

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Processos de modificação molecular em polímeros irradiados com feixe de íons

Adriana de Oliveira Delgado

Tese de doutorado apresentada ao
Instituto de Física para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Orientadora:

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto - IFUSP

Prof. Dr. Raphael Liguori Neto - IFUSP

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini - IFUSP

Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel - CES/UNESP

Prof. Dr. Ademar Benevólo Lugão - IPEN

São Paulo

2012

“Tudo posso naquele que me fortalece”

F1 4,13

Antes de ser mãe

*Antes de ser mãe, eu fazia e comia
os alimentos ainda quentes.*

*Eu não tinha roupas manchadas,
tinha calmas conversas ao telefone.*

*Antes de ser mãe, eu dormia o quanto eu queria,
Nunca me preocupava com a hora de ir para a cama.*

Eu não me esquecia de escovar os cabelos e os dentes

...

Silvia Schmidt

*Ao Bruno,
com todo meu amor.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar à Deus.

À minha orientadora Márcia, pela sua paciência, seu apoio e, principalmente, por sua amizade em todos esses anos... e olha que já são quase 10 anos.

Aos professores Manfredo e Nemitala pelas discussões e também pela amizade.

À minha mãe Isabel, que sempre me ajudou e me apoiou. Mãe, sem sua ajuda eu não teria conseguido...

Ao meu marido Marcos, pelo seu companheirismo e pelo seu amor. E mais do que tudo, por ter me dado o bem mais precioso que eu tenho hoje.

Aos colegas do grupo GFAA. Todos de alguma maneira contribuíram com este trabalho. À vocês, toda a minha amizade e todo o meu carinho.

Ao meu orientador na Alemanha, durante o período sanduíche, Prof. Dr. Reinhard Neumman, que acreditou no meu potencial e possibilitou um dos melhores períodos da minha vida.

Aos colegas do grupo MF, do GSI, que contribuíram com meu trabalho e sempre tiveram paciência com meu alemão mais ou menos. Especialmente à Christina, Daniel, Tim e Markus.

Aos meus colegas de doutorado sanduíche, que tornaram a estadia na Alemanha uma festa brasileira e ajudaram a matar a saudade da terra tupiniquim.

À professora Márcia C. A. Fantini, pelo uso do Laboratório de Cristalografia, e ao professor José F.D. Chubaci, pelo uso do laboratório Lacifid, ambos do IFUSP. À todos os técnicos de laboratório, no IFUSP e no GSI, que possibilitaram ou auxiliaram nas medidas que deram origem a este trabalho.

À Fapesp, ao CNPq e ao DAAD, pelo suporte financeiro.

Resumo

Diante da crescente necessidade de materiais com melhores propriedades para aplicações nos diversos campos da ciência e da tecnologia, a irradiação com feixes iônicos mostra-se como uma importante ferramenta de modificação de materiais. A irradiação de polímeros, em especial, fornece sempre novas perspectivas de aplicabilidade para esses materiais. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo estudar quais são e como ocorrem os processos de modificação de polímeros irradiados com feixes de íons de alta energia.

Para essa investigação, amostras de *politetrafluoroetileno* (PTFE) e *poli éter éter cetona* (PEEK) foram irradiadas no acelerador Unilac do *GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH*, em Darmstadt, Alemanha, com feixes de íons C, Xe, Au e U, de energia entre 3,6 e 11,4 MeV/u. As amostras foram submetidas à irradiação sob temperatura ambiente e temperatura criogênica (20-40 K). A análise das amostras irradiadas foi realizada através das seguintes técnicas: análise de gases residuais (RGA), espectroscopia de absorção UV-Vis, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD).

Observou-se que durante a irradiação do PTFE, os principais processos de modificação são as quebras moleculares e a formação do radical CF_3 como grupo terminal e lateral. Além desses, também ocorrem processos de entrelaçamento e formação de estruturas insaturadas, com ligações duplas internas e terminais. Os principais fragmentos voláteis são o CF e o CF_3 . Durante a irradiação do PEEK observou-se liberação de gás hidrogênio em grande quantidade, como consequência da quebra dos anéis aromáticos do polímero. Algumas reações de recombinação deram origem a formação dos grupos alcino, éster, fluorenona e álcool. Além disso o processo de carbonização da amostra foi responsável pelo aumento da condutividade do material. Durante a irradiação sob temperatura criogênica, alguns processos de recombinação nos materiais foram dificultados e grande parte dos elementos voláteis gerados permaneceu congelada no interior do polímero, sendo liberada durante posterior aquecimento até temperatura ambiente.

Alguns modelos propostos para explicar efeitos de degradação térmica ou após irradiação com feixe de elétrons foram estendidos com sucesso aos resultados da irradiação com íons pesados e de alta energia.

Abstract

Nowadays the demand for materials with improved properties for application in different fields of science and technology is constant. Ion beam irradiation is a usual and important tool of modification of materials and polymer irradiation, in particular, has given new perspectives of use for these modified materials. Hence, the aim of this work is the identification of the processes of modification of polymers irradiated with high energy ion beams and how they occur.

In this investigation, samples of *polytetrafluorethylene* (PTFE) and *poly-ether-ether-ketone* (PEEK) were irradiated at the Unilac accelerator at *GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH*, at Darmstadt, Germany, with C, Xe, Au and U beams with energy between 3.6 and 11.4 MeV/u. The samples were irradiated at room and cryogenic (20-40 K) temperature.

The sample analyses were performed through: Residual Gas Analysis (RGA), UV-Vis Absorption Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and X Ray Diffraction (XRD).

Under irradiation, the main processes of modification of PTFE were the chain scissioning and the formation of CF₃ terminal and side group. Besides that, cross-linking and new unsaturated structures were also observed, evidenced by the formation of terminal and internal double bonds. CF₃ and CF were the main degassed fragments that were observed. During irradiation of PEEK, a great amount of hydrogen gas was liberated as a consequence of the scission in the aromatics rings. Some rearrangement reactions occurred and gave rise to formation of the following groups: alkyne, ester, fluorenon and alcohol. Moreover, the process of carbonization in the sample caused an increase in the polymer conductivity. When irradiated under cryo-temperature some recombination processes became more difficult and most of the volatile fragments remained frozen in the polymers.

Some degradation models proposed to explain damage effects after thermal and electron beam exposure were successfully extended to the obtained results in the case of irradiation with swift heavy ions.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Sumário	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
1 Introdução	1
1.1 Apresentação	1
1.2 Motivação e objetivos	4
1.3 Sobre aceleradores, polímeros e partículas penetrando em meios materiais	6
2 Fundamentos teóricos	11
2.1 Poder de freamento na matéria	11
2.2 Formação de rastros latentes	14
2.3 Estágios da transferência de energia à matéria	15
2.4 Formação de novas estruturas e grupos químicos	16
2.5 Efeito da temperatura durante a irradiação	17
3 Polímeros	19
3.1 Politetrafluoroetileno	19
3.2 Poli éter éter cetona	21
4 Grandezas importantes	23
4.1 Fluência e fluxo	23
4.2 Alcance	24
4.3 Dose	24
4.4 Frequência e número de onda	26
4.5 Absorbância e transmitância	26
5 Técnicas de Análise	28
5.1 Fundamentos da espectroscopia com radiação eletromagnética	28
5.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível	32
5.2.1 As transições eletrônicas e a absorção da radiação UV-Vis	34

5.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier .	35
5.4	Análise de gases residuais	37
5.5	Difração de raios X	39
6	Experimento	42
6.1	Arranjo experimental	42
6.1.1	Acelerador de alta energia	42
6.1.2	Equipamentos de análise	45
6.2	Cálculo da perda de energia	47
6.3	Amostras	47
6.4	Irradiação das amostras	49
7	Resultados e Análise	51
7.1	Análise de gases residuais	51
7.2	Análise de gases residuais na irradiação a baixa temperatura	58
7.3	Espectroscopia de absorção no UV-Vis	63
7.4	Espectroscopia FTIR	65
7.5	Espectroscopia FTIR <i>in-situ</i>	72
7.6	Difração de raios X	77
8	Discussão	80
8.1	Degradação do PTFE devido à irradiação	80
8.2	Degradação do PEEK devido à irradiação	86
8.3	Modificação da coloração e do caráter isolante dos polímeros	93
8.4	Efeito da temperatura de irradiação	96
8.5	Estimativa do diâmetro dos rastros latentes no PTFE	101
9	Conclusão	104
	Referências Bibliográficas	107
	Apêndice	112
A	Tabelas dos parâmetros experimentais de irradiação	112
B	Artigos publicados	116

Lista de Figuras

2.1	Curva típica do poder de freamento eletrônico, nuclear e total de um íon penetrando em um meio material.	12
2.2	Regimes de interação de um íon penetrando em um material isolante.	13
3.1	Fórmula estrutural do <i>politetrafluoroetileno</i> e estrutura helicoidal da cadeia.	20
3.2	Fórmula estrutural do <i>poli éter éter cetona</i>	21
5.1	Espectro da radiação eletromagnética.	29
5.2	Diagrama de níveis de uma molécula.	29
5.3	Representação esquemática de um sistema monocromador com uma rede de difração e uma fenda.	33
5.4	Diagrama esquemático de um espectrômetro UV-Vis	33
5.5	Diagrama simplificado do sistema óptico de um espectrômetro FTIR.	36
5.6	Diagrama esquemático de um sistema RGA.	38
5.7	Difração de raios X por um cristal.	40
5.8	Modelo de estrutura semi-cristalina de polímeros lineares.	41
6.1	Estrutura do Centro GSI Helmholtz para Pesquisa em Íons Pesados.	43
6.2	Câmaras de irradiação de amostras.	43
6.3	Desenho esquemático da câmara de irradiação da estação M3.	44
6.4	Desenho esquemático do dedo frio utilizado na estação M3.	44
6.5	Diagrama da linha de feixe que antecede a câmara de irradiação.	45
6.6	Cálculo do programa SRIM 2008 para o poder de freamento dos íons em PTFE.	48
6.7	Cálculo do programa SRIM 2008 para o poder de freamento dos íons em PEEK.	48
6.8	Porta amostras utilizados nos experimentos de irradiação.	49
7.1	Espectros de massa dos fragmentos detectados durante as irradiações do PTFE com íons de C e U de 5,6 MeV/u.	52
7.2	Espectro de massa dos fragmentos detectados durante a irradiação do PEEK com íons de U de 5,6 MeV/u.	53
7.3	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a irradiação das folhas de PTFE com íons de Xe de 11,1 MeV/u.	54
7.4	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a irradiação das folhas de PEEK com íons de Au de 4,5 MeV/u.	54

7.5	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante irradiação de uma folha de PTFE com feixe de C de 5,6 MeV/u e diferentes valores de fluxo.	56
7.6	Intensidade do fluxo de íons de Au de 4,5 MeV/u e evolução temporal da intensidade do fragmento CF ₃ detectado durante irradiação do PTFE.	56
7.7	Perda de massa das amostras de PEEK irradiadas com feixe de Xe de 11,1 MeV/u.	57
7.8	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante irradiação de uma folha de PTFE à temperatura ambiente com feixe de U de 5,6 MeV/u.	59
7.9	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante irradiação de uma folha de PTFE à T = 24 K com feixe de U de 5,6 MeV/u.	59
7.10	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante durante a etapa de aquecimento de uma folha de PTFE previamente irradiada à T = 24 K com feixe de U.	60
7.11	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos do PTFE detectados durante a irradiação à T = 31 K com feixe de Au de 4,5 MeV/u.	61
7.12	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a etapa de aquecimento de uma folha de PTFE previamente irradiada à T = 31 K com feixe Au de 4,5 MeV/u.	61
7.13	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos do PEEK detectados durante a irradiação à T = 31 K com feixe de Au de 4,5 MeV/u.	62
7.14	Evolução temporal da intensidade dos fragmentos do PEEK detectados durante a etapa de aquecimento de uma folha de PEEK previamente irradiada à T = 31 K com feixe de Au de 4,5 MeV/u.	63
7.15	Espectro de absorção UV-Vis das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u.	64
7.16	Espectro de absorção UV-Vis das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u.	64
7.17	Espectro FTIR de uma amostra de PTFE não irradiada.	66
7.18	Espectro FTIR das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com feixe de U, na região de 690 a 1060 cm ⁻¹	67
7.19	Espectro FTIR das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com feixe de U, na região de 1500 a 2500 cm ⁻¹	67
7.20	Espectro FTIR de diferentes fluoropolímeros não irradiados e uma amostra de PTFE irradiada.	68
7.21	Espectro FTIR de uma amostra de PEEK não irradiada.	69
7.22	Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U na região de 400 a 1130 cm ⁻¹	70
7.23	Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U na região de 1400 a 1850 cm ⁻¹	70
7.24	Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U na região de 1850 a 2800 cm ⁻¹	71
7.25	Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U na região de 2800 a 4000 cm ⁻¹	71
7.26	Espectro FTIR da amostra de PTFE não irradiada e durante irradiação com feixe de Au sob temperatura ambiente.	73

7.27	Espectro FTIR da amostra de PTFE não irradiada e durante irradiação com feixe de Au sob $T = 31$ K.	73
7.28	Espectro FTIR da amostra de PTFE irradiada deixada em vácuo e após arejamento da câmara de irradiação.	75
7.29	Espectro FTIR da amostra de PTFE irradiada, durante aquecimento e após arejamento da câmara de irradiação.	75
7.30	Espectro FTIR da amostra de PEEK não irradiada e durante irradiação com feixe de Au.	76
7.31	Espectro FTIR da amostra de PEEK irradiada deixada em vácuo e após arejamento da câmara de irradiação.	76
7.32	Difratograma da amostra de PTFE não irradiada.	78
7.33	Difratograma da amostra de PEEK não irradiada.	78
7.34	Difratograma das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com íons de U de 5,9 MeV/u.	79
7.35	Difratograma das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com íons de U de 5,9 MeV/u.	79
8.1	Modelo de estrutura da cadeia do PTFE irradiado com feixe de elétrons.	80
8.2	Possíveis rotas da degradação do PTFE induzida por irradiação em vácuo.	81
8.3	Reação da formação de radicais trifluorometil na estrutura do PTFE após irradiação.	82
8.4	Possíveis rotas do processo de entrelaçamento no PTFE induzido por irradiação em vácuo.	84
8.5	Possíveis mecanismos de recombinação do PEEK após degradação térmica.	88
8.6	Variação na frequência do pico de absorção FTIR, com valor inicial 679 cm^{-1} e após irradiação com íons de Xe, Au e U.	89
8.7	Coloração das amostras poliméricas após irradiação	94
8.8	Curva direta de Tauc das amostras de PEEK irradiadas.	95
8.9	Largura E_g da banda proibida do PEEK após irradiação.	95
8.10	Intensidade de absorção FTIR dos espectros do PTFE, como função da fluência de irradiação.	102

Lista de Tabelas

5.1	Regiões do espectro eletromagnético EM, transições energéticas induzidas e técnicas espectroscópicas utilizadas na análise de propriedades dos materiais.	31
6.1	Parâmetros experimentais da irradiação.	50
7.1	Identificação das bandas de absorção do PTFE observadas no espectro FTIR.	66
7.2	Identificação das bandas de absorção do PEEK observadas no espectro FTIR.	69
8.1	Valores do raio médio dos rastros latentes no PTFE irradiado com diferentes íons.	103
A.1	Parâmetros experimentais da irradiação do PTFE e do porta amostras vazio na estação M3 com feixe de C.	112
A.2	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras de PTFE na estação M3 com feixe de C.	112
A.3	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras poliméricas na estação X0 com feixe de Xe.	113
A.4	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras poliméricas na estação M3 com feixe de Xe.	113
A.5	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras poliméricas na estação X0 com feixe de Au.	114
A.6	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras poliméricas e do porta amostras vazio na estação M3 com feixe de Au.	114
A.7	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras poliméricas na estação X0 com feixe de U.	115
A.8	Parâmetros experimentais da irradiação das amostras poliméricas e do porta amostras vazio na estação M3 com feixe de U.	115

Capítulo 1

Introdução

A tecnologia moderna depende de materiais com propriedades precisamente controladas. Feixes de íons são um método favorável para obter modificações controladas da superfície e regiões próximas a superfície.(...) Interações ion-sólido são o alicerce que sustenta a ampla aplicação de feixes de íons à modificação de materiais.

M. Nastasi *et al* [1] (tradução do autor)

1.1 Apresentação

Esta tese foi escrita com o intuito de mostrar ao leitor que a irradiação com feixes de íons de alta energia pode ser usada como uma importante ferramenta de modificação de materiais. O elevado grau de controle sobre os parâmetros experimentais da irradiação garante sucesso e reprodutibilidade na obtenção dos resultados. A alta energia dos íons assegura que as modificações geradas se estendam até regiões relativamente profundas do material, podendo alcançar centenas de μm .

Tais modificações ocorrem porque uma série de processos físico-químicos é desencadeada na região de passagem do íon através do meio. Os processos físicos de interação, tais como: ionização e excitação de átomos e moléculas, aumento de temperatura, produção de elétrons secundários e vibração de fônons da rede, são responsáveis por propiciar a ocorrência dos

processos químicos de mudança no material. No caso da irradiação de polímeros, destacam-se: reações de quebra molecular, recombinação de radicais penderes, entrelaçamento de cadeias, formação de estruturas insaturadas e novos grupos funcionais, além da produção de espécies voláteis com posterior degaseificação.

O desenvolvimento desta tese, na qual foram estudados os processos acima descritos, foi possível através das bolsas de doutorado da Fapesp e doutorado sanduíche do convênio CNPq/DAAD. Durante o período do doutorado sanduíche, foi realizado um estágio de pesquisa no Centro GSI Helmholtz para Pesquisa com Íons Pesados, em Darmstadt, Alemanha. No GSI foram realizados todos os experimentos de irradiação e grande parte da etapa de análise apresentada neste trabalho.

O objetivo principal da pesquisa desenvolvida foi entender como e quais dos processos químicos citados ocorrem sob determinadas condições do feixe de íons incidindo em polímeros. Inicialmente vários polímeros foram irradiados: policarbonato (PC), polietileno tereftalato (PET), polimida (PI), politetrafluoroetileno (PTFE) e poli éter éter cetona (PEEK), com feixes (C, Xe, U, Au) de alta energia, sob temperatura ambiente e temperatura criogênica (20 - 40 K). Várias técnicas de análise foram utilizadas e um enorme conjunto de dados foi gerado.

Contudo optou-se por limitar a tese ao estudo dos processos de modificação molecular nos polímeros PTFE e PEEK. As razões para essa escolha foram: a) o grande interesse industrial nesses dois polímeros, devido às possíveis aplicações tecnológicas de ambos; b) a classificação como polímeros de alto desempenho, devido às suas propriedades físicas e químicas; c) as diferenças nas propriedades físicas e estruturais entre eles, o que amplia o número de processos possíveis a serem estudados; e, principalmente, d) a escassez de informações na literatura sobre os efeitos da irradiação com íons pesados e energéticos incidindo nesses materiais.

Além de tentar preencher essa lacuna, a tese também apresenta resultados inéditos sobre a análise *in-situ* dos materiais e a investigação da influência que a temperatura das amostras durante a irradiação exerce sobre as modificações geradas. A análise *in-situ* permite

a observação de uma única amostra ao longo de todo experimento e elimina a influência dos seguintes efeitos: variações de composição e densidade entre amostras distintas de um mesmo material, mudança da condição de vácuo para ar ambiente, e tempo de espera para efetuar uma análise após a irradiação. A investigação da influência da temperatura traz informações muito importantes para o estudo da viabilidade do uso dos polímeros em equipamentos expostos a radiação sob temperatura extrema, como: aceleradores de alta energia super-resfriados e componentes de naves aeroespaciais (filmes protetores, circuitos eletrônicos, etc...). Tais estudos são escassos, devido ao fato de existirem poucos equipamentos no mundo capazes de efetuar esse tipo de análise durante o experimento de irradiação.

Neste capítulo ainda serão discutidas com mais detalhe as motivações científicas e tecnológicas do trabalho e o objetivo proposto. Além disso será apresentada uma breve revisão histórica, seguida do panorama atual das atividades de modificação de polímeros com feixes de íons.

No capítulo 2, são apresentados e discutidos os principais processos de transferência de energia a matéria, os possíveis processos de modificação molecular, os estágios físicos e químicos das modificações induzidas e alguns aspectos do efeito da temperatura durante a irradiação do material.

No capítulo 3, são descritas as principais características do PTFE e do PEEK e algumas aplicações desses polímeros.

No capítulo 4, são definidas várias grandezas físicas, que serão calculadas e medidas ao longo do trabalho.

No capítulo 5, são apresentados os fundamentos teóricos das técnicas de análise utilizadas para investigação dos danos e modificações gerados nos polímeros.

No capítulo 6, é descrito o arranjo e o procedimento experimental utilizado. Também são apresentadas as curvas calculadas para o poder de freamento total dos íons utilizados, durante sua penetração no PTFE e no PEEK.

No capítulo 7, são apresentados os resultados obtidos através de cada uma das diferentes

técnicas de análise utilizadas.

Somente no capítulo 8, são discutidos os processos de modificação molecular observados em cada um dos polímeros durante e após a irradiação. Neste capítulo são retomados os resultados obtidos através das diferentes técnicas de análise, que fornecem informações complementares sobre um mesmo efeito gerado no interior do material. Neste capítulo também são discutidos a mudança na resistividade elétrica dos polímeros, a influência da temperatura de irradiação e são feitas algumas estimativas sobre o diâmetro médio dos rastros latentes gerados no material durante a passagem dos íons.

Finalmente, no capítulo 9, são apresentadas as conclusões finais do trabalho e no apêndice são dados os parâmetros experimentais detalhados sobre cada experimento de irradiação.

1.2 Motivação e objetivos

A tecnologia moderna tem exigido, a cada dia, melhores propriedades dos materiais utilizados nas mais diversas áreas industriais e científicas. Tais materiais devem possuir certas características especiais, como durabilidade, leveza, elasticidade, resistência mecânica, biodegradabilidade, biocompatibilidade, entre muitas outras de acordo com as aplicações desejadas. Além disso, devem ter a capacidade de resistir a um grande conjunto de situações adversas, como por exemplo: extremos de temperatura, ambientes quimicamente hostis, forças de tensão ou flexão, danos de radiação, etc. Tais materiais devem ainda possuir baixo custo, para que seu uso seja economicamente viável. Como é possível perceber, as exigências são muitas, porém poucos materiais conseguem satisfazer a um grande número desses requisitos. Os polímeros e compostos poliméricos surgem, então, como fortes candidatos a atender essas necessidades.

Os polímeros encontram um amplo campo de aplicação, que se estende desde a produção de embalagens até o uso em naves aeroespaciais, passando pela indústria alimentícia, biomédica e automobilística. Contudo, raramente os polímeros respondem a todas as necessidades da aplicação desejada. Neste caso, busca-se frequentemente otimizar as propri-

idades do material utilizado, elevando o seu desempenho para o uso em uma determinada área. Uma forma de efetuar essa otimização é através de técnicas físicas e/ou químicas de modificação de materiais. O uso de tais técnicas implica também na subsequente caracterização das novas propriedades dos polímeros modificados. Uma vez que a estrutura interna ou superficial do material tenha sido alterada, é muito importante garantir que ele ainda satisfaça os demais requisitos da aplicação focada.

Dentre as várias técnicas de modificação de materiais, destaca-se a irradiação ou bombardeamento com feixes energéticos compostos de partículas como prótons, elétrons, alfas e íons pesados. Embora tais partículas possam ser obtidas através de diferentes equipamentos como fontes radioativas, reatores a plasma ou aceleradores de partículas, estes últimos são certamente os equipamentos capazes de garantir a maior precisão no processo de modificação, através do controle dos parâmetros: energia, densidade e direção dos íons do feixe incidente na amostra.

A energia das partículas aceleradas irá definir o tipo de modificação imposta ao material. Quanto maior a energia destas partículas, maior a sua profundidade de penetração. Essa profundidade comparada à espessura do material permite classificar a modificação como superficial ou volumétrica. Além disso, a faixa de energia das partículas também determina o tipo de interação entre os projéteis e os átomos do meio, o que é de fundamental importância para determinar o efeito obtido nas propriedades do material.

Do ponto de vista tecnológico, as propriedades do material após o tratamento realizado é o resultado de interesse. Do ponto de vista científico porém, o entendimento dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nos processos de modificação desse material é o aspecto mais relevante. Esse entendimento é a ferramenta que impulsiona o desenvolvimento de novos materiais e de novas técnicas de tratamento e modificação. Além disso, o crescimento da pesquisa no campo aeroespacial e a utilização de aceleradores de altíssima energia demanda novos materiais cada vez mais resistentes aos danos de radiação.

Neste contexto, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo investigar quais são e como ocorrem os processos de modificação da estrutura química molecular dos polímeros

politetrafluoretileno (PTFE) e poli éter éter cetona (PEEK) submetidos a irradiação com feixes de íons de alta energia.

As características especiais do PTFE e PEEK favorecem a aplicação desses polímeros nas áreas médica e aeroespacial. O PTFE se destaca pelo seu coeficiente de atrito extremamente baixo e inércia química elevada, que se reflete na alta resistência a solventes e a soluções ácidas e básicas, além do seu caráter altamente hidrofóbico. O PEEK, por sua vez, é considerado um polímero de alto desempenho, que vem sendo amplamente usado em implantes biomédicos, devido a sua grande resistência ao desgaste e a facilidade na produção de compostos. Além disso, a estrutura química desses dois polímeros é bastante distinta, pois enquanto o PTFE apresenta cadeia totalmente linear e rígida, o PEEK tem cadeias flexíveis compostas de anéis aromáticos. Essas diferenças permitem estudar um grande número de processos de modificação gerados pela passagem do feixe de íons.

Entende-se portanto que esse estudo irá contribuir tanto no campo das aplicações tecnológicas, onde PEEK e PTFE poderão aumentar o seu potencial de utilização, quanto na produção de conhecimento no campo da física básica, onde o estudo das interações fundamentais entre partículas carregadas e materiais isolantes é de grande interesse, pois atualmente ainda não foi completamente modelado.

1.3 Sobre aceleradores, polímeros e partículas penetrando em meios materiais

A investigação dos fenômenos associados à passagem de partículas através de um meio material teve sua origem há mais de cem anos.

O primeiro experimento que pode ser considerado como um estudo da interação de partículas com a matéria foi realizado por Rutherford e seu aluno Ernest Marsden, em 1909. Neste experimento, eles verificaram que partículas α provenientes de uma fonte radioativa poderiam ser refletidas por uma folha fina de metal¹ [2]. O resultado levou

¹apud E. Rutherford, *Phil. Mag.* 21, (1911) 669.

Rutherford a desenvolver, em 1911, o modelo do átomo nucleado, que marcou o início da física nuclear.

Rutherford viu então, a necessidade de avançar nas pesquisas com partículas de maior energia. No final da década de 20, após a predição do efeito túnel por Gurney e Gamov independentemente, Rutherford passou a incentivar Cockcroft & Walton a desenvolverem um acelerador de partículas. Em 1932, o acelerador Cockcroft-Walton alcançou 700 kV. Um ano antes, um jovem americano chamado Van de Graaff havia inventado um gerador eletrostático para pesquisas nucleares, o qual atingiu um potencial de 1,5 MV. O mesmo princípio físico do gerador de Van de Graaff foi aplicado posteriormente ao desenvolvimento dos aceleradores tipo tandem, que utilizam dois estágios de aceleração [3].

Nessa mesma época, as pesquisas em polímeros estavam no auge da descoberta e síntese de novos materiais. Embora os primeiros polímeros não-naturais tenham sido sintetizados ainda no final do século XIX, o grande salto da indústria química de polímeros se deu entre as décadas de 20 e 50 do século XX [4]. Nesse período, a descoberta das reações de polimerização permitiu o desenvolvimento de uma série de novos materiais como: polietileno, polipropileno, poliestireno, poli metil metacrilato, nylon, poliuretano, politetrafluoretileno (em 1939, pela Dupont) e polietileno tereftalato. Após a segunda guerra mundial, esses materiais passaram a fazer parte do cotidiano das pessoas, através da produção de um grande número de novos produtos, nos quais foram substituídos materiais tradicionais como o aço, por exemplo [5]. A década de 50 e 60 culminou com o desenvolvimento do policarbonato, polimida e polivinilideno.

Ainda nos anos 50 máquinas do tipo ciclotron e síncroton e os aceleradores de elétrons betatróns já haviam sido desenvolvidos. Os aceleradores de partículas vinham conquistando maior espaço na pesquisa, mas permaneciam como máquinas de domínio exclusivo dos físicos nucleares [6]. Os estudos eram voltados à descoberta de novos elementos e à caracterização dos núcleos atômicos e seus isótopos.

A década de 60 marcou o início o desenvolvimento dos métodos de feixes de íons, englobando a análise e a modificação de materiais [2]. A análise elementar dos materiais foi,

a princípio, o objeto de interesse das principais pesquisas. Para tanto, foram desenvolvidas as técnicas de espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (RBS) e a análise com detecção de recuo elástico (ERDA) [7].

Em um campo de pesquisa ligeiramente distinto, os químicos da radiação passaram a voltar seu interesse à investigação dos efeitos gerados em polímeros após irradiação com raios gama e elétrons. Tornou-se evidente que os polímeros eram materiais bastantes sensíveis a radiação de todos os tipos, sofrendo degradação inclusive quando submetidos a luz visível e UV [6]. Apesar dos danos observados, os cientistas perceberam que os efeitos da irradiação poderiam propiciar modificações positivas para determinadas propriedades dos polímeros.

Com o advento da eletrônica moderna, na década de 70, os feixes de íons começaram a ser utilizados para dopagem de semicondutores em escala industrial. O elevado grau de controle sobre o número de íons implantados permitia a obtenção de propriedades muito bem determinadas nos dispositivos eletrônicos. Os materiais poliméricos do tipo fotoresistes começaram a ser utilizados para obtenção de dispositivos estruturados com cada vez maior precisão. Verificou-se, então, a necessidade da investigação do tipo de modificação química e estrutural gerada nesses materiais, quando submetidos à irradiação com íons. O uso dos métodos de feixes iônicos para modificação e estudo dos filmes poliméricos tornou-se uma especialidade multidisciplinar incluindo a química, a física e a engenharia de materiais, e começou a se expandir rapidamente [8].

Nessa mesma década, os polímeros de engenharia, com propriedades de dureza e alta resistência ao calor começaram a ser utilizados em escala industrial e, em 1977, o PEEK foi sintetizado pela primeira vez.

Na década de 90, os avanços na física nuclear e o surgimento da física de partículas elementares impulsionou a construção de novos aceleradores, capazes de fornecer feixes de alta energia (até GeV/u). Tais feixes foram e continuam sendo utilizados também para modificação de materiais extremamente resistentes à radiação, tais como: cristais, resinas de alta dureza e até diamantes [9]. Todavia no campo da modificação de polímeros, o uso

de feixes de energia extremamente alta não é desejável, devido a alta sensibilidade que esses materiais apresentam. Portanto a pesquisa em polímeros ficou limitada às máquinas capazes de fornecer íons com energia de alguns MeV/u, visto que nessa condição ocorre a máxima transferência de energia para o material.

Atualmente a modificação de polímeros com feixes de íons é realizada com o uso de aceleradores eletrostáticos ou aceleradores de alta frequência. O primeiro tipo engloba as máquinas do tipo implantadores e do tipo tandem, enquanto o segundo, compreende os aceleradores lineares, cíclotrons e síncrotrons.

Os aceleradores eletrostáticos são utilizados principalmente quando se deseja modificar apenas camadas superficiais do material irradiado. Eles são máquinas otimizadas para fornecer feixes de alta intensidade, que podem chegar a centenas de mA. A energia dos íons fornecidos porém é limitada a dezenas ou centenas de keV. No caso dos aceleradores tipo tandem, a energia pode chegar a dezenas de MeV. O objetivo principal da pesquisa realizada com auxílio dessas máquinas é a otimização de propriedades superficiais como dureza, molhabilidade e rugosidade. Um importante exemplo nesse campo de pesquisa é a busca por materiais biocompatíveis [10, 11]. Ao melhorar as características superficiais de determinados materiais, é possível aumentar a capacidade de adesão celular às suas superfícies. Esse é um passo muito importante no aprimoramento de próteses e de dispositivos desenvolvidos para reconstruir funções vitais, buscando minimizar cada vez mais efeitos de rejeição.

Os aceleradores de alta frequência são capazes de fornecer íons com centenas de MeV até GeV. A profundidade de penetração do projétil pode chegar a algumas centenas de μm no polímero, o que garante modificação em escala volumétrica, no caso do tratamento de folhas finas. Tais máquinas porém, trabalham em um regime de baixa intensidade, máximo de $100 \mu\text{A}$, o que limita o número de íons ao qual as amostras são submetidas. Mesmo assim, nesse regime de energia, é possível obter modificações de propriedades como dureza, elasticidade, resistência mecânica e elétrica e temperaturas de transição de fase, por exemplo. Além disso, na situação de pesquisa de materiais submetidos a condições

extremas, como em ambientes aeroespaciais, os feixes desses aceleradores podem reproduzir com certa semelhança algumas condições reais de danos de irradiação.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Poder de freamento na matéria

Partículas energeticamente carregadas, ao atravessarem um meio material isolante, interagem com os constituintes atômicos do meio transferindo-lhes energia¹. A taxa de perda de energia dessas partículas por unidade de comprimento percorrido é definida como poder de freamento S , e pode ser representada por:

$$S = \left| \frac{dE}{dx} \right| \quad (2.1)$$

Quando as partículas incidentes são íons provenientes de um feixe acelerado, esse poder de freamento varia como função da energia total E dos íons e dos números atômicos dos íons e dos átomos que constituem o meio material [12].

As interações que ocorrem na passagem através do material dão origem ao freamento nuclear S_n e eletrônico S_e . Essas contribuições, ilustradas na figura 2.1, se somam para compor o poder de freamento total S_T [13]:

$$S_T = S_e + S_n \quad (2.2)$$

¹A transferência de energia à matéria se dá por diferentes processos de interação entre os íons e o meio material. Além dos processos de freamento eletrônico e nuclear, aqui descritos, processos de espalhamento Rutherford, colisões nucleares e emissão de radiação de freamento também podem ocorrer. Contudo, a probabilidade de ocorrência desses processos é extremamente baixa para os regimes de energia utilizados neste trabalho.

