

Modificação da superfície dos filmes de PMMA por plasma de CHF_3

Surface modification of PMMA films by CHF_3 plasma

Giovana Silva Padilha

Doutoranda em Engenharia Química
Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos - DESQ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -
Unicamp
Campinas – São Paulo [Brasil]
giovana_padilha@yahoo.com.br

Virginia Mansanares Giacon

Doutorado em Engenharia Química
Faculdade de Tecnologia - Departamento de Hidráulica e
Saneamento – UFAM.
Manaus – Amazonas [Brasil]
giacon@ufam.edu.br

Julio Roberto Bartoli

Doutorado em Engenharia Química
Departamento e Tecnologia de Polímeros – Unicamp.
Campinas – São Paulo [Brasil]
bartoli@unicamp.br

Na fabricação de um dispositivo óptico, é imprescindível que o índice de refração do núcleo seja maior do que o da casca para que o sinal seja transmitido pelo dispositivo. Algumas técnicas de tratamento superficiais, como a fluoração por plasma, são muito comuns para obter diferentes índices de refração entre os materiais, seja por reações de deposição ou substituição, formando-se uma camada de polímero fluorado sobre um substrato polimérico com índice de refração modificado. Neste trabalho, estudou-se a modificação da superfície de filmes de poli metacrilato de metila (PMMA), usando a técnica de polimerização por plasma de gás fluorado. Tais filmes, com espessura de 10 Mm, foram obtidos por *Spin-Coating* a partir de uma solução de clorofórmio. Seguindo um planejamento fatorial, os filmes foram expostos ao plasma de trifluorometano (CHF_3) e caracterizados por gravimetria, ângulo de contato e espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR).

Palavras-chave: Ângulo de contato. FTIR-ATR. Plasma. PMMA.

In the production of an optical device, it is indispensable that the refraction index of the core should be higher than the cladding, in order that the signal is transmitted by the device. Some healthy superficial treatment techniques, like plasma fluorination, are very common to obtain different refraction indexes among the materials, whether by deposition or replacement reactions, which creates a layer of fluorinated polymers on a polymer substrate with a modified refraction index. In this paper, the modification of the poly-methyl methacrylate (PMMA) films surface was studied, using the plasma polymerization technique by fluorinated gas. Such films, with 10 Mm thickness, were obtained by Spin-Coating, starting from a chloroform solution. The films were exposed to the plasma of trifluoromethane (CHF_3) following a factorial experimental. The surfaces of the films were characterized through gravimetry, FTIR-ATR spectroscopy, and contact angle.

Key words: Contact angle. FTIR-ATR. Plasma. PMMA.

1 Introdução

Os materiais poliméricos são de grande interesse para aplicações em dispositivos ópticos em razão de seu fácil processamento e baixo custo, quando comparados com os materiais ópticos de sílica. No entanto, dispositivos de sílica apresentam melhores características ópticas como meio de propagação da luz, mas o baixo limite elástico não permite uma adequada flexibilidade do dispositivo, a menos que tenha um diâmetro bastante reduzido (EMSLIE, 1998). Dispositivos ópticos poliméricos são vantajosos, pois apresentam dimensões superiores e maior abertura numérica (AN) – entre 0,30 a 0,50 contra 0,14 das estruturas de sílica. Este fato faz com que a captação da luz seja maior e haja menor penetração das ondas evanescentes (ondas que não se propagam) na casca, assim diminuindo a atenuação (GIOZZA et al., 1991).

Nos dispositivos ópticos poliméricos as perdas por atenuação são quase exclusivamente determinadas pelo material do núcleo da fibra. O uso do poli metacrilato de metila (PMMA) é comum como núcleo em guias de onda poliméricos e pode ser utilizado também na fabricação de filmes finos para estudos de modificação de superfície – índice de refração. Neste caso, para obter diferentes índices de refração, algumas técnicas de tratamento superficiais são comuns, como o processamento por plasma a frio reportado na literatura como uma tecnologia interessante por permitir que altos níveis de tratamento superficiais sejam atingidos (DURRANT, 1994; DENES, 1993).

