

Influência da Pressão de Vapor na Temperatura Eletrônica de um Plasma de Benzeno, na Estrutura Molecular, Morfologia e na Taxa de Deposição do Polímero Formado

Influence of Vapor Pressure on the Electronic Temperature of a Benzene Plasma, at the Molecular Structure, Morphology and on the Deposition Rate of Polymer Formed

Ricardo Del Sant^{†*}

[†]Faculdade Anhanguera de Santo André, SP, Brasil

*E-mail: ricardo.sant@aedu.com

Resumo

Vapor de benzeno foi introduzido em um reator de plasma, sendo excitado por tensão contínua de 1000 V durante 60 minutos, sob pressão de 0,2 a 0,8 mbar, até ser convertido em polímero depositado em substrato de vidro ou silício, através do processo de polimerização a plasma sob regime de descarga DC. A análise dos materiais coletados permitiu estabelecer, em função da pressão do vapor de benzeno, uma estimativa de sua estrutura molecular, destacando-se a presença de radicais OH, CH₃ e CH₂, bem como da densidade de ligações CH. Até 0,4 mbar a expressão da morfologia revelou a forma de filme fino contínuo, taxa de deposição polimérica crescente até 160 A/min e aumento da temperatura eletrônica de 2,5 até 4,5 eV. Entre 0,4 e 0,8 mbar a morfologia foi de filme contínuo misturado com pó polimérico, taxa de deposição decrescente até 40 A/min, enquanto a temperatura eletrônica diminuiu até 2,5 eV.

Palavras-chave: Descarga Elétrica. Reator. Deposição Polimérica. Filme Fino.

Abstract

Benzene vapor was introduced in a plasma reactor, being excited by means of 1000-V voltage DC for 60 minutes under pressure of 0.2 to 0.8 mbar to be converted into polymer deposited in glass or silicon substrate through the plasma polymerization process in DC discharge system. The analysis of the collected material allowed to establish, depending on the benzene vapor pressure, an estimate of its molecular structure, highlighting the presence of OH, CH₃ and CH₂ radicals as well as the CH bonds density. Up to 0.4 mbar the expression of morphology revealed the shape of continuous thin film, growing polymer deposition rate up to 160 A/min and increased electronic temperature of 2.5 up to 4.5 eV. Between 0.4 and 0.8 mbar morphology was that of continuous film mixed with polymeric powder; decreasing deposition rate up to 40 A/min meanwhile the electronic temperature decreased to 2.5 eV.

Keywords: Electrical Discharge. Reactor. Polymer Deposition. Thin Film.

1 Introdução

A utilização de deposições poliméricas na forma de filmes finos, polimerizados via plasma de substâncias orgânicas sobre os mais diversos substratos, vem adquirindo crescente interesse científico e tecnológico, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais, como próteses biocompatíveis, revestimentos de brocas e equipamentos ópticos e eletrônicos, além de outras aplicações industriais (D'AGOSTINO, 1990; YASUDA, 1985; BIEDERMAN; OSADA, 1992). Estes polímeros são obtidos a partir de descargas elétricas de tensão contínua ou variável, aplicada em gases e/ou vapores orgânicos mantidos a baixa pressão. Nestas descargas, o aparecimento de elétrons livres proveniente do vapor provoca intensa fragmentação e ionização dos monômeros, resultando em espécies ionizadas e neutras, além de novos elétrons. Dentre estas espécies, contam-se vários radicais livres que, após tomarem parte em complexos mecanismos de reação, se recombinam para a formação do material polimérico no estado gasoso que, em contato com um determinado substrato, se solidifica na forma de filme fino.

Este trabalho analisa a influência da pressão gasosa sobre

o processo de deposição polimérica, sobre a composição química, a morfologia, a taxa média de crescimento do polímero e a temperatura eletrônica média do plasma de vapor de benzeno mantido a baixa pressão e excitado por tensão contínua.

