas argônio/hélio/diglime e argônio/hélio/triglime

Na espectrometria de massa as tendências das contagens de uma determinada "espécie", pode ser resultante de vários processos, podendo englobar diferentes estruturas, as quais resultam a uma mesma razão carga/massa, uma vez que tal técnica não faz o discernimento de estruturas, e sim relação carga – massa, enquanto que na espectroscopia ótica de emissão, pode-se diferenciar uma estrutura da outra, mesmo que esta possua a mesma relação carga/massa.

Salienta-se ainda que até onde é sabido na literatura não se observa a presença de trabalhos envolvendo descargas utilizando diglime e/ou triglime

unesp

como composto de partida utilizando a Espectrometria de Massa na fase plasma, assim nossos resultados são de grande valia como diagnóstico nestes tipos de plasmas.

Este trabalho abre perspectivas para a realização de vários outros, tais como:

1 – Levantamento das concentrações de espécies ionizadas presentes em descargas utilizando diglime e triglime como compostos de partida;

2 - Procurar correlacionar a fase plasma com a fase polímero, utilizando as condições de otimização, no que se refere a obtenção de uma determinada propriedade físico-química como por exemplo o caráter PEO - like;

3 - Caracterização estrutural do material polimérico obtido a partir de tais compostos, obtidos em diferentes condições de pressão e potência de rádio – frequência;

4 - Levantamento do potencial de ionização das diferentes espécies presentes na descarga, objetivando separar as contribuições isoméricas para uma determinada razão carga/massa;

unesp

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AHN, C. H; ALLEN, G. M.; Micromachined planar inductors on silicon wafers for MEMS applications. *IEEE Transactions on Industrial Eletronics*, v.45, n.6, p.866, 1998.

ALCANTAR, N. A.; AYDIL, S.E.; ISRAELACHVILI, J. N. – Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces, John Wiley & Sons, Inc. p.343-351, 2000.

ANTUNES, E. F.; BIGANSOLLI, A. R.; ALGATTI, M. A. et al. Study of the chemical reactions on low pressure rf excited diglyme plasmas using mass spectrometry and optical spectroscopy - *15th International Symposium on Plasma Chemistry* – France, v.VI, p.2317, 2001.

BAILEY, F. E. JR.; KOLESKE, J. V. Alkylene Oxides and Their Polymers – Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1991.

BECH, A. J.; SHORT R. D. Gas-phase esterification during plasma polymerization of propanoic acid and 1- propanol, *J. Vac. Sci. Technol. A;* v.16, 1998.

BIGANSOLLI, A. R.; ANTUNES, E. F.; ALGATTI, M. A. et al. Experimental investigation on molecular fragmentation and recombination process in rf excited triglyme plasmas using mass spectrometry – *15th International Symposium on Plasma Chemistry* – France, v.VI, p.2323, 2001.

unesp

BRION, K. G; DOWDESWELL, R. M; SANDERSON, M. L. Process control and quality, v.5, p.267, 1994.

CHAPMAM, B. Glow discharge process; John Wiley and Sons, New York, USA, 1980.

CHEN, M.; YANG, T. Diagnostics analysis of styrene plasma polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v.37, p.325-330, 1999.

COBURN, J. W.; CHEN, M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density, *J. Vac. Sci. Technol.*,v.51, n.6, p.3134, 1980.

d'AGOSTINO, R. Plasma deposition treatment, and etching of polymers, Academic Press, INC. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, San Diego, USA, 1990.

d'AGOSTINO, R; CRAMAROSSA, F; BENEDICTS, S; et al. On the use of actinometric emission spectroscopy in SF_6-O_2 radio frequency discharges: theoretical and experimental analysis, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v.5, n.3, p.239-252, 1985.

d'AGOSTINO, R; CRAMAROSSA, F; BENEDICTS, S; FERRARA, G. Spectroscopic diagnostics of CF_4-O_2 plasmas during Si and SiO_2 etching processes, *J. Appl. Phys*, v.52, n.3, p.1259, 1980.

EL – NAAS, M. H; MUNZ, R. J.; AJERSCH, F. Solid – phase synthesis of calcium carbide in a plasma reactor, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v.18, n.3, p. 409, 1998.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

EWING, GALEU W. Métodos experimentais de análise química, Edgar Blucher Ltda, Editora USP, v.2, 1972.

FAVIA, P.; D'AGOSTINO, R.; PALUMBO, F. Grafting of chemical groups onto polymers by means of RF plasma treatments: a technology for biomedical Applications – *J. PHYS IV FRANCE 7* – Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III d'octobre 1997, v. C4, p.199, 1997.

FUJIMOTO, K.; INOUE, H.; IKADA, Y. Protein adsorption and platelet – adhesion onto polyurethane grafted with methoxy – poly (ethylene glycol) methacrylate by plasma techinique. *J. of Biom. Mat. Res*, v.27, n.12, p.1559, 1993.

GRILL, A. Cold plasma in materials fabrication – from fundamentals to aplications; Institute of electrical and electronics engineers, Press. New York, 1994.

HARRIS, J. M. Poly (ethylene glycol) chemistry. Plenum Press, New York and London, 1992.

HENDRICKS, S.K.; KWOK, C.; RATNER, B. D. et al. Plasma- deposited membranes for controlled release of antibiotic to prevent bacterial adhesion and biofilm formation, *Journal of Biomedical Materials Research,* v. 50, p.160-170, 2000.

HIDEN ANALYTICAL LIMITED - Handbook of Plasma Diagnostics: Plasma Monitoring with Hiden Analytical Diagnostic Equipment; Etching, Deposition and Surface Interactions – Warrington UK., 1996.

unesp

KHARDORI, N; YASSIEN, M. Biofilms in device – related infections. *J. Industrial Microbiology*, v.15, n.3, p.141, 1995.

LÓPEZ, G. P.; RATNER, B. D. et al. Glow discharge plasma deposition of tetraethylene glycol dimethyl for fouling-resistant biomaterial surfaces – *Journal of Biomedical Materials Research,* v.26, p.415-439, 1992.

MAR, M. N.; RATNER, B. D.; YEE, S. S. An intrinsically protein-resistant surface plasmon resonance biosensor based upon a RF-plasma-deposited thin film, *Sensors and Actuators B,* v.54 , p.125-131, 1999.

MARCH, R. E.; HUGHES, R. J. Quadrupole storage mass spectrometry – John & Sons, New York. USA, 1989.

MOTA, R. P., FAVIA, P., VULPIO, M., MARINO, R., D'AGOSTINO, R. Plasma-deposition of metal-containing organic films: Ag-containing polyethyleneoxide-like coatings, *Vuoto;* v.27, p.6-8, 1998.

MOTA, R. P. Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais de filmes poliméricos preparados em plasmas de C_2H_2, C_2H_2-SF_6 e hexametildisiloxano; Tese de Doutorado, IFGW – UNICAMP, 1992.

MOTA, R. P.; SHIOSAWA, T.; DURRANT S. F.; MORAES, M. A B. An actinometric study of C_2H_2 plasma polymerization and film properties; *J. Vac. Sci. Technol. A,* v.13, n.6, p.2747, 1995.

O'HANLON, JOHN F. A user's guide to vacuum tecnology, wiley & Sons, 2º edição, New York, USA, 1989.

PRIME, K. L; WHITESIDES, G. M. Adsorption of proteins onto surfaces containing end – attached oligo (ethylene oxide) – a model system using self – assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc*, v.115, n. 23, p.10714, 1993.

RATNER, B. D; JOHNSTON, E. E; BRYERS, J. D. RF Plasma Deposited PEO – like Films: Surface Characterization and Inhibition of Pseudomonas Aeruginosa Accumulation; Plasma Processing of Polymers, edited by Ricardo d'Agostino, Pietro Favia and Francesco Fracassi, NATO ASI SERIES, SERIES E: APPLIED SCIENCES VOL 346, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p.465, 1997.

RATNER, B.D Surface modification of polymers - chimical, biological and surface analytical challenges. *Biosens Bioelectron,* v.10, n. 9-10, p.797, 1995.

REES, J. A., Mass spectrometric studies of plasmas used for surface treatment, *LE VIDE – Plasma – Surfaces – Adhesion*, Hiden Analytical Ltd, Warrington, p.441-449, 1999.

REUBEN, A. J.; SMITH, G. B.; MOSES, P.; VAGOV, A. V. et al. Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields – *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes,* v.154, p.43, 1996.

RITA, C. C. P. Estudos dos processos de fragmentação e recombinação molecular em plasmas de C_2H_2 utilizando-se espectroscopia ótica e espectrometria de massa; Dissertação de Mestrado, DFQ – UNESP, 2000.

SHEU, M. S.; HOFFMAN, A. S.; FEIJEN, J. A glow discharge treatment to immobilize poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) surfactants for wettable

and non-fouling biomaterials, *J. Adhesion Sci. Technol.*, v.6, n.9, p.995-1009, 1992.

SHIRAKAWA, H; IKEDA, S. Infrared spectra of poly (acetylene). *Polymer Journal*, v.2, n.2, p.231, 1971.

VULPIO, M. Deposizione via plasma di film sottili PEO – like - tesi de Laurea Sperimentale. Dipartimento di Chimica, Università di Bari, Itália ,1997.

YASUDA, H. Glow – discharge polymerization. *J. Polym. Sci. Macromol*, v.16, p.199, 1981.

YASUDA, H. Plasma Polymerization; Academic Press Inc., New York, USA, 1985.

YASUDA, H; BUNNGARDNER, M. O; MARSH, H. C; MOROSOFF, N. Plasma polymerization of some organic compounds and properties of polymers. *Journal of Polymer Science*, v.14, n.1, p.195, 1976.

ZIEGLER, J. F. Ion implantation science and technology, Academic Press, San Diego, 1988.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

Anexo A

TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

"INVESTIGAÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS RESULTANTES DA FRAGMENTAÇÃO DO DEGDME POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS." Por A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, C. C.P. Rita, R. Y. Honda, R. P. Mota e M. A. Algatti.

Trabalho apresentado no XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, MG (2000).

unesp

INVESTIGAÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS RESULTANTES DA FRAGMENTAÇÃO DO DEGDME POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Antonio Renato Biganzolli, Érica F. Antunes, Cristian Cley Paterniani Rita, Roberto Yzumi Honda, Rogério Pinto Mota, Mauricio Antonio Algatti

UNESP – Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratingueté, Departamento de Física e Química, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil

José Carlos Teixeira

DEMAR/FAENQUIL – Departamento de Materiais Refratários, Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Tem sido crescente o interesse na utilização da tecnologia de plasmas para a busca e o desenvolvimento de novos materiais. A grande dificuldade no avanço da técnica se deve ao fato de que no interior de tais plasmas os elétrons se encontram em uma situação de desequilíbrio térmico com as partículas pesadas, motivo pelo qual é de fundamental importância a implementação de inúmeros diagnósticos no sentido de se levantar parâmetros que irão fornecer subsídios para modelagem teórica de tais plasmas. Na categoria dos novos materiais temos aqueles que apresentam características biocompatíveis, ou seja: biocompatibilidade com o meio biológico. Tais materiais podem ser sintetizados na forma de polímeros orgânicos a partir de descargas elétricas de tensão contínua e frequências variáveis em gases e vapores orgânicos. Neste trabalho utilizamos um reator de aço inox com 9,2 litros de volume alimentado por uma fonte de rádio-frequência operando em 13,56 MHz e potência entre 0 e 100 W para produzir um plasma em baixa pressão, em atmosferas de dietileno-glicoldimetileter (DEGDME). Este monômero é precursor na síntese de polímero que apresenta alto grau de biocompatibilidade. Utilizamos espectroscopia óptica de emissão através de um espectrômetro monocromador Zeiss e espectrometria de massa de alta resolução usando um espectrômetro de massa Hiden Analytical EQP300 para investigar processos de fragmentação e recombinação molecular a partir da descarga no DEGDME. Nossos resultados revelaram entre as várias espécies fragmentadas a presença de CH (13 u.m.a.), CH_2 (14 u.m.a.), CH_3 (15 u.m.a.), CH_3-O (31 u.m.a.), CH_2-CH_2O (44 u.m.a.), CH_2-O-CH_3 (45 u.m.a.), CH_2-CH_2-O-CH_3 (59 u.m.a.), CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3 (89 u.m.a.) resultantes da fragmentação do monômero, essenciais na formação do filme polimérico. Algumas destas espécies tais como CH, CH_3, CH_2-CH_2 O e CH_2-O-CH_3 tiveram seus comportamentos investigados variando-se a potência e a pressão do gás, procurando-se correlacionar os dados obtidos pelas espectroscopias óptica e de massa.