Dos métodos utilizados para tratamento superficial de filmes poliméricos com gases ionizados para reduzir o índice de refração e serem usados como *cladding* de um dispositivo óptico, foi utilizado neste trabalho o plasma de fluorcarbonos. Pesquisas realizadas por Bartoli e colaboradores (1998) indicaram a viabilidade de utilizar a "mis-

tura gasosa CF₄+ H₂" para modificar o índice de refração do PMMA. Após o processo de polimerização, foi observada, por resultados de elipsometria, a diminuição do índice de refração de 1,49 para 1,43. Giacon (2004) utilizou o CHF₃ e observou, após a fluoração pela análise de espectroscopia elétrica para análise química (ESCA), um alto teor de flúor na superfície do PMMA (F/C=1,12 e F/C=0,99) para as condições de 0,5 torr e 150 W e 1,5 torr e 150 W, respectivamente. Isto indica que o gás CHF₃ permitiria uma polimerização do monômero fluorado com conversão superior ao gás CF₄, que obteve uma razão F/C de 0,24. Porém, a camada depositada sobre o PMMA foi 0,11 μm. A partir disso, objetivou-se neste trabalho variar as condições experimentais (pressão do gás e tempo de exposição) do plasma, a fim de aumentar a espessura da camada fluorada sobre filmes de PMMA.

2 Metodologia

O PMMA (Plexiglas VO 052, *Rohm and Hass*) foi dissolvido em clorofórmio na concentração de 15,36% de sólidos em peso. Os filmes foram preparados por *Spin-Coating* (PWM32 – *Headway Research*) a 1900 rpm por 30 s, utilizando substrato de silício para sua sustentação. Utilizou-se um reator de plasma, com placas paralelas (*ENIRF* 13.56 MHz), para a modificação da superfície do PMMA com o gás CHF₃, fabricado pela Matheson. A taxa de fluxo (20 sccm) e a potência do reator (120 W) foram mantidas constantes. O planejamento fatorial de experimentos é mostrado na Tabela 1. Considerou-se um grau de 95% de confiança nas análises estatísticas (BARROS NETO et al., 2001).

Este planejamento foi baseado em trabalhos de Giacon (2004), em que se verificou que, para menores pressões (0,5 torr), houve um aumento

Tabela 1: Condições do processo para planejamento fatorial - Planejamento 2

	Nível inferior (-1)	Ponto central (0)	Nvel superior (+1)
pressão (torr)	0,1	0,3	0,5
tempo (min)	10	15	20

Fonte: Os autores.

do valor do ângulo de contato na superfície das amostras, e aumentando o tempo de exposição ao plasma de 2 para 4 minutos, foi possível medir a massa de polímero fluorado sobre a superfície do PMMA. Por isso, neste trabalho, estabeleceu-se que as condições de processo para pressão fossem menores dos que as usadas no estudo anterior em maiores tempos. Os filmes, antes e após a fluoreação, foram caracterizados por medidas de gravimetria (10^{-5} g), ângulo de contato (*Tantec Halg-Angle*) e espectroscopia FTIR-ATR (*Spectrum 2000 Perkim Elmer e Equinox 55 Bruker*).

3 Resultados e discussões

Na Tabela 2, são mostrados os resultados obtidos por gravimetria dos filmes, antes e após o processamento por plasma. Os filmes de PMMA não modificados apresentaram espessura média de 10 μm e variações de espessura decorrentes da preparação por *Spin-Coating*. Para determinar a camada do filme fluorado, considerou-se a densidade do poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) como referência (1,75 – 1,80 g/cm^3). Assumiu-se essa aproximação, pois análises por espectroscopia XPS, realizadas em trabalho de Marck e colaboradores (1989), indicaram uma relação flúor/carbono igual a 1, como o PVDF.

Após a modificação por plasma, notou-se uma variação na espessura da camada fluorada. Observou-se que a maior espessura foi obtida na condição de 0,5 torr em 20 minutos (0,32 μm). Duas condições de processamento tiveram

Tabela 2: Espessura dos filmes de PMMA e dos filmes fluorados medidos por gravimetria antes e após o plasma

Condições de processo		Espessura	
Pressão (torr)	Tempo (min)	Filme de PMMA (μm)	Filme fluorado (μm)**
0,1	10	10,10	***
0,5	10	10,46	0,10 - 0,10
0,1	20	10,58	0,15 - 0,16
0,1*	20	9,49	0,19 - 0,19
0,5	20	9,46	0,32 - 0,32
0,5*	20	10,46	0,22 - 0,23
0,3	15	10,65	0,25 - 0,26

* amostras em duplicata simultaneamente expostas ao plasma.