2 Material e Métodos

2.1 Procedimento experimental

O reator utilizado é um tubo cilíndrico de vidro pirex com 17cm de diâmetro e 40cm de altura, havendo em seu interior um par de eletrodos de aço inox com 7cm de diâmetro cada, paralelos entre si e separados por uma distância de 3m. O eletrodo inferior foi aterrado, enquanto o superior foi mantido a uma tensão negativa constante de 1000V, alimentada por fonte de 0 a 2kV. Antes da entrada do monômero, o interior do reator foi evacuado por um sistema de bombeamento composto por bomba mecânica de duplo estágio e uma bomba difusora, capaz de alcançar pressões de até 10⁻⁴mbar. Durante esse processo o benzeno permanece confinado, na forma líquida, em um reservatório de aço inox com 20cm, separado do reator por uma válvula tipo agulha de precisão. Após a abertura da válvula, o benzeno entra no reator na forma de

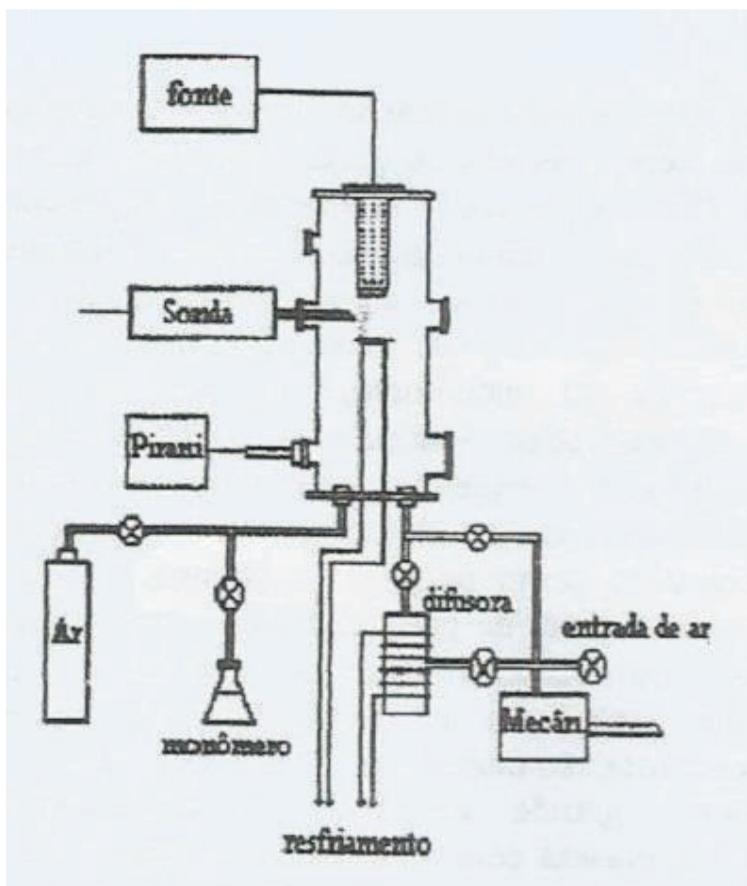
vapor por diferença de pressão entre o interior do reator com o recipiente contendo o benzeno, cujo fluxo é controlado pela válvula agulha, até se atingir a pressão desejada, sendo esta medida por um aparelho tipo Pirani.

Para medir a temperatura eletrônica da fase plasma, uma

entrada lateral do reator permite a inserção de uma sonda retrátil Langmuir de configuração cilíndrica, acionada por circuito comandado por um computador PC 486.

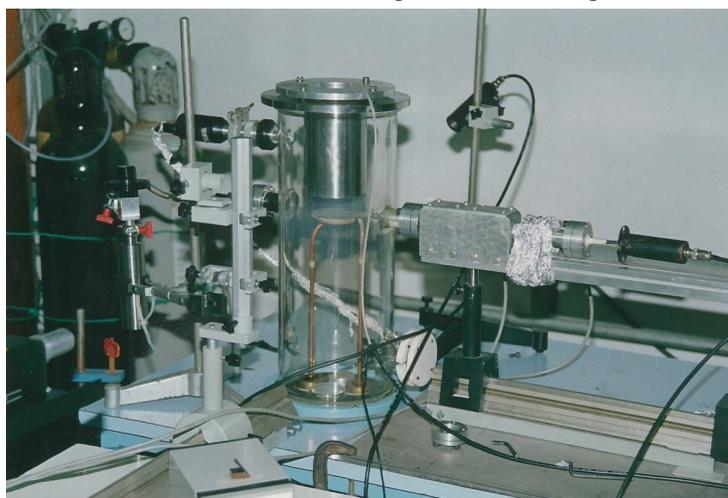
Um diagrama desse conjunto experimental está mostrado na Figura 1 e uma foto do mesmo está mostrada na Figura 2.