"STUDY OF CHEMICAL REACTIONS IN RF EXCITED TRIGLIME PLASMAS USING MASS SPECTROMETRY AND ACTINOMETRIC OPTICAL EMISSION", by E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, J. C. Teixeira, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti and M. E. Kayama.

Trabalho apresentado no XXI CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência – São José dos Campos – SP (2000).

unesp

"STUDY OF CHEMICAL REACTIONS IN RF EXCITED TRIGLIME PLASMAS USING MASS SPECTROMETRY AND ACTINOMETRIC OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY" Érica Freire Antunes, Antonio Renato Bigansolli, José Carlos Teixeira*, Rogério Pinto Mota, Roberto Yzumi Honda, Mauricio Antonio Algatti, Milton Eiji Kayama, Emilia Akemi Aramaki - UNESP – Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, Departamento de Física e Química, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil - (*)DEMAR/FAENQUIL – Departamento de Materiais Refratários, Faculdade de Engenharia Química de Lorena

This papers deals with the study of the chemical reactions in gas phase in a RF excited plasmas in TRIGLIME atmospheres. Such kind of plasmas are of key importance in biomaterials synthesis and treatment. The study was carried out using actinometric optical emission spectroscopy and mass spectrometry. The optical spectra were obtained with a microcomputer controlled 2 m focal distance plane-grating monocromator. The output of the spectrometer was coupled to a photomultiplier operating in the wavelength range from 300 to 650 nm. The mass spectra were obtained by a mass spectrometer Hiden Analytical model EQP300^{TM} with $\Delta M \approx 1 amu$ of resolution operating in the mass range from 1 to 300 amu. The RF excited plasmas were generated within a stainless steel cylindrical reactor in a plane parallel plate configuration. The RF power supply operating in 13.56 MHz was capacitively coupled to the chamber through an appropriate matching network. The use of mass spectrometry allowed one to follow the trends of the CH (13 amu), CH_2 (14 amu), CH_3 (15 amu), CH_3-O (31amu), CH_2-O-CH_3 (45 amu) and CH_2-CH_2-O-CH_3 (59 amu) species, resulting from the fragmentation and recombination processes of the TRIGLIME molecule, for different plasma parameters like pressure and RF power. The trends of H and CH, obtained by actinometry, using the lines 4861 Å and 4312 Å, respectively, revealed a quite similar behavior when compared with the results from mass spectrometry. These results allowed one to conclude that Actinometric Optical Emission Spectroscopy is an efficient tool for plasma monitoring in spite of its inherent limitation. The results also showed that the increase of the RF power coupled to the plasma chamber from 5 to 60 W produced a plasma environment much more reactive resulting in a sensitive increasing on the population of the above mentioned species. This may be attributed to the increase of the electronic temperature that makes predominant the occurrence of inelastic processes resulting in molecular fragmentation. This behavior was also observed in RF excited hydrocarbons plasmas already studied in our laboratory. Therefore one may conclude from the present paper that the accurate control of the plasma parameters is of key importance for the understanding of the chemical kinetics developed within RF excited TRIGLIME plasmas.



"EMPREGO DE DIAGNÓSTICOS ÓPTICOS E DE MASSA EM PLASMAS DE ARGÔNIO/DIETILENOGLICOLDIMETILETER (DIGLIME), por A. R. Bigansolli, R. Y. Honda, R. P. Mota e E. F. Antunes.

Trabalho apresentado na 52º Reunião Anual da SBPC – Brasília – DF (2000)

unesp

EMPREGO DE DIAGNÓSTICOS ÓPTICOS E DE MASSA EM PLASMAS DE ARGÔNIO /DIETILENOGLICOLDIMETILETER (DIGLIME).

Antonio Renato Bigansolli
Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Universidade Estadual Paulista –UNESP
Roberto Yzumi Honda
Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – Unesp
Rogério Pinto Mota
Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – Unesp
Érica Freire Antunes
Graduanda no curso de Licenciatura em Física, Universidade Estadual Paulista – Unesp

(INTRODUÇÃO) Tem sido crescente nos últimos anos o surgimento de novos materiais e suas aplicações em benefício do homem, contemplando diferentes áreas, desde a microeletrônica à medicina. Dentre os processos existentes, uma classe se destaca devido as suas peculiaridades, os processos assistidos a plasma. O meio plasma é gerado através de descargas elétricas, sejam contínuas ou oscilantes em ambientes de baixas pressões, constituídas por monômeros orgânicos ou não. Após complicada cinética química os fragmentos dos monômeros recombinam-se formando novos materiais denominados genericamente polímeros a plasma. Dentre as propriedades destes novos materiais, o caráter biocompatível tem enorme interesse principalmente pelo retorno social da pesquisa. Como exemplo de um excelente material biocompatível pode-se citar o polietileno oxidado (PEO), obtido por processos convencionais de polimerização. Este material (PEO) entretanto, é solúvel em contato com o fluído biológico, o que dificulta a sua utilização como parte de implantes em seres vivos e aplicações similares. Um material com propriedades semelhantes ao PEO pode ser obtido a partir de plasmas oriundos da ionização de etileno-glicóis em descargas de baixa energia. Estes materiais preservam o caráter biocompatibilidade e ainda apresentam a característica de não ser solúvel quando em contato com fluídos biológicos. (METODOLOGIA) Foi realizada a espectrometria de massa e óptica de uma descarga excitada por rádio frequência nas potências 5 a 60, utilizando-se como monômero vapor de dietilenoglicoldimetileter dando como polímero resultante um PEO like. (RESULTADOS) Tendências de comportamento das concentrações de alguns grupos importantes, como CH precursores do polímero foram acompanhadas pelas duas técnicas. (CONCLUSÃO) Verificou-se que os dois processos são complementares.

"PLASMA DE TRIETILENOGLICOLDIMETILETER", por E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti e J. C. Teixeira.

Trabalho apresentado no XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP – São José do Rio Preto – SP (2000).

unesp

PLASMA DE TRIETILENOGLICOLDEMETILETER . E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti e J. C. Teixeira – Física (Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Câmpus de Guaratinguetá).

Trietilenoglicoldimetileter (triglime) é um líquido orgânico que ao atingir o estado de vapor sob condições de baixa pressão e excitação por tensão contínua ou frequência variável, resulta em um plasma de baixa densidade de temperatura quando excitado por baixa potência. Este ambiente de plasma por se tratar de um meio orgânico propicia a formação de polímeros sólidos com promissoras aplicações tecnológicas. Neste trabalho utilizamos um reator cilíndrico de aço inox, com 9 litros de volume, no interior do qual encontra-se dois eletrodos planos e paralelos. Na região compreendida por esses eletrodos gerou-se um plasma a partir do vapor de triglime excitado por radio-frequência em 13,56 MHz. Um espectrômetro de massa da Haden EQP –300 interligado ao reator permitiu investigar espécies químicas decorrentes da fragmentação e/ou recombinação das moléculas de triglime no ambiente de plasma para potências de excitação entre 5 e 60 Watts. Entre elas encontramos H (1 uma), CH (13 uma), CH_2(14 uma), CH_3 (15 uma), CH_3- O (31 u.m.a.), CH_2.- O- CH_3.(45 u.m.a.) e CH_2.-CH_2.- O - CH_3.(59 u.m.a.). Simultaneamente a investigação das massas utilizamos espectroscopia óptica de emissão como técnica complementar para investigar o comportamento de espécies menos massivas e procurar correlacionar com aquelas obtidas por espectrometria de massa. Em particular as espécies hidrogênio e o radical CH obtidos respectivamente em 4861 e 4312 $\mathring{A}$ foram analisados, e apresentaram uma tendência evolutiva muito semelhante à aquela correspondente as massas H (1uma) e CH (13 uma). Com o aumento da potência 5 a 60 Watts o plasma tornou-se mais energético com maior poder de fragmentação e energia suficiente para gerar estas espécies.(Apoio FAPESP)

"DIGLYME PLASMA POLYMER DEPOSITED BY RF EXITED GLOW DISCHARGES" por A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, G. Z. Gadioli, R. Y. Honda, R. P. Mota and M. A. Algatti.

Trabalho apresentado no Encontro Carbono 2000 – Ouro Preto –MG (2000)

unesp

"DIGLYME PLASMA POLYMER DEPOSITED BY RF EXCITED GLOW DISCHARGES" Antonio Renato Bigansolli, Giovana Zanini Gadioli, Érica Freire Antunes, Roberto Yzumi Honda, Rogério Pinto Mota and Mauricio Antonio Algatti,- UNESP – Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, Departamento de Física e Química, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil

Plasma polymerized diglyme has been used in many applications concerning biomaterials synthesis and treatment. The main feature of these polymers is that they may be synthesized through low pressure RF excited discharges keeping a molecular structure similar to the polyethylene oxide – PEO synthesized by conventional techniques. In spite of its inherent importance as a biocompatible material, PEO is soluble in aqueous environment. This feature makes it inappropriate for biomedical applications. Due to its similarity with PEO, plasma polymerized diglyme may be used as a biomaterial since it may resist to the attack of basic and moderate acidic solutions. This papers deals with the study of the chemical reactions in gas phase in RF excited plasmas in DIGLYME atmospheres and the characterization of the molecular structure of the resulted films. The study was carried out using mass spectrometry allowing one to follow the trends of CH (13 amu), CH_2 (14 amu), CH_3 (15 amu), CH_3-O (31amu), CH_2-O-CH_3 (45 amu) and CH_2-CH_2-O-CH_3 (59 amu) species, resulting from the fragmentation and recombination processes of the DIGLYME molecule, for different plasma parameters like pressure and RF power. Fourier transform infrared spectroscopy of plasma polymerized DIGLYME films synthesized at low RF power levels revealed a molecular structure quite similar to the PEO obtained by conventional techniques. Adhesion tests using Scotch^{TM} tape revealed that all films were stable since no failure was observed indicating a promising potentiality for film's applications in biomaterials industry. (Apoio FAPESP)

"NOVOS MATERIAIS DERIVADOS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA DE DIETILENOGLICOLDIMETILETER", por A. R. Bigansolli, R. Y. Honda, R. P. Mota, M. A. Algatti, E. F. Antunes, N. C. Cruz, E. C. Rangel e G. Z. Gadioli.

Trabalho apresentado no CBECIMat – 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – São Pedro – SP (2000).

unesp

NOVOS MATERIAIS DERIVADOS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA DE DIETILENOGLICOLDIMETILETER

Bigansolli,A.R.(1);Honda,R.Y.(1);Mota,R.P.(1);Algatti,M.A.(1);Antunes,E.F.(1);Cruz,N.C.(1);Rangel,E.C.(1);Gadioli,G.Z.(1)

Nos últimos anos o surgimento de novos materiais e suas aplicações tem sido notáveis, em especial os obtidos por técnicas químicas e/ou físicas. A síntese a plasma de polímeros orgânicos a partir de compostos contendo etileno glicois/eteres, tem se mostrado de grande interesse na produção de materiais biocompatíveis, denominados PEO-like,cuja estrutura molecular é muito próxima do polyethylene oxide - PEO convencional, sendo o PEO obtido por vias químicas convencionaise apresentando grande compatibilidade com o meio biológico, porém muitas vezes indesejável por se dissolver em meios aquosos. Já o PEO - like, também biocompatível se mostra inerte a meios ácidos e básicos o que o torna insolúvel a meios aquosos, propiciando aplicações tecnológicas como: enxertos vasculares, lentes oftalmológicas, biosensores, cateteres, etc. Este trabalho trata da síntese a plasma do polímero a partir do dietilenoglicoldimetileter (diglime), sob pressões de 100 e 350 mTorr e potências de 5 e 20W, excitadas por rádio frequência. A estrutura molecular do polímero foi evidênciada por espectrofotometria infravermelha revelando uma estrutura contendo ligações correspondentes a vibrações de esticamento e deformação C-H em grupos CH2 e CH3, vibrações C-O e presença de hidroxila e carbonila.Testes de adesão utilizando os métodos "scratch" e "Scotch tape" revelaram boa aderência do polímero a substratos metálicos e plásticos. Por último a fase plasma precursora do polímero foi investigada por espectroscopia óptica de emissão e espectrometria de massa, revelando respectivamente espécies como, H (486,1 nm), CH (431,4 nm)e CH(13u.m.a), CH3 (15u.m.a), CH2-O-CH3(45u.m.a), responsáveis pela formação do polímero. (APOIO FAPESP)

"OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF PEO – Like PLASMA POLIMERS", por R. P. Mota, A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, E. C. Rangel, N.C. Cruz, R. Y. Honda, M. A. Algatti, E.A. Aramaki and M.E. Kayama.