** espessura mínima ($d=1,80 \text{ g}/\text{cm}^3$) e máxima ($d=1,75 \text{ g}/\text{cm}^3$) da camada fluorada.

*** a variação de massa foi muito próxima da escala usada (10-5 g), não permitindo variação na espessura.

Fonte: Os autores.

amostras em duplicata posicionadas lado a lado no reator: 0,1 torr em 20 minutos e 0,5 torr no mesmo tempo. Ainda assim, as espessuras obtidas para cada uma das amostras apresentaram uma variação de 18 a 30%. A diferença pode estar relacionada a erros experimentais durante a pesagem e secagem das laminas ou às próprias condições do reator.

Os resultados do tratamento estatístico, para a variável resposta espessura dos filmes fluorados, não pode ser mostrado em razão do experimento 1 (condição de processo de 0,1 torr em 10 minutos) não apresentar uma significativa variação de massa na espessura dos filmes; todavia, a fluoreação pode ser inferida pelo aumento dos valores de ângulo de contato em todas as condições de processo (Tabela 3). As amostras de PMMA expostas ao plasma de CHF_3 apresentaram um significativo aumento do ângulo de contato em relação ao PMMA original ($74,3^\circ \pm 2,4$) e muito próximo ao reportado para o poli (tetra flúor etileno) (PTFE) ($\sim 110^\circ$) (d' AGOSTINO et al., 1990). Esta modificação na superfície dos filmes poliméricos pode ser explicada pela presença de átomos de flúor que

diminuem a energia livre da superfície, aumentando os valores do ângulo de contato (JOHNSTON e RATNER, 1996).

Tabela 3: Ângulo de contato antes e após a fluoração

Condições de Processo		Ângulo de Contato (°)	
Pressão (torr)	Tempo (min)	Antes do Plasma	Depois do plasma
0,1	10	74,0 ± 2,0	90,3 ± 0,6
0,5	10	72,3 ± 1,5	101,0 ± 2,6
0,1	20	78,6 ± 1,2	89,3 ± 1,2
0,1*	20	72,6 ± 1,2	93,0 ± 3,0
0,5*	20	76,0 ± 1,0	100,3 ± 0,6
0,5	20	74,7 ± 2,3	100,0 ± 1,0
0,3	15	72,0 ± 1,0	93,0 ± 1,0

* amostras em duplicata simultaneamente expostas ao plasma.

Fonte: Os autores.

Analisando-se os resultados do teste p, para a variável resposta ângulo de contato, a variável de processo pressão foi significativa ($p < 0,05$), enquanto a de tempo, bem como a interação entre elas, não foram significativas ($p > 0,05$) nessas condições de processo, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Efeitos estimados dos fatores pressão do gás e tempo do plasma para a variável resposta ângulo de contato; R² = 0,92

	Efeito	Desvio	t(2)	P
Média global	95,23	0,74	129,12	0,00
Pressão	9,85	1,61	6,13	0,03
Tempo	0,28	1,59	0,18	0,88
Interação	-0,85	1,61	-0,53	0,65

Fonte: Os autores.

O modelo matemático para o ângulo de contato em função das variáveis de processo do plasma, pressão e tempo, é mostrado na equação a seguir. Os coeficientes que aparecem na equação do modelo matemático são metade dos efeitos calculados (ver Tabela 3), isso ocorre em decorrência da mudança de -1 e +1 ao longo dos eixos (BARROS NETO et al., 2001).

$$\text{ângulo} = 95,23 + 4,93 \cdot X_1 + 0,14 \cdot X_2 - 0,43 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (1)$$

em que

$$X_1 = \frac{\text{pressão} - 0,3}{0,2}$$

e

$$X_2 = \frac{\text{tempo} - 15}{5}$$

representam os valores dos dois fatores.

A representação do gráfico da equação acima, na forma de curvas de nível, é vista na Figura 1. Nota-se que os valores mais altos de ângulos de contato são obtidos em maiores pressões, no intervalo dos níveis dos fatores investigados. O tempo de exposição ao plasma nesta análise não foi significativo.

As análises de infravermelho foram realizadas com o intuito de estudar as diferenças na estrutura química do PMMA, antes e após o tratamento por plasma. O poli metacrilato de metila apresenta fortes bandas de absorção na região de C=O e C-O a 1721 e 1137 cm⁻¹, respectivamente. No entanto, a maioria das espécies CF_x (CF, CF₂ e CF₃), principal característica de filmes fluorados por plasma, também apresentam bandas de absorção nesta região do espectro. É possível que as bandas se sobreponham, dificultando a caracterização de grupos fluorados depositados pelo plasma de CHF₃ na superfície do PMMA. Além disso, para verificar a diferença na estrutura química do filme fluorado em relação ao poli metacrilato de metila é necessário que a camada superior (filme fluorado) tenha uma espessura tal que permita ser analisado por meio da profundidade de penetração pelo cristal de germânio. A profundidade da análise foi estimada por Giacon (2004) em 0,38 a 0,58 μm e 1721 e 1137 cm⁻¹, respectivamente.