Figura 1: Diagrama esquemático do conjunto experimental utilizado, incluindo recipiente contendo Argônio (Ar), para limpeza interna do reator, e sistema de resfriamento da bomba difusora



Fonte: O autor.

Figura 2: Foto do sistema experimental de deposição polimérica utilizado no Laboratório de Física dos Plasmas da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP



Fonte: O autor.

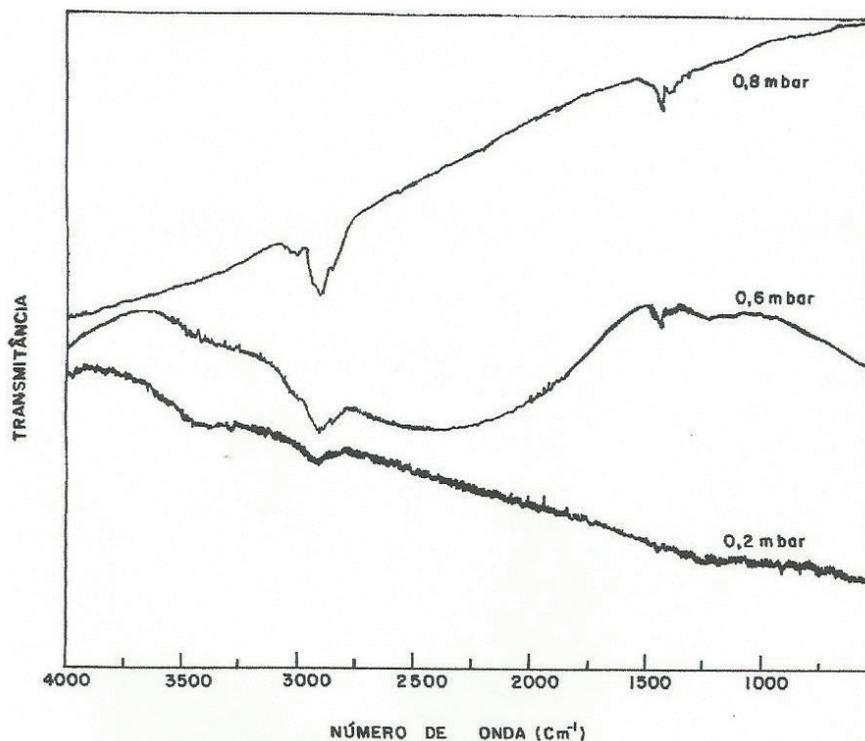
A polimerização do material a uma dada pressão perdurou 60 minutos. Para estimar a composição química do material formado recorreu-se à absorção de radiação infravermelha através de um espectrômetro Perkin Elmer, a morfologia do polímero foi observada por microscopia óptica em um banco metalográfico Zeiss, enquanto a espessura da camada polimérica foi medida com um

microperfilômetro Tencor 300, a partir da profundidade do degrau.

3 Resultados e Discussão

A Figura 3 mostra um espectro de absorção infravermelha de um material polimerizado via plasma de benzeno a 1000V durante 60 minutos e sob três diferentes pressões.

Figura 3: Espectros de absorção infravermelha de um polímero sintetizado via plasma de benzeno a 1000 V, em três diferentes pressões: 0,2 mbar, 0,6 mbar e 0,8 mbar



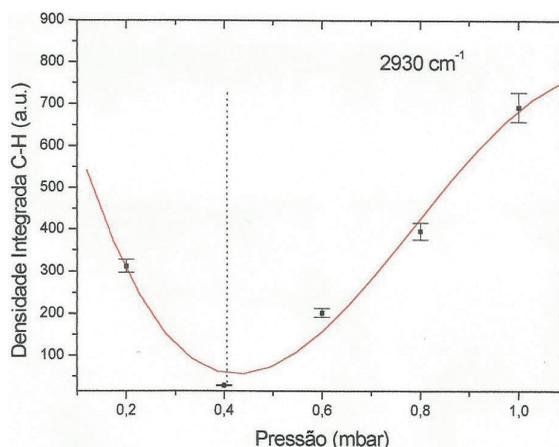
Fonte: O autor.

Observa-se que, nos três valores de pressão, ocorre acentuada absorção infravermelha em torno de 2900cm^{-1} , denunciando estiramento simétrico C-H em grupos CH_3 e CH_2 . Em 0,2 mbar percebe-se uma banda de absorção menos acentuada em torno de 3400cm^{-1} , revelando a existência de grupos OH, enquanto que, em pressões de 0,6 mbar e 0,8 mbar, absorções em torno de 1400cm^{-1} revelam deformação assimétrica C-H em grupos CH_3 .