Trabalho apresentado no ICFPAM - Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials – Recife – Pernambuco (2001).

unesp

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF PEO-LIKE PLASMA POLYMERS.

R. P. Mota, A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, E. C. Rangel, N. C. Cruz, R. Y. Honda, M. A. Algatti, E. A. Aramaki and M. E. Kayama.
São Paulo State University – Department of Physics and Chemistry – Guaratinguetá – SP – Brazil.

Plasma polymerization has been an important technique to get a new class of materials with biocompatible characteristic, like those presented by conventional polymers [1,2]. In this work we used a parallel plate stainless steel reactor excited by radio frequency to obtained polyethylene oxide - like (PEO –like) plasma polymers. The deposition parameters were 120 mTorr fixed pressure, the input power from 2 to 45 power, 90 minutes for deposition time. In this experiment the diglyme (diethylene glycol dimethyl ether) was used as monomer and in the same time were used argon and helium as transport gases. Our results indicated drastic modification in the structure of the polymeric films reveled by Infrared Spectroscopy. At low power we got polymers presenting structures like those presented by conventional polyethylene oxide polymers, with high absorption around 1200 – 1000 cm^{-1} representing C-O, C-O-C, stretching vibration. For high deposition power from 25 to 45 watts, the characteristics PEO – like was changed as we can observed in the figure 1. In this figure high C-H stretching vibration can be observed around 2900 cm^{-1}. We also used the Integrated Method [3] to examine C-O, C-O-C concentration and the PEO – like, results in the decreasing factor for C-O, C-O-C when we obtained polymers from 2 to 45 watts. In the same samples we performed the contact angle measurements, as we can see in figure 2. The contact angle increasing from 30° to 60° as the polymers were deposited from 2 to 45 watts. So we have a good agreement between structure composition of the polymers related to the wetability of this materials characterized by contact angle. Finally, measurements of optical absorption of these polymers present optical gap between 3.0 – 4.0 eV through ultraviolet visible experiment under different plasma power conditions.



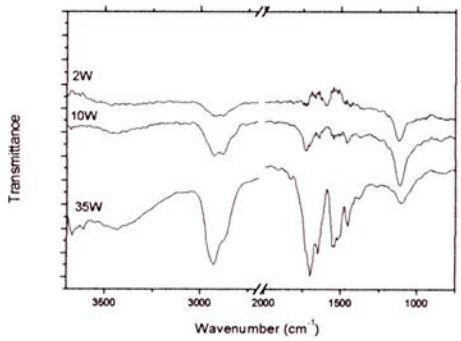


Fig. 1 – Evolution of the molecular structure of the plasma polymer deposited under different plasma power conditions.

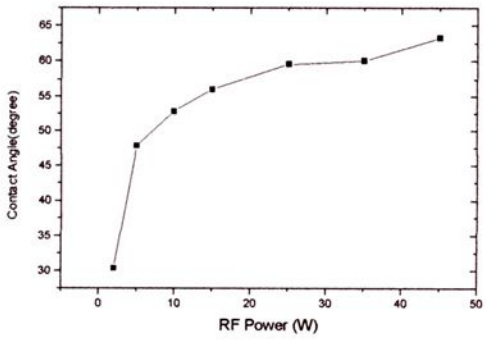


Fig. 2 – Contact angle measurements for plasma PEO – like polymers as a function of the RF powerdischarge.

References

[1] R. d'Agostino – "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers" Academic Press, Inc; San Diego (1990)

[2] C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann and U. Vohrer – Surface and Coatings Technology – 116, 25 (1999).

[3] W. A. Lanford and M. I. Rand – J. Appl. Phys. 49, 2473 (1988).

We thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP for financial support.

"COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E GAP ÓPTICO DE FILMES FINOS SINTETIZADOS A PLASMA DE DIETILENO GLICOL DIMETIL ETER", por A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti, N.C. Cruz, E. C. Rangel e M. E. Kayama.

Trabalho apresentado no XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – São Lourenço – MG (2001).

unesp

COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E GAP ÓTICO DE FILMES FINOS SINTETIZADOS A PLASMA DE DIETILENO GLICOL DIMETIL ETER.

Antonio Renato Bigansolli, Érica Freire Antunes, Rogério Pinto Mota, Roberto Yzumi Honda, Maurício Antonio Algatti, Nilson Cristino da Cruz, Elidiane Cipriano Rangel e Milton Eiji Kayama.
UNESP - DFQ - Departamento de Física e Química - Câmpus de Guaratinguetá
e-mail: rmota@feg.unesp.br

Ciência e Tecnologia de Plasma tem permitido a síntese de materiais sólidos na forma de pó e /ou filme fino quando se estabelece campos elétricos e magnéticos excitados por tensões contínuas ou frequências variáveis em meios contendo elementos orgânicos mantidos a baixa pressão. Esta técnica tem se mostrado promissora para a síntese de materiais que podem apresentar compatibilidade com o meio biológico, classificados como polímeros biocompatíveis processados a plasma. Estes polímeros quando provenientes de monômeros da família de etilenos glicois eteres apresentam biocompatibilidade, através da baixa adesão de bactérias e proteínas sobre os mesmos, compatíveis com polímeros das famílias do polietileno oxido e polietileno glicol sintetizados por meios químicos convencionais. Portanto para que o polímero a plasma possa ser tecnologicamente utilizado é relevante o estudo de suas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas, óticas entre outras. Neste trabalho investigamos propriedades óticas do dietileno glicol dimetil eter polimerizado a plasma. Esses polímeros foram produzidos num reator de configuração cilíndrica, sendo as amostras preparadas na região do plasma compreendida por dois eletrodos planos e paralelos, excitados por rádio frequência nas potências de 5 à 60 w. Escolhemos pressões do vapor de monômero entre 100 à 300 mTorr. Nossos resultados indicam uma transparência ótica para os polímeros, depositados sobre substratos oticamente transparentes como vidro e quartzo. Utilizamos espectroscopia no ultravioleta, visível e infravermelho a partir das quais nos foi possível calcular a absorção ótica destes polímeros, cujo o gap ótico ficou compreendido entre 2,5 e 4 ev, sendo possível correlacioná-las com as respectivas estruturas moleculares dos polímeros. (Apoio FAPESP)



"STUDY OF THE CHEMICAL REACTIONS ON LOW PRESSURE RF EXCITED DIGLYME PLASMAS USING MASS SPECTROMETRY AND OPTICAL SPECTROSCOPY", por E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, M. A. Algatti, R. P. Mota, R. Y. Honda, J. C. Teixeira, M. E. Kayama, E. C. Rangel and N. C. Cruz.

Trabalho apresentado no 15th International Symposium on Plasma Chemistry – Orlèans – França.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

STUDY OF THE CHEMICAL REACTIONS ON LOW PRESSURE RF EXCITED DIGLYME PLASMAS USING MASS SPECTROMETRY AND OPTICAL SPECTROSCOPY

E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, M. A. Algatti*, R. P. Mota, R. Y. Honda, J. C. Teixeira, M. E. Kayama, E. C. Rangel and N. C. Cruz

Departamento de Física e Química, Laboratório de Plasmas e Aplicações, Universidade Estadual Paulista *"Júlio de Mesquita Filho"*, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá – Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho,
12516-410 - Guaratinguetá, SP, Brazil

Abstract

This paper deals with the study of the fragmentation process of $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ diethylene glycol dimethyl ether (diglyme) molecule in low pressure RF excited plasma discharges. The study was carried out using actinometric optical emission spectroscopy and mass spectrometry. The optical spectra were obtained with a monocromator operating in the wavelength range from 250 to 800 nm. The mass spectra were collected by a mass spectrometer operating in the mass range from 1 to 300 amu. Plasmas were generated within a stainless steel cylindrical reactor in a plane parallel plate configuration. The 13.56 MHz RF power was coupled to the chamber through an appropriate matching network. Mass spectrometry allowed one to follow the trends of several chemical species resulted from diglyme molecule fragmentation for different values of pressure and RF power. The results showed that for a fixed pressure, the increase of the RF power coupled to the plasma chamber from 5 to 45 W produced a plasma environment much more reactive which reduces the population of the massive species and increases the population of the lighter one. This fact may be attributed to the increase of the electronic temperature that makes predominant the occurrence of inelastic processes that promotes molecular fragmentation. These results suggest that if one wants to keep the monomer's functionality within the plasma deposited films resulting from such kind of discharges one must operate in low power conditions. The results obtained for CH, CO, O and H species from actinometric optical emission spectroscopy show that the relative concentration increases with the increasing of RF power coupled to the plasma discharge, for a fixed value of pressure. These results are in close agreement with the obtained from mass spectrometry. This suggests that the use of actinometry for monitoring the trends of different chemical species is very effective in spite of the inherent simplicity of the method. The results validate the use of this technique as an efficient tool for plasma diagnostics.

Keywords: Molecular fragmentation, Mass spectrometry; Optical spectroscopy, Diglyme plasmas

*Corresponding Author: algatti@feg.unesp.br

1. INTRODUCTION

Plasma materials processing by low pressure RF excited glow discharges is of key importance in many current technological issues encompassing microelectronics and biomaterials industry [1-8]. The main reason is that within such kind of plasmas electrons may attain an energy excess of some eV in comparison with the heavy particles present in the discharge. This unusual thermal non-equilibrium situation is extremely profitable in molecular fragmentation by electronic impact, giving rise to a very reactive chemistry in a relative cold environment [1-3] whose kinetics is not easily controlled. Therefore is of paramount importance to set many plasma diagnostics in order to probe the trends of chemical species as well as the electrons for different plasma parameters such RF power coupled to the plasma chamber, gas pressure, gas flux and so on [9-12].

In the field of biomaterials science, plasma polymerized poly-ethylene glycol dimethyl ether is a material that has been keeping the attention of the scientific community due to its non fouling characteristics [13-16]. If the appropriate plasma parameters are set these films may be synthesized keeping a molecular structure similar to the polyethylene oxide-like (PEO-like) with the advantage that these films are not soluble in water. The aqueous solubility of PEO makes it less appropriate for many biomaterials applications. In order to retain the monomer structure within the plasma deposited films and consequently its functionality, many different issues have been addressed in recent literature as for instance the film deposition under low mean RF power level by controlling the power supply on/off ratio [9,17], the decreasing of monomer residence time and consequently the reduction of its interaction with the plasma environment [17], the cooling of substratum with liquid nitrogen [11], the energy reduction of the ions reaching the substratum [12], and so on.

In order to set the appropriate experimental parameters that would result customized film structures in plasma polymerization of PEO-like coatings this paper deals with the study of the RF power dependence of different chemical species resulting from diglyme fragmentation for different values of the pressure inside the plasma reactor. The trends of chemical species were followed by mass spectrometry and actinometric optical emission spectroscopy [9,10].