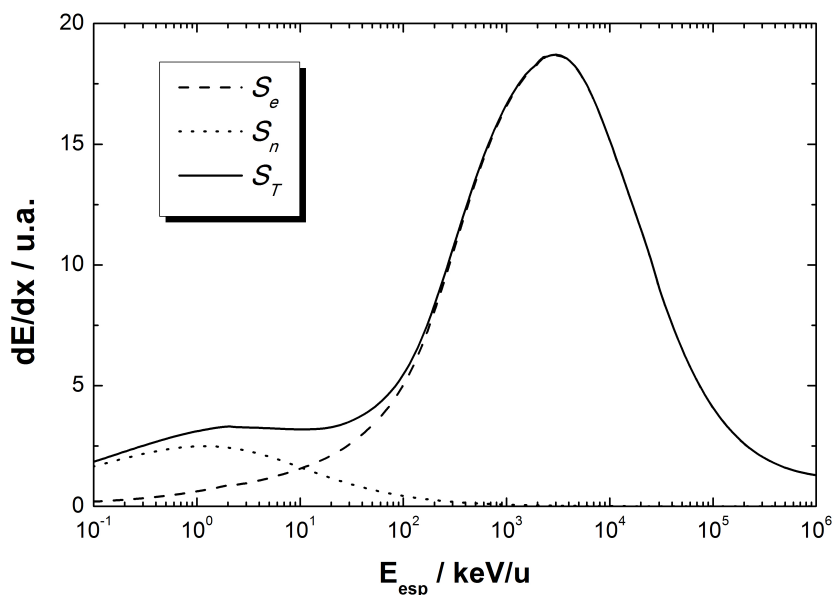


Figura 2.1: Curva típica do poder de freamento eletrônico, nuclear e total de um íon penetrando em um meio material.

O poder de freamento nuclear S_n está relacionado à energia cinética transferida do íon incidente para os átomos do alvo. Ocorre como fenômeno predominante no intervalo de energia específica² entre dezenas de eV e centenas de keV.

Essa interação pode ser entendida como uma sequência de colisões elásticas binárias repulsivas entre os campos do íon e dos átomos do alvo, parcialmente blindados pela eletrosfera de ambos, onde o momento transferido pelos elétrons do íon aos átomos do alvo é muito pequeno, devido à reduzida massa dos elétrons [6]. Cada uma dessas colisões envolve uma grande transferência de energia e uma considerável deflexão angular do projétil. Além disso, as colisões podem gerar deslocamentos atômicos no material e, conseqüentemente, desordem na sua rede cristalina [1]. Ao final de seu caminho, o íon, sem energia cinética remanescente, permanece implantado no interior do material irradiado.

O poder de freamento eletrônico S_e se refere às interações do íon com os elétrons do alvo. Esse processo é dominante para energia específica superior a centenas de keV, onde os principais fenômenos observados são as excitações e ionizações dos átomos do alvo.

Nesse regime, o íon praticamente não é desviado de sua trajetória inicial durante a

²A energia específica E_{esp} de um átomo ou íon é definida como a razão entre sua energia total e sua massa atômica.

penetração no material, entretanto os elétrons secundários produzidos, emergem na direção aproximadamente perpendicular à trajetória do projétil. A seção de choque de excitação eletrônica é máxima quando a velocidade do íon é da ordem da velocidade dos elétrons nas camadas orbitais e decresce com o aumento da velocidade do íon, uma vez que seu tempo de passagem na vizinhança de cada átomo diminui [14]. Os principais efeitos gerados nesse processo de interação, no caso da irradiação de polímeros, são as quebras moleculares e a formação de radicais livres, que podem se recombinar ou serem liberados na forma de gases [6].

Quando um íon com energia específica de alguns MeV penetra em um material, ele perde sua energia através do processo de freamento eletrônico, ao longo de grande parte de sua trajetória. Ao chegar próximo do final de seu caminho, com uma energia remanescente de dezenas de keV, ele passa a sofrer o processo de freamento nuclear até o instante em que pára, implantado no material³, conforme ilustrado na figura 2.2.

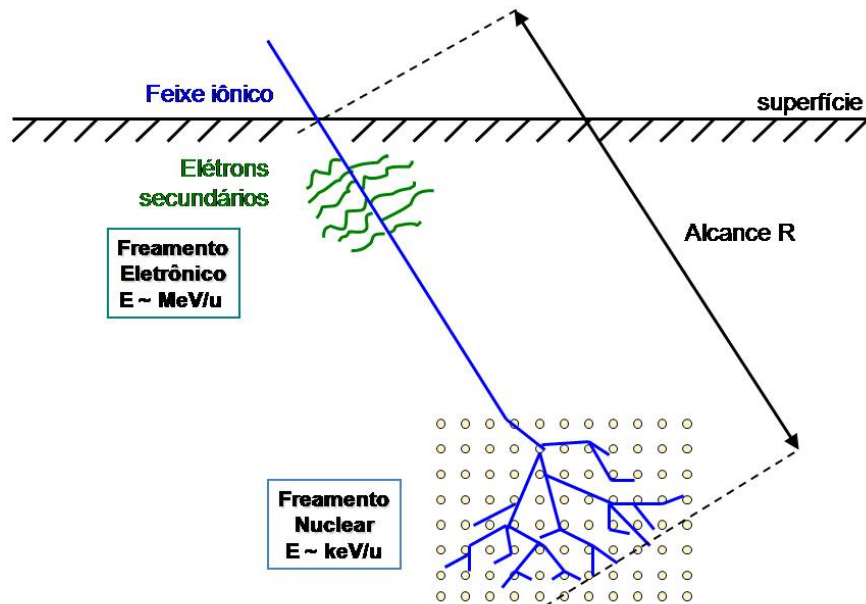


Figura 2.2: Regimes de interação de um íon penetrando em um material isolante.

³O íon é implantado no material, caso a espessura do mesmo seja maior que a distância máxima que pode ser percorrida pelo íon, definida como alcance R . Caso contrário o íon emerge na superfície oposta a de entrada, com menor energia do que a inicial.

2.2 Formação de rastos latentes

Os íons energéticos que penetram em um material com energia específica de alguns MeV, criam, durante sua passagem, uma trilha de moléculas danificadas. Essa trilha consiste em uma região cilíndrica altamente desorganizada, chamada de *rasto iônico*⁴ [6, 14–18].

Durante a passagem dos projéteis através do meio, uma nuvem de íons é formada, como resultado das primeiras ionizações ao longo da trajetória dos mesmos. Os elétrons correspondentes são emitidos a longas distâncias, originando uma cascata eletrônica. A nuvem iônica, concentrada inicialmente no trajeto de passagem do íon, expande explosivamente gerando uma cascata de colisões atômicas [14, 16]. Nesse processo, denominado explosão de Coulomb, a energia eletrostática de repulsão entre os íons é responsável pelo desencadeamento da cascata iônica que atinge distâncias radiais máximas de nanômetros ou dezenas de nanômetros. A cascata eletrônica, por outro lado, pode atingir distâncias radiais de até um micrometro. Os elétrons nessa cascata não voltam para se recombinar com os íons porque ficam presos em armadilhas eletrônicas existentes no material. A região ativada pela nuvem iônica é denominada *núcleo do rasto*⁵ e aquela ativada pela nuvem eletrônica, *penumbra*⁶ [19].

O processo da explosão de Coulomb promove um aumento abrupto de temperatura em um volume cilíndrico infinitesimal em volta da trajetória descrita pelo íon incidente. Em uma região de até 10 nm de diâmetro, forma-se um plasma com as espécies reativas criadas [6]. Imediatamente após a passagem do projétil, a energia térmica desse plasma se difunde radialmente, gerando uma região cilíndrica ativada. O núcleo do rasto esfria e essa região se recristaliza de forma distinta das demais regiões do material, originando uma trilha de defeitos na rede. A difusão radial de calor em torno do local de passagem do íon é descrita pelo modelo de *picos térmicos*⁷ [20]. Toda região que foi ativada pode ser

⁴Do inglês “*ion track*”. Na língua portuguesa existem as palavras *rasto* e *rastro*, que possuem o mesmo significado: *trilha*. A palavra *rastro* é popularmente utilizada; enquanto procura-se dar à palavra *rasto*, uma conotação mais científica.

⁵Do inglês, “*track core*”.

⁶Do inglês, “*track halo*”.

⁷Do inglês, “*thermal spike*”.

revelada quimicamente⁸, e é chamada *rasto latente*⁹.

A densidade de energia (energia por unidade de volume) depositada pelo íon no rasto latente depende do seu poder de freamento e do diâmetro da região sensibilizada por ele em sua passagem. O diâmetro do rasto, por sua vez, depende da velocidade do íon nessa passagem, que é proporcional à raiz quadrada da sua energia específica [6].

2.3 Estágios da transferência de energia à matéria

Toda energia depositada, durante a passagem dos íons incidentes, é difundida na matéria sólida. Além da cascata eletrônica, outros meios de transporte de energia têm papel importante no processo de formação de rastos nucleares. Entre eles, é possível citar os pulsos de pressão e a difusão de espécies reativas como radicais livres [6].

A eficiência de conversão de energia é governada pelo tempo de vida das excitações eletrônicas localizadas. Parte dessa conversão ocorre por expansão, através da criação de fônons e efeitos de vibração na rede. Outra parte é utilizada nas recombinações químicas (como calor de reação) ou nos rearranjos das ligações moleculares. Esses rearranjos podem ocorrer em tempos muito maiores que a escala típica de duração das excitações eletrônicas, durante a passagem do íon no sólido [1].

Tipicamente, as excitações e ionizações dos átomos da matéria ocorrem nos primeiros 10^{-14} s após a passagem do projétil, caracterizando o estágio físico da ação da radiação. No intervalo de 10^{-14} a 10^{-10} s, chamado estágio físico-químico, a maior parte da energia transformou-se em energia vibracional e ocorrem as reações químicas rápidas (locais) e a dissipação de energia na vizinhança. Para tempos maiores que 10^{-12} s, reações químicas bimoleculares são dominantes. Após 10^{-10} s o equilíbrio térmico é atingido, mas não o equilíbrio químico. Processos de difusão controlada dos radicais existentes marcam o início

⁸Revelar quimicamente, do inglês “*etching*”. A revelação do polímero pode ser realizada com o uso de soluções químicas ácidas ou básicas, que atacam de formas distintas as regiões latente e não-latentes do material. Após esse processo, é possível obter poros no polímero revelado (região latente mais sensível à solução) ou postes (região latente menos sensível à solução). Cada poro ou poste gerado corresponde a um rasto iônico criado na passagem dos íons através do material.

⁹Do inglês, “*latent track*”.

do estágio químico, que pode alterar o padrão da estrutura inicial do rasto latente [6]. Apesar do processo físico ser extremamente rápido, o mesmo não se aplica ao processo químico, sendo que alguns estados excitados (radicais livres) podem perdurar por um longo tempo como dias ou até meses.

Vários modelos teóricos foram desenvolvidos para explicar os movimentos atômicos e moleculares observados ao longo dos rastos. A idéia básica, comum a esses modelos, é que uma expansão do material ao longo do caminho do íon irá ocorrer levando a movimentos moleculares e *ejeção de espécies*¹⁰ na interface vácuo/superfície [15].

2.4 Formação de novas estruturas e grupos químicos

Três processos principais de formação de novos grupos químicos podem ocorrer na irradiação de polímeros a baixa fluência¹¹ [21–25]:

- *Quebra*¹² das cadeias moleculares do material irradiado;
- *Entrelaçamento*¹³ de cadeias próximas entre si, onde foram geradas ligações pendentes;
- Insaturação de cadeias, através da formação de ligações duplas ou triplas nos pontos onde foram geradas ligações pendentes;

No caso de quebra, a principal consequência é a redução do peso molecular das cadeias. Além disso, compostos ou elementos voláteis se difundem na zona irradiada e podem se dissociar do material na forma gasosa, principalmente no caso dos compostos contendo hidrogênio.

Quando a densidade de energia depositada é alta, levando a uma alta concentração de radicais primários, que começam a reagir em um processo de recombinação entre cadeias próximas, levando ao entrelaçamento.

¹⁰Do inglês, “*sputtering*”.

¹¹Até 10^{11} íons/cm², também chamado de *regime de rastos isolados*, do inglês “*single tracks regime*”.

¹²Do inglês, “*scissioning*”.

¹³Do inglês, “*cross-linking*”.

A formação de insaturações é um processo possível quando átomos vizinhos em uma mesma cadeia perdem elétrons. As ligações pendentes desses átomos se recombinam dentro da própria cadeia. Quanto maior o poder de freamento dos íons incidentes, maior é a probabilidade de ocorrência desse processo, visto que maior quantidade de energia é depositada em uma mesma vizinhança, de forma que aumentam as chances de que ocorram ionizações de átomos vizinhos.

Na situação de irradiação a altas fluências¹⁴, os rastos iônicos começam a se sobrepor, o que leva a um grande aumento da quantidade de produtos voláteis formados e da ocorrência dos processos de entrelaçamento. O aumento desses efeitos diminui a mobilidade das cadeias poliméricas no material, pois a alta concentração de radicais favorece as recombinações locais.

2.5 Efeito da temperatura durante a irradiação

Conforme discutido anteriormente, os íons que atravessam um meio material transferem sua energia a este meio de várias maneiras, inclusive na forma de calor. No caso da irradiação sob temperatura ambiente, essas ondas se propagam livremente na região do rasto latente. Porém no caso de irradiação sob condição de baixa temperatura, da ordem de alguns K, o processo de propagação de energia térmica ainda não é suficientemente bem conhecido.

Sabe-se da própria definição de temperatura, que quanto menor a temperatura de um material, menor é o grau de vibração dos seus átomos e moléculas e, conseqüentemente, esses átomos permanecem mais fixos na rede. Dado isto, entende-se que radicais existentes no interior de um meio, também têm sua movimentação dificultada, quando este meio é submetido a baixas temperaturas. Por esta razão, processos de recombinação dependentes da movimentação de radicais oriundos de diferentes posições no material são suprimidos, nesse caso. Por outro lado, os processos de recombinação local, como a recristalização, por

¹⁴Entre 10^{11} e 10^{14} íons/cm², também chamado de *regime de rastos sobrepostos*, do inglês “*overlapping tracks regime*”.

exemplo, são favorecidos, já que as ligações pendentes criadas tendem a permanecer imóveis [26, 27].

Além dos efeitos de recristalização do material, a baixa temperatura propicia também o congelamento de espécies gasosas criadas nos processos de interação, mas que não possuem energia cinética suficiente para escapar da superfície do meio. Essas espécies, quando não se recombina localmente, permanecem presas no interior do material até o momento em que a temperatura do mesmo é retornada à temperatura ambiente e a energia térmica adquirida permite a degaseificação para o ambiente.

Capítulo 3

Polímeros

Para o estudo dos processos de modificação na estrutura de polímeros irradiados com feixes de íons de alta energia, foram escolhidos dois polímeros utilizados em um grande número de aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades especiais. O primeiro, o *politetrafluoroetileno* PTFE, é um fluoropolímero¹ e o segundo, o *poli éter éter cetona* PEEK, é um termoplástico². Suas propriedades químicas e mecânicas os tornam bastante interessantes para aplicações nas áreas da engenharia, eletrônica e aeroespacial.

3.1 Politetrafluoroetileno

O *politetrafluoroetileno*, conhecido popularmente como teflon³, é um polímero semi-cristalino, de densidade 2,3 g/cm³ e grande importância industrial.

Com fórmula molecular $(C_2F_4)_n$, o PTFE apresenta uma fórmula estrutural análoga ao polietileno PE⁴, como pode ser observado na figura 3.1a). Apesar da aparente analogia,

¹Os fluoropolímeros são polímeros constituídos apenas de átomos de C e F em sua cadeia. Nesse tipo de polímero, as fortes ligações carbono-flúor garantem estabilidade química, o que proporciona a característica de alta resistência a solventes, ácidos e bases.

²Termoplásticos são polímeros que podem ser facilmente remoldados quando submetidos a aquecimento. Suas cadeias se encontram ligadas por forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio, que são quebradas sob a ação do calor e se reconstituem quando o polímero é resfriado, sem que haja dano à estrutura das macromoléculas.

³O Teflon[®] foi desenvolvido nos laboratórios da DuPont em 1938. Desde a descoberta, ele é comercializado pela empresa. Alguns compósitos e copolímeros do PTFE também são comercializados pela DuPont sob o nome Teflon.

⁴O polietileno, com fórmula molecular C_2H_4 , é o mais simples dos polímeros comerciais e, por isso, provavelmente o mais usado em produtos da vida cotidiana e de baixo custo, como embalagens e brinquedos.

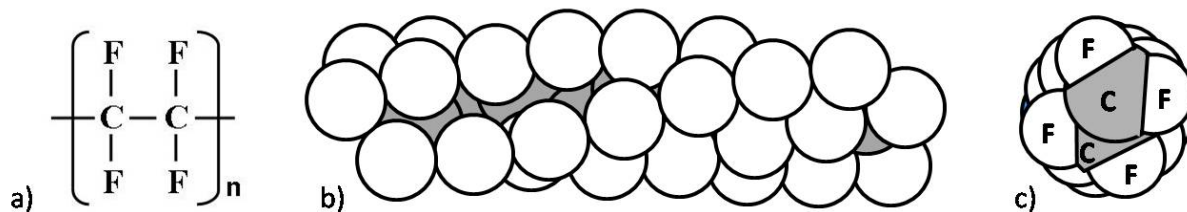


Figura 3.1: a) Fórmula estrutural do *politetrafluoroetileno*. b) Estrutura helicoidal da cadeia polimérica, vista lateral e c) vista superior.

as propriedades químicas e físicas destes dois materiais são bastante distintas [28], devido às diferenças em suas estruturas moleculares. As cadeias moleculares do PTFE adotam configurações helicoidais complexas [29], figura 3.1b) e 3.1c), nas quais os átomos de F recobrem a estrutura da cadeia carbônica e propiciam uma maior estabilidade química do polímero.

Dentre as características que tornam esse polímero interessante na área industrial, destacam-se: resistência ao ataque de solventes químicos, grande estabilidade térmica, alto ponto de fusão (327 °C), elevada resistência elétrica e coeficiente de atrito extremamente baixo ($\mu=0,04$) [28, 30, 31]. Além destas, o PTFE ainda apresenta característica fortemente hidrofóbica⁵, que pode ser desejável para determinadas aplicações, como a utilização em circuitos eletrônicos integrados de alta performance [32]. Sua reatividade extremamente baixa se deve a alta eletronegatividade dos átomos de F que envolvem a cadeia carbônica.

O PTFE foi classificado por muitos anos como um polímero que sofre essencialmente quebra nas suas cadeias quando submetido a irradiação. Essas quebras provocam a diminuição do seu peso molecular, o que resulta na deterioração de suas propriedades mecânicas [28]. Estudos mais recentes, porém, têm demonstrado que sob determinadas condições de irradiação, como atmosfera livre de oxigênio e temperatura próxima ao ponto de fusão, as cadeias de PTFE podem sofrer entrelaçamento [33–35]. Esse processo também é favorecido quando o polímero é irradiado sob alta fluência (regime de rastos sobrepostos).

⁵São chamados hidrofóbicos, os materiais que são repelentes a água, ou seja, que possuem baixa molhabilidade. Devido a esta característica, o teflon é amplamente utilizado no revestimentos de painéis e utensílios domésticos com característica anti-aderente.

Outros estudos mostram ainda que a irradiação com íons de baixa energia⁶ pode alterar a propriedade hidrofóbica do polímero, que, quando irradiado sob específicos valores de fluência e energia do feixe, apresenta propriedades superficiais com potencial aplicação em dispositivos biocompatíveis [36].

3.2 Poli éter éter cetona

O *poli éter éter cetona* é um termoplástico, de densidade 1,4 g/cm³, que pode ser obtido na forma amorfa ou semi-cristalina, dependendo das condições de processamento. Sua fórmula molecular é (C₁₉H₁₂O₃)_n e sua estrutura é composta por anéis aromáticos, conectados por grupos relativamente estáveis, que conferem ao polímero uma alta estabilidade térmica [37], figura 3.2.

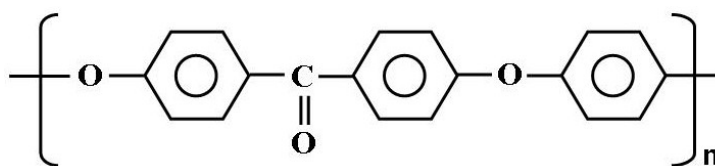


Figura 3.2: Fórmula estrutural do *poli éter éter cetona*.

Além da elevada estabilidade química e térmica, o PEEK também apresenta excelentes propriedades mecânicas, mesmo submetido a altas temperaturas. Suas propriedades mecânicas, aliadas a sua alta temperatura de transição vítrea T_g (152 °C) e de fusão (384 °C), baixa inflamabilidade e boa resistência a abrasivos, o tornam um material de grande interesse para utilização em dispositivos de alta performance, como: compostos reforçados, revestimentos de válvulas e compressores e conectores elétricos [38–40]. O PEEK ainda apresenta grande resistência a solventes e baixa absorção de água [40].

Uma vantagem do PEEK sobre o PTFE se encontra na sua maior resistência ao desgaste. Essa resistência, associada à facilidade do seu processamento e às suas demais propriedades já citadas, torna este material interessante para produção de implantes e

⁶O uso de baixa energia realiza modificações apenas na superfície do material, interagindo através do processo de freamento nuclear.

dispositivos médicos, seja processado unicamente ou na constituição de materiais compostos⁷ [41].

Outra diferença em relação ao PTFE é o seu comportamento quando submetido à irradiação. Enquanto o primeiro sofre essencialmente degradação através da *quebra* das suas longas cadeias moleculares, observa-se no PEEK a elevada produção de pequenos fragmentos que se recombinam formando gases que são liberados pelo material [6].

⁷Muitos dispositivos médicos são produzidos a base de fibra de carbono, devido a sua leveza e resistência mecânica. A combinação da fibra de carbono com materiais como PEEK e epoxi têm produzido compostos biocompatíveis com resultados promissores na utilização de longa duração [41].

Capítulo 4

Grandezas importantes

No estudo dos danos ou modificações gerados em um material após irradiação com feixe de íons, algumas grandezas são de grande importância e serão citadas várias vezes ao longo deste trabalho.

4.1 Fluência e fluxo

A fluência Φ define o número de projéteis incidentes no material por unidade de área:

$$\Phi = \frac{N}{A} \quad (4.1)$$

onde N é o número total de íons incidentes e A é a área total irradiada do alvo, medida em cm^2 , sendo a unidade de fluência, portanto, íons/ cm^2 .

O fluxo $\frac{d\Phi}{dt}$, por sua vez, define o número de projéteis incidentes no material por unidade de área e unidade de tempo. Na condição de irradiação com fluxo constante, a derivada pode ser substituída pela divisão e o fluxo dos íons pode ser calculado a partir de:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{N}{A \cdot t} \quad (4.2)$$

onde t é o tempo total de irradiação medido em segundos, sendo a unidade do fluxo dada por íons/ $\text{s} \cdot \text{cm}^2$.

Quando a medida conhecida é a corrente i (em Ampère) do feixe, o fluxo pode ser calculado a partir de:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{i}{q \cdot e \cdot A} \quad (4.3)$$

onde q é o estado de carga dos íons do feixe e e é a carga elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C).

4.2 Alcance

Na área de modificação de materiais, o alcance R dos íons implantados em uma amostra é de grande interesse, pois permite determinar o limite de ação da radiação iônica incidente (ver figura 2.2, seção 2.1).

O alcance é calculado a partir do valor de poder de freamento total S_T de um íon que penetra em um material. É preciso considerar que, durante a trajetória, a energia do íon varia do valor inicial E_0 até o valor final zero, que corresponde à posição em que ele fica implantado no meio. Dado isto, seu alcance pode ser calculado como:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{S_T} dE \quad (4.4)$$

Para esse cálculo, os valores de poder de freamento podem ser dados em diferentes unidades de energia por comprimento ou energia por densidade superficial¹. As mais comuns são: eV/Å, MeV/ μm , keV/($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) e eV/(1×10^{15} átomos/ cm^2).

4.3 Dose

Dose D é a grandeza que define a quantidade de energia E depositada no material irradiado por unidade de massa m . A unidade é o Gray (Gy), com a energia dada em Joule (J) e a massa em quilograma (kg).

¹Normalmente, na física nuclear, é conveniente medir espessuras em unidades de densidade superficial (massa/área). Por outro lado, na física aplicada é usual a medida em unidades de comprimento.

$$D = \frac{E}{m} \quad (4.5)$$

A massa m do material que foi sensibilizada pelo feixe de íons pode ser determinada a partir da densidade ρ do material e do alcance R dos íons no meio, sendo:

$$m = \rho \cdot R \cdot A \quad (4.6)$$

A energia E depositada no intervalo de alcance R do material é dada pelo produto entre a energia ΔE de cada íon e o número total N de íons incidentes no material.

Antes de obter a expressão final para o cálculo da dose é necessário utilizar ainda um fator de conversão de unidades:

$$\frac{\text{MeV}}{\text{g}} = 1,6 \times 10^{-10} \frac{\text{J}}{\text{kg}} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ Gy} \quad (4.7)$$

Substituindo as grandezas necessárias e o fator de conversão de unidades, obtém-se finalmente a expressão:

$$D(\text{Gy}) = \frac{1,6 \times 10^{-10} \cdot \Delta E \cdot \Phi}{\rho \cdot R} \quad (4.8)$$

onde a energia é dada em MeV e as demais grandezas no sistema CGS.

Como os valores do alcance R dos íons e a energia ΔE depositada por eles não foram medidos diretamente neste trabalho, foi necessário utilizar cálculos computacionais. O programa SRIM 2008 [42] é uma poderosa ferramenta que calcula os valores de poder de freamento dE/dx e alcance R , a partir dos quais é possível determinar a energia depositada efetuando-se o cálculo da integral do poder de freamento ao longo da trajetória do íon [13].

4.4 Frequência e número de onda

As técnicas de espectroscopia óptica e molecular são frequentemente utilizadas na caracterização de materiais. Essas técnicas se baseiam no estudo da interação da radiação eletromagnética com o material a ser caracterizado.

A energia E da radiação eletromagnética pode ser calculada através da equação:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.9)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, f é a frequência e λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética.

Uma medida que também é bastante conveniente, e substitui muitas vezes as medidas de energia e frequência, é o número de onda ν , dado por:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad (4.10)$$

cuja a unidade é inverso de comprimento, em geral cm^{-1}

4.5 Absorbância e transmitância

Quando radiação eletromagnética incide em um material, ela pode ser absorvida, refletida, transmitida ou espalhada por ele, sendo que:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T + I_E \quad (4.11)$$

onde os índices 0, A , R , T e E correspondem à intensidade da radiação incidente, absorvida, refletida, transmitida e espalhada, respectivamente.

A quantidade de radiação absorvida é caracterizada pela absorbância A , dada pela lei de Lambert-Beer [43]:

$$A = -\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = \epsilon \cdot c \cdot l = \alpha \cdot l \quad (4.12)$$

onde ϵ é a absorvidade molar, c é a concentração molar da espécie que absorve, l é a espessura e α é o coeficiente de absorção da amostra atravessada pelo feixe.

A quantidade de radiação transmitida, por sua vez, é caracterizada pela transmitância T , dada por:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

Capítulo 5

Técnicas de Análise

5.1 Fundamentos da espectroscopia com radiação eletromagnética

A espectroscopia utilizando radiação eletromagnética é uma importante fonte de informação experimental na análise de materiais. A partir dos espectros de absorção, transmissão ou reflexão gerados quando a radiação interage com os átomos e/ou moléculas da matéria, podem ser obtidas informações sobre a estrutura molecular e sobre a interação de uma molécula com as vizinhas [44].

Cada região do espectro eletromagnético, figura 5.1, pode ser utilizada para investigar diferentes propriedades, sendo que a energia da radiação incidente define que tipo ou tipos de interações irão ocorrer no interior do material.

O fenômeno de absorção ocorre se a energia da radiação incidente tiver valor exatamente igual a separação entre os níveis energéticos das moléculas do material. Neste caso, a energia absorvida pela molécula possibilita que ela seja promovida para um estado excitado. Dependendo da quantidade de energia absorvida, a excitação irá ocorrer entre dois estados eletrônicos, vibracionais ou rotacionais da molécula [45], figura 5.2. A energia de excitação dessa molécula pode ser descrita, aproximadamente, como a soma das energias parciais de excitação dos seus níveis.

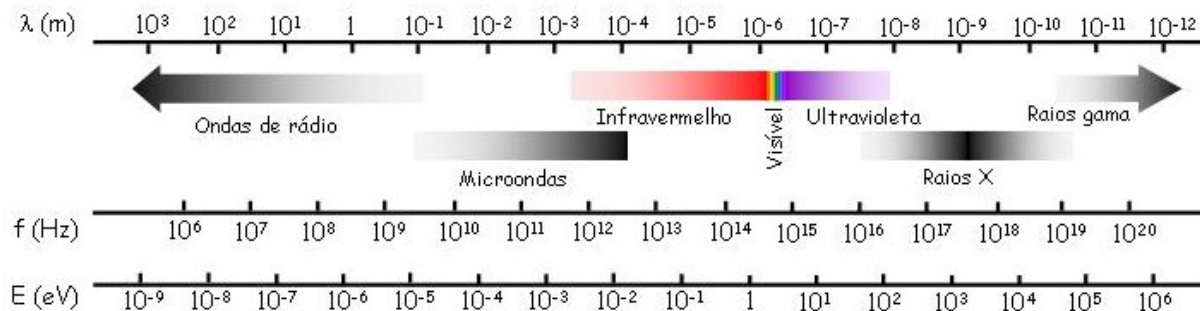


Figura 5.1: Espectro da radiação eletromagnética. Adaptado de [46].

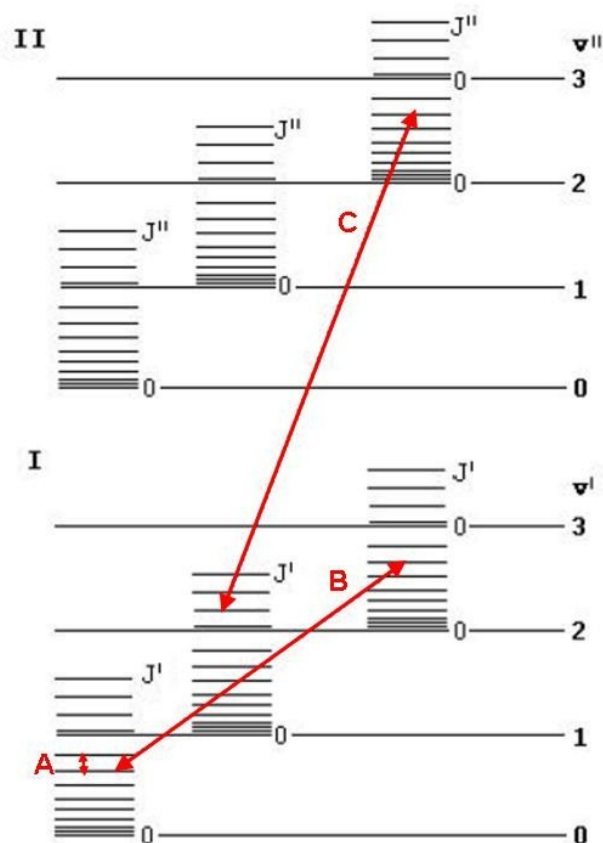


Figura 5.2: Diagrama de níveis de uma molécula com dois níveis eletrônicos I e II, níveis vibracionais v e rotacionais J , onde 3 transições são representadas: A) rotacional, B) rotacional-vibracional e C) eletrônica. Adaptado de [46].

Os níveis eletrônicos de uma molécula correspondem às energias que os elétrons dessa molécula podem possuir. A cada valor de energia está associada uma função de onda que descreve o estado quântico (orbital) em que se encontra cada um dos elétrons da banda de valência da molécula. Os estados quânticos moleculares de menor energia são chamados fundamentais, enquanto aqueles de maior energia são os excitados. Existem 3 tipos de estados fundamentais: orbital do tipo σ (ligações simples), do tipo π (ligações duplas e triplas) ou do tipo n (não ligante) e dois tipos de estados excitados: orbital do tipo σ^* e do tipo π^* (anti-ligantes) [47]. No caso de um material sólido, além da banda de valência, o material também pode possuir elétrons na banda de condução¹. Em geral a separação energética entre as bandas de valência e de condução de um sólido é da ordem de alguns eV [45].

Os níveis vibracionais de uma molécula correspondem às energias dos modos normais de vibração dessa molécula. Cada modo possui um determinado valor de energia, sendo o menor valor correspondente ao estado fundamental de vibração. As vibrações moleculares são classificadas em estiramento e deformação angular. As vibrações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos e as deformações angulares correspondem a mudanças dos ângulos na molécula. As deformações angulares podem ser no plano, onde os ângulos entre as ligações é alterado, ou fora do plano, onde modifica-se o ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As vibrações do primeiro caso são do tipo *tesoura* e *rotação*², enquanto as do segundo são vibrações do tipo *torção* e *balanço*³. Elas ainda podem ser classificadas em simétricas e antissimétricas de acordo com o modo de oscilação [48].

Os níveis rotacionais de uma molécula correspondem às energias dos modos de rotação dessa molécula. Assim como os níveis eletrônicos e vibracionais, cada modo possui um determinado valor de energia. Para que uma molécula possua um espectro rotacional é necessário que ela possua um momento de dipolo. Quando uma onda eletromagnética

¹Elétrons que se encontram na banda de condução podem se movimentar quase livremente pelo material. Esses elétrons não se encontram ligados a uma molécula especificamente, mas ao sólido como um todo.

²Do inglês, “*scissor*” e “*rocking*”.

³Do inglês, “*twist*” e “*wagging*”.

interage com esse dipolo, ela provoca um torque na molécula, causando uma excitação ou de-excitação. Os modos normais de rotação dependem do momento de inércia da molécula, e podem ser facilmente estudados para substâncias que se encontram no estado gasoso. No caso de substâncias no estado sólido, os movimentos de rotação são em geral suprimidos pelas colisões entre os átomos vizinhos [49].

Além dos níveis rotacionais, uma molécula pode ainda possuir níveis com menor separação energética. Esses níveis são chamados níveis de estrutura fina e hiperfina, e surgem devido às interações de spin [45].

Na tabela 5.1 estão descritas algumas regiões do espectro eletromagnético onde se encontram os fótons detectados após interação com a matéria, o tipo de transição que foi induzida pela radiação incidente e a respectiva técnica espectroscópica mais comumente utilizada na análise das propriedades do material. Cada uma dessas técnicas é capaz de investigar um aspecto distinto dos efeitos da irradiação de polímeros.

Tabela 5.1: Regiões do espectro eletromagnético EM, transições energéticas induzidas e técnicas espectroscópicas utilizadas na análise de propriedades dos materiais.