No entanto, a Figura 2 apresenta os espectros medidos por FTIR-ATR das amostras fluoradas a diferentes tempos de processamento por

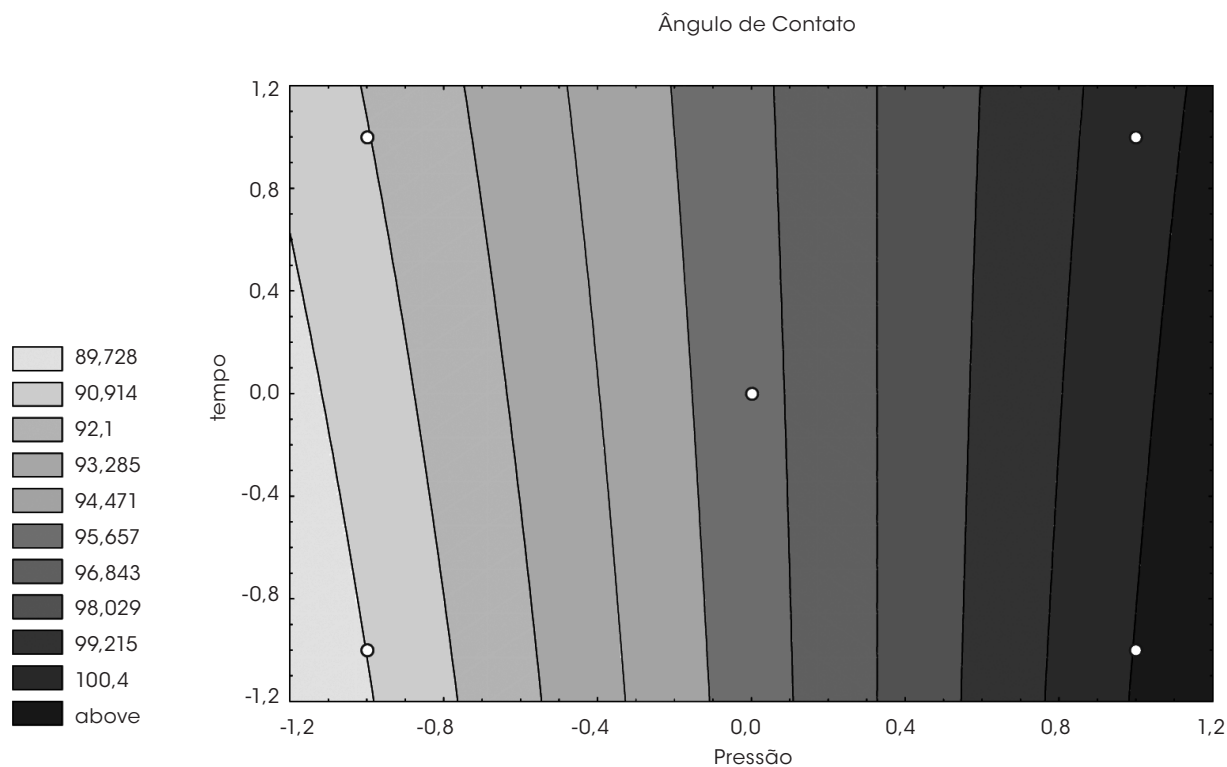


Figura 1: Curvas de nível para a variável resposta ângulo de contato. Níveis de pressão: (-1 = 0,1 torr), (0 = 0,3 torr), (+1 = 0,5 torr). Níveis de tempo: (-1 = 10 min), (0 = 15 min), (+1 = 20 min)

Fonte: Os autores.

plasma de CHF_3 , em que foi possível verificar um alargamento e diminuição das bandas de C-O (1.721 cm^{-1}), desaparecimento da banda C=O e CH_2 (1.137 e 740 cm^{-1} , respectivamente) e aparecimento da banda C-F (1.400 cm^{-1}) em relação ao PMMA original. Estas alterações estariam relacionadas com a incorporação do flúor na superfície do PMMA ou com a polimerização de um polímero parcialmente fluorado cobrindo-o, fazendo com que a intensidade de estiramento da ligação C=O não fosse mais detectada. É provável que efeitos de reticulação estejam influenciando essas razões de intensidades, uma vez que a reticulação é uma das características de polímeros polymerizados por plasma. O novo polímero formado na superfície pode estar ligado quimicamente pelas ligações covalentes ao PMMA (d'AGOSTINO et al., 1990).