2. EXPERIMENTAL SETUP AND PLASMA DIAGNOSTICS

The glow discharges were generated by a RF power supply operating in the range from 5 to 45 W in $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ (diglyme) atmospheres ranging from 120 mTorr to 300 mTorr within a stainless steel cylindrical, 210 mm of internal diameter and 225 mm long, parallel plate electrodes plasma reactor. The chamber is provided with eight lateral entrances, positioned at the mid plane between the electrodes, that may be used for setting optical, electrical and mass diagnostics and the low (mechanical pump) and high (turbo-molecular pump) vacuum systems. The vacuum inside the plasma chamber is monitored by pirani™ (thermocouple) and penning™ (inverse magnetrom) gauges. The turbo-molecular pump is coupled to the chamber through a gate valve and is used for cleanness purposes. The pressure is pumped down to 10^{-6} Torr, being the chamber purged with argon several times before each running of the experiment. The inner side of the plasma chamber was polished up to the optical quality (roughness of 0.5 microns or less) in order to minimize the retention of impurities and facilitate the cleaning process. The plasma chamber walls were heated with a temperature controlled belt in order to minimize the monomer's condensation as well as the humidity. Diglyme was placed inside a stainless steel bottle and was fed into the plasma chamber through a needle valve. The plasma was excited by a RF power supply operating in 13,56 MHz whose output intensity could be varied from 0 to 300 W (Tokyo HY-Power model RF-300™). The RF power was coupled to the plasma reactor through an appropriate matching network (Tokyo HY-Power model MB-300™) that allows one to minimize the reflected RF power. The mass spectrometry was performed using a mass spectrometer and energy analyzer (Hiden Analytical model EQP-300™), operating in the mass and energy range from 1 to 300 amu and from 0 to 100 eV respectively. The optical spectra were collected using a computer controlled 2 m focal distance plane grate spectrometer provided with a photomultiplier operating in the range from 800 nm to 250 nm (Hamamatsu model R374). The block diagram of the experimental setup is presented in Figure 1.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

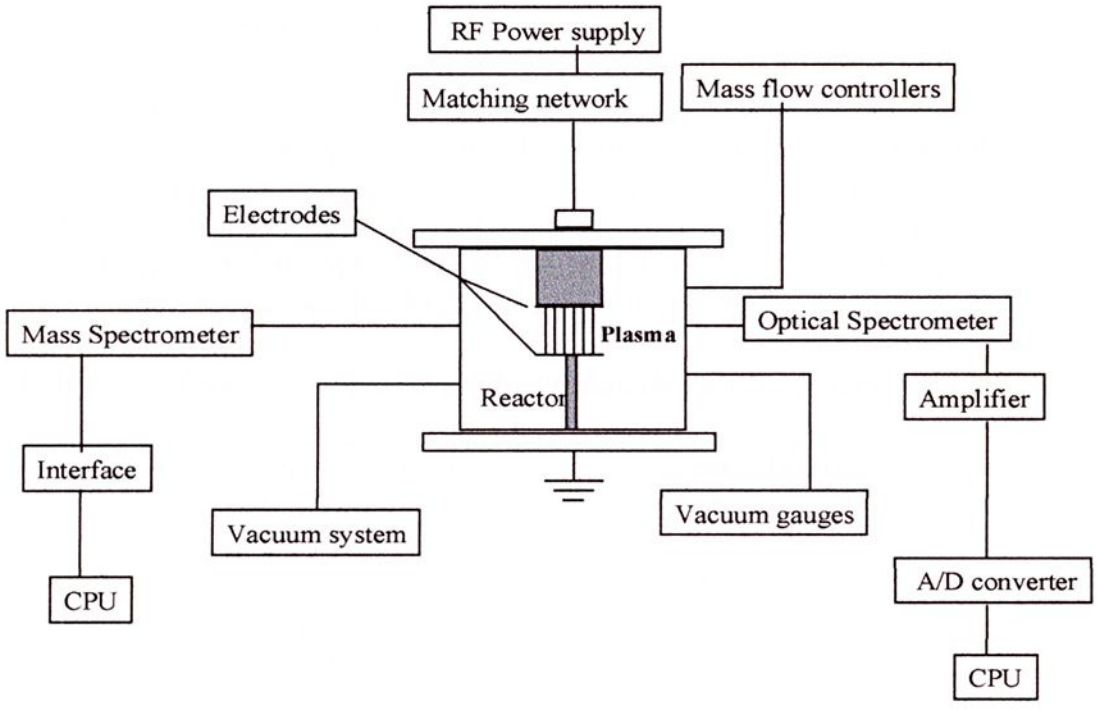


Figure 1. *Block diagram of the experimental setup used in plasma polymerization of diglyme for different values of pressure and RF power coupled to the reactor.*

The spectroscopic method used to study the trends of different chemical species within the plasma is the well known Actinometric Optical Emission Spectroscopy [2,5,9,10]. Briefly it consists in the insertion of an chemical inert gas (Ar, He for instance) or an almost inert gas (N_2) within the discharge in a relative low concentration (no more than 5 %) so that it does not disturb the plasma. The necessary condition for a chemical species to be used as an actinometer is that the threshold for its excitation by electronic impact must be in the same range of energy as the chemical species excitation, whose concentration within the discharge one wants to probe. It is also assumed that the cross section for excitation by electronic collisions of both (the species of unknown concentration and the actinometer) is almost the same assuring that the ratio between the quantum efficiencies of both is approximately cross section independent. If such assumptions are valid, the trends of the chemical species whose concentration within the discharge is unknown may be followed from the knowledge of the actinometer concentration and the measurements of the light intensity emitted by the actinometer and the species [2,5].

unesp

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

It is presented in table 1 all the possible primary fragments of diglyme molecule (134 amu) resulting from the disruption of the chemical bonds between carbon-carbon and carbon-oxygen atoms. Since the molecule is central symmetric to the oxygen atom located in ethylene-glycol group one may identify only four different points of molecular disruption involving the above mentioned chemical bonds which results the fragments listed in Table 1.

Table 1. *Primary Diethylene-glycol-dimethyl-ether fragmentation products*

Fragment	chemical structure	mass (amu)
1	CH_3	15
2	CH_3O	31
3	CH_3OCH_2	45
4	$CH_3OCH_2CH_2$	59
5	$CH_3OCH_2CH_2O$	75
6	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2$	89
7	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2$	103
8	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$	119

It may be pointed out that all the molecular fragments presented in table 1, with the exception of the number 8 (119 amu), may result from secondary or higher fragmentation process of the more massive fragments of the diglyme molecule. The number of possibilities contributing for the population of a fragment increases inversely proportional to its mass. From the point of view of the non-fouling characteristic of the plasma deposited diglyme films the ethylene-glycol structure, e.g., CH_2CH_2O (44 amu), is one the most important structure to be retained within the film composition if one wants to keep its functionality [2]. Therefore is important to keep under control the plasma parameters that enhances the presence of massive fragments within the discharge.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

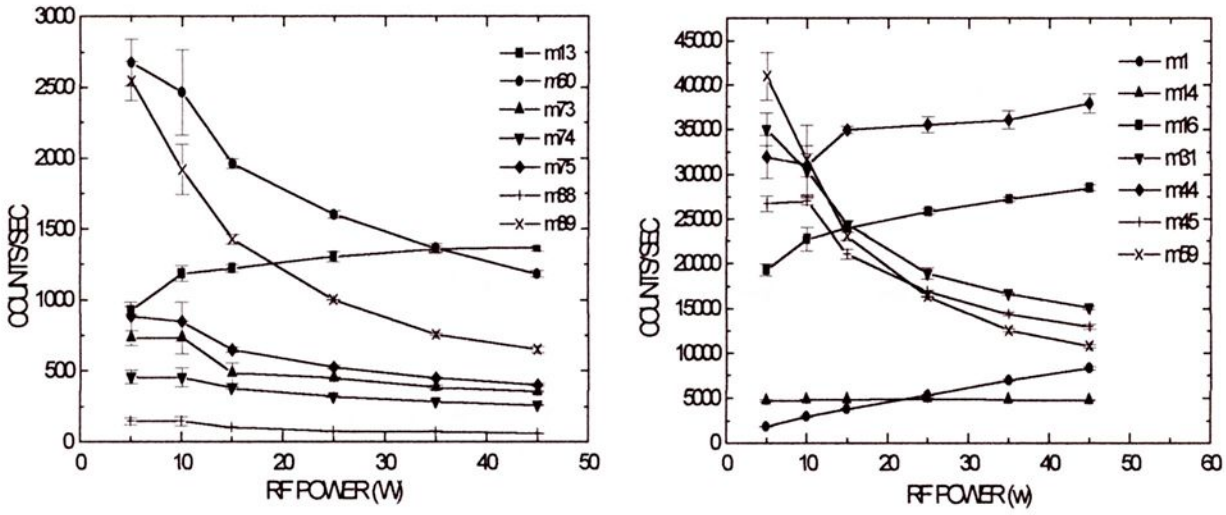


Figure 2. *Power dependence of diglyme fragments products at a fixed pressure of 120 mTorr.*

Figure 2 shows the RF power dependence of diglyme fragments within the plasma, for a fixed pressure of 120 mTorr. It can be seen that as the RF power coupled to the plasma chamber increases the concentration of the massive species decreases indicating the predominance of electronic inelastic collisions resulting in molecular fragmentation. It also can be appreciated that the concentration of less massive species like CH (13 amu), H (1 amu), and O (16 amu) increases with the increasing of the RF power. This result is in agreement with the decreasing of the concentration of the massive species within the plasma discharge. It is shown in Figure 3 the results obtained at a fixed pressure of 300 mTorr. One may see that the trends of different chemical species are quite similar to the presented in Figure 2. It is seen that only the particle's counting rate increased with the increasing of the pressure from 120 to 300 mTorr. This indicates that the pressure increasing was not enough to change significantly the electronic mean free path and therefore the electronic mean kinetic energy, that would result the production of different chemical species due electronic inelastic collisions.

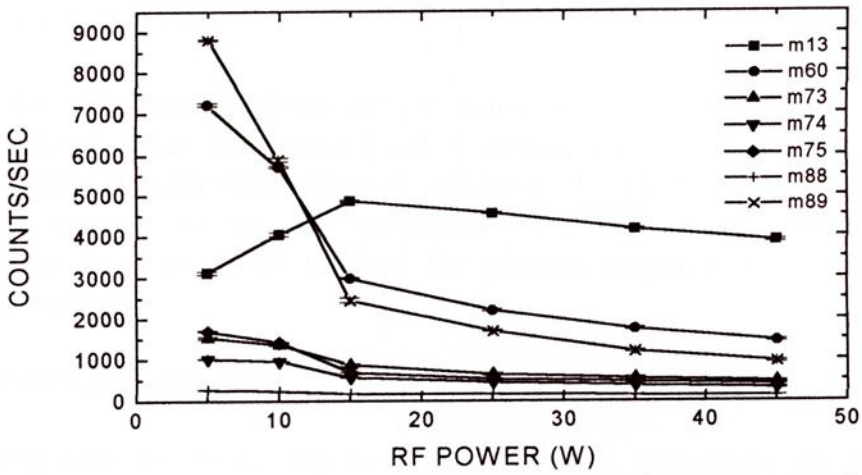


Figure 3. *RF power dependence of diglyme fragments products at a fixed pressure of 300 mTorr.*

Figure 4 presents the RF power dependence of the concentration of lighter species, for a fixed pressure of 120 mTorr, resulting from diglyme fragmentation. The results were obtained through actinometric optical emission spectroscopy.

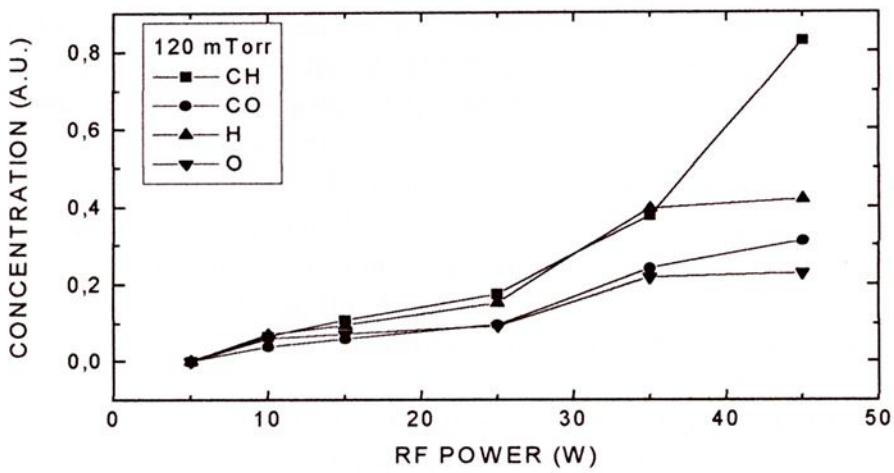


Figure 4. *Power dependence of lighter species resulting from diglyme fragmentation processes obtained by optical emission spectroscopy.*

It can be appreciated that the concentration of the species increases with the increasing of the RF power coupled to the discharge. This suggests that the plasma activity is more intense for higher values of RF power. These results are in close agreement with those obtained by mass spectrometry, presented in Figure 2.

4. CONCLUSIONS

One can conclude from the presented results that the operation of the plasma reactor at low RF power levels is appropriate if one wants to preserve the monomer functionality since it enhances the predominance of massive chemical species within the discharge. The results also showed that actinometry is a powerful method for plasma diagnostics in spite of its inherent simplicity.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FAPESP, (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) for financial support and José Benedito Galhardo for technical assistance during the plasma chamber construction.