Espectro EM	Transições	Técnica espectroscópica
Microondas	fina	Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)
	hiperfina	Ressonância Magnética Nuclear (NMR)
	rotacionais	Espectroscopia de Microondas
Infravermelho distante	rotacionais	Espalhamento Raman
Infravermelho médio/próximo	vibracionais	Espalhamento Raman Absorção no Infravermelho (FTIR)
UV e Visível	eletrônicas externas	Absorção UV-Vis
Raios X	eletrônicas internas	Absorção de Raios X (XAS) Fluorescência de Raios X (XRF)

Medindo a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação que atravessa um material é possível determinar a transmitância desse material (ver seção 4.5). A

partir deste valor é possível calcular sua absorvância. É importante notar que a medida da absorvância é indireta, pois se trata de um cálculo efetuado a partir dos valores de intensidade da radiação incidente e transmitida que são medidos diretamente com o uso de detectores. Ao histograma de intensidades da radiação absorvida/transmitida em função do comprimento de onda (ou da energia) dá-se o nome espectrograma, ou simplesmente espectro.

No presente trabalho foram utilizadas as técnicas de espectroscopia molecular: absorção no UV-Vis e espectroscopia FTIR. Além destas, utilizou-se a espectroscopia de massa e difração de raios X. Todas as técnicas serão descritas em detalhes, nas seções a seguir.

5.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

A espectroscopia de absorção UV-Vis consiste em analisar a intensidade da radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta e visível que é absorvida ao atravessar um material.

Para isso é necessário medir a radiação incidente na amostra e a radiação transmitida através dela. As fontes de radiação UV e visível utilizadas são, em geral, lâmpadas de elevada intensidade, cuja radiação incide na amostra, após focalização com auxílio de espelhos e lentes. Após atravessar a amostra, o feixe transmitido se dirige a um detector. Nessa configuração, a mais simples possível, a medida de intensidade da radiação incidente é efetuada apenas retirando-se a amostra do caminho do feixe, que é focalizado diretamente sobre o detector.

As lâmpadas utilizadas como fontes de radiação possuem um espectro de emissão contínuo, ou seja, emitem simultaneamente ondas eletromagnéticas de diferentes comprimentos de onda. Para analisar a absorção da amostra em função do comprimento de onda (ou energia) do feixe é necessário separar as componentes da radiação incidente.

Uma forma simples de separar essas componentes é utilizando um sistema monocromador com uma rede de difração e uma fenda⁴.

⁴Existem sistemas monocromadores mais complexos e conseqüentemente com melhor resolução para separação dos diferentes comprimentos de onda. Embora o princípio de funcionamento do espectrômetro UV-Vis seja independente do monocromador, a resolução da medida, por sua vez, é altamente dependente.

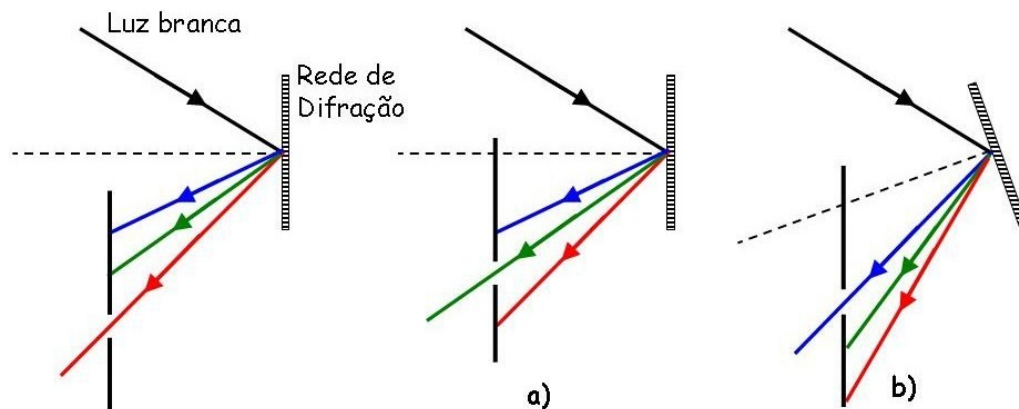


Figura 5.3: Representação esquemática de um sistema monocromador com uma rede de difração e uma fenda. a) A posição da fenda é alterada. b) A posição da rede é alterada.

A rede de difração separa as componentes da radiação incidente em feixes que são emitidos em diferentes direções. A combinação entre as posições da rede e da fenda define qual feixe irá atravessar a fenda e se dirigir à amostra. Ao longo da medida altera-se a posição da rede ou da fenda, de forma que a cada instante uma componente diferente atravessa a fenda e se dirige à amostra e ao detector, como ilustrado na figura 5.3.

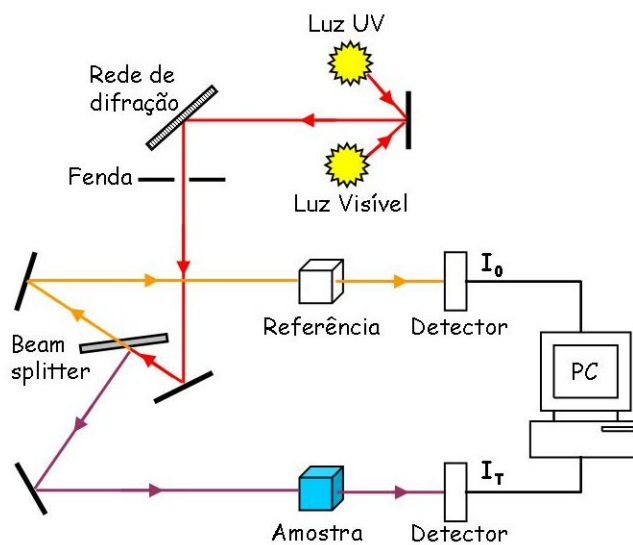


Figura 5.4: Diagrama esquemático de um espectrômetro UV-Vis. Adaptado de [43].

Em um espectrômetro com uma configuração mais sofisticada, é possível medir simultaneamente as intensidades da radiação incidente e transmitida. Nessa configuração,

chamada de feixe duplo, utiliza-se um *espelho divisor de raios*⁵ para gerar dois feixes com caminhos ópticos diferentes. O primeiro, utilizado como referência, se dirige diretamente a um detector ou a uma duplicata do porta-amostras vazia. O segundo incide na amostra e após atravessá-la se dirige a outro detector, como se observa no arranjo esquemático da figura 5.4.

5.2.1 As transições eletrônicas e a absorção da radiação UV-Vis

As transições eletrônicas consequentes da absorção da radiação UV-Vis podem ocorrer entre os níveis energéticos da banda de valência BV das moléculas ou entre as bandas de valência BV e de condução BC do material estudado. Entre as bandas BV e BC existe uma banda de energia proibida BP, que é mais larga quanto maior for o caráter isolante do material⁶. Para fótons incidentes no material com valores de energia menores que a largura da BP, nenhuma absorção é observada. Por outro lado, os fótons com energia maior ou igual a essa largura podem ser absorvidos pelos elétrons na BV, e serem, conseqüentemente, promovidos à BC [50].

Ao analisar o espectro da absorbância de um material, a região da energia mínima necessária para ocorrência de transição entre a BV e a BC é definida como a borda de absorção desse material. Para um sólido com temperatura absoluta nula essa borda deveria ser abrupta e possuir o valor exato da largura E_g da BP⁷. No caso de materiais em temperatura ambiente a borda não é abrupta, o que dificulta a determinação dessa largura. Uma forma de efetuar essa determinação é utilizar a relação de Tauc [51], definida por:

$$\alpha hf = C (hf - E_g)^m \quad (5.1)$$

onde h é a constante de Planck, f é a frequência da radiação UV-Vis, α é o coeficiente de absorção da amostra, C é uma constante dimensional e m é um parâmetro que indica o tipo de transição eletrônica: $m = \frac{1}{2}$ para transição direta e $m = 2$ para transição indireta.

⁵Do inglês, “*beam splitter*”

⁶Para os semi-condutores, por exemplo, a largura máxima da banda proibida é 2 eV [45].

⁷Banda proibida, do inglês “*band gap*”, cuja largura é chamada “*energy gap*” e denotada por E_g .

Como a absorvância A de uma amostra é proporcional ao coeficiente de absorção α (ver seção 4.5) é possível obter o valor da largura da BP através da análise gráfica de $(Ahf)^{\frac{1}{m}}$ em função de hf . Na região próxima a borda de absorção essa função deve ser aproximadamente linear, e a largura E_g da BP irá corresponder ao valor de energia hf em que o prolongamento da reta ajustada cruzar o eixo das abscissas.

5.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IR)⁸ consiste em incidir radiação na faixa do IR em um material e analisar os comprimentos de onda ou intervalos de comprimento de onda, chamados bandas, nos quais ocorre absorção da radiação incidente pelo material.

Assim como na espectroscopia UV-Vis, a análise da amostra deve ser realizada variando-se o comprimento de onda da radiação incidente. A variação do comprimento de onda pode ser obtida através do uso de um monocromador, como aquele ilustrado na figura 5.3, ou de um prisma, que são os equipamentos utilizados na espectroscopia tradicional de absorção no infravermelho.

Em contrapartida, na espectroscopia por transformada de Fourier utiliza-se um interferômetro para separar as interações de cada componente da radiação com a amostra. Nessa configuração, radiação branca é aplicada ao material e todos os comprimentos de onda são processados separadamente, porém simultaneamente, através de uma transformada de Fourier⁹.

O processamento do espectro por transformada de Fourier apresenta uma série de vantagens operacionais sobre a técnica tradicional de absorção, como diminuição do custo

⁸Do inglês, “infrared”.

⁹A *Transformada de Fourier* é uma transformada integral que representa a soma de uma série de formas de onda senoidais com diferentes amplitudes, fases e frequências. Ela é a aplicação da descoberta de Jean-Baptiste J. Fourier, no século XVII, de que qualquer sinal complexo pode ser decomposto em sinais senoidais com fases e amplitudes determinadas [52]. No caso das análises FTIR, o sinal complexo a ser descoberto é o espectro de absorção IR.

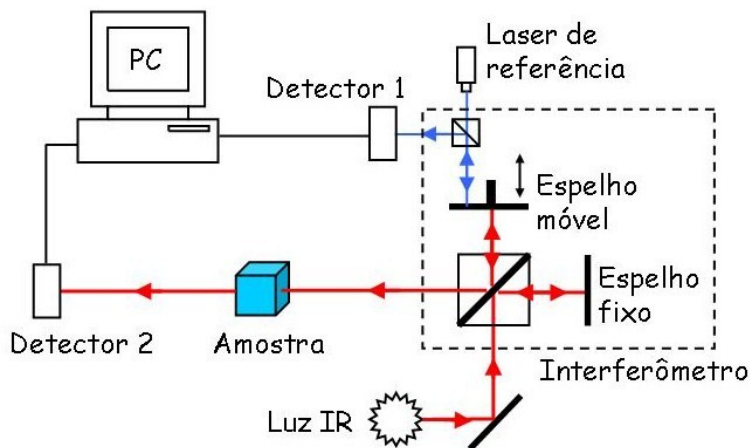


Figura 5.5: Diagrama simplificado do sistema óptico de um espectrômetro FTIR. Adaptado de [53].

do equipamento (espectrômetro), visto que a construção de um interferômetro é mais simples que a fabricação de um bom monocromador, e diminuição do tempo de aquisição do espectro, dado que todas as frequências são coletadas simultaneamente. Por outro lado, o processamento exige o uso de um bom computador, responsável por controlar os componentes ópticos, coletar, processar e armazenar os dados e exibir os espectros. Um diagrama esquemático dos componentes principais do espectrômetro FTIR é dado na figura 5.5.

A radiação da fonte infravermelha (IR) é colimada e enviada para o espelho divisor do interferômetro. O feixe é dividido, com uma parte se dirigindo ao espelho móvel e outra ao espelho fixo. Ao retornar, os feixes se recombinaem no espelho divisor sob interferência. O feixe reconstruído é, então, dirigido à amostra e focado no detector 2, da figura. O movimento do espelho, com velocidade V_e resulta em um sinal no detector 2 que, para dado comprimento de onda λ , varia senoidalmente com $\omega = V_e/\lambda$. O feixe laser funciona como referência da posição do espelho durante a varredura, enviando os sinais de posição para o detector 1, da figura, que controla o início da aquisição de dados. Os dados são digitalizados e armazenados na memória do computador na forma de um interferograma. O equipamento repete essa varredura várias vezes. Um interferograma médio é calculado pelo computador e uma transformada de Fourier dos dados é efetuada para obtenção do

espectro de absorção [54].

Dentre as vantagens analíticas da técnica FTIR, sob a técnica tradicional IR, é possível destacar a alta razão sinal-ruído, alta acurácia no valor da frequência, mesmo para espectros abrangendo um largo intervalo de frequências, e eliminação do efeito da matriz (solventes) para amostras em solução.

5.4 Análise de gases residuais

Além da espectroscopia com radiação eletromagnética, os danos gerados em materiais durante a irradiação com feixes de íons podem ser investigados através da *análise de gases residuais* (RGA)¹⁰. Essa técnica permite determinar a composição dos gases emitidos durante a irradiação de cada um dos polímeros e, a partir destes resultados, identificar algumas reações geradas no interior dos diferentes materiais, considerando-se suas estruturas originais. Além disso, a análise dos gases emitidos após o término da irradiação pode ainda fornecer informações sobre as constantes de difusão dos gases nos materiais irradiados [55].

A RGA é uma técnica que utiliza um espectrômetro de massa para detectar vazamentos, contaminantes e emissão de gases em ambientes a alto vácuo. Para isso, o sistema RGA conta com três partes principais: um ionizador, um dispositivo separador de massas e um detector de íons.

O ionizador é o elemento responsável por ionizar as moléculas gasosas a serem analisadas. Embora existam várias maneiras de ionizar moléculas, a técnica mais utilizada em sistemas RGA é a ionização por impacto de elétrons. O processo consiste em produzir um feixe de elétrons a partir de um filamento aquecido e acelerar esses elétrons, através de um campo elétrico, na direção das moléculas de gás a serem analisadas, causando assim a ionização das mesmas.

Após a formação do feixe, cada íon é separado dos demais através da sua razão massa/carga. Novamente existem várias formas de realizar a separação de massas, sendo o

¹⁰Do inglês, “*residual gas analysis*”.

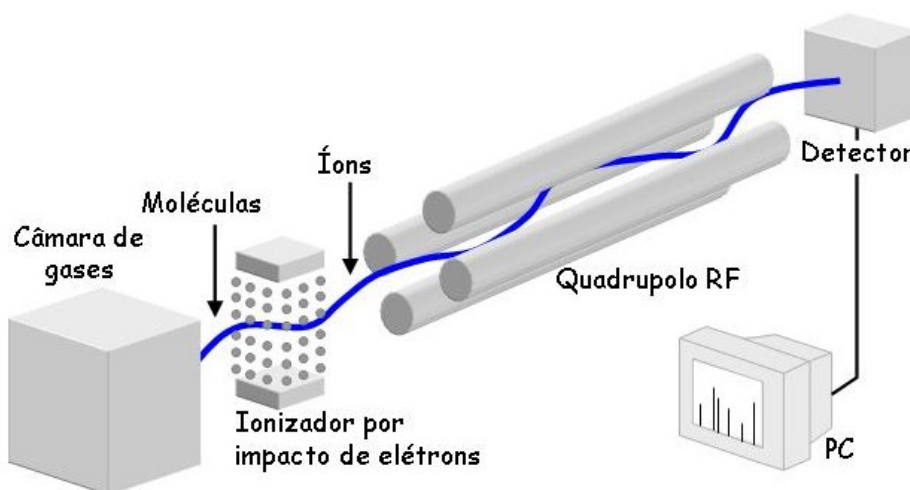


Figura 5.6: Diagrama esquemático de um sistema RGA. Adaptado de [56].

quadrupolo de rádio-frequência o dispositivo mais comum em sistemas RGA. O quadrupolo RF consiste em 4 hastes cilíndricas às quais são aplicadas tensão contínua e alternada de modo a criar um campo magnético ajustável na região entre as hastes, como se observa no esquema da figura 5.6. Apenas íons com uma determinada razão massa/carga conseguem atravessar essa região e chegar ao detector quando submetidos a um determinado valor de campo magnético. Variando os parâmetros da tensão aplicada, varia-se o campo magnético e é possível realizar uma varredura nos valores de massa/carga dos íons, o que permite adquirir o espectro de massas. Essa técnica é conhecida como *espectroscopia de massa de quadrupolo QMS*¹¹.

Finalmente, as moléculas ionizadas que atravessam com sucesso a região de campo magnético se dirigem para o detector, onde é efetuada a medida de intensidade. Para medidas com baixa resolução, um copo de faraday pode ser utilizado como detector. Já no caso de medidas onde deseja-se obter maior limite de resolução é necessário o uso de um sistema multiplicador de elétrons.

O resultado final da medida é um espectro de massas, contendo a intensidade detectada em função da razão massa/carga. A carga de cada íon depende das condições de ionização as quais ele foi submetido. Variando a energia dos elétrons, é possível garantir

¹¹Do inglês, “*Quadrupole Mass Spectrometry*”.

que apenas ionizações simples possam ocorrer e que os íons possuam portanto apenas uma carga positiva. Nesse caso, o espectro pode ser analisado apenas em função das massas. Infelizmente isso não garante mais facilidade na análise, já que o impacto com os elétrons durante o estágio de ionização gera normalmente a fragmentação das moléculas gasosas. Nesse caso, é necessário analisar as massas dos fragmentos detectados e a proporção das intensidades para tentar determinar a composição dos gases originais. É importante ter em mente ainda que a identificação do fragmento pelo valor da sua massa não é única, visto que diferentes fragmentos podem apresentar mesmo valor de massa. Apesar das dificuldades, conhecendo as regras de fragmentação das moléculas e possuindo um sistema com boa precisão é possível obter a identificação dos gases analisados.

5.5 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (XRD) também é capaz de fornecer importantes informações sobre a estrutura de materiais modificados. Ela é extremamente poderosa na análise de materiais sólidos cristalinos, mas também pode ser aplicada com sucesso à análise de outros materiais semi-cristalinos, como é o caso dos polímeros PTFE e PEEK.

A técnica consiste na aplicação de radiação de comprimento de onda conhecido sob o material a ser estudado. Por meio de um difratômetro, um detector de radiação analisa os ângulos em torno da amostra, verificando em quais destes ocorreu interferência construtiva e, conseqüentemente, houve feixe difratado. Conhecidos os ângulos de difração, é possível determinar as distâncias interplanares d e a estrutura do material.

Quando raios X incidem em um material, cada átomo do mesmo atua como um centro capaz de espalhar a radiação em todas as direções possíveis. A interferência construtiva ocorre porque o comprimento de onda da radiação na faixa de frequência dos raios X é da ordem da distância interatômica nos materiais [57].

A radiação total espalhada em uma determinada direção é dada pela soma dos raios provenientes de cada centro espalhador. Como essa radiação consiste em ondas eletromagnéticas, a soma de várias componentes irá originar uma interferência construtiva, para o

caso em que todas as componentes estão em fase; ou destrutiva, para o caso em que as mesmas estão fora de fase. Nas direções em que ocorre interferência construtiva, os raios formados são denominados difratados.

Bragg¹² demonstrou que a interferência construtiva só irá ocorrer para as direções que satisfazem a seguinte relação:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (5.2)$$

Na equação 5.2, conhecida como Lei de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância interatômica dos átomos do material e θ é o ângulo do raio difratado em relação ao plano da superfície do material; n é chamado ordem da difração e assume valores inteiros maiores ou iguais a 1. A figura 5.7 ilustra de forma esquemática o fenômeno de difração da radiação pelos planos atômicos.

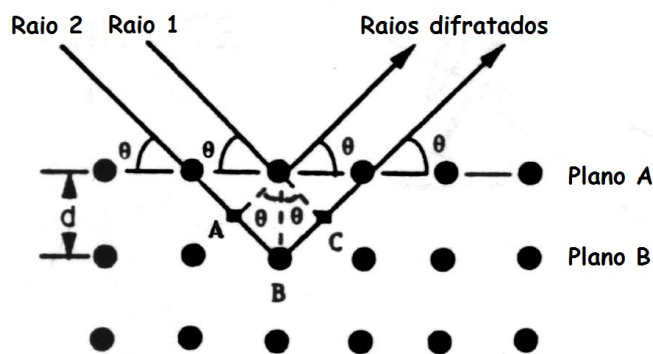


Figura 5.7: Difração de raios X por um cristal [58].

Além dos cristais, que possuem estrutura altamente organizada, o fenômeno da difração também pode ocorrer ao incidir raios X em polímeros, se estes forem do tipo semi-cristalinos.

Embora os polímeros sejam materiais constituídos por macromoléculas, que são geralmente desorganizadas, eles podem possuir alguns sítios orientados no interior da sua estrutura, conforme exemplo da figura 5.8. Na figura estão representados polímeros lineares semi-cristalinos, cujas cadeias se distribuem de forma organizada em algumas regiões

¹²W. L. Bragg, filho de W. H. Bragg, apenas um estudante na época, conseguiu, em 1912, expressar em uma fórmula matemática simples a condição para a ocorrência da difração de raios X [57].

representadas pelos retângulos. Essas regiões, chamadas cristalitos, são formadas por algumas seções das moléculas e se encontram imersas, com orientação aleatória, na matriz amorfa do material¹³ [59].

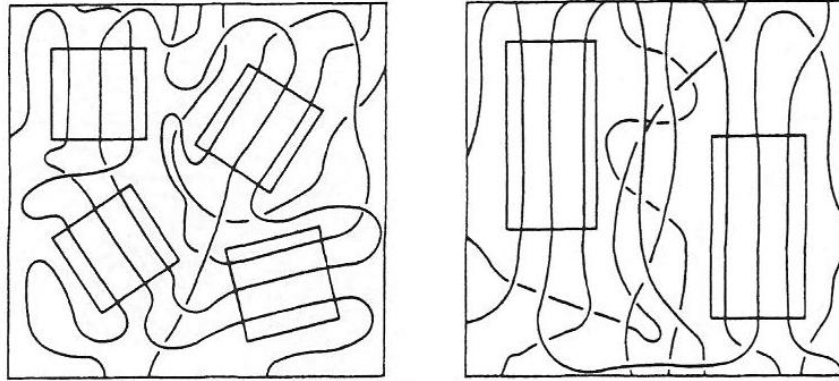


Figura 5.8: Modelo de estrutura semi-cristalina de polímeros lineares, com igual cristalinidade, mas diferentes tamanhos da região cristalina (representada pelos retângulos) [59].

¹³Esse modelo de agregados cristalinos é chamado de *modelo da micela franjada*, do inglês “*fringed micelle model*”. Além deste, existem outros modelos que descrevem a cristalinidade de diferentes polímeros.

Capítulo 6

Experimento

6.1 Arranjo experimental

6.1.1 Acelerador de alta energia

Os experimentos de irradiação foram realizados no *Centro GSI Helmholtz para Pesquisa em Íons Pesados*¹, situado em Darmstadt (Alemanha). O GSI conta com: um acelerador linear Unilac², capaz de acelerar desde prótons até urânio, até cerca de 20% da velocidade da luz; um acelerador síncroton de íons pesados (SIS), capaz de prover feixes com energias de até 90% da velocidade da luz; um anel de armazenamento de feixes radioativos (ESR) e um separador de fragmentos (FRS), como pode ser observado na figura 6.1.

Os feixes fornecidos pelo acelerador podem ser focalizados em direção a diferentes estações experimentais. Para este trabalho, os experimentos foram realizados nas estações de análise X0 e M3.

A câmara de irradiação da estação X0, figura 6.2a) é um arranjo padrão para irradiação de materiais, cujo objetivo principal é a produção de nanoestruturas. Essa estação possui um sistema de troca de amostras automatizado, no qual o único parâmetro a ser controlado é, em geral, a fluência do feixe de íons.

¹Do alemão, “*GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH*”.

²*Acelerador linear universal*, do inglês “*Universal Linear Accelerator*”.

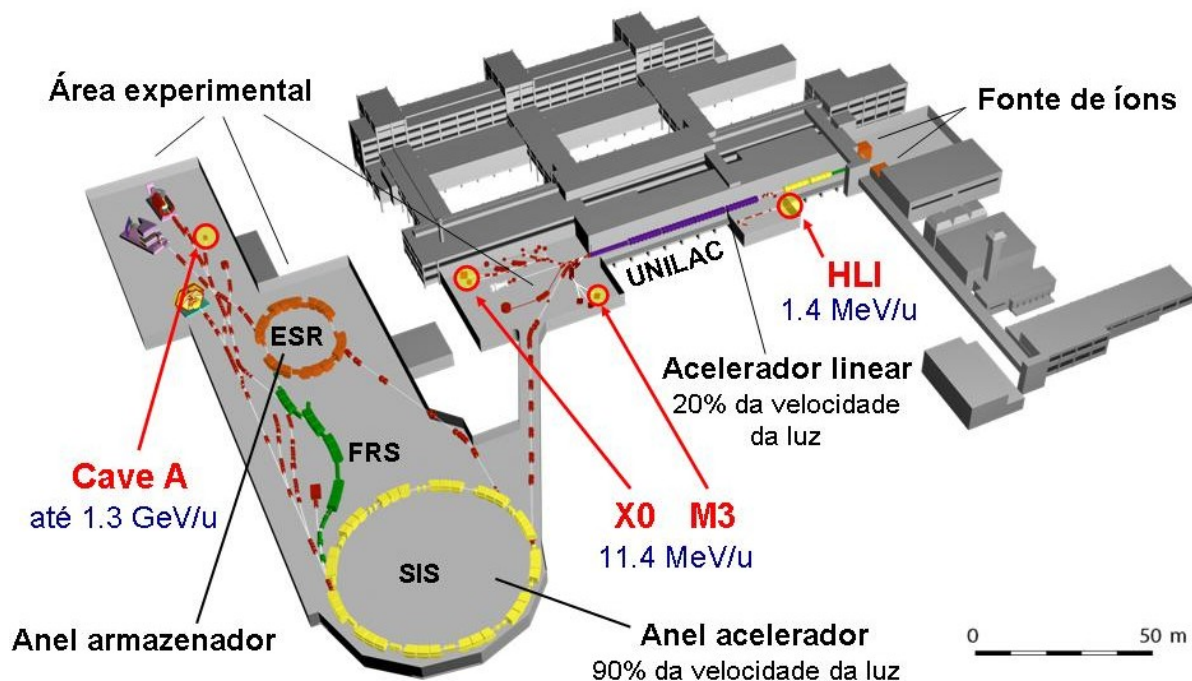


Figura 6.1: Estrutura do Centro GSI Helmholtz para Pesquisa em Íons Pesados.

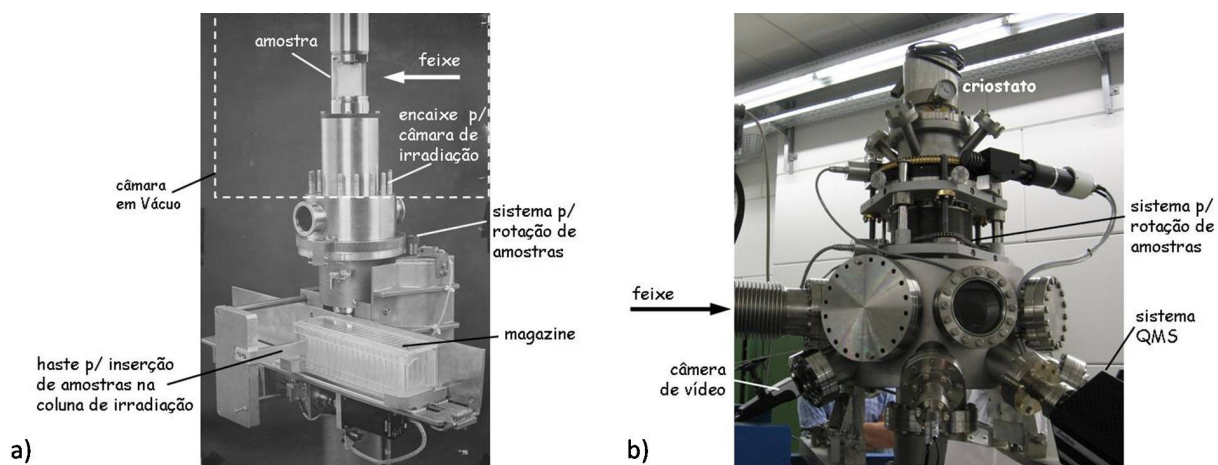


Figura 6.2: Câmaras de irradiação de amostras: a) sistema automático na estação X0; b) sistema multi-uso na estação M3.

O segundo arranjo, na estação M3 do acelerador, figura 6.2b), consiste em uma câmara de irradiação multi-uso. A figura 6.3 evidencia o sistema de espectroscopia de absorção no infravermelho (fonte + detector) e espectroscopia de massa de quadrupolo para análise *in-situ* das amostras irradiadas como função da fluência de irradiação.

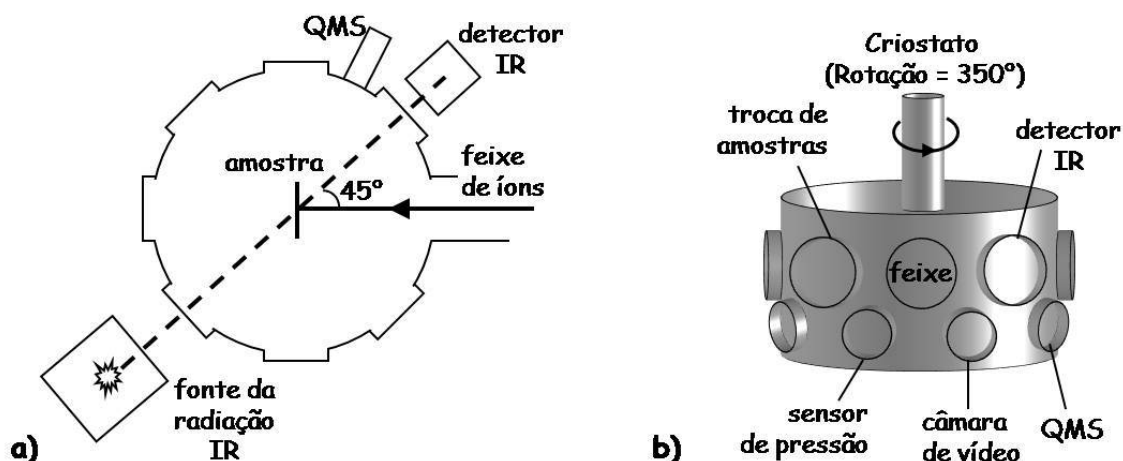


Figura 6.3: Desenho esquemático da câmara de irradiação da estação M3, onde verifica-se a disposição do conjunto fonte e detector IR, além do espectrômetro de massa de quadrupolo QMS: a) vista superior; b) vista frontal com centro na linha do feixe de íons.

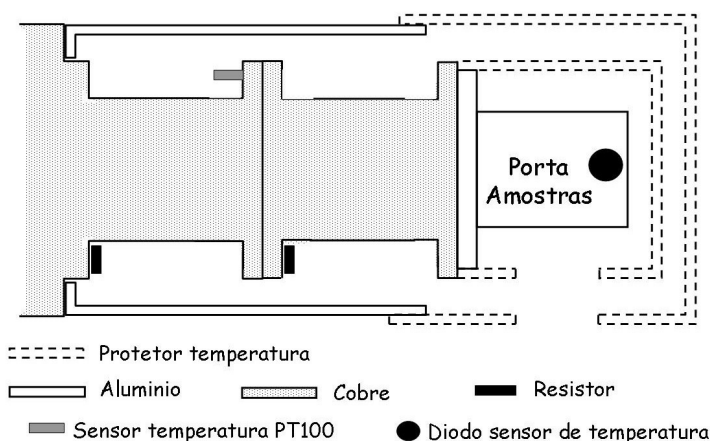


Figura 6.4: Desenho esquemático do porta amostras acoplado ao dedo frio utilizado na câmara de irradiação da estação M3 (rotacionado em 90°), contendo dois sensores de temperatura.

A câmara na estação M3 conta ainda com um criostato, com funcionamento por compressão e expansão de He, e um sistema de aquecimento através de resistores, conforme esquema da figura 6.4. O criostato permite o resfriamento do porta amostras até temperaturas nominais da ordem de 5 K. Os resistores possibilitam o aquecimento do mesmo, através do controle da tensão aplicada, no intervalo de temperaturas de 5 a 370 K.

Nas duas estações o controle de fluxo e fluência dos íons é efetuado com a utilização de 3 folhas de alumínio (espessura de aproximadamente $0,8 \mu\text{m}$ cada) chamadas de detector

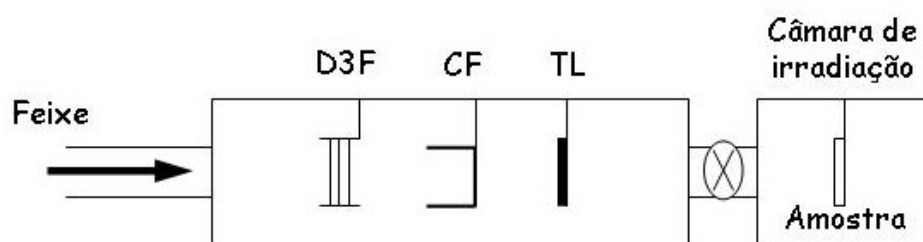


Figura 6.5: Diagrama esquemático da linha de feixe que antecede a câmara de irradiação com detector de 3 folhas de alumínio D3F, copo de Faraday CF e tela luminescente TL. Uma válvula separa a pré-câmara da câmara de irradiação.

de 3 folhas D3F. Essas folhas são dispostas na linha do feixe, antes do copo de Faraday CF, como pode ser observado no esquema da figura 6.5.

Antes do início das medidas é efetuada a calibração da carga medida no CF para o número de contagens no D3F. Durante a irradiação, o D3F permanece na linha do feixe³ e através do número de contagens detectadas, calcula-se o número de íons que chegam à amostra posicionada na câmara de irradiação.

A tela luminescente TL é utilizada antes do início da irradiação para controle da posição e homogeneidade do feixe e é retirada durante o experimento, bem como o copo de Faraday.

6.1.2 Equipamentos de análise

Espectroscopia UV-Vis

Para espectroscopia UV-Vis, utilizou-se os espectrofotômetros de feixe duplo: modelo *UV4* da *Unican*, no departamento de Pesquisa em Materiais do GSI; modelo *CARY 500 UV - Vis NIR* da *Varian*, no Laboratório de Cristais Iônicos Filmes Finos e Datação (Lacifid), do IFUSP.

As medidas foram realizadas no intervalo de comprimento de onda de 190 a 900 nm, com resolução de 2 nm.

³Ao atravessar o D3F, o feixe perde uma pequena parte de sua energia. Para o caso do feixe de 11,4 MeV/u, a perda é máxima e a simulação, com o programa SRIM, calcula uma perda de 0,3 MeV/u.