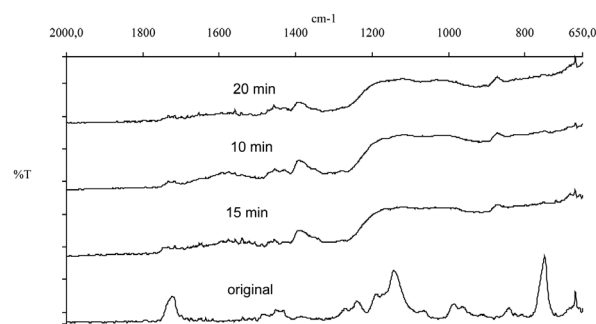


Figura 2: Espectros de FTIR-ATR de filmes de PMMA original e após o plasma em diferentes condições de processo (plasma a 0,5 torr em 10 e 20 min e plasma a 0,3 torr em 15 min)

Fonte: Os autores.

Conclusão

A partir dos resultados, conclui-se, considerando o planejamento fatorial de experimentos, que houve um aumento dos valores de ângulo de

contato passando de $74,3^\circ \pm 2,4$ (PMMA original) para $95,3^\circ \pm 5,0$ (filmes fluorados). Esse aumento pode ser explicado pela presença de átomos de flúor na superfície da camada, que mostra ser fluorada, diminuindo a energia livre de superfície dos materiais poliméricos. No entanto, a análise estatística não evoluciona diferenças significantes (95% de confiança) nos níveis dos fatores de processo estudados. Análises gravimétricas indicaram a maior espessura da camada fluorada ($0,32 \mu\text{m}$) nas condições de processo de 0,5 torr em 20 minutos. A espectroscopia de FTIR-ATR dos filmes revelou modificações nas bandas de absorção típicas de PMMA: C=O e C-O, quando comparada aos filmes fluorados. Esta modificação pode estar relacionada com a incorporação de átomos de flúor ou com a polimerização de um polímero parcialmente fluorado na superfície do poli metacrilato de metila. Com isso, este trabalho apresentou a possibilidade de modificação na superfície do PMMA pela deposição de uma camada de polímero parcialmente fluorado com adequadas espessuras, utilizando o plasma de CHF_3 .

Referências

- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 1. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- BARTOLI, J.R. et al. Study of $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ plasma surface fluorination of PMMA. In: *7th International Conference Plastic Optical Fibres & Appl.*, Berlin, p. 59-66, 1998.
- D'AGOSTINO, R. et al. Plasma polymerization of fluorocarbons, In: *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, Ed. R. d'Agostino, Academic Press, San Diego, 1990.
- DENES, F. Mechanisms of plasma polymerization of methyl methacrylate. *Polymer Preprints*, v. 34, p. 685-686, 1993.
- DURRANT, S.F. *Discharge composition-film structure relationships in plasma polymerization of hydrocarbon-oxygen mixtures*. São Paulo: EBRATS'94, p. 257-266, 1994.
- EMSLIE, C., Review, Polymer Optical Fibres. *Journal of Material Science*, v. 23, p. 2281-2293, 1998.
- GIACON, V. M. *Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF_3* . Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2004.
- GIOZZA, F.W., CONFORTI, E., WALDMAN, F. *Fibras ópticas – Tecnologia e projeto de sistemas*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1991.
- JOHNSTON, E.E., RATNER, B.D. Surface characterization of plasma deposited organic thin films. *Journal of Electron Spectroscopy*, v. 81, p. 303-314, 1996.
- MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. v.17, 2. ed. New York: A Wiley Interscience Publication, 1989.
- STERLING, D.J. *Technician's guide to fiber optics*. New York: Delmar Publishers, 1987.

Recebido em 29 nov. 2009 / aprovado em 5 mar. 2010

Para referenciar este texto

PADILHA, G. S.; GIACON, V. M.; BARTOLI, J. R. Modificação da superfície dos filmes de PMMA por plasma de CHF_3 . *Exacta*, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 13-18, 2010.