5. REFERENCES

[1]- R. J. Shul and S. J. Pearton (eds.) Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques, Springer Verlag, Berlin, Germany, 2000.

[2]– R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi (eds.) Plasma Processing of Polymers, NATO ASI series E: Applied Sciences vol. 346, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1997.

[3]- N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, USA, 1996.

[4]– H. Biederman and Y. Osada, Plasma Polymerization, Plasma Technology, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1992.

[5]- R. d'Agostino (ed.) Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, Inc, San Diego, USA, 1990.

[6]- H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Inc., New York, USA, 1985.

[7]- B. D. Ratner and D. G. Castner (eds.) Surface Modification of Biomaterials, Plenum Press, New York, USA, 1997.

[8]– B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Shoen and J. E. Lemons (eds.) Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, San Diego, USA, 1996.

[9]– G. Cicala, M. Creatore, P. Favia, R. Lamendola and R. d'Agostino, App. Phys. Lett., 75 (1999) 37.

[10]– P. Favia and R. d'Agostino, Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1102.

[11]– H. Biederman and D. Slavínská, Surf. Coat. Technol., 125 (2000) 371.

[12]– R. Itatani, Plasm. and Ions, 1 (1998) 37.

[13]– S. K. Hendricks, K. Kwok, M. Shen, T. A. Horbett, B. D. Ratner and J. D. Bryers, J. Biomed. Mater. Res., 50 (2000) 160.

[14]– M. N. Mar, B. D. Ratner and S. S. Yee, Sensors and Actuators B, 54 (1999) 125.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

[15]– C. S. Kwok, T. A. Horbett and B. D. Ratner, J. Control. Release, 62, (1999) 301.
[16]– G. P. Lopez, B. D. Ratner, C. D. Tidwell, C. L. Haycox, R. J. Rapoza and T. A. Horbett, J. Biomed. Mater. Res., 26 (1992) 415.
[17]- C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann and U. Vohrer, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 25.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

"EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON MOLECULAR FRAGMENTATION AND RECOMBINATION PROCESSES IN RF EXCITED TRIGLYME PLASMAS USING MASS SPECTROMETRY", por A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, M. A. Algatti, R. P. Mota, R. Y. Honda, J. C. Teixeira, M. E. Kayama, E. C. Rangel and N. C. Cruz.

Trabalho apresentado no 15th International Symposium on Plasma Chemistry – Orlèans – França - 2001.

unesp

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON MOLECULAR FRAGMENTATION AND RECOMBINATION PROCESSES IN RF EXCITED TRIGLYME PLASMAS USING MASS SPECTROMETRY

A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, M. A. Algatti*, R. P. Mota, R. Y. Honda, J. C. Teixeira, M. E. Kayama, E. C. Rangel and N. C. Cruz
Departamento de Física e Química, Laboratório de Plasmas e Aplicações, Universidade Estadual Paulista *"Júlio de Mesquita Filho"*, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá – Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho,
12516-410 - Guaratinguetá, SP, Brazil

Abstract

This paper deals with the study of the fragmentation process of $CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ triethylene glycol dimethyl ether (triglyme) molecule in low pressure RF excited plasma discharges. The study was carried out using mass spectrometry. The mass spectra were collected by a mass spectrometer operating in the mass range from 1 to 300 amu. Plasmas were generated within a stainless steel cylindrical reactor in a plane parallel plate configuration. The 13.56 MHz RF power was coupled to the chamber through an appropriate matching network. Mass spectrometry allowed one to follow the trends of several different chemical species resulted from triglyme fragmentation for different values of pressure and RF power. The results showed that for a fixed pressure, the increase of the RF power coupled to the plasma chamber from 5 to 45 W produced a plasma environment much more reactive which reduces the population of the massive species and increases the population of the lighter one. This behavior was observed for the pressure range from 120 mTorr to 300 mTorr. This fact may be attributed to the increase of the electronic temperature that makes predominant the occurrence of inelastic processes that promotes molecular fragmentation. It is also observed that the increasing of the pressure from 120 mTorr to 300 mTorr contributed only for the decreasing of the counting rate of the chemical species generated within the discharge. This result suggests one that the pressure variation was not enough to change significantly the mean electronic free path to produce other kind of species due inelastic collisions. The analysis of the data allows one to conclude that if one wants to keep the monomer's functionality within the plasma deposited films resulting from such kind of discharges one must operate the plasma chamber in low RF power level.
Keywords: Molecular fragmentation, Mass spectrometry; Triglyme plasmas

*Corresponding Author: algatti@feg.unesp.br

1. INTRODUCTION

Plasma materials processing by low pressure RF excited glow discharges is of key importance in many current technological issues encompassing microelectronics and biomaterials industry [1-8]. The main reason is that within such kind of plasmas electrons may attain an energy excess of some eV in comparison with the heavy particles present in the discharge. This unusual thermal non-equilibrium situation is extremely profitable in molecular fragmentation by electronic impact, giving rise to a very reactive chemistry in a relative cold environment [1-3] whose kinetics is not easily controlled. Therefore is of paramount importance to set many plasma diagnostics in order to probe the trends of chemical species as well as the electrons for different plasma parameters such RF power coupled to the plasma chamber, gas pressure, gas flux and so on [9-12].

In the field of biomaterials science, plasma polymerized poly-ethylene glycol dimethyl ether is a material that has been keeping the attention of the scientific community due to its non fouling characteristics [13-16]. If the appropriate plasma parameters are set these films may be synthesized keeping a molecular structure similar to the polyethylene oxide-like (PEO-like) with the advantage that these films are not soluble in water. The aqueous solubility of PEO makes it less appropriate for many biomaterials applications. In order to retain the monomer structure within the plasma deposited films and consequently its functionality, many different issues have been addressed in recent literature as for instance the film deposition under low mean RF power level by controlling the power supply on/off ratio [9,17], the decreasing of monomer residence time and consequently the reduction of its interaction with the plasma environment [17], the cooling of substratum with liquid nitrogen [11], the energy reduction of the ions reaching the substratum [12], and so on.

In order to investigate which plasma parameters would result customized film structures in plasma polymerization of PEO-like coatings this paper deals with the study of the RF power dependence of different chemical species resulting from triglyme fragmentation for different values of the pressure inside the plasma reactor. The trends of several chemical species were followed by mass spectrometry in the power and pressure range from 5 to 45 W and 120 mTorr to 300 mTorr respectively.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

2. EXPERIMENTAL SETUP AND PLASMA DIAGNOSTICS

The glow discharges were generated by a RF power supply operating in the range from 5 to 45 W in $CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ (triglyme) atmospheres ranging from 120 mTorr to 300 mTorr within a stainless steel cylindrical, 210 mm of internal diameter and 225 mm long, parallel plate electrodes plasma reactor. The chamber is provided with eight lateral entrances, positioned at the midway between the electrodes. These chamber's entrances can be used for setting optical, electrical and mass diagnostics and the low (mechanical pump) and high (turbo-molecular pump) vacuum systems. The vacuum inside the plasma chamber is monitored by pirani™ (thermocouple) and penning™ (inverse magnetrom) gauges. The turbo-molecular pump is coupled to the chamber through a gate valve and is used for cleanness purposes. The pressure is pumped down to an ultimate vacuum of 10^{-6} Torr, being the chamber purged with argon several times before each running of the experiment. The inner side of the plasma chamber was polished up to the optical quality (roughness of about 0.5 microns or less) in order to minimize the retention of impurities and facilitate the cleaning process. The plasma chamber walls were heated with a temperature controlled belt in order to minimize the monomer's condensation as well as the humidity. Triglyme (99,99% of purity) was placed inside a heated stainless steel bottle and was fed into the plasma chamber through a needle valve. The plasma was excited by a RF power supply operating in 13,56 MHz whose output intensity could be varied from 0 to 300 W (Tokyo HY-Power model RF-300™). The RF power was coupled to the plasma reactor through an appropriate matching network (Tokyo HY-Power model MB-300™) that allows one to minimize the reflected RF power. The mass spectrometry was performed using a mass spectrometer and energy analyzer (Hiden Analytical model EQP-300™), operating in the mass and energy range from 1 to 300 amu and from 0 to 100 eV respectively. The optical spectra were collected using a computer controlled 2 m focal distance plane grate spectrometer provided with a photomultiplier operating in the spectral range from 800 nm to 250 nm (Hamamatsu model R374). The block diagram of the experimental setup is presented in figure 1.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

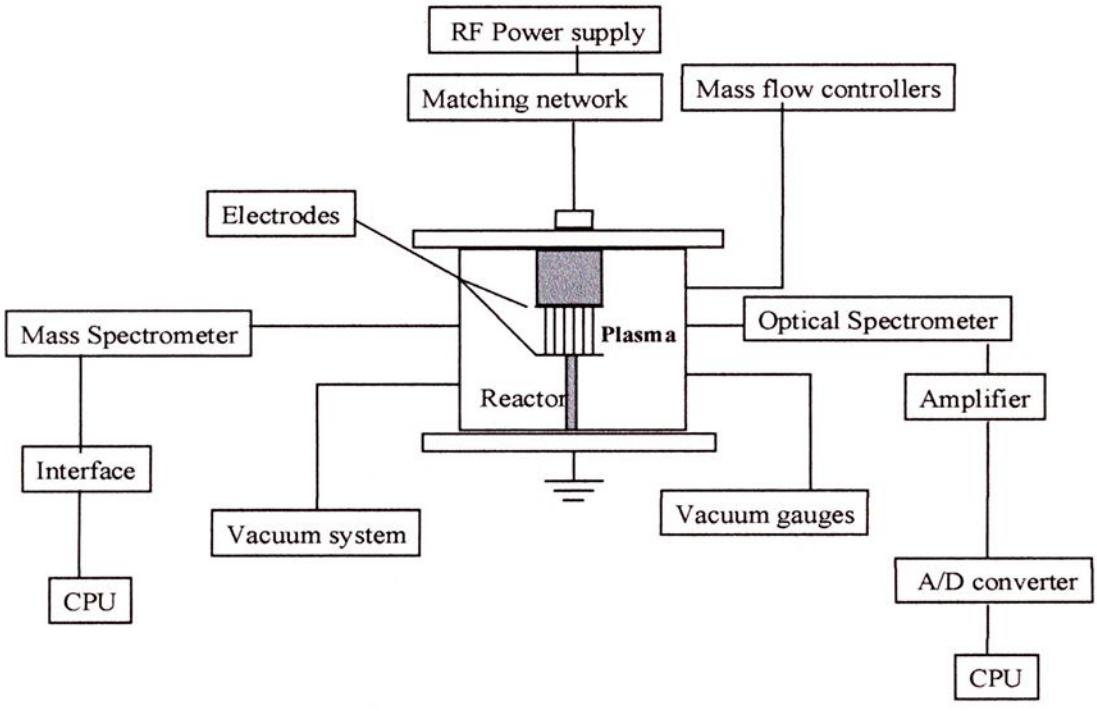


Figure 1. *Block diagram of the experimental setup used in plasma polymerization of triglyme for different values of pressure and RF power coupled to the reactor.*

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

It is presented in table 1 all the possible primary fragments of triglyme molecule (178 amu) resulting from the disruption of the chemical bonds between carbon-carbon and carbon-oxygen atoms. Since the molecule is central symmetric to the chemical bond between carbon-carbon atoms located in the ethylene-glycol group one may identify only six different points of molecular disruption involving the above mentioned chemical bonds which result the fragments listed in Table 1. It may be pointed out that all the molecular fragments presented in table 1, with the exception of number 11 (163 amu), may result also from secondary or higher order fragmentation process of the more massive fragments of the triglyme molecule.

Table 1. *Primary Triethylene-glycol-dimethyl-ether fragmentation products*

fragment	Chemical structure	mass (amu)
1	CH_3	15
2	CH_3O	31
3	CH_3OCH_2	45
4	$CH_3OCH_2CH_2$	59
5	$CH_3OCH_2CH_2O$	75
6	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2$	89
7	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2$	103
8	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$	119
9	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2$	133
10	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$	147
11	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$	163

The number of possibilities contributing for the population of a fragment increases inversely proportional to its mass. From the point of view of the non-fouling characteristic of plasma deposited triglyme films the ethylene-glycol structure, e.g., CH_2CH_2O (44 amu), is one the most important structure to be retained within the film composition if one wants to keep its functionality [2]. Therefore is important to keep under control the plasma parameters that enhance the presence of massive fragments within the discharge instead of the less massive ones.