Espectroscopia FTIR

A espectroscopia FTIR, após irradiação das amostras, foi realizada no departamento de Pesquisa em Materiais do GSI com o espectrômetro *Nicolet*, modelo *Magna-IR 550* da *Thermo Scientific*, no intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e repetição de 32 medidas.

A espectroscopia FTIR, durante a irradiação das amostras, foi realizada com o espectrômetro *Nicolet*, modelo *6700* da *Thermo Scientific*, no intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e repetição de 4 medidas.

Espectroscopia QMS

A análise foi efetuada através de um espectrômetro de massa de quadrupolo da *MKS Instruments*, com o auxílio do software *Easyview*.

As medidas foram efetuadas em modo analógico com resolução de 0,03 u, no intervalo de massas de 0,5 a 150 u; e em modo tendência (evolução temporal), onde foi possível medir 15 diferentes massas. No modo analógico, o tempo de aquisição de cada espectro de massa variou de 35 a 60 segundos, dependendo da precisão desejada. No modo tendência, obteve-se 2 pontos experimentais a cada segundo, na precisão utilizada. As medidas de pressão parcial foram adquiridas continuamente ao longo da realização da irradiação.

Difração de Raios X

As amostras foram analisadas em um difratômetro *Rigaku*, modelo *Ultima +*, com geometria “*theta-theta*”, no Laboratório de Cristalografia (LCr) do IFUSP.

Nas medidas utilizou-se raios X de um ânodo de Cu, sob tensão de 20-40 kV e correntes de 10-20 mA. A variação angular foi realizada com intervalo de 0,05° e tempo de aquisição de 5-10 segundos.

6.2 Cálculo da perda de energia

Para o cálculo da energia depositada nos polímeros durante a irradiação, utilizou-se o programa SRIM 2008 [42]. Esse programa é uma poderosa ferramenta que calcula os valores de poder de freamento dE/dx e alcance R dos íons. Conhecendo esses valores é possível determinar a energia total depositada E , efetuando-se o cálculo da integral do poder de freamento ao longo da trajetória do íon incidente [13].

As curvas do poder de freamento total⁴ dos íons utilizados na irradiação do PTFE e do PEEK com diferentes valores de energia são apresentadas nas figuras 6.6 e 6.7, respectivamente. Os valores utilizados na simulação correspondem à energia dos íons após atravessar o D3F.

Das figuras observa-se que, para um mesmo íon, o valor máximo de poder de freamento, que corresponde à máxima energia depositada no material, ocorre em diferentes profundidades, dependendo da energia inicial do íon. Quanto maior a energia inicial, mais distante da superfície se encontra a posição de depósito da máxima energia.

Também observa-se que o valor do poder de freamento aumenta como função do número atômico do íon incidente.

Embora não esteja ilustrado nas figuras, para um mesmo valor de energia total, o alcance do íon é menor quanto maior o seu número atômico. Isso ocorre porque os íons de maior número atômico interagem mais fortemente com os átomos do meio material, pois possuem maior poder de freamento, conseqüentemente perdem mais rapidamente sua energia inicial e penetram menos no interior do meio.

6.3 Amostras

Foram irradiadas folhas de PTFE de 25, 50 e 100 μm de espessura e folhas de PEEK de 50 μm de espessura. A área irradiada das amostras variou de 1 a 25 cm^2 .

Para a irradiação, as amostras foram previamente limpas com álcool isopropílico e secas

⁴Para os valores de energia utilizados, o regime de poder de freamento eletrônico domina por aproximadamente toda trajetória do íon e corresponde à maior contribuição para o poder de freamento total.

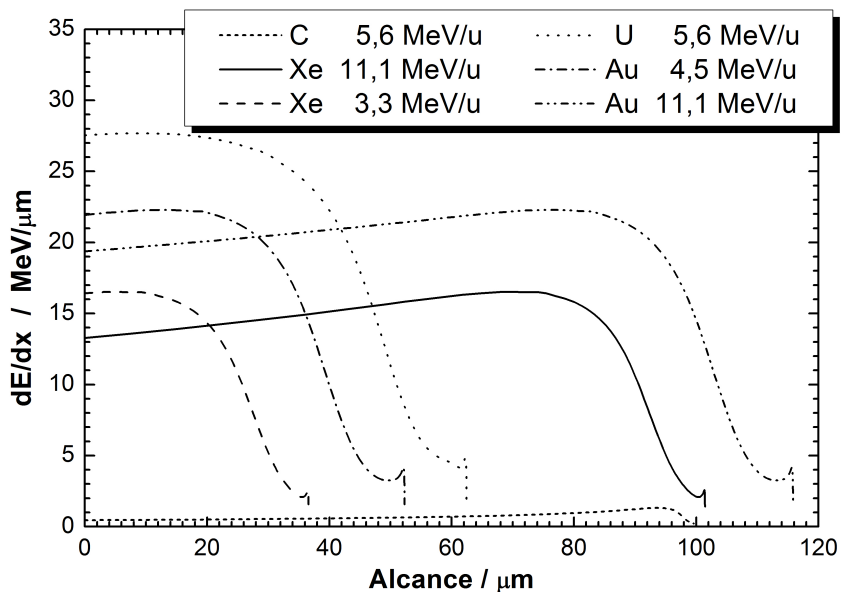


Figura 6.6: Cálculo do programa SRIM 2008 para o poder de freamento total dos íons em PTFE com diferentes valores de energia inicial (após atravessar o D3F).

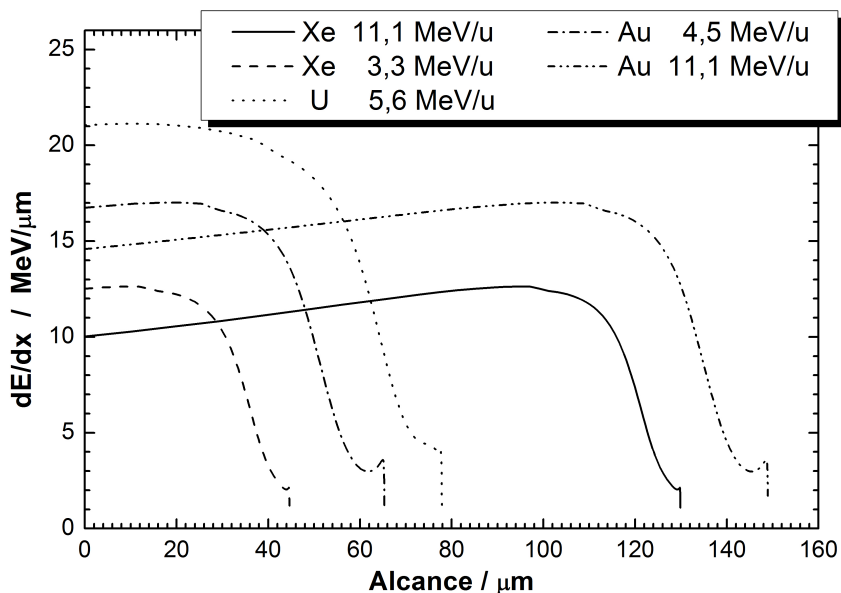


Figura 6.7: Cálculo do programa SRIM 2008 para o poder de freamento total dos íons em PEEK com diferentes valores de energia inicial (após atravessar o D3F).

em ar. Após a irradiação, elas foram armazenadas em ar, sob temperatura ambiente.

Na figura 6.8 encontram-se algumas imagens dos porta amostras utilizados nos experimentos de irradiação.

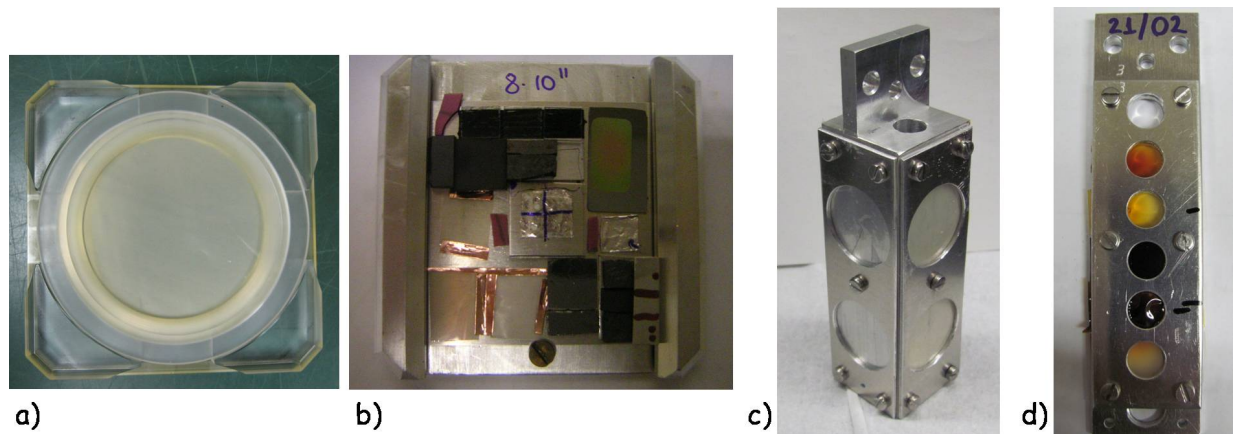


Figura 6.8: Porta amostras utilizados nos experimentos de irradiação: a) à baixa fluência na estação X0; b) à alta fluência na estação X0; c) sob baixa temperatura na estação M3; d) para análise FTIR na estação M3.

6.4 Irradiação das amostras

As amostras foram irradiadas com feixes de íons de C, Xe, Au e U e energias variando entre 3,3 e 11,1 MeV/u sob temperatura ambiente (RT)⁵. Nos casos de irradiação com C, Au e U, os experimentos também foram realizados sob temperatura criostática.

A partir dos valores de fluência (medidos no D3F) e dos valores de energia E depositada (calculados pelo programa SRIM 2008), foram calculados os valores da dose de energia D depositada nas folhas poliméricas. Alguns parâmetros gerais estão apresentados na tabela 6.1. Valores detalhados de fluxo e fluência dos íons, temperatura de irradiação e dose de energia depositada em cada uma das folhas irradiadas podem ser consultados nas tabelas A.1 a A.8, apêndice A.

Os valores de energia dos íons utilizados nos experimentos correspondem ao máximo poder de freamento eletrônico desses íons. Com isto espera-se portanto, obter a maior intensidade de danos nos materiais irradiados.

⁵Do inglês, “*room temperature*”.

Tabela 6.1: Parâmetros experimentais da irradiação das amostras de PTFE e PEEK nas estações X0 e M3 e técnicas de análise realizadas nas amostras. São dados os valores máximos de fluxo $\frac{d\Phi}{dt}$ e fluência Φ do feixe incidente nas amostras e da dose D de energia depositada. O erro na medida da fluência é da ordem de 20%. RT = temperatura ambiente.

Feixe	E (MeV/u)	T (K)	$\frac{d\Phi}{dt} \max$ (íons/cm ² .s)	Φ_{\max} (ions/cm ²)	D_{\max} (MGy)	Técnica de análise
¹² C ²⁺	5,6	RT	$2,2 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{12}$	2,2	UV-Vis, FTIR
	5,6	12	$1,9 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{12}$	2,2	QMS
¹²⁹ Xe ¹⁷⁺	3,3	RT	$6,1 \times 10^8$	1×10^{11}	1,1	UV-Vis, FTIR,
	11,1	RT	$1,8 \times 10^9$	2×10^{13}	261	QMS, massa
¹⁹⁷ Au ²⁵⁺	11,1	RT	$8,3 \times 10^8$	3×10^{13}	278	UV-Vis, QMS,
	4,5	31-41	$4,4 \times 10^8$	1×10^{12}	10	FTIR <i>in-situ</i>
²³⁸ U ²⁸⁺	5,6	RT	$4,6 \times 10^8$	1×10^{13}	254	UV-Vis, FTIR
	5,6	24	$3,0 \times 10^8$	6×10^{11}	11	QMS, XRD

Capítulo 7

Resultados e Análise

7.1 Análise de gases residuais

Histograma de massas

Para analisar os gases emitidos pelos polímeros durante a irradiação, utilizou-se o sistema de espectroscopia de massa de quadrupolo disponível na estação M3.

Inicialmente foram adquiridos os espectros de massa dos gases na câmara de irradiação vazia, na situação do feixe ligado e feixe incidindo no porta amostras. Ao ligar ou desligar o feixe de íons não se observou nenhuma alteração no espectro de massas detectado. Ao incidir o feixe no porta amostras ocorreu emissão de algumas moléculas depositadas sobre a superfície do metal. Para efetuar as análises dos polímeros, o espectro da irradiação do porta amostras foi considerado como o branco, e as medidas desse espectro foram subtraídas das medidas obtidas durante a irradiação dos polímeros.

Na figura 7.1, são apresentados espectros de massa típicos dos fragmentos detectados durante a irradiação das amostras de PTFE. No espectro se observa a emissão de vários fragmentos da cadeia do polímero, com massa: 12 (C), 19 (F), 31 (CF), 50 (CF₂), 69 (CF₃), 81 (C₂F₃) e 100 (C₂F₄).

Observa-se na figura, que as maiores intensidades de detecção ocorreram para os fragmentos CF e CF₃. Também observa-se que o número de átomos de F detectados foi

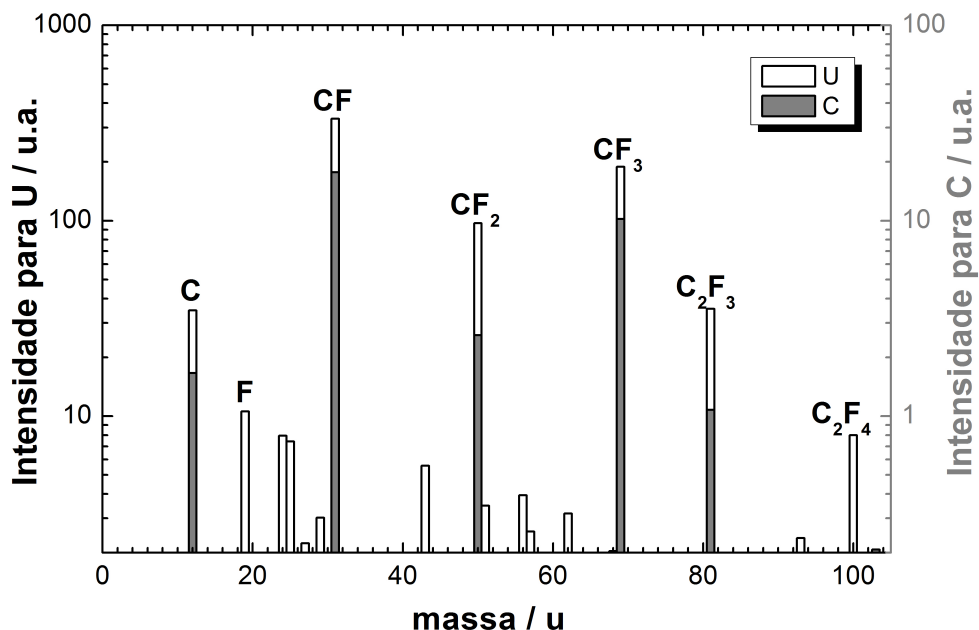


Figura 7.1: Espectros de massa dos fragmentos detectados durante as irradiações do PTFE com feixe de íons de C (escala à direita) e U (escala à esquerda) de 5,6 MeV/u.

pequeno, quando comparado à quantidade dos principais fragmentos observados. No caso da irradiação com feixe de C, átomos de F e o fragmento C_2F_4 não foram observados. Para os demais fragmentos verifica-se que a intensidade detectada durante a irradiação com C é mais de 10 vezes menor do que o observado no caso do U, como se observa pela diferença nas escalas do eixo vertical no gráfico.

É importante notar ainda, no espectro de massa do PTFE irradiado, que não há formação de gás fluor (F_2).

Por outro lado, verifica-se no espectro típico da figura 7.2, que há grande formação de gás hidrogênio (H_2), como consequência da combinação dos átomos de H provenientes da cadeia do polímero.

Na figura ainda se observam os fragmentos de massa 12 (C), 13 (CH), 24 (C_2), 25 (C_2H), 26 (C_2H_2), 28 (CO e N_2), 29 (CHO) e 44 (CO_2). Os hidrocarbonetos¹ se originam da quebra dos anéis aromáticos, enquanto o CO vem do grupo cetona ($C=O$) do polímero. O composto CO_2 , por sua vez, não faz parte da estrutura original do polímero (ver figura 3.2, seção 3.2), o que indica que ocorrem processos de formação de novos grupos, como o

¹Compostos de C e H.

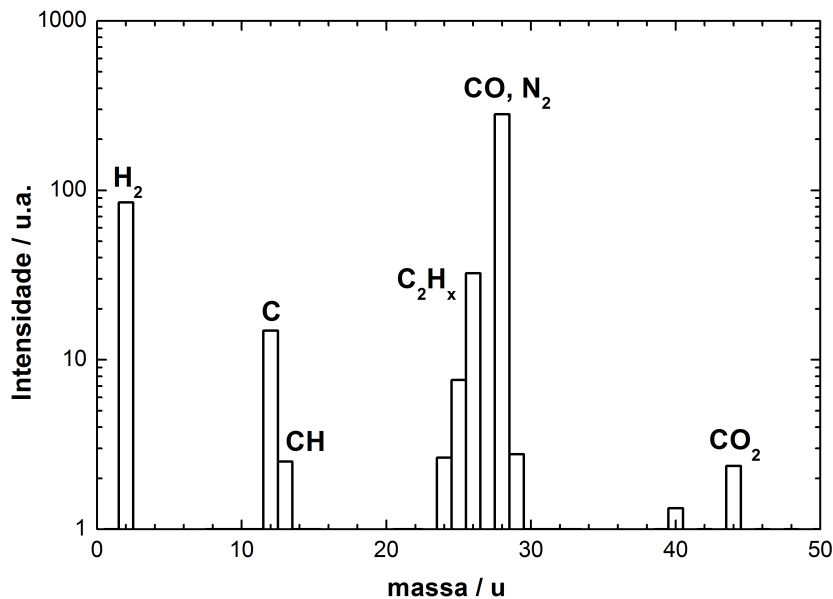


Figura 7.2: Espectro de massa dos fragmentos detectados durante a irradiação de uma folha de PEEK com feixe de íons de U de 5,6 MeV/u.

CO₂, no interior do material, durante a irradiação.

As demais massas detectadas e não indentificadas nos espectros correspondem a contaminação da câmara de irradiação e não são relevantes para o trabalho.

Evolução temporal

Uma forma bastante interessante e útil para analisar os gases emitidos durante a irradiação de um material é acompanhar a variação da intensidade detectada para uma ou algumas determinadas massas em função do tempo de irradiação. Dessa maneira é possível estudar ainda as características da difusão dos gases no material irradiado².

Nas figuras 7.3 e 7.4 são apresentadas as curvas típicas de evolução temporal da intensidade de alguns fragmentos observados nos espectros de massa obtidos durante a irradiação do PTFE e do PEEK, respectivamente.

Da figura 7.3, é possível observar claramente os momentos em que o feixe de íons é ligado e desligado, correspondendo ao aumento e diminuição abruptos da intensidade de detecção. Também observa-se que, de forma geral, a condição de saturação da intensidade

²É importante lembrar que ao longo da irradiação, o material irradiado vai sendo modificado, podendo se modificar também a constante de difusão dos gases no material.

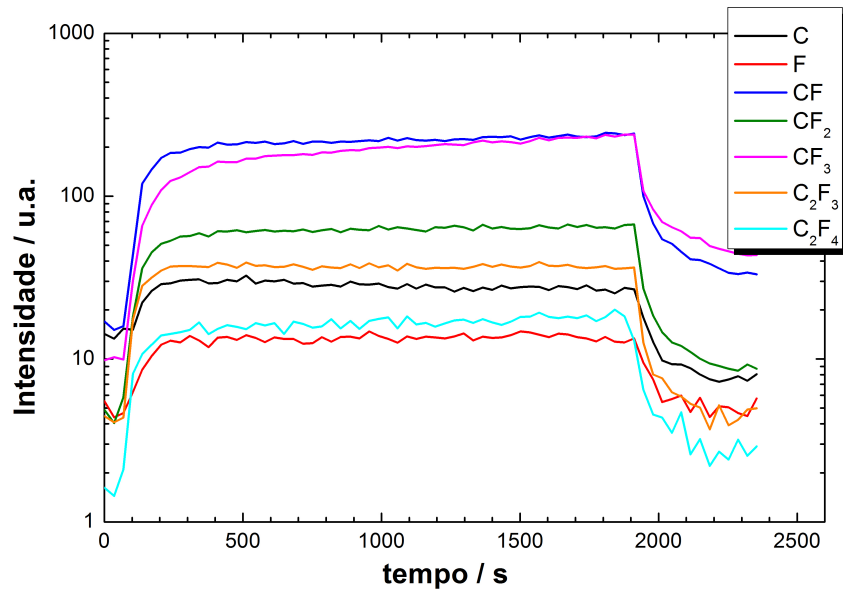


Figura 7.3: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a irradiação das folhas de PTFE com feixe de íons de Xe de 11,1 MeV/u.

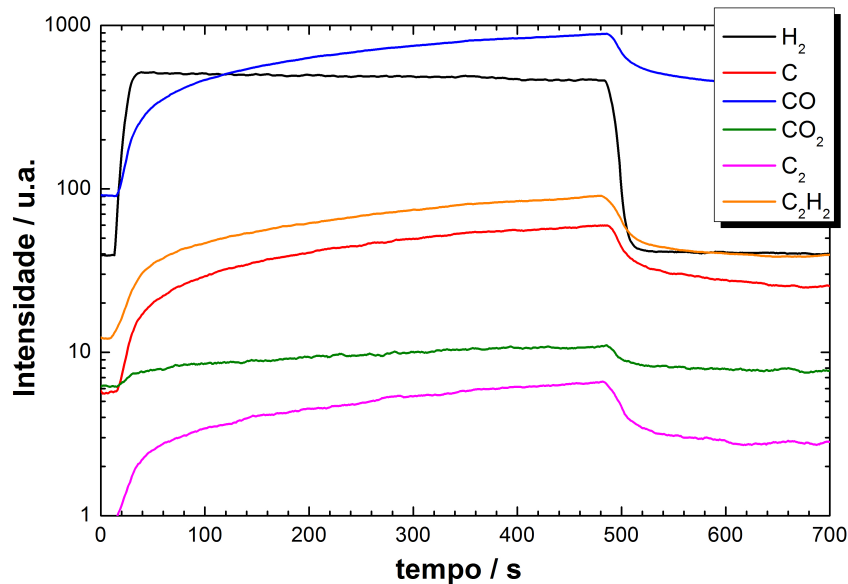


Figura 7.4: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a irradiação das folhas de PEEK com feixe de íons de Au de 4,5 MeV/u.

é rapidamente obtida, indicando o rápido equilíbrio entre a taxa de emissão dos gases residuais e a taxa de sucção das bombas de vácuo. É importante lembrar que a taxa de emissão dos gases depende da taxa de produção dos gases e da taxa de difusão destes no interior do material [55].

Um pouco mais de cuidado na análise da figura, permite notar ainda que a curva referente à intensidade do CF_3 não alcança o regime estacionário durante a irradiação e apresenta crescimento (instante em que o feixe é ligado) e decrescimento (instante em que o feixe é desligado) mais lentos que o observado para os outros fragmentos. O aumento gradativo observado indica que, durante a irradiação, a taxa de produção desse fragmento varia de forma crescente.

No caso da irradiação do PEEK, figura 7.4, observa-se um comportamento semelhante ao descrito anteriormente para o CF_3 . A intensidade dos fragmentos detectados não atinge patamar de saturação, exceto para o gás hidrogênio, que apresenta a maior variação de intensidade, conforme já mencionado.

A interpretação dos diferentes resultados observados durante a irradiação dos polímeros será apresentada e discutida no capítulo 8.

Varição do tipo de íon e fluxo do feixe incidente

Durante a irradiação com íons de C, verificou-se que há grande dependência da intensidade dos fragmentos detectados com o fluxo do feixe de íons durante a irradiação. No gráfico da figura 7.5 observa-se que os fragmentos CF , CF_2 e CF_3 , além do gás H_2 (medida de referência³), são detectados quando o fluxo de íons é ajustado para valores superiores a 10^9 íons/cm².s. Com fluxos da ordem de 10^8 íons/cm².s (utilizados no início do experimento) não se observa emissão de fragmentos do PTFE.

Da irradiação com diferentes íons, verificou-se que o valor de intensidade mínima necessária para detecção de fragmentos é dependente do tipo de íon incidente. No caso do feixe de Xe, por exemplo, uma grande emissão de gases foi observada com fluxo de valor ligeiramente superior à 10^8 íons/cm².s.

³Proveniente do espectro de fundo das medidas.

Durante o experimento de irradiação com íons de Au, foi possível observar como a grande instabilidade do feixe se reflete diretamente na intensidade dos fragmentos do PTFE detectados, conforme o gráfico da figura 7.6.

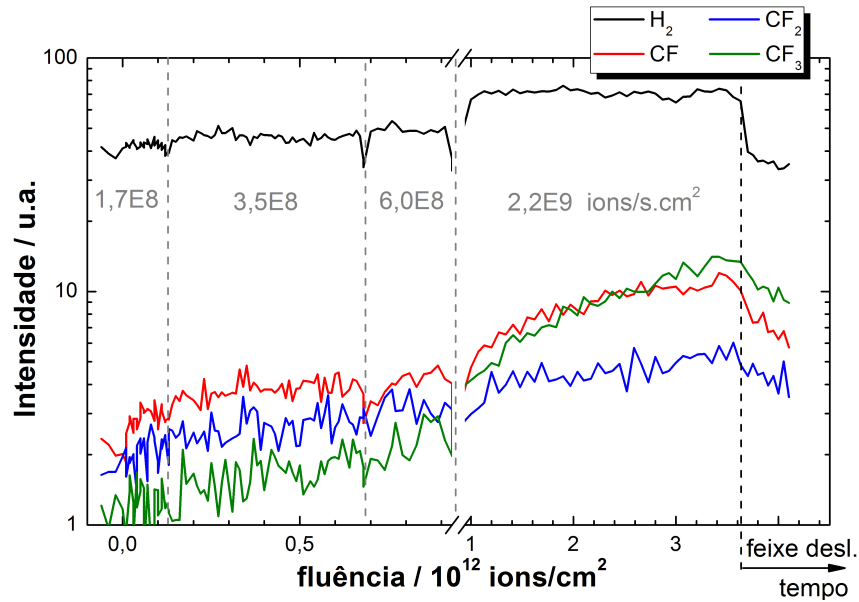


Figura 7.5: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante irradiação de uma folha de PTFE com feixe de C de 5,6 MeV/u e diferentes valores de fluxo.

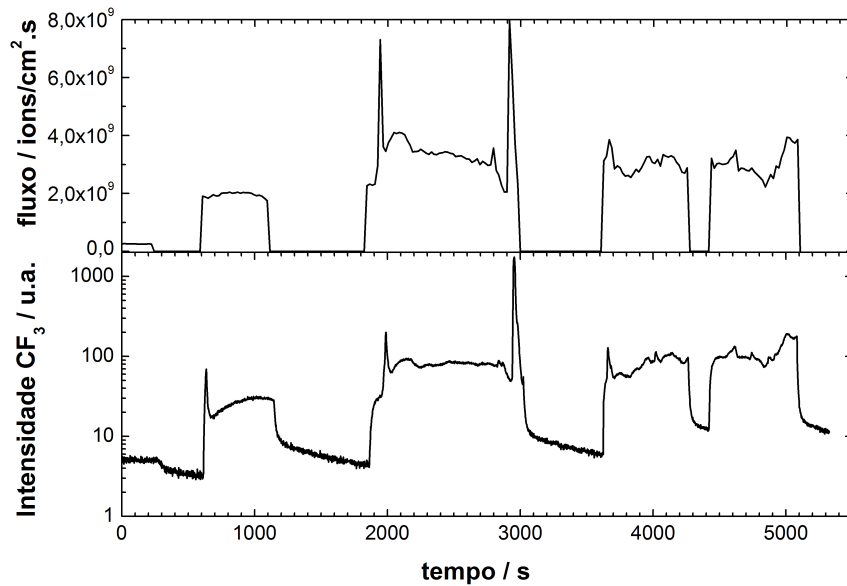


Figura 7.6: Intensidade do fluxo de íons de Au de 4,5 MeV/u e evolução temporal da intensidade do fragmento CF_3 detectado durante irradiação de uma folha de PTFE.

Perda de massa

A análise de gases residuais foi complementada pela medida de perda de massa dos polímeros.

As amostras de PEEK e PTFE irradiadas com alta fluência tiveram suas massas medidas antes e após a irradiação com uma balança analítica de precisão 0,1 mg. No caso do PTFE, as amostras foram degradadas tão fortemente que acabaram se quebrando, de forma que não foi possível efetuar a análise das massas.

A figura 7.7 apresenta o resultado obtido para análise de perda de massa das amostras de PEEK irradiadas com feixe de Xe de 11,1 MeV/u.

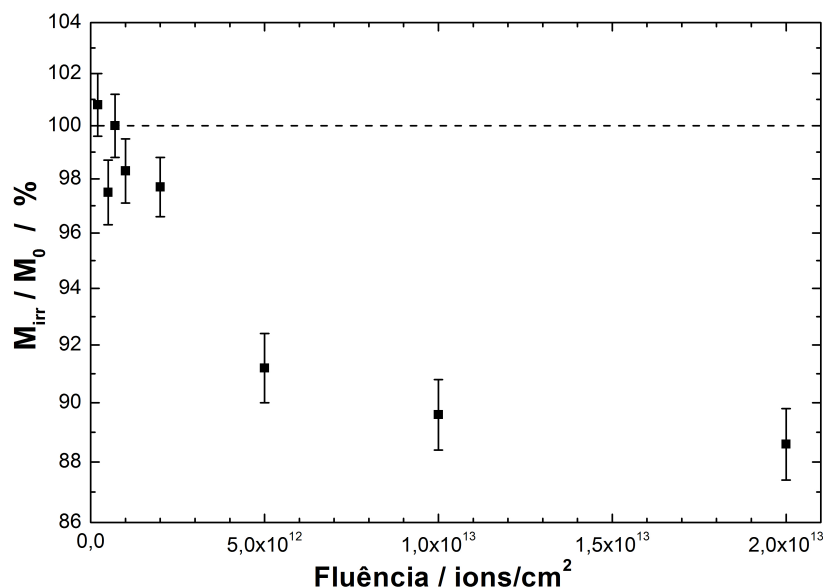


Figura 7.7: Perda percentual de massa das amostras de PEEK irradiadas com feixe de Xe de 11,1 MeV/u.

Do gráfico, observa-se que no caso das amostras irradiadas com fluências de até 2×10^{12} íons/cm² não é possível afirmar que houve perda de massa, pois os pontos experimentais são compatíveis entre si e com o valor de 100 %. Além disso, observa-se que para as amostras irradiadas com fluências a partir de 5×10^{12} íons/cm², a perda de massa foi da ordem de 10 %.

Para tentar interpretar melhor este resultado, foi ajustada uma curva de decaimento ex-

ponencial aos dados experimentais. Essa curva indica perda de massa de aproximadamente 2 % para a fluência de 1×10^{12} íons/cm² e tende ao limite horizontal em 88%. Contudo, o tamanho das barras de erro e a distribuição dos dados não permitem concluir que esse é o ajuste mais adequado, e por esta razão a curva ajustada não é apresentada.

7.2 Análise de gases residuais na irradiação a baixa temperatura

Conforme discutido na seção 2.5, a temperatura da amostra é um parâmetro importante durante a irradiação de polímeros. Uma série de experimentos a baixa temperatura foi realizada com íons de C, Au e U, buscando verificar as variações obtidas, em relação aos experimentos a temperatura ambiente.

Os gráficos nas figuras 7.8 e 7.9 apresentam os resultados obtidos para a emissão de fragmentos do PTFE durante a irradiação com íons de U sob temperatura ambiente e criogênica, respectivamente. Nos gráficos também são apresentadas as curvas temporais do fluxo do feixe de íons, já que este é um parâmetro importante, conforme já discutido.

No caso da irradiação a temperatura ambiente, figura 7.8, a emissão de fragmentos foi praticamente constante durante o experimento, com exceção apenas do CF₃, cuja intensidade parece aumentar lentamente, como observado anteriormente também no caso da irradiação com íons de Xe.

Na figura 7.9, por outro lado, verifica-se que não houve praticamente nenhuma detecção, dentro do limite de resolução do espectrômetro, no caso da irradiação à baixa temperatura, para valor do fluxo do feixe de íons semelhante ao utilizado na irradiação à temperatura ambiente (no intervalo de 20 a 36 min, aproximadamente⁴). Pequenas intensidades de fragmentos foram detectadas nos instantes iniciais de incidência do feixe ($t=0$ e $t=11$ min), nos quais o fluxo dos íons foi mais elevado, e diminuíram rapidamente com a diminuição do fluxo do feixe.

⁴Observa-se que durante essa irradiação o feixe de íons esteve bastante instável, devido às condições experimentais momentâneas do acelerador.

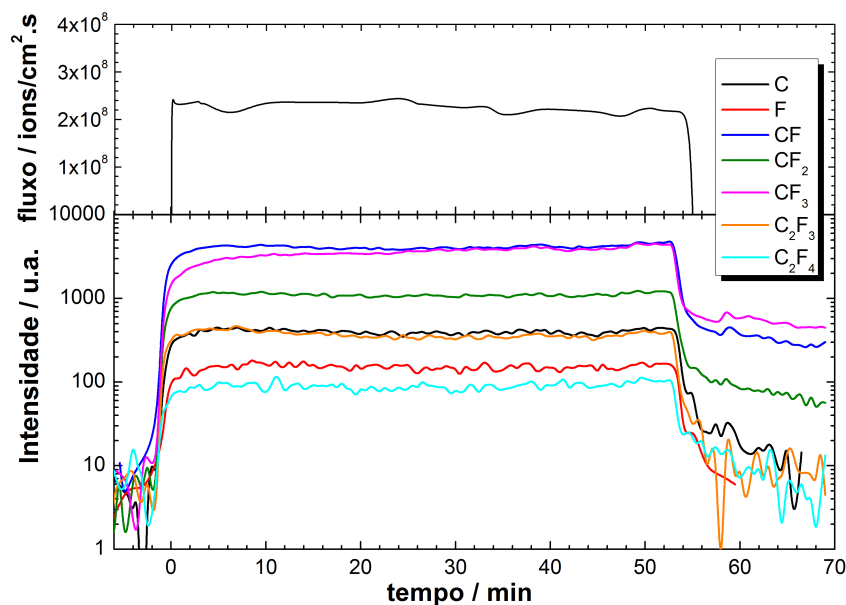


Figura 7.8: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante irradiação de uma folha de PTFE à temperatura ambiente com feixe de U de 5,6 MeV/u e fluxo do feixe de íons durante o experimento.