A presença de oxigênio pode ocorrer devido a dois motivos: presença residual de gás oxigênio dentro do reator, mesmo a pressões baixíssimas, e que participariam do processo de polimerização, assim como contaminação com o ar atmosférico a partir do instante em que o material depositado entra em contato com o ar, visto que o polímero pode conter radicais insaturados que permitem a incorporação de outros radicais e elementos químicos (DEL SANT, 1999).

A Figura 4 mostra a variação da densidade integrada das ligações C-H tomada em unidades arbitrárias, medida na banda de absorção mais acentuada, em polímeros crescidos a diferentes pressões.

Figura 4: Comportamento evolutivo das ligações carbonohidrogênio centradas em 2930cm^{-1} , contendo vibrações de estiramento



Fonte: O autor.

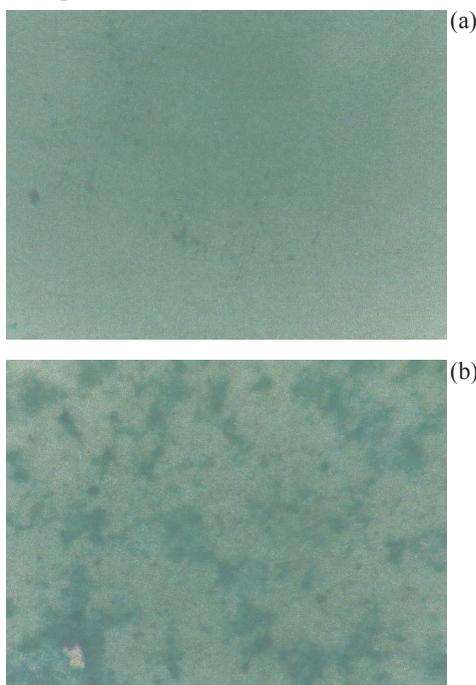
A curva mostra um decréscimo na densidade de ligações C-H até 0,4mbar, seguido de um aumento para pressões

crecentes, mostrando que a estrutura molecular do composto polimérico se modifica, embora mantendo a composição química.

No que diz respeito à morfologia do material polimerizado, a observação tanto a olho nu como microscópica revelou dois tipos: para pressões menores do que 0,4mbar foi de filme fino contínuo, enquanto que, para pressões maiores do que 0,4mbar, foi de pó polimérico misturado com filme fino contínuo. Observou-se claramente que o aumento de pressão favoreceu a formação de pó em detrimento da fase contínua. Salienta-se também que houve deposição polimérica no eletrodo negativo, de modo a cobrir toda sua superfície, o que favoreceu a ocorrência de faíscas que romperam esta camada em pontos localizados. Conforme observado em outros trabalhos, a ocorrência de faíscas está associada a intensos campos elétricos locais e que favorecem a formação de pó polimérico (KOBAYASHI; BELL; SHEN, 1974). Alta reatividade do monômero, elevada potência injetada no plasma e longo tempo de residência sob pressões elevadas também são fatores determinantes para a formação de pó. O aumento da pressão também acarreta diminuição do livre caminho médio, de modo a intensificar o mecanismo colidente e consequente nucleação na fase plasma, diminuindo a interação com a superfície de deposição.

A Figura 5 mostra fotos obtidas dos produtos formados em substrato de vidro, ampliadas com microscopia óptica.

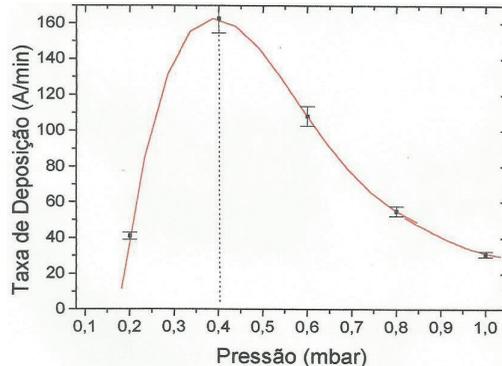
Figura 5: Em (a) filme fino contínuo; em (b) filme fino contínuo com pó. Ampliação 500 vezes. MO



Fonte: O autor.

A Figura 6 mostra a taxa de deposição média a diferentes pressões do vapor de benzeno.