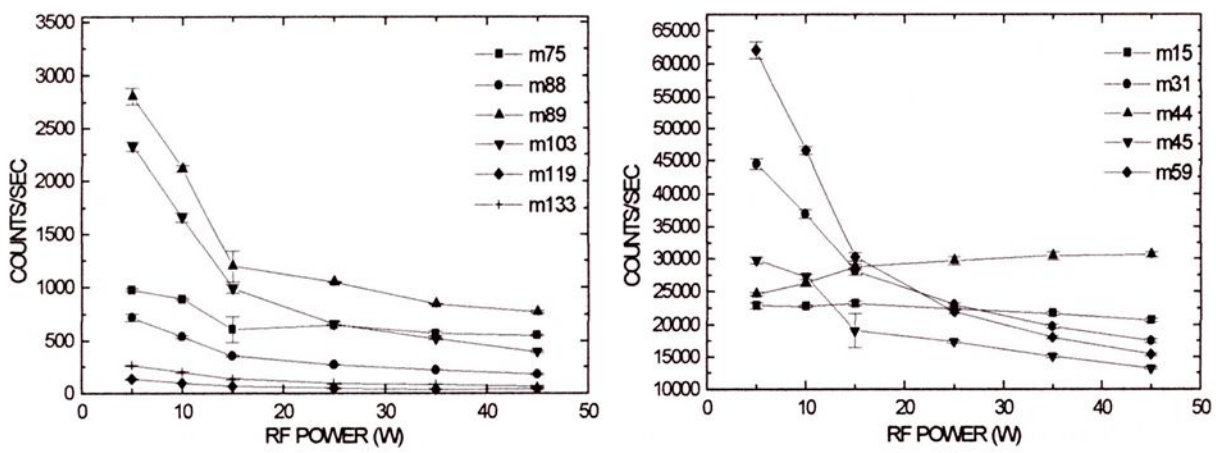


Figure 2. *RF power dependence of triglyme fragments products at a fixed pressure of 120 mTorr.*

Figure 2 shows the RF power dependence of triglyme fragments within the plasma, for a fixed pressure of 120 mTorr. It may be seen that as the RF power coupled to the plasma chamber increases the concentration of the massive species decreases indicating the predominance of electronic inelastic collisions resulting in molecular fragmentation. It also may be appreciated that the population of less massive species like for instance CH_3 (15 amu) increases with the increasing of the RF power. This result is in agreement with the decreasing of the concentration of the massive species within the plasma discharge.

Figure 3 shows the results obtained at a fixed pressure of 300 mTorr. One may see that the trends of different chemical species are quite similar to the presented in Figure 2. It is seen that only the particle's counting rate decreased with the increasing of the pressure from 120 to 300 mTorr. This indicates that the pressure increasing was not enough to change significantly the electronic mean free path and therefore the electronic mean kinetic energy, that would result the production of different chemical species due electronic inelastic collisions.

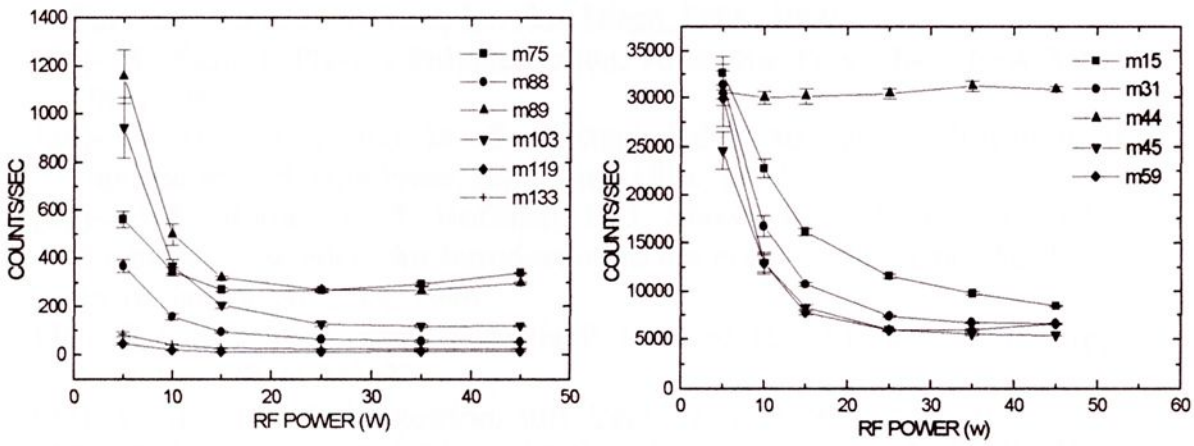


Figure 3. *RF power dependence of triglyme fragments products at a fixed pressure of 300 mTorr.*

4. CONCLUSIONS

One can conclude from the presented results that the operation of the plasma reactor at low RF power levels is appropriate if one wants to preserve the monomer functionality. The low RF power level minimizes molecular fragmentation and therefore enhances the predominance of massive chemical species within the discharge. These massive species may be incorporated to the polymeric film structure preserving the monomer functionality. The results also show that mass spectrometry can be used for monitoring the production of customized plasma polymerized PEO-like structures that may be used as a non-fouling surface in biomaterials applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FAPESP, (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) for financial support and José Benedito Galhardo for technical assistance during the plasma chamber construction.

5. REFERENCES

[18]- R. J. Shul and S. J. Pearton (eds.) Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques, Springer Verlag, Berlin, Germany, 2000.

[19]– R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi (eds.) Plasma Processing of Polymers, NATO ASI series E: Applied Sciences vol. 346, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1997.

[20]- N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, USA, 1996.

[21]– H. Biederman and Y. Osada, Plasma Polymerization, Plasma Technology, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1992.

[22]- R. d'Agostino (ed.) Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, Inc, San Diego, USA, 1990.

[23]- H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Inc., New York, USA, 1985.

[24]- B. D. Ratner and D. G. Castner (eds.) Surface Modification of Biomaterials, Plenum Press, New York, USA, 1997.

[25]– B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Shoen and J. E. Lemons (eds.) Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, San Diego, USA, 1996.

[26]– G. Cicala, M. Creatore, P. Favia, R. Lamendola and R. d'Agostino, App. Phys. Lett., 75 (1999) 37.

[27]– P. Favia and R. d'Agostino, Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1102.

[28]– H. Biederman and D. Slavínská, Surf. Coat. Technol., 125 (2000) 371.

[29]– R. Itatani, Plasm. and Ions, 1 (1998) 37.

[30]– S. K. Hendricks, K. Kwok, M. Shen, T. A. Horbett, B. D. Ratner and J. D. Bryers, J. Biomed. Mater. Res., 50 (2000) 160.

[31]– M. N. Mar, B. D. Ratner and S. S. Yee, Sensors and Actuators B, 54 (1999) 125.

[32]– C. S. Kwok, T. A. Horbett and B. D. Ratner, J. Control. Release, 62, (1999) 301.

[33]– G. P. Lopez, B. D. Ratner, C. D. Tidwell, C. L. Haycox, R. J. Rapoza and T. A. Horbett, J. Biomed. Mater. Res., 26 (1992) 415.

[34]- C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann and U. Vohrer, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 25.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

"FRAGMENTAÇÕES PRIMÁRIAS NO PLASMA PROVENIENTE DE DIGLIME", por A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, R.Y. Honda, M. A. Algatti, M. E. Kayama, E. C. Rangel, N. C. Cruz e R. P. Mota.

Trabalho apresentado no XXII CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência; Congresso Anual da Sociedade Brasileira de Vácuo – Guaratinguetá – SP (2001)

unesp

FRAGMENTAÇÕES PRIMÁRIAS NO PLASMA PROVENIENTE DE DIGLIME.

A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, R. Y. Honda, M. A. Algatti, M.E. Kayama, E. C. Rangel, N. C. Cruz e R. P. Mota

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Engenharia, Departamento de Física e Química, Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho, 12516-410, Guaratinguetá, SP, Brasil

1. Introdução

O dietilenoglicol-dimetileter - DIGLIME- CH_3-(C_2H_2- C_2H_2-O)-CH_3 é um líquido orgânico que mantido a baixa pressão, atinge o estado de vapor e sob a ação de plasmas excitados por tensões contínuas e/ou frequências alternadas pode-se transformar em polímero sólido [1]. Este processo conhecido como polimerização a plasma [2] é constituído de vários mecanismos de fragmentações e recombinações químicas na fase plasma decorrentes do monômero, onde muitas delas podem ser investigadas por espectrometria de massa, motivo deste trabalho.

2. Experimento

Os plasmas provenientes de DIGLIME ocorreram no interior de um reator cilíndrico de aço inox, estando concentrados numa região entre dois eletrodos circulares planos e paralelos com 10 cm de diâmetro e espaçados por 3 cm. O monômero é mantido numa garrafa metálica de 20 cm^3 e por diferença de pressão entre ela e o reator, ele atinge o estado de vapor e é admitido na câmara, sendo controlado por válvulas de precisão. Após estar no interior da câmara, o vapor do monômero é excitado por rádio –frequência a 13,56 MHz e potência entre 5 e 45 W, quando então o plasma é estabelecido entre as pressões de 100 à 300 mTorr. Um espectrômetro de massa quadrupolar Hiden EQP 300 automatizado está conectado na região do plasma, com o qual são investigadas as espécies químicas no reator.

3. Resultados e Discussões

. A figura 1 mostra a evolução das contagens em função da potência de excitação do plasma para as espécies CH_3-O (31 u.m.a.), C_2H_2- C_2H_2-O (44 u.m.a.) e C_2H_2- C_2H_2-O-CH_3 (59 u.m.a.) fragmentos primários do DIGLIME. Nesta figura observa-se um decréscimo nas contagens das espécies 31 e 59 u.m.a. à medida que aumenta a potência de excitação da descarga. A este fato credita-se a sucessivas fragmentações primárias e secundárias sobre estas espécies com o aumento da potência. Já a espécie 44 u.m.a. aumenta

ligeiramente com a potência, o que pode ser reflexo de processos de recombinações e maior estabilidade para esta espécie cuja contagem em função da energia para uma potência de 5 Watts e pressão no reator de 120 mTorr apresenta um comportamento típico ilustrado na figura 2, com um máximo de contagem em energia próxima de 2 eV.

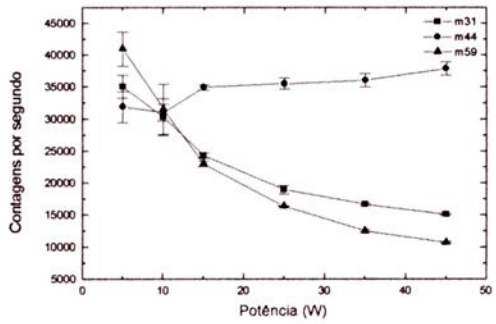


Fig. 1 *Evolução da contagem de fragmentos do monômero em função da potência, na pressão de 120mTorr.*

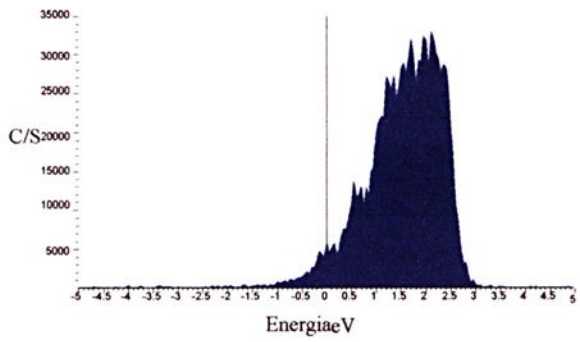


Fig. 2 *Comportamento da energia para a espécie 44 u.m.a. na pressão de 120 mTorr e potência de 5 W.*

4. Referências

[1]- R. P. Mota, A. R. Bigansolli et al. –Proc. VI International Conference on Frontiers and Advanced Materials –Recife – Brasil, 137(2001)
[2]- H. Yasuda – "Plasma Polymerization" – Acad. Press., Orlando (1985)

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto e às bolsas concedidas.

"MOLHABILIDADE E ESTRUTURA MOLECULAR DO DIGLIME POLIMERIZADO A PLASMA", por E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, R.Y. Honda, M. A. Algatti, ,. M. E. Kayama, E. C. Rangel, N. C. Cruz e R. P. Mota.