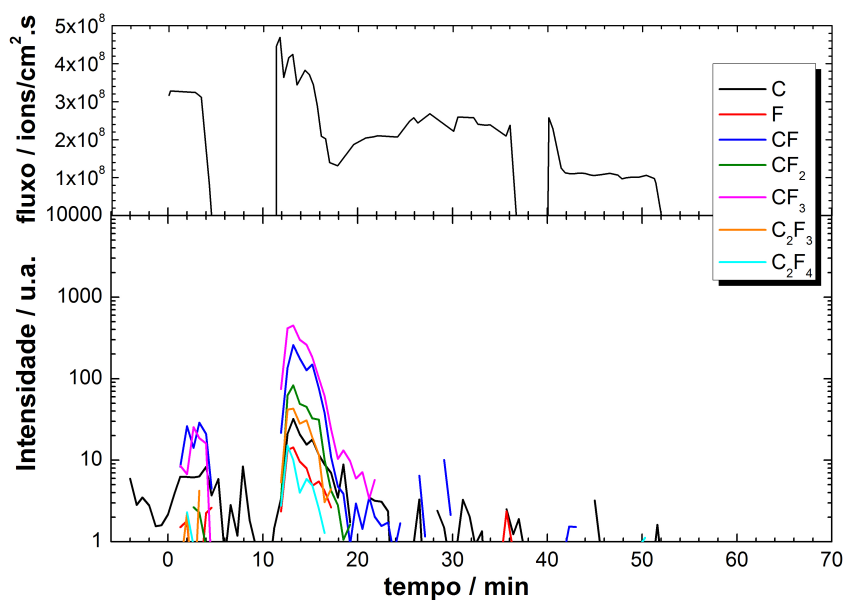


Figura 7.9: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante irradiação de uma folha de PTFE à $T = 24$ K com feixe de U de 5,6 MeV/u e fluxo do feixe de íons durante o experimento.

Após a irradiação sob baixa temperatura a amostra de PTFE foi submetida a aquecimento até temperatura ambiente. O resultado da análise RGA é apresentado na figura 7.10 com o espectro de fundo já subtraído. O fragmento de massa 28 ($\text{CO} + \text{N}_2$) é utilizado como referência.

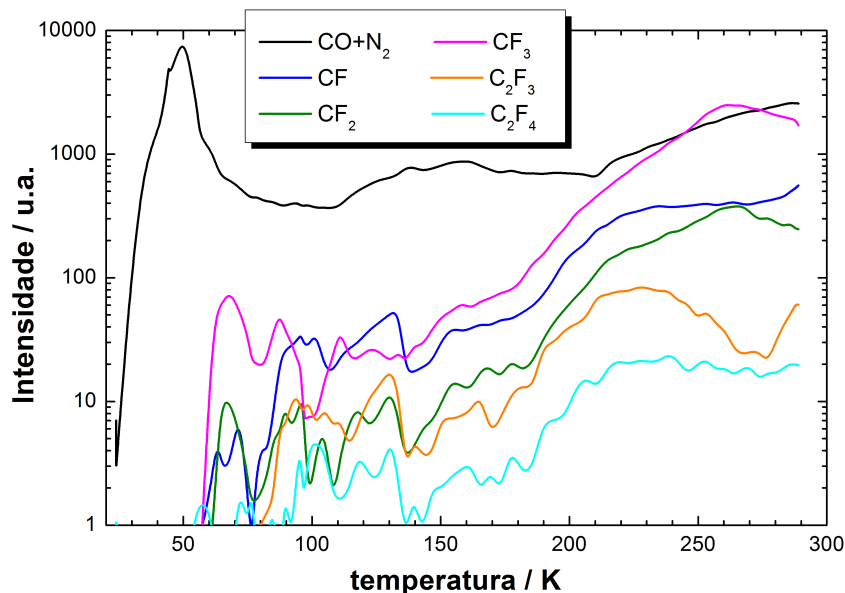


Figura 7.10: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a etapa de aquecimento de uma folha de PTFE previamente irradiada à $T = 24 \text{ K}$ com feixe de U de $5,6 \text{ MeV/u}$.

Da figura, observa-se que a partir de 60 K os fragmentos da cadeia do PTFE começam a ser detectados. Também observa-se que a intensidade de emissão aumenta para temperaturas superiores a 150 K .

Para tentar entender melhor os efeitos da irradiação nos polímeros sob a condição de baixa temperatura, o sistema QMS foi ajustado de forma a baixar seu limite de detecção.

No experimento de irradiação do PTFE com feixe de Au, o resultado obtido sob temperatura ambiente foi semelhante ao obtido no caso da irradiação com U. No caso da irradiação sob baixa temperatura, na figura 7.11, foi possível observar a emissão de fragmentos do PTFE, ao utilizar um valor de fluxo do feixe de íons mais alto do que o valor utilizado anteriormente, no caso da irradiação com U, figura 7.9. O formato das curvas de detecção é semelhante ao observado no caso da temperatura ambiente. Após a irradiação com íons de Au, a amostra de PTFE foi aquecida até 280 K , figura 7.12.

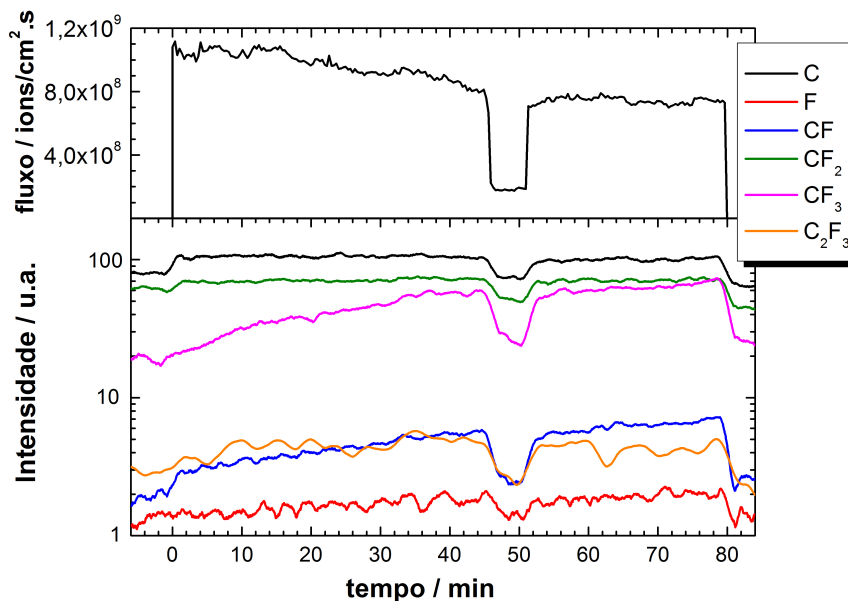


Figura 7.11: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos do PTFE detectados durante a irradiação à $T = 31$ K com feixe de Au de 4,5 MeV/u e fluxo do feixe de íons durante o experimento.

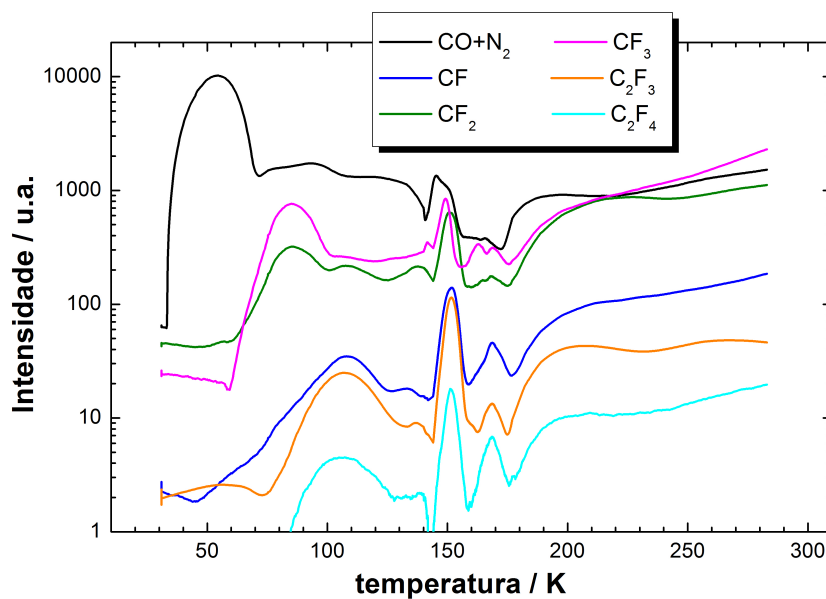


Figura 7.12: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos detectados durante a etapa de aquecimento de uma folha de PTFE previamente irradiada à $T = 31$ K com feixe de Au de 4,5 MeV/u.

Na figura observa-se a emissão de CF a partir de 50 K. Na temperatura de 60 K, se inicia a emissão de CF_2 e CF_3 . Os fragmentos mais pesados têm a intensidade de detecção aumentada a partir de 80 K. Na temperatura de 150 K ocorre um pico de emissão para as

diversas massas e a partir de 180 K, a intensidade dos fragmentos cresce de forma suave. Como as condições experimentais de controle de temperatura variaram durante a etapa de aquecimento, não é possível afirmar se os picos observados se devem a algum efeito físico, ou são apenas consequência do descontrole da temperatura. Para confirmar o resultado obtido seria necessário repetir o experimento, o que infelizmente não foi possível.

Também foi efetuada a análise RGA de amostras de PEEK irradiadas a baixa temperatura. Na figura 7.13 observa-se os principais fragmentos emitidos durante a irradiação: H_2 , C e CO. A intensidade de C_2H_2 permaneceu aproximadamente constante.

A folha de PEEK foi aquecida até temperatura ambiente, após o término da irradiação. Durante o aquecimento, figura 7.14, verificou-se que outros fragmentos que não haviam sido detectados durante a irradiação, começam a ser emitidos pelo polímero, como C_2 e CO_2 . Ao iniciar o aquecimento, observa-se imediatamente um pico de emissão do H_2 , C e CO. Além disso, verifica-se um pico em 90 K para o fragmento CO_2 , e em 75 K e 100 K, para o C_2 e C_2H_2 . Para temperaturas superiores a 120 K, a intensidade de detecção permanece aproximadamente constante, com ligeira diminuição da intensidade do gás hidrogênio.

A discussão detalhada dos resultados obtidos será apresentada no capítulo 8.

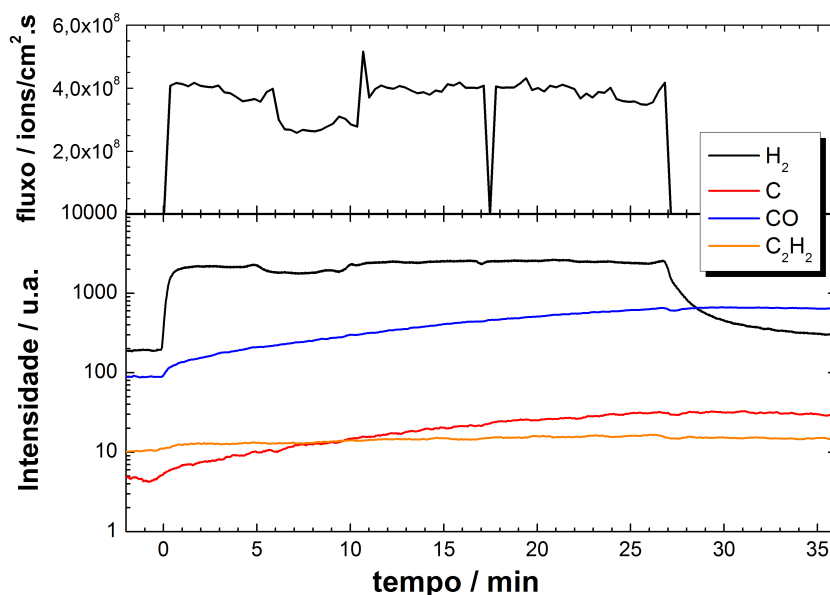


Figura 7.13: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos do PEEK detectados durante a irradiação à $T = 31$ K com feixe de Au de 4,5 MeV/u e fluxo do feixe de íons durante o experimento.

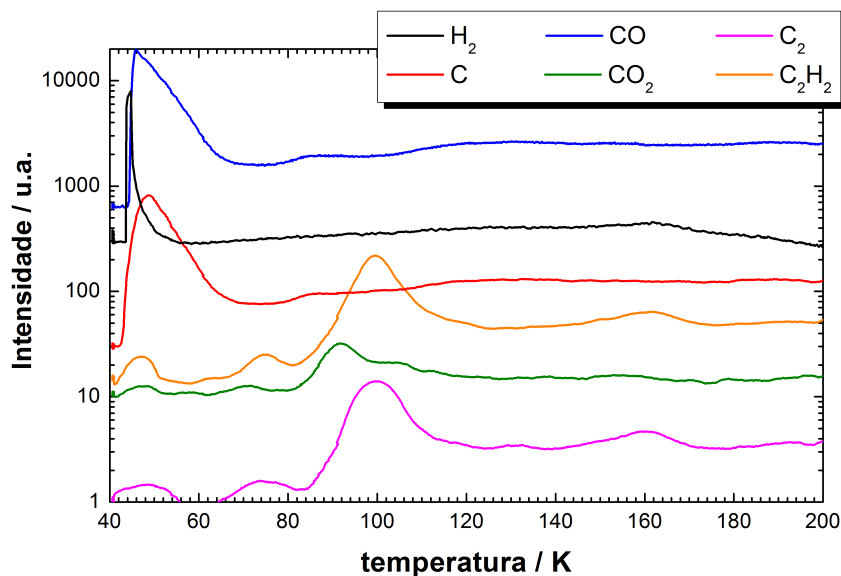


Figura 7.14: Evolução temporal da intensidade dos fragmentos do PEEK detectados durante a etapa de aquecimento de uma folha de PEEK previamente irradiada à $T = 31$ K com feixe de Au de 4,5 MeV/u.

7.3 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Após a irradiação, as amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.

Do espectro da figura 7.15, observa-se que ocorre aumento da absorção de radiação pelo PTFE na região de comprimento de onda UV com o aumento da fluência de irradiação. Esse aumento vem acompanhado da diminuição da absorção na região do visível.

A análise do PEEK, na figura 7.16, por outro lado, revela o deslocamento na posição da borda de absorção da radiação em função da fluência de irradiação. Esse deslocamento pode ser entendido como o aumento da absorção na região UV. O aumento faz com que o máximo da absorção se estenda cada vez mais até a região do visível, que é o comportamento inverso ao observado para o PTFE.

Efeitos da irradiação sobre a coloração dos polímeros e a correlação com os resultados obtidos pela espectroscopia UV-Vis serão discutidos oportunamente no capítulo 8.

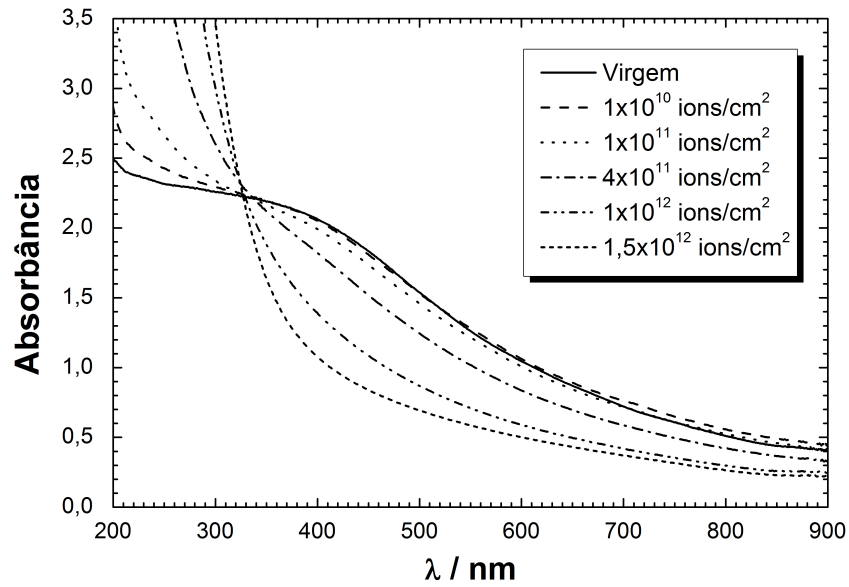


Figura 7.15: Espectro de absorção UV-Vis das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u.

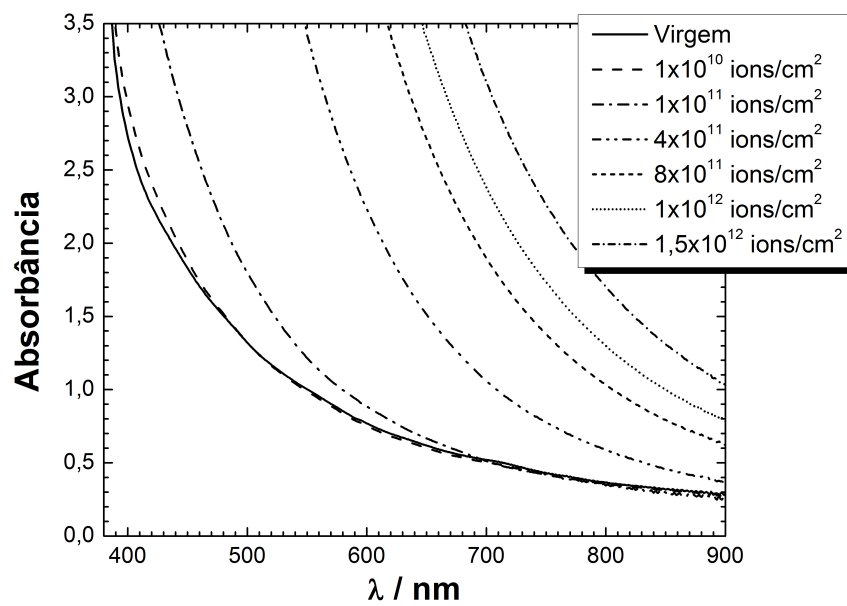


Figura 7.16: Espectro de absorção UV-Vis das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u.

7.4 Espectroscopia FTIR

Na figura 7.17 é apresentado o espectro FTIR de uma amostra de PTFE não irradiada, com as frequências das bandas de absorção indicadas. A identificação⁵ dessas bandas encontra-se na tabela 7.1.

Após a identificação das bandas, foram analisadas as modificações no material com a irradiação. Nas figuras 7.18 e 7.19 são apresentados os espectros de amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com íons de U de energia 5,6 MeV/u e diferentes valores de fluência dos íons. Os espectros estão deslocados uns dos outros por um valor constante para facilitar a visualização das modificações ocorridas.

Na região em torno de 700 cm^{-1} , observa-se que as três bandas existentes anteriormente (705 , 720 e 741 cm^{-1}) dão lugar a uma única e mais intensa banda com centro em torno de 738 cm^{-1} . A banda em 779 cm^{-1} também tem sua intensidade diminuída com o aumento da fluência de irradiação.

Na figura 7.18, é possível observar o surgimento de um pico em 985 cm^{-1} e outro em 1028 cm^{-1} . O surgimento do pico em 985 cm^{-1} é reportado também no caso da irradiação com feixe de elétrons [35] e partículas α [68]. Para determinar a origem dessa banda de absorção, o espectro FTIR de uma amostra de PTFE irradiada foi comparado com os espectros FTIR de outros fluoropolímeros não irradiados, figura 7.20, de onde verificou-se a existência da mesma banda no espectro do copolímero FEP, conforme será discutido mais a frente.

Nos espectros FTIR da figura 7.19, observa-se a diminuição de intensidade do pico em 2365 cm^{-1} . e o surgimento de novos picos na região de 1700 cm^{-1} . A interpretação desses novos picos exige uma análise cuidadosa, pois essa região está frequentemente associada aos compostos oxidados e às estruturas insaturadas (ligações duplas).

A discussão detalhada sobre as estruturas químicas responsáveis pelo surgimento dos novos picos de absorção é apresentada no capítulo 8.

⁵Apesar de tratar-se de um polímero com fórmula molecular bastante simples, cujos modos normais de vibração podem ser calculados analiticamente [60–62], encontra-se frequentemente na literatura discordâncias sobre a atribuição dos grupos às frequência de vibração observadas, o que dificulta a interpretação dos espectros.

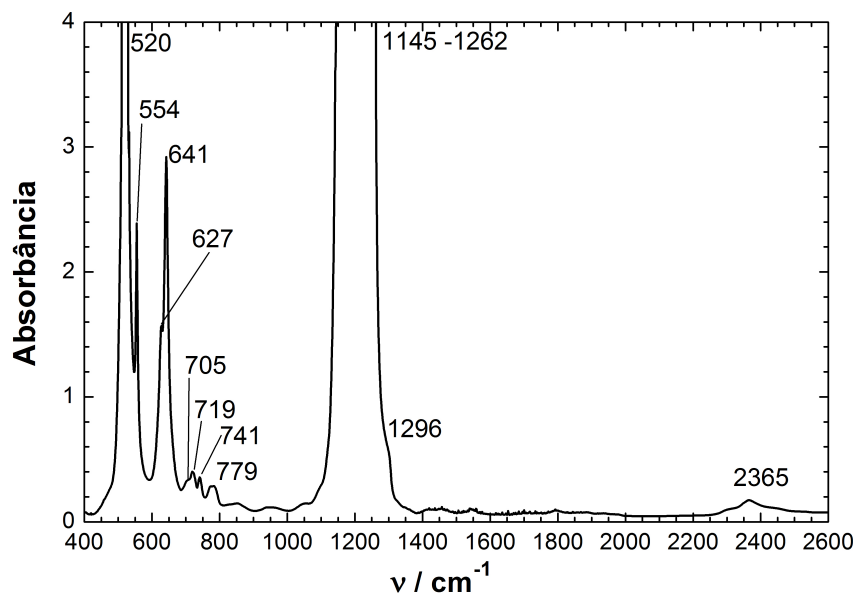


Figura 7.17: Espectro FTIR de uma amostra de PTFE não irradiada.

Tabela 7.1: Identificação das bandas de absorção do PTFE observadas no espectro FTIR, de acordo com as referências [60–67].

ν (cm^{-1})	grupo	modo de vibração
520	CF_2	def. no plano - rotação
554	CF_2	def. no plano - tesoura
627	CF_2	def. fora do plano - balanço
641	CF_2	def. fora do plano - balanço
705	CF_2	estrutura amorfa
719	CF_2	estrutura amorfa
741	CF_2	estrutura amorfa
779	CF_2	estrutura amorfa
1145-1262*	CF_2	estiramento
1296	CC^\dagger	estiramento simétrico
2365	CF_2	banda combinação [‡]

* Devido a elevada intensidade de absorção, as bandas em 1152, 1213 e 1242 cm^{-1} se sobrepõem no espectro da figura 7.17.

† Os demais modos de vibração da ligação C—C são inativos no espectro FTIR ou correspondem a frequências inferiores a 400 cm^{-1} .

‡ Banda correspondente à combinação das bandas em 1152 e 1242.

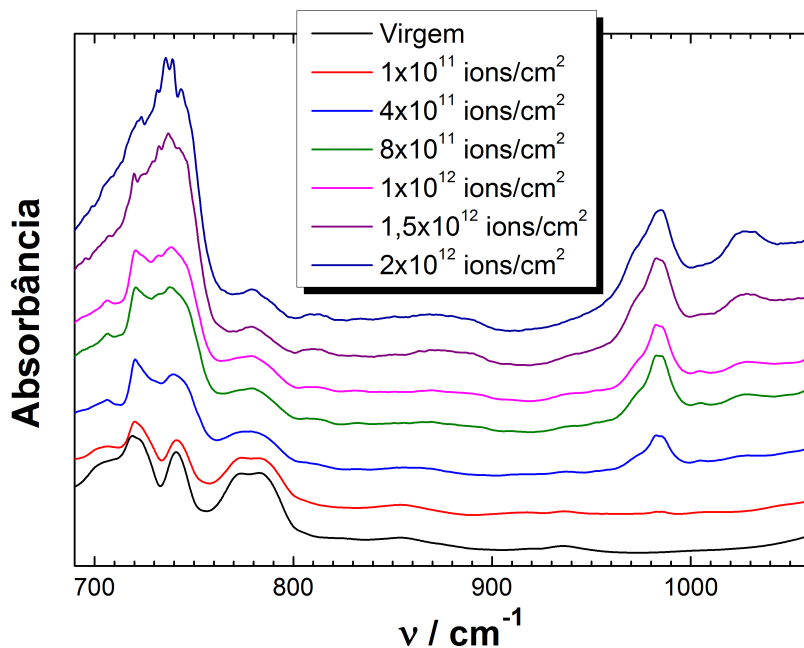


Figura 7.18: Espectro FTIR das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u e diferentes fluências, na região de 690 a 1060 cm^{-1} .

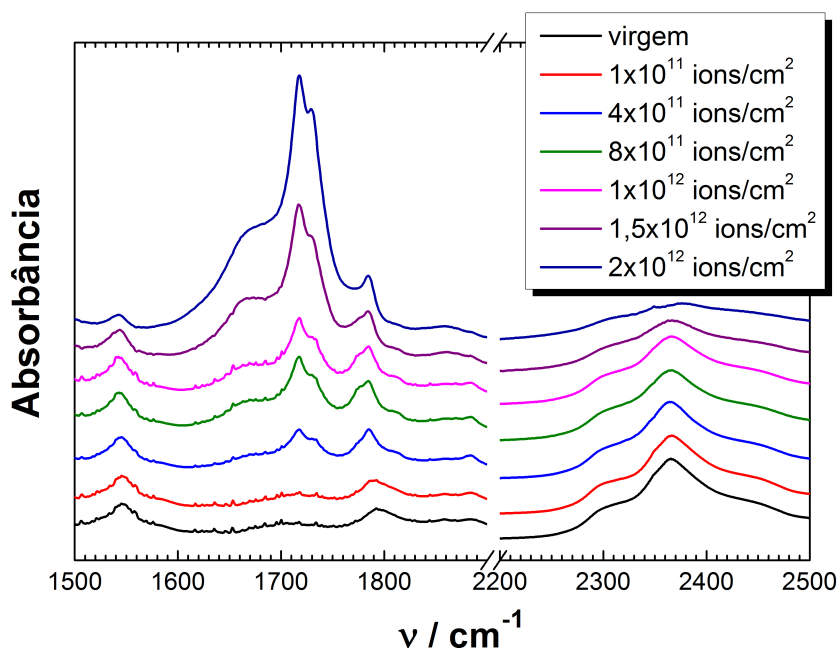


Figura 7.19: Espectro FTIR das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u e diferentes fluências, na região de 1500 a 2500 cm^{-1} .

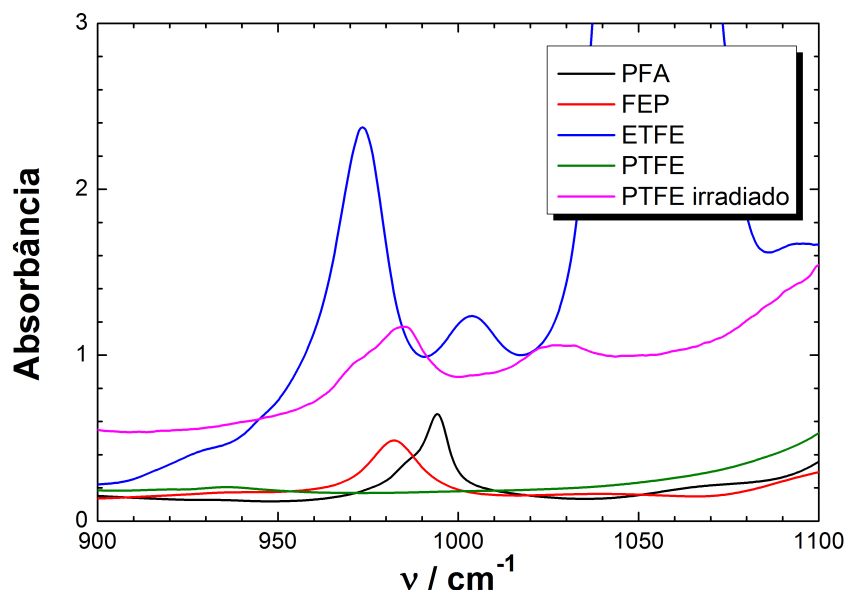


Figura 7.20: Espectro FTIR de diferentes fluoropolímeros não irradiados e uma amostra de PTFE irradiada com íons de U de 5,6 MeV/u e fluência de 2×10^{12} íons/cm².

Além do PTFE, também foram analisadas as variações nos espectros FTIR das amostras de PEEK após a irradiação. A figura 7.21 apresenta o espectro FTIR de uma amostra não irradiada. As principais bandas observadas na figura são apresentadas na tabela 7.2 e identificadas quando possível.

Nas figuras 7.22 a 7.25 são apresentados os espectros de uma amostra de PEEK não irradiada e amostras irradiadas com íons de U de energia 5,6 MeV/u e diferentes fluências, em diferentes regiões de comprimento de onda, onde foi possível observar variações no espectro.

A primeira observação na figura 7.22 é que a intensidade de todas as bandas de absorção diminui fortemente com o aumento da fluência de irradiação. Essa região do espectro corresponde essencialmente às vibrações de grupos relacionados aos anéis aromáticos. A diminuição na intensidade do pico mostra que essas estruturas são fortemente degradadas pela irradiação.

Na figura 7.23 verifica-se a diminuição de intensidade do pico na frequência 1414 cm^{-1} , associado a compostos aromáticos, acompanhada do surgimento de um pico em 1710 cm^{-1} . O surgimento de picos na mesma região é observado tanto na irradiação com íons de menor

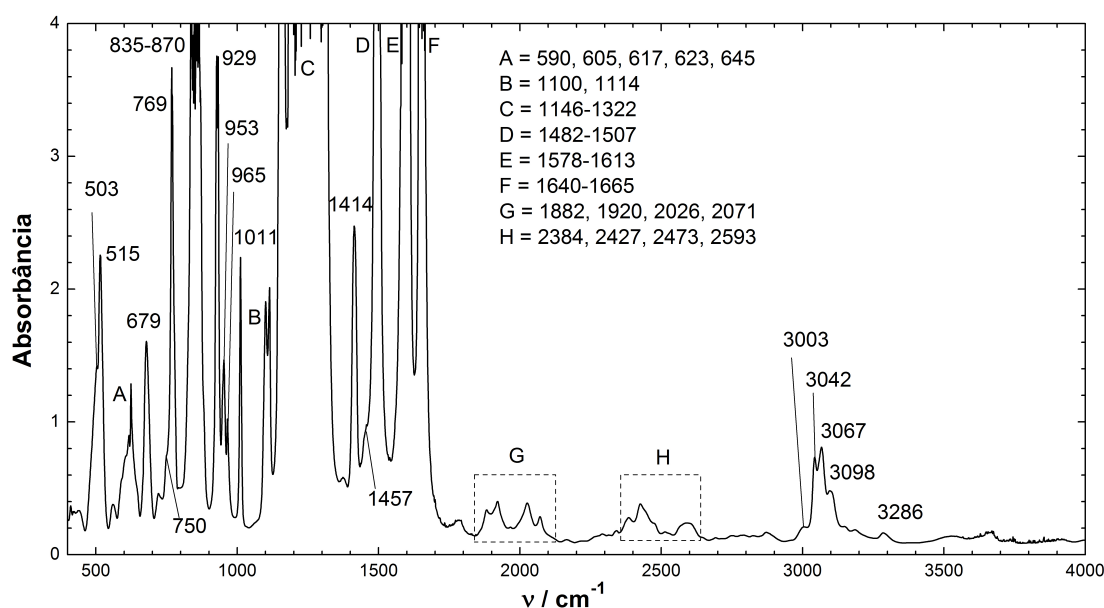


Figura 7.21: Espectro FTIR de uma amostra de PEEK não irradiada.

Tabela 7.2: Identificação das bandas de absorção do PEEK observadas no espectro FTIR, de acordo com as referências [69–73]. A = 590, 605, 617, 623, 645; G = 1882, 1920, 2026, 2071 e H = 2384, 2427, 2473, 2593 cm^{-1} .

banda (cm^{-1})	grupo	modo de vibração	banda (cm^{-1})	grupo	modo de vibração
503	C–O–C	deformação	1146-1322	AA–O–AA	estiramento
515	AA*	def. no plano		AA–CO–AA	estiramento
A [†]	–O–AA		1414 [†]	–CO–AA–O–	
679 [†]	–CO–AA–		1457 [†]	–O–AA	
750 [†]	–O–AA		1482-1507	C=C (AA)	estiramento
769	C–H (AA)	def. f. do plano	1578-1613	C=C (AA)	estiramento
835-870	C–H (AA)	def. f. do plano	1640-1665	C=O	estiramento
929	AA–CO–AA	estiramento	G [†]	–O–AA	
953	C–H (AA)	def. f. do plano	H [†]	–O–AA	
965	C–H (AA)	def. f. do plano	3003	C–H (AA)	estiramento
1011	C–H (AA)	def. no plano	3042	C–H (AA)	estiramento
1100	AA	def. no plano	3067	C–H (AA)	estiramento
1114	C–H (AA)	def. no plano	3098	C–H (AA)	estiramento
			3286	C=O	v. sec. [‡]

* AA = Anel aromático

[†] A identificação foi determinada baseando-se nas estruturas e espectros FTIR do difeniléter, benzofenona e outros compostos de estrutura semelhante a estes citados [72, 73].

[‡] Vibração secundária: Citada em alguns trabalhos como *sobretom* (do termo em inglês “*overtone*”), corresponde a um modo normal de vibração da molécula com frequência de valor aproximadamente igual a um múltiplo inteiro da frequência fundamental de vibração.

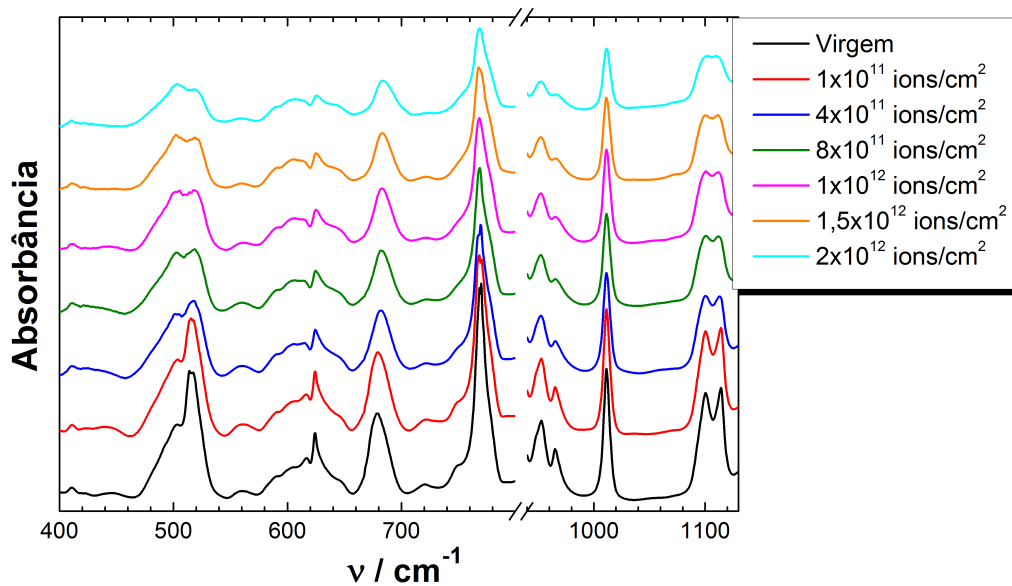


Figura 7.22: Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U de energia 5,6 MeV/u e diferentes fluências, na região de 400 a 1130 cm^{-1} .