Figura 6: Evolução da taxa de deposição do benzeno polimerizado a plasma (em Angstroms por minuto), em função da pressão do vapor de benzeno. Os polímeros foram depositados em substrato de vidro durante 60 min

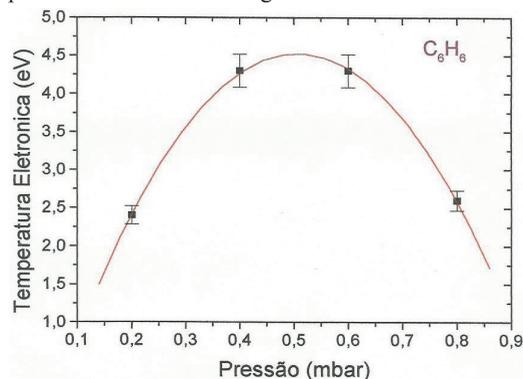


Fonte: O autor.

Entre 0,2 e 0,4mbar nota-se acentuada elevação na taxa de deposição, enquanto o polímero depositado encontra-se na forma de filme fino. Tal comportamento pode ocorrer em virtude do aumento na formação de radicais livres, proporcional ao aumento da quantidade de monômeros presentes. Acima de 0,4mbar, entretanto, o comportamento da taxa de deposição se inverte, passando a ser continuamente decrescente. Conforme salientado anteriormente, neste intervalo de pressão passa a existir um mecanismo competitivo e simultâneo ao da formação de filme fino: a formação de pó polimérico tanto no meio plasma-gás como no meio gás-superfície. É de se esperar que, com o aumento de pressão no intervalo no qual ocorre formação de pó, à medida que este cresce com a pressão, reduz-se proporcionalmente a formação de filme fino contínuo, o que explica a diminuição da taxa de deposição polimérica, mesmo com o eventual acréscimo de pó polimérico embebido no filme fino. Acrescenta-se que parte do pó polimérico formado no meio plasma-gás é expelido pelo sistema de bombeamento, de modo que este material não participa do processo de deposição.

A Figura 7 mostra a tendência do comportamento médio da temperatura dos elétrons em função da pressão, obtida no primeiro minuto da descarga polimerizante.

Figura 7: Temperatura eletrônica média em função da pressão do vapor de benzeno a 1000 V, medida no primeiro minuto de descarga



Fonte: O autor.

Novamente verifica-se a inversão de comportamento em 0,4mbar, de modo que o valor médio da temperatura eletrônica aumenta até este valor, passando a decrescer em seguida. Até 0,4mbar, em que pese a diminuição do livre caminho médio dos elétrons no plasma, o aumento das colisões com outras partículas gera novos elétrons, alguns com elevada energia, de modo que a temperatura média tende a aumentar. A partir de 0,4mbar, todavia, o fator diminuição do livre caminho médio prepondera sobre o aumento da densidade eletrônica, de modo a reduzir drasticamente sua energia cinética e, conseqüentemente, a temperatura eletrônica média.

Confrontando-se as Figuras 6 e 7, percebe-se que a medida da temperatura eletrônica da fase plasma é um indicativo viável para se avaliar a taxa de deposição polimérica.

4 Conclusão

Neste trabalho pode-se deduzir que o fator pressão do meio gasoso submetido à descarga elétrica é fator determinante na análise de algumas propriedades pertinentes a um polímero sintetizado a plasma de benzeno excitado por tensão contínua, como sua composição química e estrutura molecular,

morfologia, taxa média de crescimento e temperatura eletrônica média da fase plasma. Verificou-se também uma relação direta entre a temperatura eletrônica com a taxa de deposição polimérica, de modo que a primeira é indicativa viável da segunda.

Referências

- D'AGOSTINO, R. *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*. Boston: Academic, 1990.
- YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985.
- BIEDERMAN, H.; OSADA, Y. Plasma polymerization processes. *Plasma Technol.*, v.1, 1992.
- DEL SANT, R. *Investigação da temperatura eletrônica da fase plasma e estudo da morfologia, estrutura molecular e crescimento do polímero proveniente de um plasma de benzeno excitado por tensão contínua*. 1999. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Estadual de São Paulo. Guaratinguetá, 1999.
- KOBAYASHI, H.; BELL, A.T.; SHEN, M. Plasma Polymerization of saturated and unsaturated hydrocarbons. *Macromolecules*, v.7, n.3, p.277-283, 1974. doi: 10.1021/ma60039a005