Trabalho apresentado no XXII CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência; Congresso Anual da Sociedade Brasileira de Vácuo – Guaratinguetá – SP (2001)

unesp

MOLHABILIDADE E ESTRUTURA MOLECULAR DO DIGLIME POLIMERIZADO A PLASMA.

E. F. Antunes, A. R. Bigansolli , R. Y. Honda, M. A. Algatti, M.E.Kayama, E. C. Rangel, N. C. Cruz e R. P. Mota

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Engenharia, Departamento de Física e Química, Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho, 12516-410, Guaratinguetá, SP, Brasil

1. Introdução

Filmes finos poliméricos com características PEO-like [1] têm sido objeto de crescente interesse tecnológico, particularmente por poderem ser utilizados em dispositivos que possam apresentar compatibilidade com o meio biológico. A obtenção desta nova classe de materiais é decorrente de processos de polimerizações a plasma em ambientes contendo vapores orgânicos a baixa pressão, os quais são provenientes de monômeros líquidos derivados da família de etileno-glicois/eteres. O polímero então depositado, como característica do processo de polimerização a plasma [2], se mostra inerte a meios agressivos como ácidos e básicos, não sendo solúvel portanto nestes meios.

2. Experimento

Os polímeros foram crescidos em um reator de aço inox de configuração cilíndrica, no interior do qual se encontram dois eletrodos metálicos circulares planos e paralelos. O eletrodo superior é alimentado por um sistema gerador/casador de impedância com potência nominal de 0 à 300 W, operando em 13,56 MHz. O eletrodo inferior é aterrado e sobre o mesmo são mantidos substratos de vidro e vidro recobertos com filme fino de alumínio sobre os quais são depositados os polímeros. A admissão do monômero dietilenoglicoldimetileter (diglime) é feita por válvulas abre/fecha e válvula agulha de precisão, sendo a pressão no interior da câmara controlada por medidores Pirani e Pening, enquanto o sistema é evacuado por bombas mecânicas e turbo-moleculares. As estruturas moleculares dos polímeros foram investigadas por espectrofotometria infravermelha a partir de um espectrofotômetro Jasco410 FTIR, operando entre 4000 e 400 cm^{-1}. A molhabilidade destes polímeros foi caracterizada através de medidas de ângulo de contato utilizando um goniômetro Hamé-Hart.

3. Resultados e Discussões

Os espectros infravermelhos dos polímeros revelaram a presença de grupos funcionais C-H_2 e C-H_3 próximos de 2950 cm^{-1}, indicando vibrações de esticamento C-H asssociadas a estes grupos. Entre 1750 – 1650 cm^{-1} observa-se esticamento associado a grupo carbonila C=O. Em 1440 – 1380 cm^{-1} com menor intensidade foram observadas vibrações de deformação C-H em grupos CH_2 e CH_3. Já entre 1200 – 1000 cm^{-1} encontram-se esticamentos devido a vibrações C-O e C-O-C. Enquanto a potência de excitação do plasma era aumentada de 5 para 45 W, os espectros infravermelhos apresentaram inversões nas intensidades das vibrações envolvendo as ligações C-H em 2950 cm^{-1} e C-O-C, C-O em 1200 – 1000 cm^{-1}. Para potências mais altas as ligações C-H se tornaram preponderantes sobre as ligações C-O-C, C-O, revelando uma estrutura com características mais ramificada e entrelaçada para o polímero. Por último as medidas de ângulo de contato indicaram valores entre 40° e 60° para os polímeros crescidos nas potências respectivas de 2 à 45 W, o que atribuímos a uma redução no caráter hidrofílico de tais polímeros.

4. Referências

[1]- P. Favia, R. P. Mota et al. – "Plasma and Polymers"; 5, 1(2000)
[2]- H. Biederman, Y. Osada – "Plasma Polymerization Process" - Elsevier, London (1992)

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto e às bolsas concedidas.

"DIAGNÓSTICOS DE MASSA NUM PLASMA ORIUNDO DA MISTURA TRIGLIME/ARGÔNIO/HÉLIO", por R. P. Mota, A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, R.Y. Honda, M. A. Algatti, ,. M. E. Kayama, E. C. Rangel e N. C. Cruz.

Trabalho apresentado no XXII CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência; Congresso Anual da Sociedade Brasileira de Vácuo – Guaratinguetá – SP (2001)

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

DIAGNÓSTICO DE MASSA NUM PLASMA ORIUNDO DA MISTURA TRIGLIME/ARGÔNIO/HÉLIO

R. P. Mota , A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, R. Y. Honda,
M. A.Algatti, M. E. Kayama, E. C. Rangel e N. C. Cruz

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Engenharia, Departamento de Física e Química, Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho, 12516-410, Guaratinguetá, SP, Brasil

1. Introdução

Nestas duas últimas décadas, gases e vapores orgânicos têm sido responsáveis por um ambiente de plasma, o qual tem despertado grande interesse tecnológico, pois a partir dele pode-se sintetizar uma categoria de materiais conhecida como polímeros a plasma os quais têm sido bastante promissores nas indústrias opto-eletrônica, mecânica, elétrica e de biomateriais [1-2]. Para a investigação da fase plasma, técnicas intrusivas e não intrusivas têm sido utilizadas como diagnósticos para caracterizá-las e entre elas se encontram diagnósticos elétricos, ópticos e de massa. Neste trabalho usamos espectrometria de massa, para investigar as principais espécies químicas constituintes de um plasma proveniente de trietilenoglicol/dimetileter (triglime) que como resultado final, é capaz de produzir filmes finos poliméricos que exibem compatibilidade com o meio biológico.

2. Experimento

O plasma ocorreu na região compreendida por dois eletrodos circulares e planos no interior de um reator cilíndrico de aço inox, operando nas pressões de 120 à 300 mTorr e potência de rádio-frequência entre 0 e 50 W. Acoplado à região do plasma encontra-se um espectrômetro de massa quadrupolar Hiden EQP 300, com resolução entre 1 e 300 unidades de massa atômica operando nos modos RGA e ÍONS. A figura 1 ilustra uma fotografia da montagem experimental dando ênfase ao espectrômetro de massa.

3. Resultados e Discussões

A figura 2 mostra um espectro de massa típico, para um plasma de triglime/argônio/hélio excitado por 5 Watts e operando na pressão de 120 mTorr. O triglime é constituído por 178 unidades de massa atômica (u.m.a.) e seus principais fragmentos primários encontrados foram CH_3(15 u.m.a.), CH_3O(31 u.m.a.), CH_3OCH_2 (45 u.m.a.), $CH_3OCH_2CH_2$ (59 u.m.a.), $CH_3OCH_2CH_2O$ (75u.m.a.), $CH_3OCH_2CH_2OCH_2$ (89 u.m.a.),

$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (103 u.m.a.), $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ (119 u.m.a.) e $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2$ (133 u.m.a.). Com o aumento da potência de 5 para 45 W observa-se uma queda quase geral na contagem das massas destas espécies que podem ser associadas a novos e sucessivos mecanismos de fragmentações nos fragmentos primários.

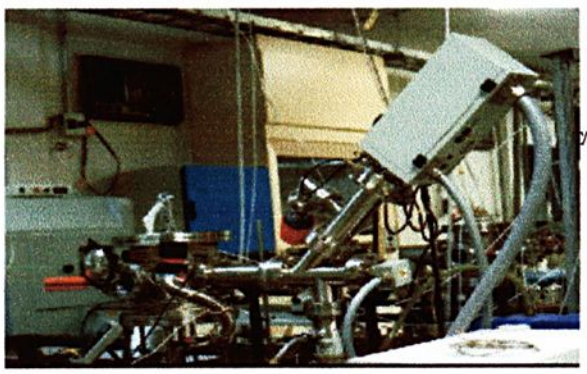


Fig. 1 *Fotografia do sistema experimental, observando o espectrômetro à direita do reator.*

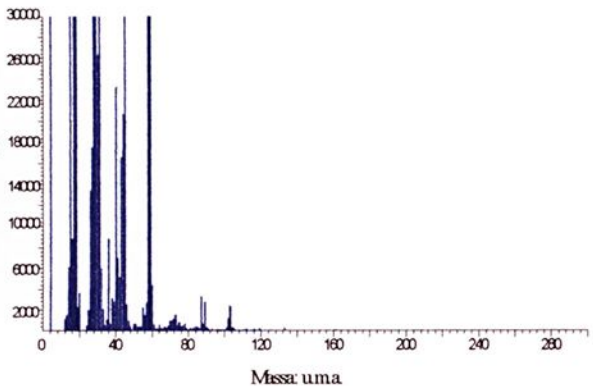


Fig. 2 *Espectro de massa de espécies neutras de uma mistura de argônio/hélio/triglime com um plasma mantido a 5 W e 120 mTorr.*

4. Referências

[1]- H. Biederman, D. Slavínská – Surface and Coatings Technology, 125, 371(2000)
[2]- U. Moosheimer, Ch. Bichler – Surface and Coatings Technology, 116-119(1999)

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto e às bolsas concedidas.

"OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF PEO – Like PLASMA POLIMERS", por R. P. Mota, A. R. Bigansolli, E. F. Antunes, E. C. Rangel, N.C. Cruz, R. Y. Honda, M. A. Algatti, E.A. Aramaki and M.E. Kayama.

Trabalho submetido para publicação na Revista Molecular Crystals and Liquid Crystals.

unesp

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF PEO-LIKE PLASMA POLYMERS.

ROGÉRIO PINTO MOTA, ANTONIO RENATO BIGANSOLLI, ÉRICA FREIRE ANTUNES, ELIDIANE CIPRIANO RANGEL, NILSON CRISTINO DA CRUZ, ROBERTO YZUMI HONDA, MAURICIO ANTONIO ALGATTI, EMILIA AKEMI ARAMAKI, MILTON EIJI KAYAMA

Departamento de Física e Química, Laboratório de Plasmas e Aplicações, Universidade Estadual Paulista *"Júlio de Mesquita Filho"*, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá – Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, Pedregulho,
12516-410 - Guaratinguetá, SP, Brazil

This paper deals with the study of optical, structural and biocompatible properties of PEO-like plasma polymerized films resulting from RF ex-cited diethylene glycol dimethyl ether ($CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ diglyme) glow discharges. The study was carried out using visible-ultraviolet and FTIR spectroscopies and contact angle measurements. FTIR spectra of plasma polymerized diglyme showed a stronger presence of ethylene glycol groups in film structure for lower RF power levels. The contact angle measurements for water revealed an increasing from 30^0 to $62{,}5^0$ when the RF power was varied from 2 to 45 W, indicating the decrea-sing of the hydrophilic character of diglyme films with the increasing of RF power. This trend is in agreement with FTIR results. Visible-ultraviolet spectroscopic results revealed modifications on optical pro-perties of the plasma polymerized diglyme from reflectance and transmi-ttance spectra giving optical gap values between 3.8 and 3 eV for RF power varying from 5 to 45 W.

Keywords Optical-gap; Contact-angle; Diglyme-plasmas; Diglyme- coatings; Plasma-polymers

INTRODUCTION

Plasma materials processing by low pressure RF excited glow discharges is of key importance in many current technological issues encompassing microelectronics and biomaterials industry[1-5]. The main reason is that within such kind of plasmas electrons may attain an energy excess of some eV in comparison with the heavy particles present in the discharge. This unusual thermal non-equilibrium situation is extremely profitable in molecular fragmentation by electronic impact, giving rise to a very reactive chemistry in a relative cold environment[1-3] whose kinetics is not easily controlled. In spite of these characteristics plasma polymerized films with customized properties may be synthesized within such kind of discharges.
In the field of biomaterials science, plasma polymerized poly-ethylene glycol dimethyl ether is an issue that has been keeping the attention of the scientific community due to its non fouling characteris-tic[4-10]. If the appropriate plasma parameters are set these films may be synthesized keeping a molecular structure similar to the polyethylene oxide-like (PEO-like) with the advantage that these films are not soluble in water. The aqueous solubility of PEO makes it less appropriate for many biomaterials applications. In order to set the appropriate experi-mental parameters that would result customized film structures in plasma polymerization of PEO-like coatings this paper deals with plasma polymerization of diglyme for different values of the RF power. The retention of the monomer structure within the films for a fixed pressure and different values of RF power was studied using FTIR spectroscopy. The hydrophilic character of the films deposited under different values of RF power was investigated through contact angle measurements with water as probe liquid. The optical gap of the plasma polymerized diglyme films obtained for different values of RF power was calculated from the visible-ultraviolet reflectance and transmittance spectra.