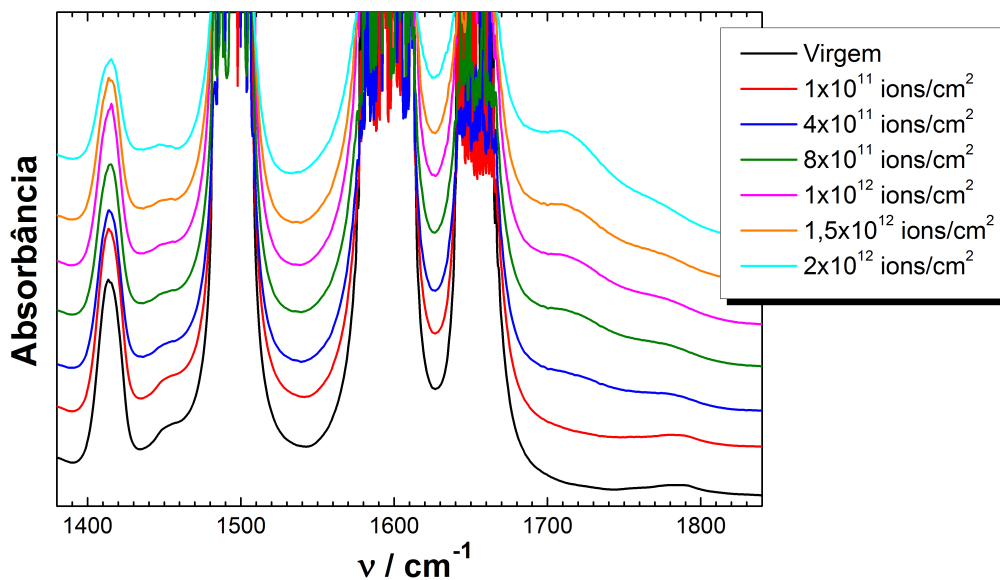


Figura 7.23: Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u e diferentes fluências, na região de 1400 a 1850 cm^{-1} .

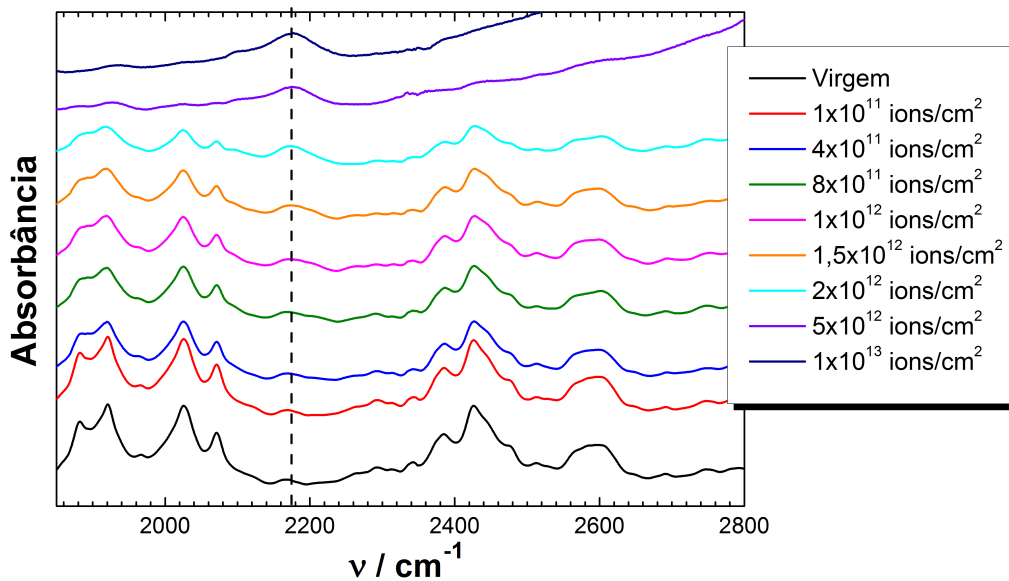


Figura 7.24: Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u e diferentes fluências, na região de 1850 a 2800 cm^{-1} .

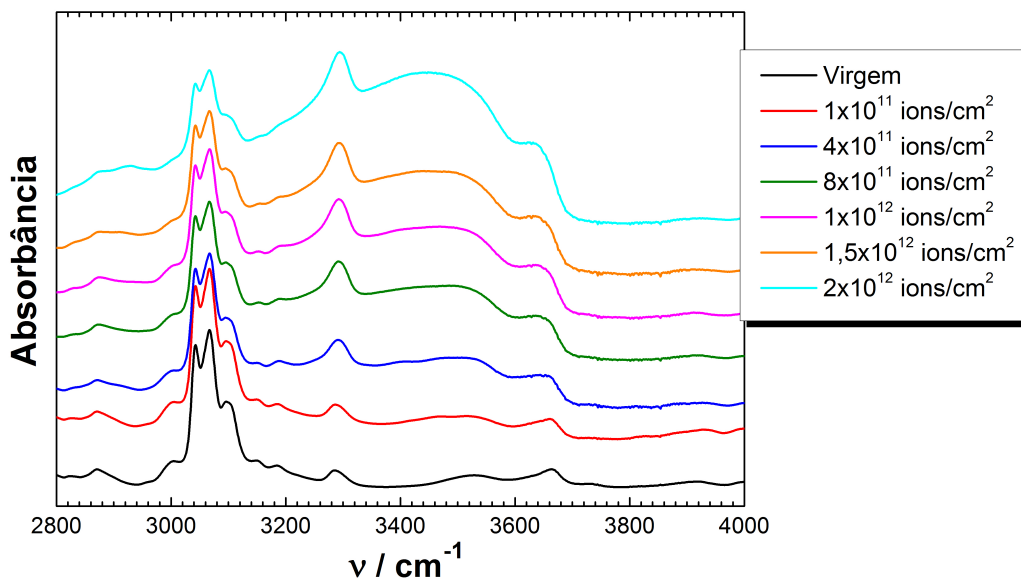


Figura 7.25: Espectro FTIR das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com feixe de U de 5,6 MeV/u e diferentes fluências, na região de 2800 a 4000 cm^{-1} .

energia [74] quanto na exposição do polímero à degradação térmica [37], e é associado a compostos contendo O.

O surgimento de um novo pico também é observado na figura 7.24. Situado em 2175 cm^{-1} (em pontilhado na figura) e mais pronunciado para fluências superiores a 1×10^{12} íons/cm², esse pico pode ser atribuído ao grupo alcino ($\text{C}\equiv\text{C}$). Na figura ainda observa-se a diminuição de intensidade dos demais picos, associados aos composto aromáticos.

Finalmente, na figura 7.25, verifica-se o crescimento do pico na frequência 3286 cm^{-1} , sobreposto ao pico largo com centro em 3445 cm^{-1} . Este último surge com o aumento da fluência de irradiação, e é associado à vibração do grupo OH ligado. Simultaneamente a esses novos picos, verifica-se o decréscimo de intensidade dos picos na região de frequência 3100 cm^{-1} , que correspondem a estiramentos das ligações CH nos anéis aromáticos.

A interpretação desses resultados como evidência do processo de degradação e modificação do PEEK é apresentada no capítulo 8.

7.5 Espectroscopia FTIR *in-situ*

Simultaneamente a irradiação dos polímeros com íons de Au, efetuou-se a análise FTIR em função da fluência de irradiação, utilizando as facilidades na estação M3.

Os gráficos das figuras 7.26 e 7.27 apresentam os espectros de absorção da radiação IR para as amostras de PTFE irradiadas sob temperatura ambiente e criogênica, respectivamente. Os gráficos foram divididos em 3 regiões, nas quais verificou-se comportamento distinto daquele observado nos outros experimentos.

Na primeira região da figura 7.26, compreendida entre 880 e 1060 cm^{-1} , verifica-se o surgimento de cinco picos. Destes, três não haviam sido observados anteriormente, durante irradiação com U (figura 7.18): 899 , 957 e 1001 cm^{-1} e se devem à incorporação de H pela estrutura do PTFE, conforme será discutido no capítulo 8. Os mesmos picos são observados também no caso da irradiação sob temperatura criogênica (figura 7.27). Contudo a intensidade relativa desses picos é distinta nas duas condições.

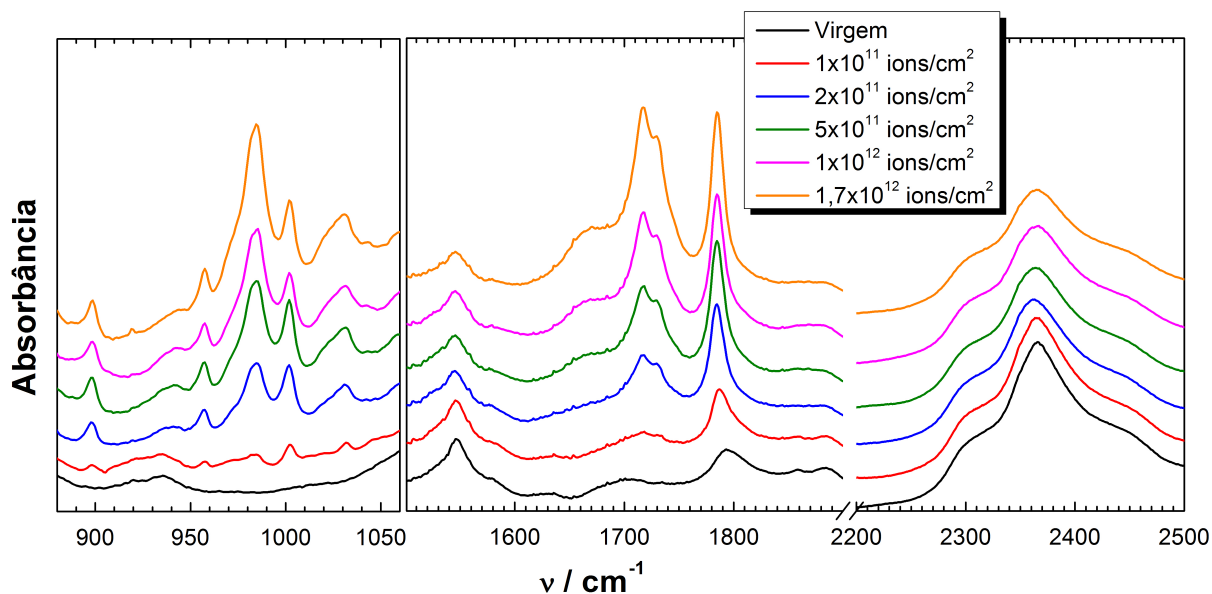


Figura 7.26: Espectro FTIR da amostra de PTFE não irradiada e durante irradiação com feixe de Au de 4,5 MeV/u sob temperatura ambiente.

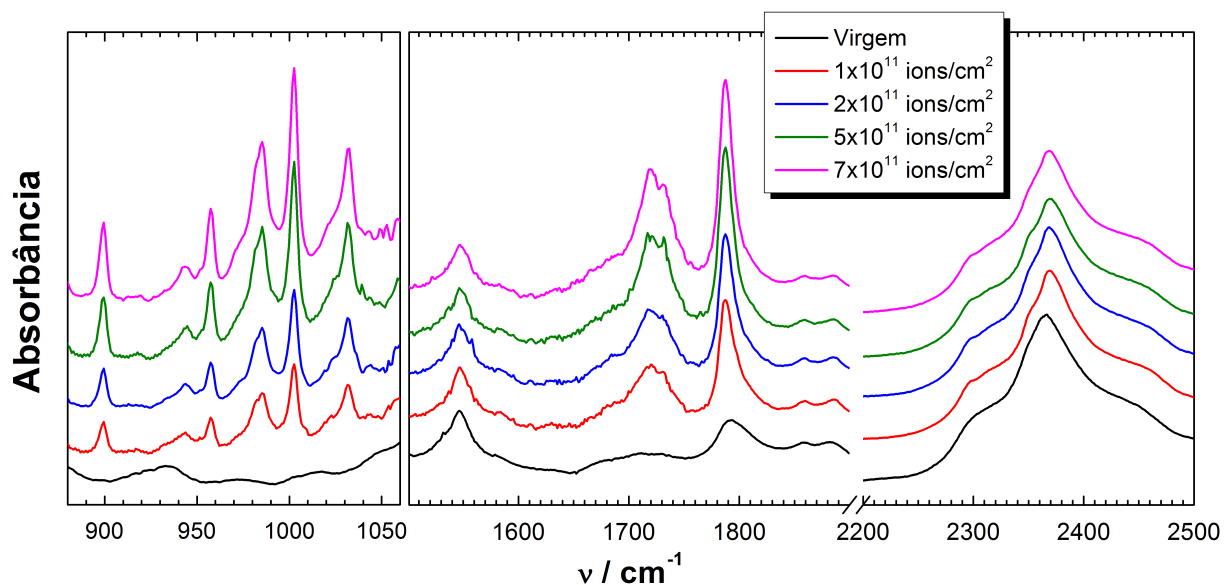


Figura 7.27: Espectro FTIR da amostra de PTFE não irradiada e durante irradiação com feixe de Au de 4,5 MeV/u, sob $T = 31 \text{ K}$.

É importante ressaltar que, embora a escala vertical esteja omitida, tomou-se o cuidado de apresentar os resultados das figuras 7.26 e 7.27 na mesma escala. Dito isto, verifica-se que a intensidade dos picos aumenta mais rapidamente no caso da irradiação a baixa

temperatura, quando tomado o mesmo valor de fluência. Além disso, também observa-se que a intensidade relativa dos picos de frequência 985 e 1001 cm^{-1} se inverte quando a amostra é irradiada sob temperatura criogênica.

Na segunda região da figura 7.26, observa-se que os picos em 1717 e 1730 cm^{-1} crescem até atingirem mesma intensidade que o pico na frequência 1784 cm^{-1} . Resultado semelhante é observado na figura 7.27. Ambos diferem porém, do resultado obtido no caso da irradiação com U (figura 7.19), onde a intensidade dos picos 1717/1730 cm^{-1} supera mais rapidamente (com menor valor de fluência) a intensidade do pico em 1784 cm^{-1} .

Outra diferença é observada na região entre 2200 e 2500 cm^{-1} , quando compara-se os períodos de irradiação com íons de U e Au. No primeiro caso (figura 7.19) verifica-se uma diminuição mais rápida na intensidade do pico existente, do que observado no caso dos íons de Au (figura 7.26).

A região de frequência superior à 2500 cm^{-1} nos espectros FTIR foi omitida por não apresentar nenhuma variação das amostras irradiadas em relação à amostra não irradiada.

Após aproximadamente 12 horas do término do experimento, a câmara de irradiação foi arejada e a medida FTIR foi repetida, figura 7.28, para verificar se as variações observadas durante a irradiação com Au, sob temperatura ambiente, eram devidas à ação do íon ou apenas à condição da análise em vácuo. Na figura, observa-se que após o arejamento, há inversão na intensidade relativa entre os picos 985 e 1001/1028 cm^{-1} , e entre os picos 1717 e 1784 cm^{-1} quando comparada à condição em vácuo (figura 7.26). Esse resultado mostra que podem continuar ocorrendo mudanças na estrutura do material, mesmo após o término da irradiação.

A amostra irradiada a baixa temperatura também foi analisada após o término da irradiação. Primeiramente foi necessário aquecê-la até a temperatura ambiente, para em seguida arejar a câmara de irradiação. Durante o aquecimento, nas temperaturas de 140 e 270 K, e após o arejamento foram realizadas medidas FTIR, figura 7.29. Nos espectros da figura, verifica-se que durante o aquecimento da amostra também ocorreu inversão da intensidade relativa entre os picos em 985 e 1001 cm^{-1} , bem como a diminuição de

intensidade do pico em 1784 cm^{-1} . Ambos os resultados indicam que a estrutura das amostras irradiadas sob diferentes temperaturas tendem a se tornar semelhantes, após a exposição dessas amostras ao ar.

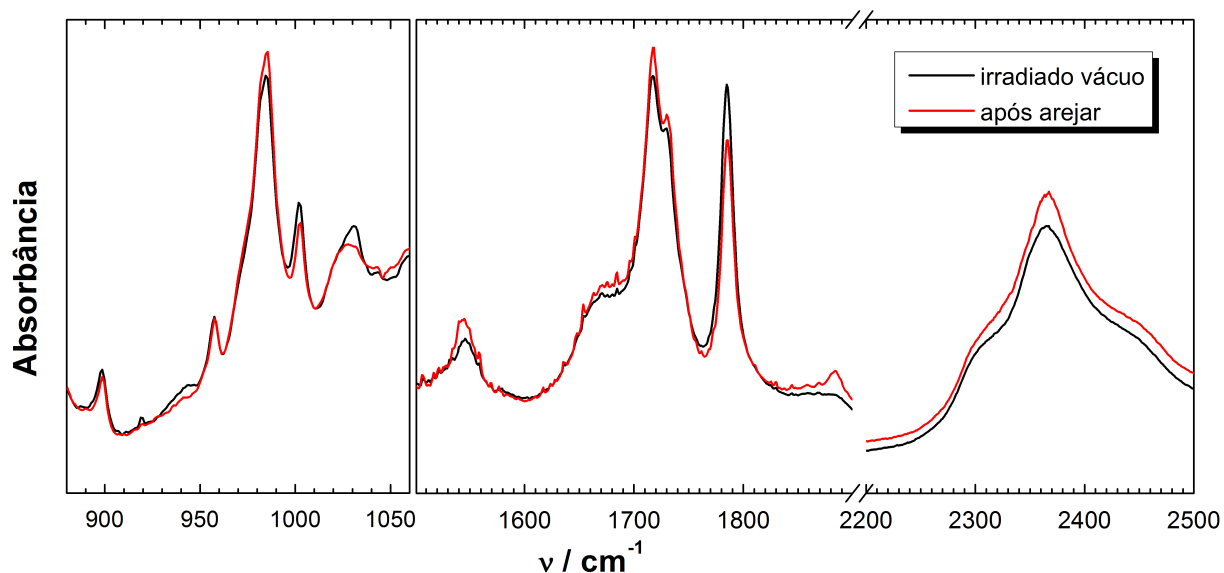


Figura 7.28: Espectro FTIR da amostra de PTFE irradiada com feixe de Au de $4,5\text{ MeV/u}$ sob temperatura ambiente deixada em vácuo e após arejamento da câmara de irradiação.

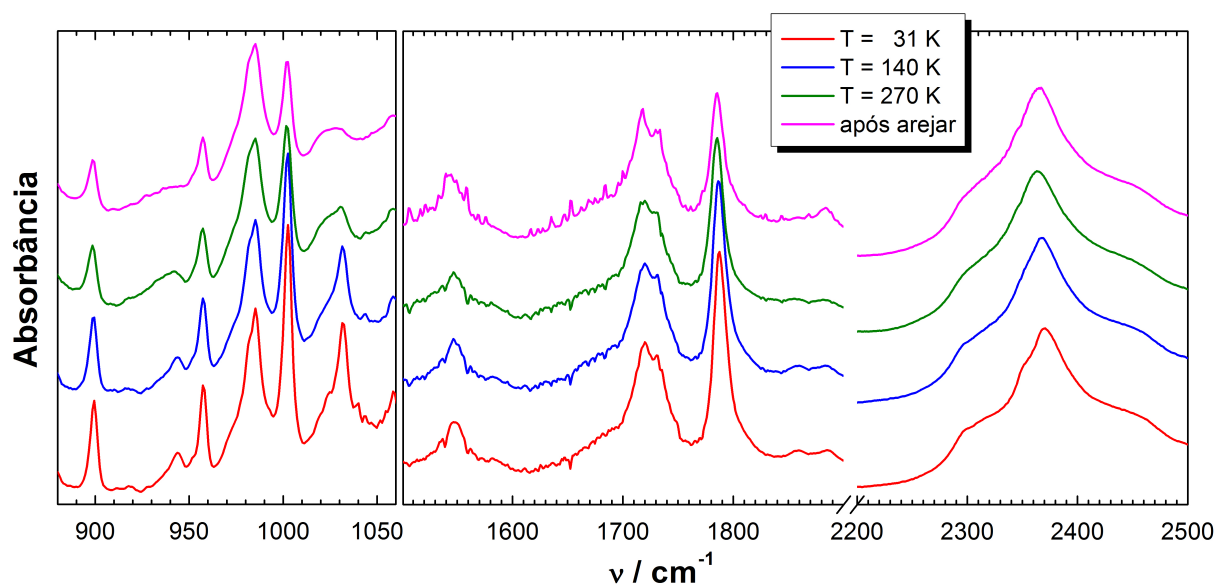


Figura 7.29: Espectro FTIR da amostra de PTFE irradiada com feixe de Au de $4,5\text{ MeV/u}$, sob $T = 31\text{ K}$, durante a etapa de aquecimento e após arejamento da câmara de irradiação.

Amostras de PEEK também foram analisadas por FTIR *in-situ*, quando irradiadas com Au sob temperatura ambiente. Os gráficos das figuras 7.30 e 7.31 apresentam os espectros da absorção IR durante a irradiação e após o arejamento da câmara de irradiação, respectivamente.

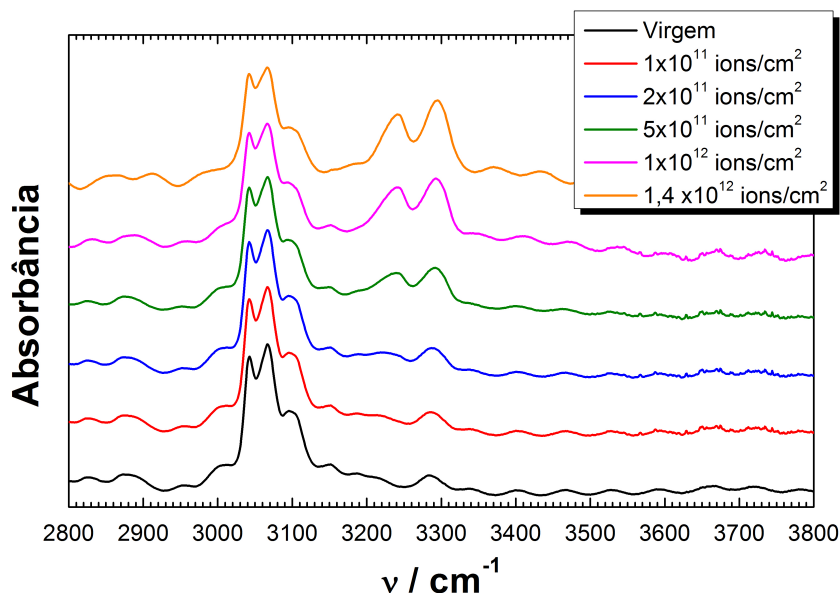


Figura 7.30: Espectro FTIR da amostra de PEEK não irradiada e durante irradiação com feixe de Au de 4,5 MeV/u.

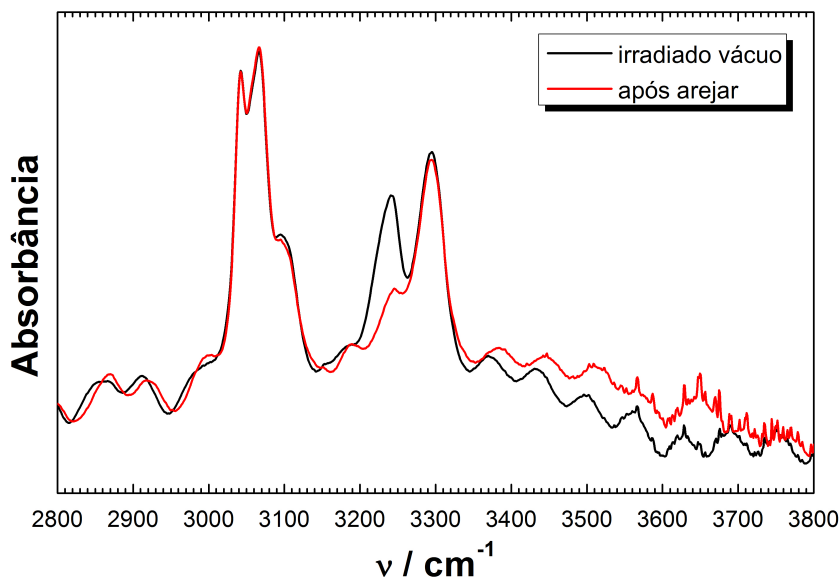


Figura 7.31: Espectro FTIR da amostra de PEEK irradiada com feixe de Au de 4,5 MeV/u sob temperatura ambiente deixada em vácuo e após arejamento da câmara de irradiação.

Nas figuras é mostrada a região em que os resultados diferem do observado no caso do

feixe de U. As oscilações observadas na linha de base dos espectros se devem ao fenômeno de interferência da radiação IR que reflete nas interfaces do polímero durante a análise⁶.

Na figura 7.30, observa-se o surgimento de um pico na frequência 3240 cm^{-1} , que não havia sido observado após irradiação com íons de U (figura 7.25). A intensidade desse pico aumenta com a fluência de irradiação. A intensidade do pico em 3286 cm^{-1} também aumenta, enquanto os picos na região de frequência de 3000-3100 cm^{-1} apresentam decréscimo de intensidade. Após a exposição da amostra ao ar (figura 7.31), verifica-se que o pico na frequência 3240 cm^{-1} praticamente desaparece, enquanto a intensidade do pico em 3286 cm^{-1} permanece aproximadamente constante. Enquanto o segundo pico está associados às ligações triplas e sua formação será discutida em detalhes no capítulo 8, o primeiro pico não foi identificado, pois não foi encontrada nenhuma estrutura cuja formação seja coerente com os outros resultados observados e com a estrutura original do polímero. Este pico merece atenção e deverá ser investigado em trabalhos futuros.

Além dos picos que surgem, outra diferença em relação a irradiação com U (figura 7.25) é a inexistência do pico largo em 3445 cm^{-1} , associado ao grupo OH. Mesmo após o arejamento da câmara de irradiação, não foi possível observar na figura 7.31 esse pico, pois as oscilações na linha de base nessa região dos espectros dificultam a análise.

7.6 Difração de raios X

As amostras de PTFE e PEEK irradiadas com íons de U foram analisadas através da técnica de difração de raios X, para o estudo das modificações estruturais. Nas figuras 7.32 e 7.33 estão os difratogramas das amostras de PTFE e PEEK não irradiadas com a identificação dos principais picos de difração.

Os picos do PTFE correspondem às orientações das longas cadeias moleculares em relação a superfície do material. O principal pico (100) corresponde às cadeias com orientação paralela a superfície, enquanto os demais se referem a outras orientações [76].

⁶Essas oscilações foram suprimidas nos outros espectros ao posicionar a amostra no ângulo de Brewster, que impede que ocorra interferência entre os raios refratado e refletido no interior do material [75].

Os picos do PEEK correspondem às orientações das porções cristalinas do material, às quais associa-se a estrutura ortorrômbica [77].

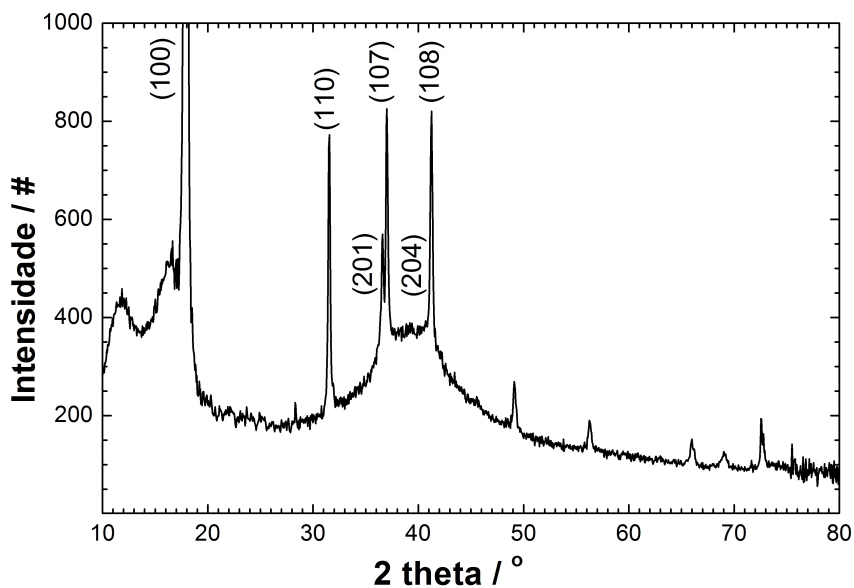


Figura 7.32: Difratograma da amostra de PTFE não irradiada e identificação dos picos de difração de acordo com [76].

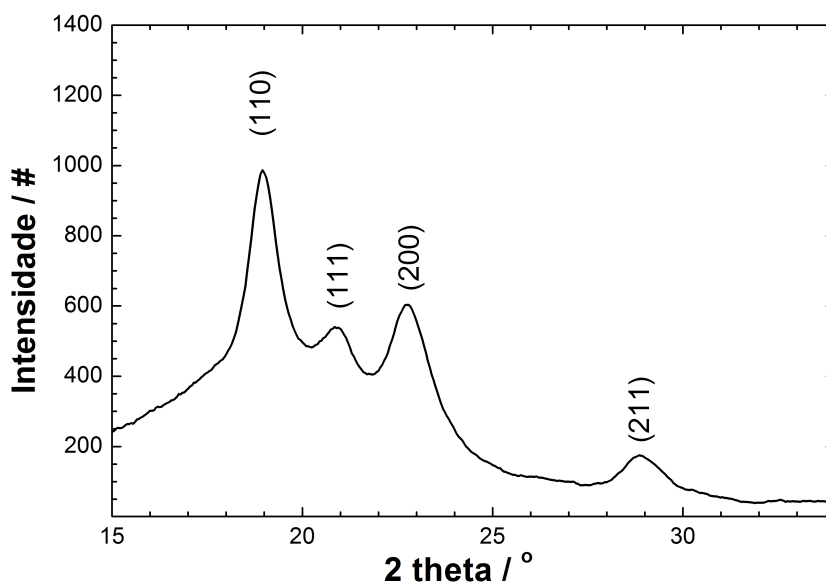


Figura 7.33: Difratograma da amostra de PEEK não irradiada e identificação dos picos de difração de acordo com [78].

Nas figuras 7.34 e 7.35 são apresentados os difratogramas das amostras de PEEK e PTFE, respectivamente, após a irradiação. Nos dois casos, verifica-se a diminuição de intensidade dos picos de difração, o que indica amorfização das amostras.

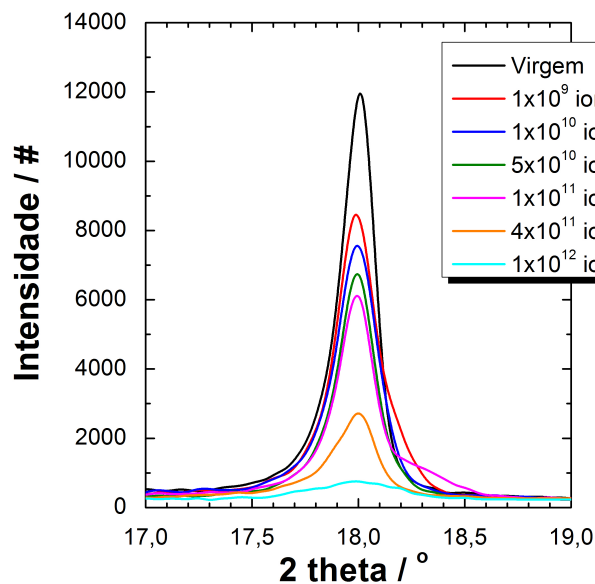


Figura 7.34: Difratograma das amostras de PTFE não irradiada e irradiadas com íons de U de 5,9 MeV/u.

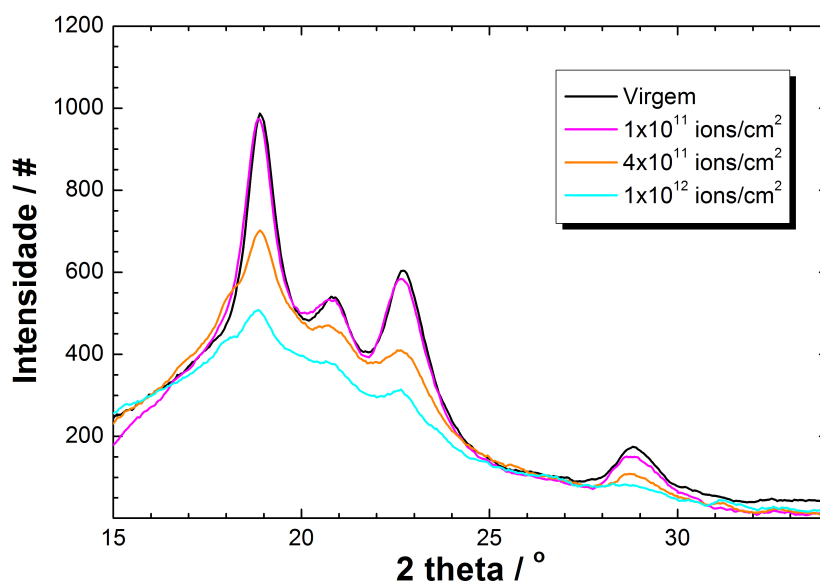


Figura 7.35: Difratograma das amostras de PEEK não irradiada e irradiadas com íons de U de 5,9 MeV/u.

Capítulo 8

Discussão

8.1 Degradação do PTFE devido à irradiação

Dos resultados obtidos através das diferentes técnicas de análise, verificou-se que o principal efeito da irradiação sobre a estrutura do PTFE é a quebra das cadeias moleculares. Além do processo de quebra, alguns processos de recombinação geram entrelaçamento, ramificações e insaturações nas cadeias.

O mesmo modelo de estrutura de cadeia proposto por Lunkwitz *et al.*[67] no caso da irradiação do PTFE com feixe de elétrons e temperatura acima da temperatura de fusão, figura 8.1, pode ser perfeitamente aplicado no caso da irradiação com feixes de íons de alta energia e temperatura ambiente, conforme será discutido em detalhes a seguir.

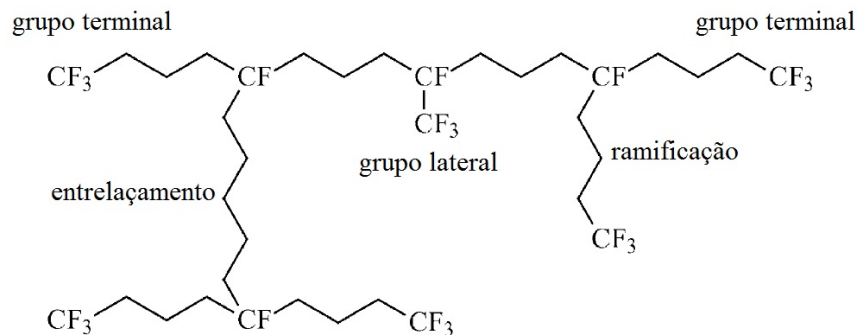


Figura 8.1: Modelo de estrutura da cadeia do PTFE irradiado com feixe de elétrons e temperatura acima da temperatura de fusão, proposto por Lunkwitz *et al.* [67]. Tradução do autor.

Quebra das cadeias e formação do radical CF_3

Algumas rotas de degradação do PTFE após irradiação com feixe de elétrons, propostas por Lunkwitz *et al.*, [67] são apresentadas na figura 8.2.

Na figura dois processos iniciais estão ilustrados: quebra de uma ligação C—C (à esquerda) e quebra de uma ligação C—F (à direita). Na rota da esquerda, após uma quebra de cadeia (C—C), propõe-se a formação de dois grupos terminais, o primeiro é insaturado e o segundo possui a terminação CF_3 . Na rota da direita, após alguns processos de quebra C—F e C—C, é ilustrada a formação de uma ligação insaturada interna. Além disso, destaca-se na figura a combinação entre uma ponta pendente de cadeia e um átomo de F, originando grupos terminais CF_3 .

O grande número de processos de formação do grupo CF_3 ficou evidente na análise RGA do PTFE. Além do elevado número de estruturas observadas no histograma de massas, verificou-se através da evolução temporal (figura 7.3), que a quantidade de estruturas CF_3 aumenta durante a irradiação do polímero. Como o grupo CF_3 é encontrado originalmente apenas na extremidade das cadeias do PTFE, esse aumento sugere a ocorrência de um grande número de processos de quebra das cadeias poliméricas, que geram um número cada vez maior de extremidades disponíveis.

A formação do grupo CF_3 terminal também é a provável explicação para o pequeno número de átomos de F detectados no histograma de massas (figura 7.1). Conforme destacado

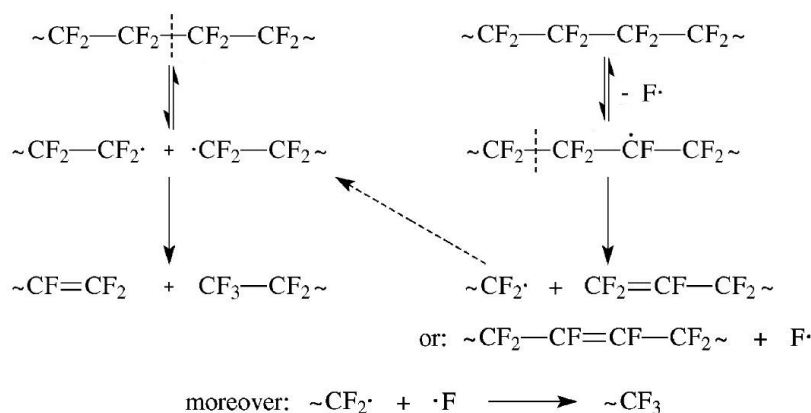


Figura 8.2: Possíveis rotas, propostas por Lunkwitz *et al.* [67], da degradação do PTFE induzida por irradiação com feixe de elétrons em vácuo.

nas rotas de degradação, os átomos de F livres no material se combinam com as extremidades CF_2^+ geradas nas quebras, levando à formação do grupo estável CF_3 . Quanto maior o número de combinações, menor a quantidade de átomos de F que escapam do material, por isso poucos átomos alcançam o espectrômetro de massa.

Nos espectros FTIR (figura 7.18), também foi possível observar o aumento do número de estruturas CF_3 terminais, como consequência da quebra das cadeias de PTFE. Em particular, o pico situado em 738 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta com a fluência de irradiação, pode ser atribuído ao grupo $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ [69].

Além da formação do grupo CF_3 terminal, os espectros FTIR da figura 7.18, indicam a criação do grupo CF_3 lateral na estrutura do PTFE. A atribuição do pico que surge no espectro do PTFE na posição 985 cm^{-1} , após a irradiação do polímero, foi confirmada através da comparação com o polímero FEP não irradiado (figura 7.20).

O *fluoro etileno propileno* FEP é um copolímero do tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno e difere do PTFE por possuir o radical trifluorometil $\text{>CF}-\text{CF}_3$. A formação desse radical no PTFE pode ser explicada através da reação proposta por Lappan *et al.* [35], figura 8.3.

Um outro pico, observado na posição 1028 cm^{-1} nos espectros FTIR das amostras de PTFE irradiadas (figura 7.18), não foi reportado anteriormente e não coincide com o espectro de nenhum dos fluoropolímeros investigados (figura 7.20). Uma possível atribuição a esse pico é a vibração no modo estiramento do grupo $\text{C}-\text{F}$, devido à proximidade do pico com as bandas de estiramento do grupo CF_2 e a provável formação de estruturas CF de acordo com as rotas de degradação propostas nas figuras 8.2 e 8.3. Essa suposição é suportada pela análise RGA das amostras irradiadas, na qual observou-se que o CF é o fragmento com maior intensidade de detecção no espectro de massas (figura 7.1).

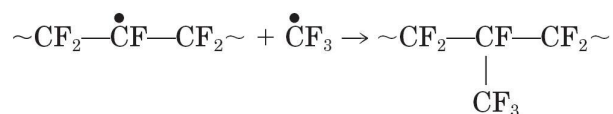


Figura 8.3: Reação proposta por Lappan *et al.* [35] da formação de radicais trifluorometil na estrutura do PTFE após irradiação.

Entrelaçamento e formação de estruturas insaturadas

Após a irradiação do PTFE foi possível observar a formação de novas estruturas insaturadas nas cadeias, através da análise dos espectros FTIR.

Os resultados observados nas figuras 7.19 e 7.26 com feixe de U e Au, respectivamente, são semelhantes aos resultados obtidos em outras pesquisas sobre os efeitos da radiação com feixe de elétrons no PTFE [35, 68, 79], porém surgem em maior intensidade. Eles indicam a criação de novos grupos no interior do polímero (com frequência de absorção IR em): >CF=CF— (1672 cm^{-1}), —CF=CF— (1717 e 1730 cm^{-1}) e —CF=CF_2 (1784 cm^{-1}). As duas últimas estruturas correspondem a recombinações nas cadeias do PTFE que originam ligações duplas terminais (—CF=CF_2) ou internas (—CF=CF—), conforme é demonstrado no modelo de degradação proposto por Lunkwitz *et al.*, figura 8.2. A estrutura >CF=CF— (1672 cm^{-1}), por sua vez, evidencia o processo de entrelaçamento no interior do polímero que ocorre após a formação de insaturações, como verifica-se no modelo proposto por Oshima *et al.* para o caso da irradiação do PTFE com feixe de elétrons [33, 79], figura 8.4.

Uma observação importante, ao analisar os espectros da figura 7.26 é o fato do pico atribuído às ligações duplas terminais —CF=CF_2 (em 1784 cm^{-1}) crescer muito rapidamente para os menores valores de fluência e desacelerar para as fluências mais altas, quando os picos associados as ligações duplas internas >CF=CF— (1672 cm^{-1}) e —CF=CF— (1717 e 1730 cm^{-1}) começam a ter aumento mais rápido de intensidade. Esse comportamento mostra que a formação de ligações duplas terminais é predominante no regime de rastos isolados (até 10^{11} íons/cm², ver seção 2.4), enquanto as ligações duplas internas vão ocupar lugar de destaque apenas no regime de rastos sobrepostos. Além disso, os espectros da figura 7.28, revelam que a formação de ligações duplas internas continua ocorrendo mesmo após o término da irradiação, o que se reflete na figura pelo aumento de intensidade dos picos em 1672 cm^{-1} e $1717/1730\text{ cm}^{-1}$, que superam a intensidade do pico em 1784 cm^{-1} .

Além disso, a formação do grupo >CF=CF— (com pico em 1672 cm^{-1}) demonstra que embora o processo de quebra seja dominante na estrutura do PTFE, o polímero pode sofrer entrelaçamento, quando irradiado com íons rápidos e pesados, mesmo a temperatura

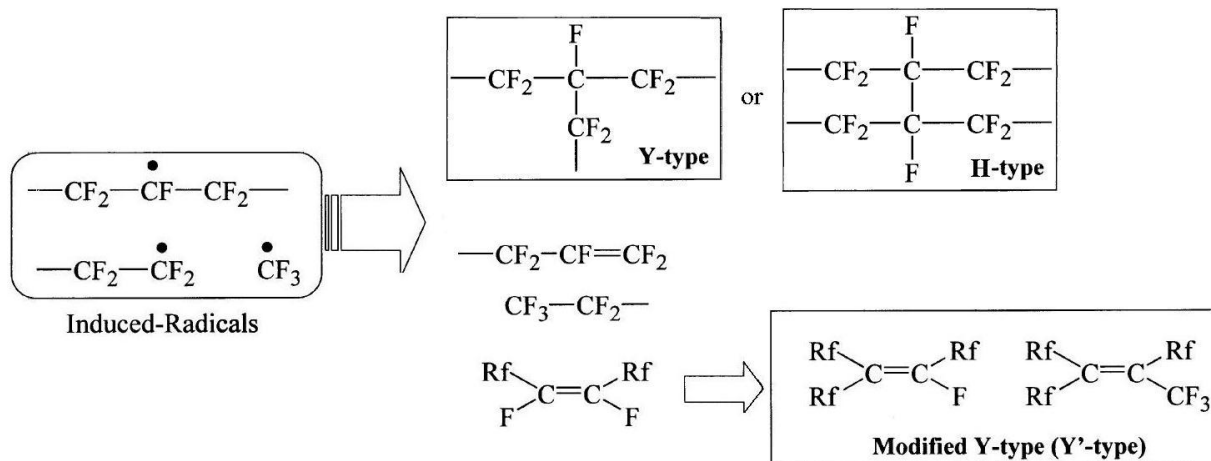


Figura 8.4: Possíveis rotas propostas por Oshima *et al.* do processo de entrelaçamento no PTFE induzido por irradiação com feixe de elétrons em vácuo. Adaptado e resumido de [33, 79].

ambiente. Os trabalhos reportados anteriormente sobre a modificação do PTFE submetido a radiação β e γ estudavam sempre o processo de entrelaçamento no polímero irradiado a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Pugmire *et al.* [68] apresentaram o primeiro trabalho que reporta o efeito de entrelaçamento em amostras de PTFE irradiadas (com partículas α) a temperatura ambiente.

Uma explicação para o efeito de entrelaçamento, mesmo sob temperatura ambiente no caso de íons com alta energia, é a alta densidade de energia depositada no material durante a passagem do íon. Essa densidade de energia promove um aumento de temperatura suficientemente grande na região de interação do íon incidente com o material, de forma que os radicais induzidos adquirem a mobilidade necessária para alcançar e se ligar às cadeias vizinhas. Além disso, como mencionado por Fink [6] e discutido na seção 2.2, quanto maior a velocidade do íon incidente, maior o raio dos danos gerados, o que reflete em uma região de maior volume suscetível à recombinações.

É importante destacar ainda que, na análise das amostras de PTFE após a irradiação (figuras 7.19 e 7.28), não foi observado nenhum pico correspondente a estruturas oxidadas do tipo COF ou COOH, como encontrado nos caso da irradiação em ar com feixe de elétrons [35, 67, 68]. Isso indica que a estrutura do PTFE irradiado com íons rápidos e pesados se

estabiliza quimicamente dentro de um intervalo de tempo suficientemente rápido após a passagem dos íons, de forma que não ocorrem processos de oxidação quando as amostras são expostas ao ar atmosférico.

Modificação na estrutura cristalina

Durante a discussão da formação do grupo CF_3 , foi citado o surgimento de um pico no espectro FTIR em torno de 738 cm^{-1} (figura 7.18). Esse pico, atribuído a estrutura — $\text{CF}_2\text{—CF}_3$, substituiu vários picos menores na região de frequência de 700 a 800 cm^{-1} , que foram degradados com o aumento da fluência de irradiação. Esses picos degradados estão associados ao grupo CF_2 na estrutura amorfa do polímero (ver tabela 7.1). A formação de um novo pico, na mesma região do espectro sugere que a estrutura CF_3 terminal também corresponda à região amorfa do material.

Um resultado semelhante foi reportado por Pugmire *et al.* após irradiação do PTFE com partículas α [68]. No caso da radiação α , uma mudança significativa na região 700 a 800 cm^{-1} foi observada para doses de irradiação da ordem de 10 MGy . Esse valor é compatível com o resultado observado na figura 7.18, onde a partir de 4×10^{11} íons/ cm^2 , uma dose de aproximadamente 7 MGy (ver tabela A.7), as modificações no espectro FTIR começam a se tornar visíveis.

As variações de intensidade de absorção das bandas acima descritas sugerem que a quebra das cadeias do PTFE ocorre preferencialmente nas regiões amorfas do polímero. Takenaga e Yamagata [80] explicam esse comportamento baseados na diferença de “empacotamento” das cadeias nas regiões amorfas e cristalinas. Nas regiões cristalinas, as cadeias se encontram organizadas e, após uma quebra, as extremidades pendentes tendem a permanecer empacotadas dentro de uma determinada região espacial suficientemente pequena, para favorecer a recombinação da ligação quebrada. Nas regiões amorfas, por outro lado, a desordem das cadeias e a maior mobilidade das extremidades permite que as pontas pendentes se distanciem uma da outra efetivando o processo de quebra.

Contudo, o resultado obtido através da análise XRD das amostras de PTFE irradiadas

(figura 7.34) indica modificação na região cristalina do polímero. A diminuição na intensidade do pico de difração situado em 18 graus demonstra a amorfização do material. Nos difratogramas é possível observar que o processo de amorfização já é efetivo com a menor fluência de íons utilizada, 1×10^9 íons/cm² ou 18 kGy.

Os efeitos da irradiação na região cristalina da amostra, apesar da hipótese de Take-naga e Yamagata, são explicados pela grande quantidade de energia depositada por íons pesados e energéticos, ao contrário da tradicional radiação β e γ . Na irradiação com os íons de alta energia, a quantidade dessa energia transferida é suficientemente alta para dar mobilidade as cadeias, após o processo de quebra. Além disso, conforme já foi discutido, o raio de alcance da interação é maior, quanto maior a velocidade (energia) do íon incidente, o que dá maior liberdade espacial às extremidades das cadeias.

O processo de modificação na estrutura semi-cristalina do polímero pode, então, ser resumido em duas etapas: a) inicialmente os grupos CF₂ nas regiões amorfas são degradados, devido a quebra C—F; b) simultaneamente as quebras C—C nas regiões amorfas e cristalinas geram um número cada vez maior de estruturas CF₃ terminais; c) o desarranjo causado pelas quebras aumenta o volume das regiões amorfas e o resultado é um polímero com menor grau de cristalinidade.

8.2 Degradação do PEEK devido à irradiação

Os processos de degradação do PEEK durante a irradiação são mais lentos que aqueles observados no caso dos danos em PTFE. Esse fato fica claro quando são analisadas as curvas de evolução temporal dos dois polímeros durante a medida RGA (figuras 7.3 e 7.4). Verifica-se que no caso do PEEK, essas curvas não atingem patamar de saturação, o que indica que há constante mudança na estrutura do polímero ao longo da irradiação. Como a estrutura do meio está sendo constantemente alterada, também são alteradas as constantes de difusão dos gases no interior do material, o que gera uma complexa dinâmica para a emissão de gases e se reflete nos resultados observados.

Quebra dos anéis aromáticos e perda de massa

Um importante processo de degradação do PEEK é a quebra dos anéis aromáticos da cadeia molecular. Essa quebra é evidenciada através da análise FTIR nas figuras 7.22 a 7.25, onde observa-se a diminuição de todos os picos correspondentes às estruturas aromáticas (ver frequências na tabela 7.2).

A análise RGA também demonstra este processo, pois durante a irradiação do polímero, observa-se grande emissão de gás hidrogênio (figura 7.2). O H_2 é formado após a quebra da ligação C—H dos anéis aromáticos. Os átomos de H arrancados se recombinaem na forma de moléculas gasosas e escapam da superfície do material. Além do gás H_2 , foi possível detectar fragmentos de hidrocarbonetos do tipo C_2H_x (massas 24, 25 e 26), que também são consequência da quebra dos anéis aromáticos. A grande intensidade de emissão desses fragmentos se reflete na perda de massa observada na figura 7.7.

Na análise de massa, verificou-se que para altas fluências, a massa das amostras sofreu uma redução relativa de cerca de 10 %. Além disso, a tendência dos pontos experimentais indica saturação da curva em um valor de perda de 12 %. A existência de um valor limite para perda é esperada, pois no regime de altíssimas fluências ($>10^{13}$ íons/cm²), os fragmentos voláteis formados (gás hidrogênio e hidrocarbonetos) já se dissociaram do material. Nesse estágio da irradiação, passam a ocorrer essencialmente reações de recombinação das ligações pendentes com formação de insaturações e entrelaçamento, o que não deve gerar novas reações com perda de massa.

Formação do grupo éster e fluorenona

Outro processo de modificação do PEEK é a formação de novos grupos funcionais nas cadeias do material. Segundo um estudo de Cole e Casella [37] sobre os efeitos gerados no polímero após degradação térmica, dois grupos podem ser formados: o grupo éster e a estrutura do tipo fluorenona. Conforme ilustrado na figura 8.5, o grupo éster se forma após entrelaçamento entre os grupos cetona e éter de diferentes cadeias com ligações pendentes. A fluorenona, por outro lado, se origina da combinação de átomos de C de dois anéis

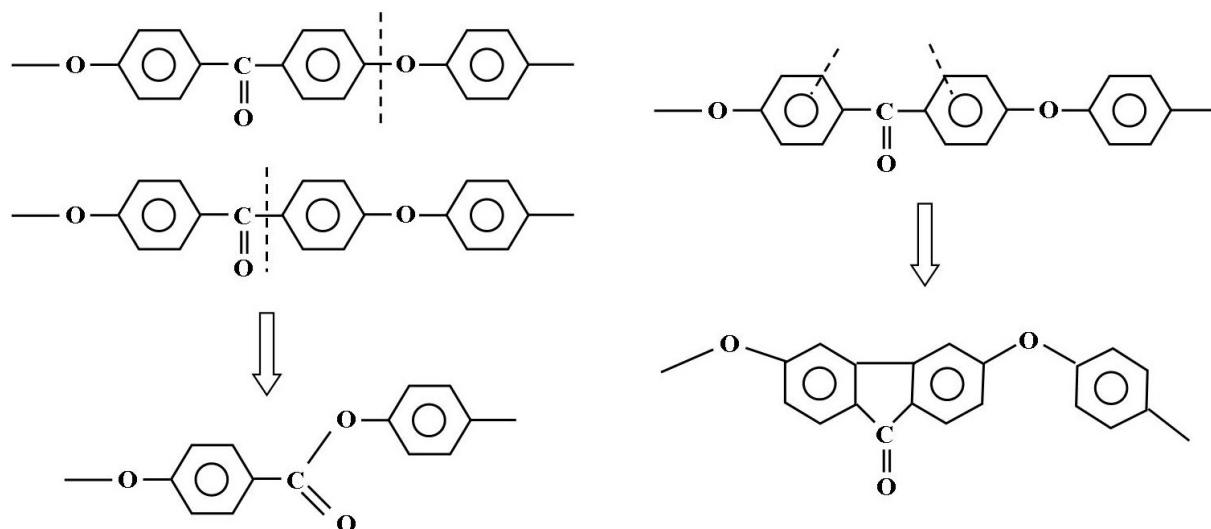


Figura 8.5: Possíveis mecanismos de recombinação do PEEK após degradação térmica sugeridos em [37]. À esquerda, duas cadeias quebradas em diferentes pontos se recombinam através de entrelaçamento, formando um novo grupo éster. À direita a recombinação de átomos de anéis aromáticos na mesma cadeia dá origem a uma estrutura do tipo fluorenona.

aromáticos na mesma cadeia com ligações pendentes, após cada um perder um átomo de H.

Para checar a possibilidade da formação desses grupos também no caso da irradiação com feixes de íons, foram analisados os espectros FTIR das amostras irradiadas. A primeira observação na figura 7.23 é o surgimento de um pico situado em 1710 cm^{-1} , que pode ser atribuído tanto ao grupo éster quanto à estrutura fluorenona. Outra evidência é dada pela variação na frequência de vibração da banda de absorção IR existente inicialmente em 679 cm^{-1} , figura 7.22. A frequência da banda, atribuída à vibração —CO—AA— , variou com a fluência de irradiação até a posição em 692 cm^{-1} . A variação observada se deve, provavelmente, à variação no ângulo ou na distância entre os átomos, nos processos de formação das novas estruturas. Sabe-se que o espectro FTIR é muito sensível a essas pequenas variações, o que se reflete portanto na frequência do pico. Para facilitar a análise, construiu-se o gráfico da frequência do pico em função da fluência de irradiação, figura 8.6.

É possível observar na figura que a tendência de aumento é a mesma para os íons de Xe e U. Para os íons de Au porém, a variação no valor de frequência é mais acentuada, como

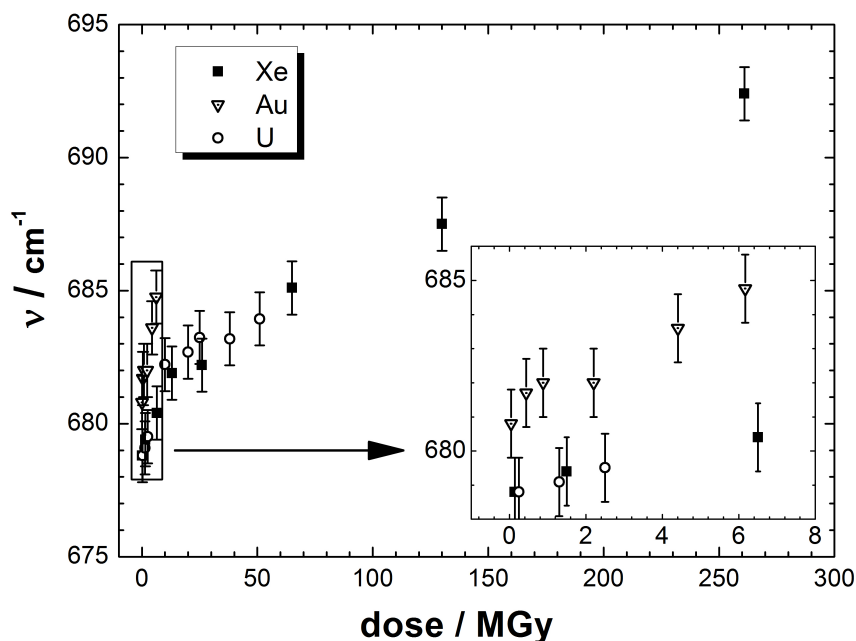


Figura 8.6: Variação na frequência do pico de absorção FTIR, com valor inicial 679 cm^{-1} , como função da dose de irradiação das amostras de PEEK, com íons de Xe de $11,1 \text{ MeV/u}$, Au de $4,5 \text{ MeV/u}$ e U de $5,6 \text{ MeV/u}$. O quadro interno corresponde à região inicial ampliada.

verifica-se pela ampliação na figura 8.6. Como a análise da amostra irradiada com Au foi efetuada durante a irradiação da folha, enquanto no caso do Xe e U, foi realizada algum tempo depois, é provável que essa diferença se deva a instabilidade dos danos. Provavelmente, com o passar do tempo, após a irradiação, os efeitos no material são atenuados, devido a ocorrência de rearranjos na estrutura.

Uma terceira evidência da formação de novas estruturas é a formação de gás CO_2 , observado na análise RGA do polímero. O gás CO_2 não é um fragmento primário do PEEK, mas pode ser emitido pelo material, caso ocorra recombinação de cadeias quebradas durante a irradiação e formação do grupo éster no material.

Embora a detecção do gás CO_2 fortaleça a hipótese de formação do grupo éster, a hipótese de formação da fluorenona no material ainda continua válida e os dois processos podem ocorrer simultaneamente durante a irradiação do polímero [6].

Formação de ligações triplas

Vários autores reportam a formação de ligações triplas do tipo $C\equiv C$ ou $C\equiv N$ em polímeros (como PC, PET e PI) irradiados com feixes de íons de alta energia [25, 81–83]. Neste trabalho obteve-se indicações da formação do grupo alcino na estrutura do PEEK através da análise FTIR, embora a superposição dos picos de absorção originados por diferentes grupos químicos tenha dificultado a interpretação do resultado.

Nas figuras 7.25 e 7.30 verifica-se o aumento do pico de absorção IR de frequência 3286 cm^{-1} em função da fluência de irradiação das amostras. Esse pico, existente no espectro da amostra de PEEK não irradiada, foi atribuído a vibração secundária de estiramento do grupo $C=O$. O aumento observado após a irradiação pode indicar aumento nas estruturas do tipo $C=O$, mas também pode ser devido a vibração do grupo alcino terminal $-C\equiv CH$, cuja frequência de estiramento da ligação CH é exatamente a mesma.

A formação do grupo alcino pode ocorrer a partir da degradação dos anéis aromáticos da cadeia do PEEK, que é um importante processo de dano, conforme já discutido. Após a perda de átomos de H por átomos de C vizinhos, contendo uma ligação dupla, estes C podem se recombinar formando ligações triplas¹.

Um ponto, que em geral não é discutido por muitos autores, é o fato de que são esperados mais dois picos de absorção devido as vibrações do grupo alcino. O primeiro, situado em torno de 600 cm^{-1} , corresponde às deformações angulares da ligação CH e também caracteriza grupos alcinos terminais. O segundo, em torno de 2200 cm^{-1} , corresponde ao movimento de estiramento das ligações triplas $C\equiv C$ e é observado tanto no caso de alcinos terminais quanto alcinos internos $-C\equiv C-$.

A banda de deformação CH (600 cm^{-1}) não foi observada (figura 7.22) após irradiação do PEEK², portanto não pode ser considerada para análise. A banda de estiramento CC (2173 cm^{-1}) foi observada nos espectros das amostras irradiadas com Xe , U e Au (figura 7.24), enquanto a banda de estiramento CH (3286 cm^{-1}) foi observada apenas no caso dos

¹É importante notar que esse processo compete com o processo de formação da fluorenona, já que ambos os grupos só podem se formar pela recombinação das ligações dos anéis aromáticos.

²Essa banda dificilmente é observada e/ou citada na análise de polímeros irradiados.

íons U e Au (figuras 7.25 e 7.30). Uma hipótese plausível para interpretação desse resultado é que a densidade de energia depositada no material pelos íons de Xe foi suficiente para gerar grupos alcinos internos, mas não alcinos terminais. O processo de formação dos alcinos terminais exige maior depósito de energia, pois neste caso é necessário que ocorra a efetiva quebra do anel aromático, ou seja, da ligação C—C. Na formação de alcinos internos, por outro lado, é necessário apenas a ocorrência de quebra da ligação C—H de átomos vizinhos. Como os íons de Au e U depositam maior densidade de energia do que os íons de Xe, de acordo com as curvas calculadas do poder de freamento dos íons, figura 6.7, conclui-se que estes foram capazes de gerar grupos alcinos internos e terminais na estrutura do PEEK.

Formação do grupo OH

A formação do grupo OH também ocorre como consequência da degradação dos anéis aromáticos.

Durante a irradiação do PEEK, ocorre grande liberação de átomos de H. Muitos desses átomos se recombinam formando o gás H₂, conforme já discutido, enquanto outros se recombinam com átomos ainda ligados nas cadeias do material. Uma formação possível é o encontro dos átomos de H com átomos de O, que possuem ligações pendentes, após a quebra da cadeia gerada pela passagem do íon. Quando tais átomos de H e O se ligam, ocorre a formação de um grupo OH terminal. A formação dessa estrutura OH ligada à cadeia é verificada no caso da irradiação com íons de Xe e U, através da análise FTIR (figura 7.25), onde observa-se o crescimento de uma banda larga de absorção com centro aproximadamente em 3445 cm⁻¹.

Além do OH ligado, outro pico observado na figura 7.25, na frequência de 3630 cm⁻¹ indica o estiramento do grupo OH em uma configuração diferente da banda larga observada em 3445 cm⁻¹. Essa configuração pode ser de um OH livre, intramolecular ou até mesmo intermolecular, já que os movimentos dessas várias estruturas correspondem a mesma região de absorção [69].

É interessante notar porém, que no caso da irradiação com Au (figura 7.30), não foi observado o surgimento dos picos em 3445 cm^{-1} e 3630 cm^{-1} . Mesmo após a irradiação e após arejar a câmara de análise (figura 7.31), estes picos ainda não são observados, o que indica que não ocorrem reações rápidas com o O do ambiente.

Possivelmente a formação do grupo OH é um processo, cujo tempo para ocorrência de reação é longo, quando comparado ao tempo da irradiação. É sabido que a estrutura do material irradiado pode permanecer instável quimicamente por longos períodos (até meses), o que permite que reações de combinação continuem ocorrendo. A formação do grupo OH, é provavelmente um desses casos. Além disso, não é possível afirmar se as recombinações ocorrem apenas entre os grupos pendentes no material, ou se os componentes do ar atmosférico também podem participar dessas recombinações, no caso em que a amostra permanece exposta ao ar ambiente.

Modificação na estrutura cristalina

Os resultados dos difratogramas da figura 7.35 indicam que a irradiação com íons pesados e enérgicos promove a diminuição no grau de cristalinidade da amostra, evidenciado através da diminuição de intensidade dos picos de difração observados.

Embora esse comportamento seja semelhante ao observado no caso do PTFE, é importante notar que os efeitos da irradiação sobre a estrutura cristalina do PEEK começam a ser mensuráveis para fluências acima de 1×10^{11} íons/cm², correspondente a uma dose de energia depositada de 2,5 MGy.

Esse resultado demonstra como a estrutura do PEEK é mais resistente aos efeitos da irradiação, do que a estrutura do PTFE. Como as longas cadeias do PTFE sofrem muitas quebras, o material se torna frágil muito rapidamente, quando exposto a irradiação. No PEEK por outro lado, as principais quebras ocorrem nos anéis aromáticos, principalmente nas ligações CH. As ligações que compõe a base da cadeia são mantidas por períodos maiores de tempo, o que garante mais resistência do material.

8.3 Modificação da coloração e do caráter isolante dos polímeros

Após a irradiação, ocorreram visíveis modificações na coloração dos polímeros. Essas modificações também foram observadas durante a análise dos espectros de absorção UV-Vis.

No caso do PTFE, figura 7.15, observou-se aumento da absorção na região UV, acompanhada por diminuição da absorção na região visível.

O aumento da absorção na região UV se deve provavelmente a formação de novas estruturas no interior do material, que passam a absorver a luz UV. Tanto pequenos fragmentos da cadeia do PTFE, quanto novos aglomerados de carbono (formados após processos de insaturação das cadeias), podem possuir níveis eletrônicos energéticos que absorvem na região UV.

Já a diminuição da absorção da radiação na região visível se deve ao processo oposto. A irradiação da amostra promove a degradação de certos grupos que constituem os *cromóforos*³ que emitem na região do amarelo. A degradação desses cromóforos reduz a coloração da amostra que torna-se mais transparente a luz visível, ou seja, absorve menos. Esse resultado está de acordo com a observação visual das amostras, que tornaram-se mais transparentes após a irradiação⁴, conforme se observa na figura 8.7a).

Além disso, o efeito de transparência também pode ser atribuído ao processo de amorfização do material, visto que materiais mais cristalinos são mais opacos, enquanto materiais mais amorfos são mais transparentes a luz visível.

Em contrapartida, o PEEK torna-se mais escuro após a irradiação, como se observa na figura 8.7b). Esse escurecimento se reflete no espectro de absorção UV-Vis, figura 7.16,

³*Cromóforo* é a parte ou conjunto de átomos de uma molécula responsável por sua cor. No processo de emissão de cor, os elétrons da molécula absorvem a luz visível e excitam-se. Na de-excitação eles emitem uma determinada cor (ou várias), que depende da separação entre os níveis de energia do estado excitado e do estado fundamental.

⁴As amostras de PTFE tornam-se transparentes até um certo valor limite da dose de energia depositada. Após esse limite, as amostras tornam-se amareladas e para doses extremamente altas, da ordem de centenas de MGy, elas apresentam o tom marron claro, parecendo queimadas. Por ser um material extremamente sensível à irradiação, é muito difícil obter amostras de PTFE suficientemente estáveis mecanicamente para analisar quando irradiadas sob tais doses extremas.

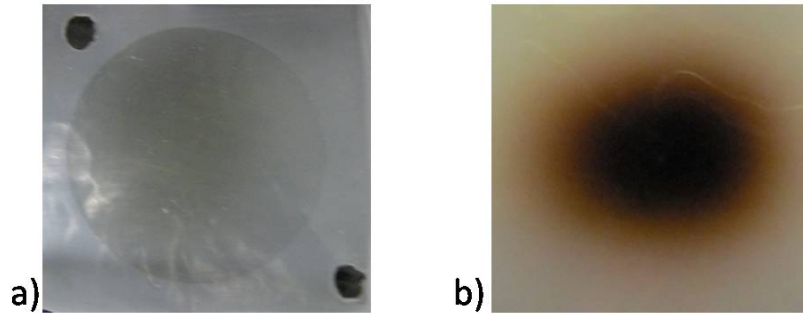


Figura 8.7: Coloração das amostras poliméricas após irradiação: a) PTFE irradiado com U de 5,6 MeV/u e b) PEEK irradiado com Au de 4,9 MeV/u.

pela variação na posição da borda de absorção, que se desloca em direção a região da radiação visível.

Esse escurecimento está relacionado à criação, durante a irradiação do material, de estruturas capazes de absorver a radiação nessa faixa de comprimento de onda. Quando os átomos de C não são arrancados do material, mas têm suas ligações rompidas, esses átomos tendem a se rearranjar formando novas estruturas. Este efeito é chamado de *carbonização* e promove o escurecimento das amostras irradiadas, conforme observado na figura 8.7. Além da carbonização, o processo de formação de carbonos conjugados, remanescentes da destruição dos anéis aromáticos, também pode promover o escurecimento da amostra.