EXPERIMENTAL SETUP AND MEASUREMENTS

The glow discharges were generated by a RF power supply operating in the range from 2 to 45 W in $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ (diglyme) atmospheres for a fixed pressure of 16 Pa within a cylindrical stainless steel, 210 mm of internal diameter and 225 mm long, parallel plate electrodes plasma reactor. The vacuum inside the plasma chamber was monitored by pirani™ (thermocouple) and penning™ (inverse magnetrom) gauges. The turbo-molecular pump was coupled to the chamber through a gate valve and was used for cleanness purposes. The pressure was pumped down to 1.33×10^{-5} Pa being the chamber purged with argon several times before each running of the experiment. The plasma chamber walls were heated with a temperature controlled belt in order to minimize the monomer condensation as well as the humidity.

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 11 12 13 14 15 16 17 18

Diglyme placed inside a stainless steel bottle was fed into the plasma chamber through a needle valve. Diglyme plasmas were excited by a RF power supply operating in 13,56 MHz whose output intensity could be varied from 0 to 300 W (Tokyo HY-Power model RF-300^{TM}). The RF power was coupled to the plasma reactor through an appropriate matching network (Tokyo HY-Power model MB-300^{TM}).

The FTIR spectra for diglyme films deposited at 16 Pa for different values of the RF power was collected by a FTIR spectrometer JASCO 410 operating in the spectra range from 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1}.

The contact angle measurements were performed using a computer controlled goniometer Ramé Hart model 100-00^{TM} that allows the measurement of the angle formed between the surface and the liquid drop with a maximum precision of 3^0. The transmittance and reflectance spectra were collected by a visible-ultraviolet spectrometer Hitachi U-3501^{TM} operating in the spectral range varying from 200 to 600 nm.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows the FTIR spectra of diglyme films, in the spectral range from 4000 to 400 cm^{-1}, for different values of the RF power coupled to the plasma chamber, i.e., 2, 10 and 35 W. One may distinguish several different regions in these spectra. The spectral region between 3600 and 3300 cm^{-1} is characterized by the presence of OH groups whose intensity increases with the increasing of the RF power. In spite of the fact that the chemical bond O-H is not present in the monomer structure, it appears in the polymeric film probably due the fragmentation and recombination processes within the plasma discharge. Two other sources that contribute for the retention of oxygen in diglyme films are the reactions with residual water vapor inside the plasma chamber and the recombination process of oxygen present in the air with the free radicals at the film's surface when it is exposed to the external environment.



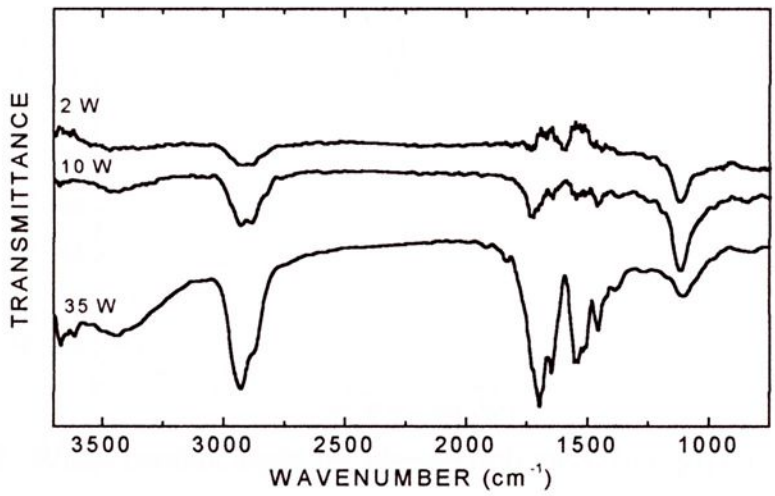


FIGURE 1 FTIR spectra of plasma polymerized diglyme.

The spectral region between 3000 and 2800 cm^{-1} shows the presence of C-H bond that may be identified as C-H stretching in CH_2 and CH_3 groups. The increase of CH_2 and CH_3 with RF power coupled to the discharge indicates the occurrence of a polymeric structure much more cross-linked. The same trend is also corroborated by the bands presented in the spectral range between 1800 and 1400 cm^{-1} that may be assigned to C=O and C=C bonds resulting from recombination process within the plasma discharge. It may be pointed out that the decreasing of band intensity in the spectral region between 1250 and 1000 cm^{-1}, assigned to C-O-C and C-O structures, occurs due the increasing of the monomer fragmentation processes with the increasing of RF power.

Therefore if one intend to retain the PEO-like structures within the plasma polymerized diglyme one should operate the plasma reactor at relatively low RF power levels.

Figure 2 shows that the contact angle for water increases from 30^0 to $62,5^0$ when the RF power was varied from 5 to 45 W, indicating the decreasing of the hydrophilic character of diglyme films with the increasing of RF power. The deposition of polymeric films at high RF power levels produces structures highly cross-linked that reduce the presence of free radicals which increases the contact angle. It also may be pointed out that the exposure of the polymeric structure to the external environment also contributes for the increasing of the contact angle due the recombination process with O presented in the air.

unesp

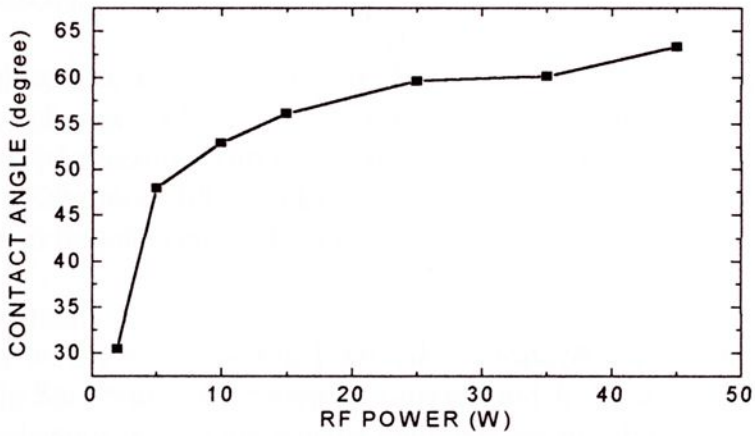


FIGURE 2 Water contact angle for plasma polymerized diglyme.

Figure 3 shows the transmittance spectra of plasma polymerized diglyme for different values of RF power. It may be appreciated that the transmittance decreases with the increasing of RF power. This fact is in agreement with the results obtained from FTIR spectroscopy. The increasing of molecular cross-linking decreases the polymeric optical gap due the abundance of σ and π bonds in C=C and C=O structures. These results also suggest that if one want to produce transparent films with hydrophilic character one may operate the plasma chamber at low power levels.

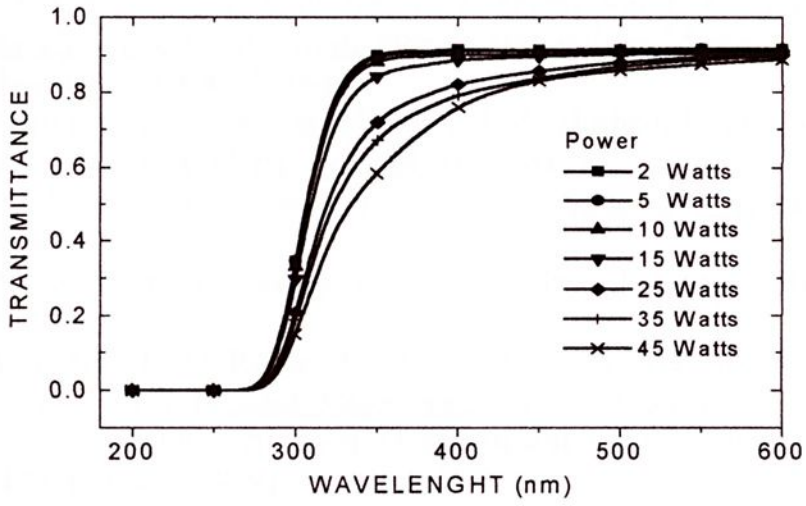


FIGURE 3 Visible-ultraviolet spectra for plasma polymerized diglyme

CONCLUSIONS

The present results allow one to conclude that customized transparent and hydrophilic plasma polymerized diglyme films may be obtained from operation of the plasma chamber at low RF power levels. These transpa-rent hydrophilic polymeric films with non-fouling properties present promising applications in biomaterials industry.

Acknowledgments
The authors would like to thank FAPESP, (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) for financial support and José Benedito Galhardo for technical assistance during the plasma chamber construction.

REFERENCES

[35]- R. J. Shul and S. J. Pearton (eds.) Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques, Springer Verlag, Berlin, Germany, (2000).
[36]– R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi (eds.) Plasma Processing of Polymers, NATO ASI series E: Applied Sciences vol. 346, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1997).
[37]- N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymeriza-tion, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, USA, (1996).
[38]- B. D. Ratner and D. G. Castner (eds.) Surface Modification of Bio-materials, Plenum Press, New York, USA, (1997).
[39]– B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Shoen and J. E. Lemons (eds.) Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, San Diego, USA, (1996).
[40]– S. K. Hendricks, K. Kwok, M. Shen, T. A. Horbett, B. D. Ratner and J. D. Bryers, J. Biomed. Mater. Res., **50**, 160, (2000).
[41]– M. N. Mar, B. D. Ratner and S. S. Yee, Sensors and Actuators B, **54**, 125, (1999).
[42]– C. S. Kwok, T. A. Horbett and B. D. Ratner, J. Control. Release, **62**, 301, (1999).
[43]– G. P. Lopez, B. D. Ratner, C. D. Tidwell, C. L. Haycox, R. J. Rapoza and T. A. Horbett, J. Biomed. Mater. Res., **26**, 415, (1992).
[44] - C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann and U. Vohrer, Surf. Coat. Technol., **116-119**, 25, (1999).

"POLIMERIZAÇÃO DE DIETILENO GLICOL ÉTER POR PLASMA FRIO , por E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti.

Trabalho apresentado no XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Campus de Bauru - 2001 .

POLIMERIZAÇÃO DE DIETILENO GLICOL DIMETIL ÉTER POR PLASMA FRIO . E. F. Antunes, A. R. Bigansolli, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti – Física (Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Câmpus de Guaratinguetá).

Ciência e tecnologia de plasma tem sido um campo de pesquisa que desperta grande interesse tecnológico na busca de novos e alternativos materiais, os quais são de competitividade bastante promissora nas indústrias elétrica, mecânica, de biomateriais, e outras. Essa pesquisa, entretanto, geralmente, não tem se preocupado em avaliar o meio e os mecanismos que geram os materiais, apenas o produto final. Para que um material seja melhor qualificado, é importante que o processo, no qual ele é produzido, possa ser bem entendido e otimizado. Por isso, neste trabalho, procuramos estudar tanto a evolução das espécies químicas num plasma de DIETILENO GLICOL DIMETIL ÉTER (DIGLIME), como a natureza do polímero depositado. O DIGLIME é um monômero precursor de biomateriais.

Para a investigação da fase plasma, utilizamos espectrometria de massa e espectroscopia ótica de emissão. A análise da fase plasma mostrou ser de grande utilidade no controle do processo de deposição polimérica, revelando espécies como a estrutura $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$, a qual é um bloco importantíssimo na formação do polímero. Nesta estrutura observamos ligações C-O, C-C e C-H, que, quando constituintes do polímero, podem ser vistos como grupos funcionais que vibram no polímero e são marcantes nos espectros infravermelhos. Pela espectrometria de massa observamos fragmentações primárias na estrutura molecular do monômero, ao longo de sua cadeia principal, e ainda fragmentações secundárias, à medida que a potência foi aumentada. A espectroscopia ótica de emissão, utilizando a técnica actinométrica, serviu para complementar a caracterização da fase plasma, permitindo correlacionar a evolução das espécies H, CH, CO e O, cujos comportamentos se assemelham bastante em ambas as técnicas.

Para a caracterização do polímero, realizamos medidas de ângulo de contato e espectroscopia de absorção no infravermelho. Por estas técnicas foi possível estabelecer evidências de que os polímeros se tornam mais hidrofílicos quando depositados em potências mais baixas, assim como a estrutura molecular do filme é mais parecida com a estrutura do monômero e com a estrutura dos filmes obtidos por vias químicas convencionais. (Apoio FAPESP)

unesp