A variação observada na posição da borda de absorção do PEEK pode ser convenientemente estudada através de um ajuste linear às curvas de Tauc (ver seção 5.2.1). Essas curvas são construídas calculando-se a grandeza $(Ahf)^2$ em função da energia hf , onde A é a absorbância medida, h é a constante de Planck e f é a frequência da radiação UV-Vis.

Das medidas de absorção UV-Vis obtidas para os diferentes íons utilizados na irradiação do PEEK foram calculadas as curvas de Tauc, conforme o exemplo na figura 8.8. Para o PTFE porém, essa análise não foi possível, visto que não há borda de absorção definida nos espectros medidos, figura 7.15.

Após efetuar os ajustes lineares às curvas calculadas para o PEEK, determinou-se os pontos de intersecção entre cada reta ajustada e o eixo da energia (eixo horizontal). Os valores obtidos correspondem aos valores de largura E_g da banda proibida do material após irradiação com cada valor de fluência do feixe de íons utilizado. Na figura 8.9 são

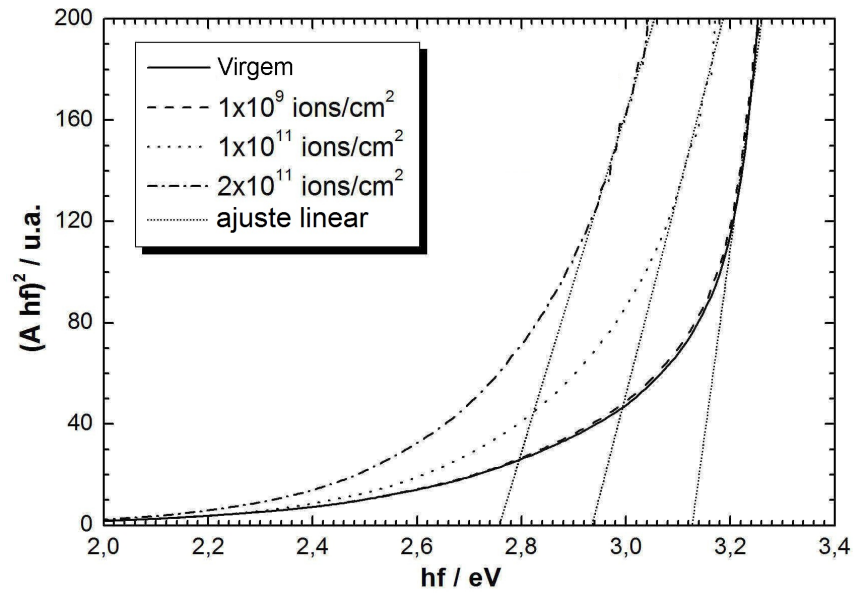


Figura 8.8: Curva de Tauc direta das amostras de PEEK irradiadas com feixe de Xe de 11,1 MeV/u.

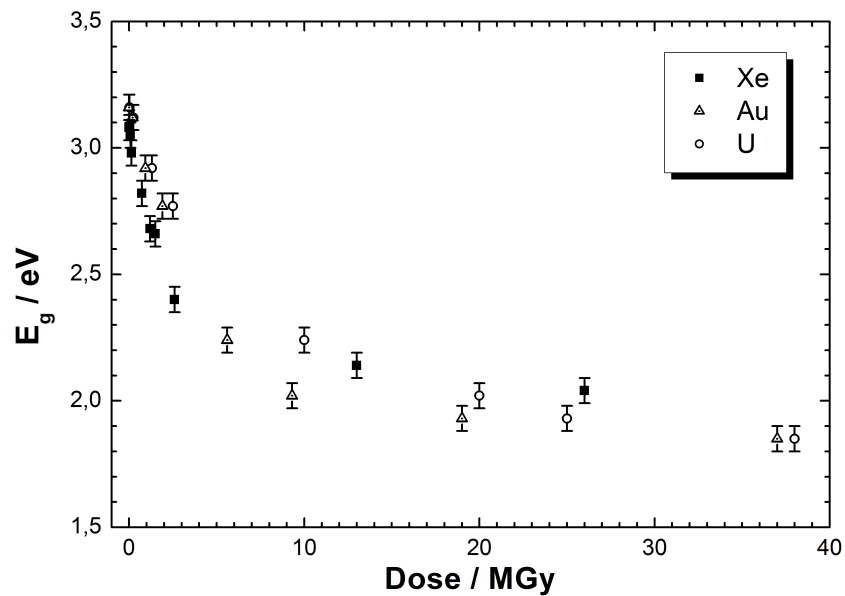


Figura 8.9: Largura E_g da banda proibida do PEEK irradiado com feixe de Xe, U e Au. Os valores foram obtidos através do ajuste linear às curvas diretas de Tauc.

apresentados os resultados obtidos no caso da irradiação com íons de Xe, Au e U em função da dose de energia depositada no material durante a irradiação.

Na figura observa-se que a largura da banda proibida diminui com o aumento da dose de energia depositada no material seguindo a mesma tendência para todos os íons utilizados. Essa diminuição é consequência das novas estruturas criadas no material. Estas estruturas possuem elétrons ligados que se encontram em níveis energéticos mais próximos da banda de condução do material, do que os níveis existentes anteriormente. Essa proximidade é a causa de diminuição na largura da banda proibida.

Em termos macroscópicos, essa mudança significa que o PEEK passa a ser um polímero com caráter mais condutor após a irradiação com feixes de íons, pois com uma banda proibida mais estreita, fica mais fácil para os elétrons saltarem da banda de valência para a banda de condução. Os novos valores de largura da banda para as maiores fluências de irradiação são equivalentes aos encontrados no caso de materiais semi-condutores (< 2 eV [45]). Além desse efeito, os processos de entrelaçamento e formação de estruturas insaturadas também influenciam fortemente os valores de condutividade do material.

Embora não tenha sido possível analisar com o método de Tauc todas as medidas UV-Vis no caso do PTFE, observa-se da figura 7.15 que após irradiação com as maiores fluências, a curva de absorção adquire a forma muito parecida com as curvas observadas no caso do PEEK, 7.16. Isso significa que o polímero começa a apresentar característica menos isolante. Contudo a análise de Tauc aplicada às curvas obtidas para as maiores fluências resulta em valores de largura da banda proibida superiores a 4 eV.

8.4 Efeito da temperatura de irradiação

Para investigar a influência da temperatura de irradiação sobre as modificações geradas no PTFE e no PEEK por feixes de íons, foram realizadas análise RGA e FTIR durante a irradiação dos polímeros sob temperatura criogênica.

Emissão de elementos voláteis

Ao comparar os resultados obtidos pela técnica RGA durante irradiação sob temperatura ambiente (figuras 7.3, 7.4, 7.8) e sob temperatura criogênica (figuras 7.9, 7.11, 7.13), verifica-se que a intensidade de emissão de fragmentos é muito menor na situação de baixa temperatura. Apenas o gás H_2 é uma exceção a este comportamento, conforme se observa na figura 7.13, pelo patamar de intensidade atingido com aumento de aproximadamente 1 ordem de grandeza em relação a intensidade inicial (antes da irradiação). Isso se deve, provavelmente, ao pequeno tamanho das moléculas do gás hidrogênio, que precisam de pouca energia para escapar da superfície do material.

A baixa intensidade observada para os demais fragmentos pode ser devido à duas razões. A primeira possibilidade é a inibição das reações de quebra e formação de radicais devido à baixa temperatura, levando a um número menor de fragmentos e espécies reativas a serem geradas no material durante a passagem do íon. A segunda possibilidade é o congelamento no interior do material de grande parte das espécies geradas pelas quebras e recombinações.

Para verificar a possibilidade que explica melhor o resultado obtido, os polímeros foram aquecidos até temperatura ambiente, após o término da irradiação. Durante o aquecimento (figuras 7.10, 7.12 e 7.14), houve emissão dos mesmos fragmentos observados no caso da irradiação a temperatura ambiente, indicando que as reações de quebra e formação de elementos voláteis ocorre mesmo sob temperatura criogênica, porém os produtos gerados não conseguem escapar do material e ficam congelados no meio. A emissão observada durante o aquecimento inicia-se para diferentes temperaturas, dependendo do fragmento detectado. Inicialmente observa-se um grande pico de emissão (mais evidente na figura 7.14 e também presente nas figuras 7.10 e 7.12), pois grande parte do gás que estava congelado é emitido de uma única vez. Após essa emissão, as bombas de vácuo trabalham para dissipar o gás liberado.

Efetuada uma análise mais cuidadosa para os resultados obtidos no caso do PTFE, observou-se inversão de intensidade relativa de alguns fragmentos emitidos nas condições de temperatura ambiente e baixa temperatura. Sob temperatura ambiente com feixes de

Xe e U (figuras 7.3 e 7.8) os fragmentos detectados, em ordem do mais intenso para o menos, foram: CF, CF₃ e CF₂. O mesmo resultado foi observado durante irradiação com Au à temperatura ambiente, embora a figura tenha sido omitida. Quando irradiado sob temperatura criogênica com feixe de Au (figura 7.11), observou-se as maiores intensidade para: CF₂, CF₃ e CF. Na irradiação com U à baixa temperatura (figura 7.9) o alto limite de detecção dificulta a análise e não permite extrair muitas informações. Durante o aquecimento após irradiação à baixa temperatura com feixe Au (figura 7.12) observou-se a emissão dos fragmentos (do mais para o menos intenso): CF₃, CF₂ e CF; e após irradiação com U (figura 7.10): CF₃, CF e CF₂.

Os resultados mostram que durante a irradiação à baixa temperatura a emissão de fragmentos CF₃ e CF é suprimida. Durante o aquecimento porém, há um aumento muito grande na emissão do CF₃, mas o CF continua suprimido, quando comparado a intensidade medida durante irradiação à temperatura ambiente. Esse resultado é um forte indicativo de que a baixa temperatura dificulta a ocorrência dos processos de formação dos grupos CF na estrutura do PTFE. Para verificar essa hipótese serão discutidos mais adiante os resultados obtidos nos espectros da medida FTIR *in-situ*.

Finalizando a análise da emissão RGA, discute-se os resultados obtidos para o PEEK. Ao comparar as curvas de emissão de fragmentos durante irradiação à temperatura ambiente (figura 7.4) com as curvas obtidas sob temperatura criogênica (figura 7.13), verifica-se comportamento distinto dos gases após o término da irradiação. No caso da irradiação a temperatura ambiente, ao desligar o feixe de íons, a intensidade dos gases detectados diminui imediatamente: de forma abrupta no caso do H₂ e ligeiramente mais lenta para os outros gases. No caso da irradiação a baixa temperatura, por outro lado, os fragmentos CO e C continuam sendo detectados em intensidade praticamente constante, mesmo após o feixe de íons ser desligado. Isso indica que a difusão dessas espécies no material é extremamente lenta, na situação de temperatura criogênica, por essa razão as espécies formadas durante a passagem do feixe continuam sendo lentamente emitidas após o término da irradiação. Apenas a intensidade do gás H₂ diminui imediatamente, o que se deve,

novamente, a facilidade de difusão do gás devido ao tamanho de suas moléculas.

Além do comportamento das curvas, verificou-se que os fragmentos CO_2 , C_2 e C_2H_2 não são detectados durante a irradiação à baixa temperatura, mas apenas durante o aquecimento da amostra (figura 7.14). Portanto, pode-se concluir que há formação desses gases no interior do material, mas os fragmentos ficam congelados no interior do polímero. Como não se observa variação na relação de intensidades dos fragmentos ao comparar as duas condições de temperatura, é provável que no PEEK os processos de modificação não sofram forte influência da temperatura.

Formação e degradação de grupos químicos

A técnica FTIR *in-situ* permitiu analisar o grupos químicos existentes no interior do material durante a irradiação a baixa temperatura.

Analisando inicialmente os espectros FTIR do PTFE na região de 880 a 1060 cm^{-1} , verifica-se nas figuras 7.26 e 7.27, o surgimento de cinco picos, dos quais três não haviam sido observados nas análises anteriores (figura 7.18): 899, 957 e 1001 cm^{-1} . O surgimento desses picos não foi reportado anteriormente na literatura por nenhum grupo que investigou irradiação do PTFE utilizando qualquer tipo de radiação ionizante, por isso a identificação torna-se mais difícil. Todavia a comparação com a figura 7.20, onde são apresentados os espectros de absorção IR de outros fluoropolímeros, dá indicações de que os picos em 957 e 1001 cm^{-1} possuem frequência próxima aos picos observados para o ETFE.

O *etileno tetrafluoretileno* ETFE é um copolímero cuja fórmula estrutural é dada por $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$. A proximidade observada para as frequências dos picos do PTFE irradiado e ETFE não irradiado indica que as modificações geradas pela passagem do feixe de íons produzem no PTFE alguns grupos químicos existentes no ETFE. Isso não era esperado, já que os dois materiais diferem pelas ligações CH. A única explicação possível para a formação dessas estruturas é a ocorrência de reação entre as ligações pendentes no PTFE com os átomos de H disponíveis na câmara de irradiação, após a irradiação e degaseificação do PEEK. Como a câmara não foi aberta entre os experimentos, o ambiente

interno, apesar das bombas de vácuo, ficou enriquecido com gás hidrogênio, conforme foi observado no gráfico da figura 7.5, da intensidade dos fragmentos em função do tempo de irradiação. Os átomos de H disponíveis foram então incorporados ao PTFE através de reações com os átomos de carbono contendo ligações pendentes. Isso explica, porque nas irradiações anteriores os mesmo picos não haviam sido observados. Além disso, vários autores reportaram reações entre os átomos do polímero e do ambiente no caso da irradiação com feixe de elétrons em ar [33, 35, 67].

No caso da irradiação a baixa temperatura (figura 7.27) a intensidade observada para os picos associados às ligações CH (899, 957 e 1001 cm^{-1}) foi ainda maior, pois este foi o último experimento realizado, o que significou a maior contaminação do arranjo experimental com átomos de H. Além disso, o dedo frio, ao qual estava preso o porta-amostras funciona como uma bomba criogênica, atraindo as moléculas dos gases. Possivelmente ao resfriar a câmara de irradiação, muitas moléculas de H_2 se depositaram na superfície do PTFE, ficando disponíveis para a reagirem com as cadeias contendo ligações pendentes.

Ao aquecer a amostra após a irradiação e arejar a câmara (figura 7.29) verificou-se que a intensidade dos picos correspondentes ao grupo CH (899, 957 e 1001 cm^{-1}) diminuiu, enquanto a intensidade do pico correspondente a estrutura CF (985 cm^{-1}) permaneceu aproximadamente constante. Esse resultado mostra que as ligações do tipo CH geradas no polímero são instáveis, e o grupo CH não permanece no material por longo período de tempo após a irradiação.

Também foi possível verificar variação na região de 1500 a 1900 cm^{-1} , quando comparou-se os resultados das amostras irradiadas à temperatura ambiente (figura 7.26) e à baixa temperatura (figura 7.27). No caso de baixa temperatura, a relação de intensidades entre os picos 1717/1730 cm^{-1} (associados às ligações duplas internas —CF=CF—) e o pico de frequência em 1784 cm^{-1} (associado às ligações duplas terminais —CF=CF_2) varia mais lentamente do que observado na irradiação à temperatura ambiente. Isso indica que a mudança de regime de formação de ligações duplas terminais para ligações duplas internas é dificultada pela temperatura. Ao aquecer a amostra (figura 7.29), a intensidade o pico

em 1784 cm^{-1} começa a diminuir, indicando a evolução dos grupos com ligações duplas terminais para grupos com ligações duplas internas.

Essa pode ser a explicação da observação anterior de inversão de intensidades nos fragmentos detectados pela análise RGA durante irradiação sob diferentes condições de temperatura. Assumindo que as ligações duplas internas tenham formação dificultada, a quantidade de grupos CF formados é menor que a quantidade de CF_2 e CF_3 sob temperatura criogênica, o que resulta na menor intensidade observada nas curvas de evolução da quantidade dos fragmentos em função do tempo de irradiação (figura 7.11) e da temperatura durante o aquecimento (figura 7.12).

8.5 Estimativa do diâmetro dos rastos latentes no PTFE

Conforme discutido na seção 3.1, o PTFE é um material extremamente resistente ao ataque de soluções ácidas e básicas. Essa característica impede que os rastos latentes gerados durante a passagem dos íons através do material sejam revelados quimicamente. A revelação química seria um método direto para determinar o alcance radial da ação do íon incidente no material [84]. Como esse método não pode ser aplicado ao PTFE, pois até o presente momento não foi encontrada nenhuma solução capaz de reagir com esse material [85], a análise dos rastos latentes só pode ser realizada através de meios indiretos. Um dos meios indiretos de efetuar a análise é através da medida da intensidade de absorção de determinados picos nos espectros FTIR das amostras irradiadas em função da fluência do feixe de íons.

Os valores encontrados para altura dos picos correspondentes a alguns grupos formados no PTFE durante a irradiação são apresentados no gráfico da figura 8.10. Percebe-se da figura que para os grupos analisados, a evolução dos processos de modificação pode ser bem descrita por uma função exponencial.

Através do ajuste exponencial aos dados de intensidade de absorção é possível determinar a seção de choque efetiva σ_t dos rastos iônicos gerados na passagem do projétil através do material, de acordo com a equação [86]:

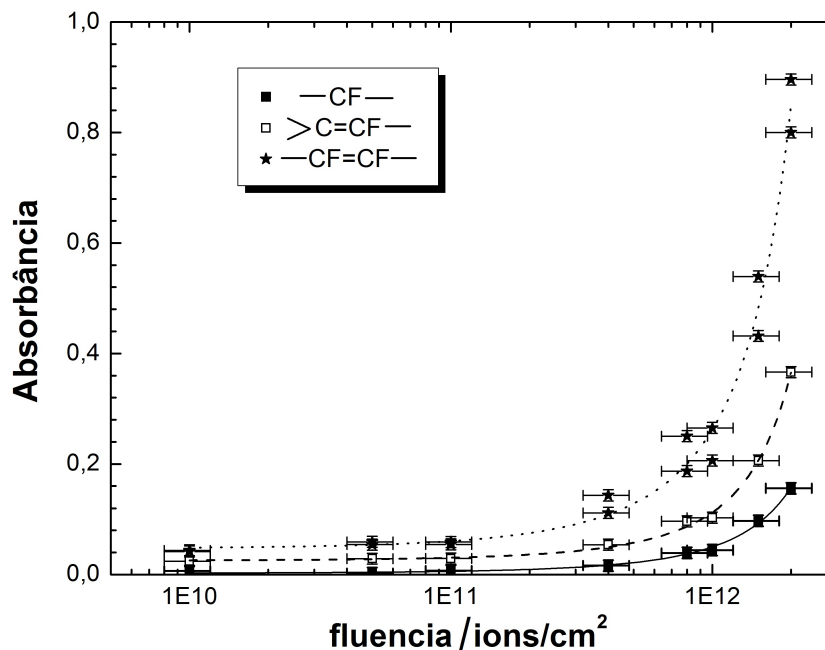


Figura 8.10: Intensidade da absorção FTIR de alguns picos de absorção dos espectros do PTFE, como função da fluência de irradiação com feixe de U de 5,6 MeV/u. Funções exponenciais foram ajustadas aos dados experimentais.

$$A = A_0 e^{\sigma_t \cdot \Phi} \quad (8.1)$$

onde A é absorção da amostra irradiada, A_0 é a absorção inicial da amostra e Φ é a fluência de irradiação.

Assumindo o modelo de rastos cilíndricos, a seção de choque é dada pela área da seção transversal do cilindro $\sigma_t = \pi r^2$, o que permite determinar finalmente o raio r do rasto iônico latente.

Os valores encontrados por esta análise para o raio médio dos rastos latentes R_{rasto} no PTFE irradiado com Xe, Au e U foram publicados por Delgado *et al* [87], e estão apresentados na tabela 8.1. Da tabela verifica-se que os valores seguem uma tendência sistemática com o número atômico do íon incidente. Esse resultado está, provavelmente, relacionado ao poder de freamento dos íons durante a penetração no material, que é maior, quanto maior o número atômico.

Além disso, a boa adequação dos dados ao ajuste exponencial é um forte indicativo de

que os processos de insaturação e entrelaçamento podem ser desencadeados por um único íon penetrando no material, que é o chamado *processo de único impacto*⁵. Isso significa que, embora essas modificações dependam de mais de uma etapa de reações químicas, um único íon é capaz de fornecer energia suficiente para todas as etapas, visto que sua energia é alta o suficiente para criar diferentes fenômenos ao longo de seu caminho através do meio material.

Ion	Xe	Au	U
R_{rasto} (nm)	$2,9 \pm 0,8$	$4,5 \pm 0,9$	$5,6 \pm 1,3$

Tabela 8.1: Valores do raio médio dos rastos latentes R_{rasto} no PTFE irradiado com diferentes íons [87].

⁵Do inglês, “*one hit process*”.

Capítulo 9

Conclusão

O uso de feixes de íons de alta energia é uma importante ferramenta na área de modificação de polímeros. Para o correto uso dessa ferramenta é necessário que se conheça quais são e como ocorrem os processos de modificação molecular no interior do material irradiado. Esses processos dependem do tipo de polímero irradiado e dos parâmetros do feixe de íons utilizado.

Alguns modelos propostos anteriormente para explicar efeitos de degradação térmica ou gerados pela irradiação com feixe de elétrons incidindo em polímeros foram estendidos com sucesso neste trabalho, para explicar os resultados obtidos da irradiação com íons pesados e de alta energia. Como os polímeros PTFE e PEEK não haviam sido amplamente estudados, na situação de irradiação com feixes de íons pesados, muitos processos observados não haviam sido descritos até o momento. Para o entendimento desses processos, foi discutida em detalhe a dinâmica da criação e recombinação dos danos gerados após a passagem dos íons, levando em conta a alta energia depositada por eles ao longo de seu caminho. Verificou-se que essa alta energia é responsável por produzir uma densidade de danos muito maior do que foi observado em outros trabalhos sobre as radiações tradicionais (elétron, raios γ e partículas α).

Durante a irradiação do PTFE, os principais processos de modificação observados foram a quebra das cadeias moleculares e a formação do radical CF_3 como grupo terminal e lateral. Além desses, também ocorreram processos de entrelaçamento e formação de estruturas

insaturadas, com ligações duplas internas e terminais. Como consequência das quebras moleculares, houve emissão de fragmentos CF e CF₃ e amorfização da estrutura semicristalina do polímero.

Durante a irradiação do PEEK houve grande liberação de gás hidrogênio, como consequência da quebra dos anéis aromáticos do polímero. Algumas reações de recombinação deram origem à formação dos grupos alcino, éster, fluorenona e álcool. A estrutura cristalina, embora muito mais estável sob o efeito da irradiação do que a estrutura do PTFE, também foi completamente destruída no regime de altas fluências. Outro efeito da irradiação foi o aumento da condutividade do material, causado pelo processo de carbonização da amostra e observado através da diminuição da largura da banda proibida do material.

As análises *in-situ* trouxeram importantes e novas informações sobre a dinâmica de degradação e formação de novas estruturas. Através dessas análises, foi observada e discutida a combinação de ligações pendentes no PTFE com átomos de hidrogênio contaminantes na câmara de irradiação. Foi possível verificar que este processo não é estável quimicamente, e por essa razão não havia sido observado em outros trabalhos que realizaram análise após a irradiação.

A facilidade das análises *in-situ* permitiu ainda investigar as modificações no PEEK e no PTFE irradiados à baixa temperatura, condição na qual não havia sido realizado nenhum trabalho. Das irradiações sob temperatura entre 20 e 40 K, verificou-se que as reações químicas de recombinação, principalmente a formação de ligações insaturadas e entrelaçadas, são fortemente suprimidas pela baixa temperatura. Além disso, observou-se que os elementos voláteis gerados nos polímeros irradiados permaneceram congelados no interior do material. A liberação dessas espécies ocorre durante posterior aquecimento até temperatura ambiente.

Ao comparar os efeitos de quebra de cadeia molecular nos dois polímeros irradiados, verifica-se que o PEEK é muito mais resistente a altas doses de radiação do que o PTFE, devido às diferenças nas estruturas das cadeias. Por outro lado, as reações de recombinação no PEEK também são muito mais lentas, e por isso algumas recombinações observadas

podem demorar dias ou meses para se efetivarem e podem depender das condições de armazenamento das amostras irradiadas. No caso do PTFE, essas reações são bastante rápidas e mesmo mudanças do ambiente em que as amostras se encontram não influenciam nos produtos gerados no material.

Os métodos de análise permitiram ainda determinar de forma indireta o raio médio dos rastros latentes gerados no PTFE irradiado com diferentes íons. Foram obtidos valores entre 2,9 e 5,6 nm, que apresentaram dependência com o número atômico do íon incidente.

Em resumo, o trabalho efetuado na análise do PEEK e do PTFE, durante e após a irradiação, foi capaz de enumerar e explicar detalhadamente vários processos, que ocorrem no interior dos polímeros durante a passagem de íons de alta energia através do material, e que não haviam sido explorados em outros trabalhos, principalmente na condição de irradiação à temperatura criogênica.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Nastasi, J.M. Mayer, J.K. Hirvonen *Ion Solid Interactions - Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, New York (1996).
- [2] M.H. Tabacniks, *Os Elementos na Matéria*, Tese de Livre Docência, Instituto de Física, USP, São Paulo (2005).
- [3] P.J. Bryant, *A brief history and review of accelerators*, CAS-CERN Accelerator School : 5th General Accelerator Physics Course, Jyväskylä, Finlandia (1992) 1-16.
- [4] P.C. Painter, M.M. Coleman, *Fundamentals of polymer science : an introductory text*, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton (1998).
- [5] D.V. Rosato, *Rosato's Plastics Encyclopedia and Dictionary*, Hanser Publishers, Munique (1993).
- [6] D. Fink (Ed.), *Fundamentals of Ion - Irradiated Polymers*, Springer, Berlin (2004).
- [7] H. Oechsner (Ed.), *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Springer, Berlin (1984).
- [8] T. Venkatesan, *Nucl. Instrum. Meth B* 7/8 (1985) 461-467.
- [9] Lang M, Zhang F, Zhang J, Wang J, Schuster B, Trautmann C, Neumann R, Becker U, Ewing R, Schuchter, *Nature Materials* 8 (2009) 793-797
- [10] J. Ishikawa, H. Tsuji, H. Sato, Y. Gotoh, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8083-8090.
- [11] A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, *Nucl. Instrum. Meth B* 267 (2009) 1638-1641.
- [12] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3rd Ed., John Willey & Sohns, Hoboken (2000).
- [13] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985).
- [14] R. Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology - Principles and Applications*, Vieweg & Sohns, Braunschweig (1990).
- [15] R.L. Clough, S.W. Shalaby (Eds.), *Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications*, American Chemical Society Books, Washington DC (1996).
- [16] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*, University of California Press, Berkeley (1975).

- [17] D.W. Clegg, A.A. Collyer, *Irradiation Effects in Polymers*, Elsevier, London, New York (1991).
- [18] A. Mozumder, Y. Hatano (Eds.), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical and Biological Consequences with Applications*, Marcel Dekker, New York (2004).
- [19] V. Hnatowicz, *Nucl. Instrum. Meth B* 209 (2003) 145-148.
- [20] G. Szenes, *Nucl. Instrum. Meth B* 116 (1996) 141-144.
- [21] A. Chapiro, *Nucl. Instrum. Meth B* 32 (1988) 111-114.
- [22] G. Marletta, *Nucl. Instrum. Meth B* 46 (1990) 295-305.
- [23] L. Calcagno, G. Foti *Nucl. Instrum. Meth B* 59/60 (1991) 1153-1158.
- [24] A. Chapiro, *Nucl. Instrum. Meth B* 105 (1995) 5-7.
- [25] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, *Nucl. Instrum. Meth B* 105 (1995) 46-54.
- [26] M. Melót, Y. Ngonon-Ravache, E. Balanzat, *Nucl. Instrum. Meth B* 208 (2003) 345-352.
- [27] M. Melót, Y. Ngonon-Ravache, E. Balanzat, *Nucl. Instrum. Meth B* 209 (2003) 205-211.
- [28] M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules Vol. II*, Academic Press, New York (1973).
- [29] G. Strobl, *The Physics of Polymers. Concepts for Understanding Their Structures and Behaviour*, Springer, Berlin (2007).
- [30] M. Ono, H. Yamane, H. Fukagawa, S. Kera, D. Yoshimura, K.K. Okudaira, E. Morikawa, K. Seki, N. Ueno, *Nucl. Instrum. Meth B* 236 (2005) 377-382.
- [31] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch (Eds.), *Polymer Handbook* 4th Ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- [32] T. Rosenmayer, H. Kosugi, *Proceedings Electroch. Soc.* 98-3 (1998) 88-94.
- [33] A. Oshima, Y. Tabata, H. Kudoh, T. Seguchi, *Rad. Phys. Chem.* 45 (1995) 269-273.
- [34] E. Katoh, H. Sugisawa, A. Oshima, Y. Tabata, T. Seguchi, T. Yamazaki, *Rad. Phys. Chem.* 54 (1999) 165-171.
- [35] U. Lappan, U. Gleißler, K. Lunkwitz, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 1571-1576.
- [36] A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, *Nucl. Instrum. Meth B* 267 (2009) 1638-1641.
- [37] K.C. Cole, I.G. Casella, *Thermochimica Acta* 211 (1992) 209-228.
- [38] M. Arous, I. Ben Amor, A. Kallel, Z. Fakhfakh, G. Perrier, *J. Phys. Chem. Sol.* 68 (2007) 1405-1414.

- [39] P. Damman, Ch. Fournies, J.-F. Moulin, M. Dosière, *Macromolecules* 27 (1994) 1582-1587.
- [40] J.E. Mark (Ed.), *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York (1999).
- [41] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1189-1224.
- [42] J.F. Ziegler, SRIM & TRIM disponível em <http://www.srim.org/SRIM>, consultado em 02/12/2011.
- [43] H.H. Perkampus, *UV-Vis Spectroscopy and Its Applications*, Springer, Berlin (1992).
- [44] J.I. Steinfeld, *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, 2nd Ed., Dover Publications, Mineola (2005).
- [45] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica*, 9^a Ed., Editora Campus, Rio de Janeiro (1994).
- [46] P.F. Bernath, *Spectra of Atoms e Molecules*, Oxford Press, New York (1995).
- [47] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4th Ed., Oxford University Press, New York (2005).
- [48] F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd Ed., Dover Publications, New York (2001).
- [49] J.M. Brown, A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, University Press, Cambridge (1973).
- [50] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8^a Ed., LTC, Rio de Janeiro (2006).
- [51] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York (1974).
- [52] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Hoboken (2007).
- [53] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC, Boca Raton (1996).
- [54] J.R. Ferraro, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, Vol 1, London (1982).
- [55] Z. Chang, J.A. Laverne, *J. Polym. Sci. B* 39 (2001) 1449-1459.
- [56] P.H. Dawson (Ed.) *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*, AIP Press, Woodbury (xxxx).
- [57] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, INC (1956).
- [58] L.V. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw-Hill (1968).

- [59] N. Kasai, M. Kakudo, *X-Ray Diffraction by Macromolecules*, Kodansha and Springer, Berlin (2005).
- [60] C.Y. Liang, S. Krimm, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 563-571.
- [61] M.J. Hannon, F.J. Boerio, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2829-2836.
- [62] C.J. Peacock, P.J. Hendra, H.A. Willis, M.E.A. Cudby, *J. Chem. Soc. A* (1970) 2943-2947.
- [63] J.L. Koenig, F.J. Boerio, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2823-2829.
- [64] H. A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra*, Plenum Press, New York (1964).
- [65] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London (1975).
- [66] R.E. Moynihan, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1045-1050.
- [67] K. Lunkwitz, U. Lappan, U. Scheler, *J. Fluor. Chem.* 125 (2004) 863-873.
- [68] D.L. Pugmire, C.J. Wetteland, W.S. Duncan, R.E. Lakis, D.S. Schwartz, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1533-1541.
- [69] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [70] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (em alemão) 4th Ed., Thieme, Stuttgart (2005).
- [71] S. Giancaterina, A. Rossi, A. Rivaton, J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.* 68 (2000) 133-144.
- [72] G. Ellis, M. Naffakh, C. Marco, P.J. Hendra, *Spectrochimica Acta Part A* 53 (1997) 2279-2294.
- [73] SDBSWeb - National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST, disponível em <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, consultado em 24/11/2009.
- [74] V. Hnatowicz, V. Havránek, J. Bocan, A. Macková, J. Vacík, V. Švorčík, *Nucl. Instrum. Meth B* 266 (2008) 283-287.
- [75] P.A. Tipler, *Física* vol. 2, 4^a Ed., LTC, Rio de Janeiro (1999).
- [76] S.T. Li, E. Arenholz, J. Heitz, D. Bäuerle, *Appl. Surf. Sci.* 125 (1998) 17-22.
- [77] Y.H. Lai, M.C. Kuo, J.C. Huang, M. Chen, *Mater. Sci. Eng. A* 458 (2007) 158-169.
- [78] J.N. Hayl, J.I. Langford, J. R. Lloyd, *Polymer* 30 (1989) 489-493.
- [79] A. Oshima, S. Ikeda, E. Katoh, Y. Tabata, *Rad. Phys. Chem.* 62 (2001) 39-45.
- [80] M. Takenaga, K. Yamagata, *J. Polym. Sci.* 18 (1980) 1643-1650.

- [81] L. Singh, K.S. Samra, *Nucl. Instrum. Meth B* 263 (2007) 458-462.
- [82] Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, J. Liu, Y. Jin, M. Hou, Y. Wang, J. Duan, *Nucl. Instrum. Meth B* 212 (2003) 211-215.
- [83] T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instrum. Meth B* 131 (1997) 159-166.
- [84] A.O. Delgado, *Estudo da formação de rastos nucleares em polímeros*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, USP, São Paulo (2005).
- [85] D. Fink (Ed.), *Transport processes in ion-irradiated polymers*, Springer, Berlin (2004).
- [86] L.S. Farenzena, R.M. Papaleo, A. Hallen, M.A. de Araujo, R.P. Livi, B.U.R. Sundqvist, *Nucl. Instrum. Meth B* 105 (1995) 134-138.
- [87] A.O. Delgado, M.A. Rizzutto, D. Severin, T. Seidl, R. Neumann, C. Trautmann, *Nucl. Instrum. Meth B*, *In Press* (2011).

Apêndice A

Tabelas dos parâmetros experimentais de irradiação

Tabela A.1: Parâmetros experimentais da irradiação do PTFE e do porta amostras vazio, na estação M3 com feixe de C de 5,6 MeV/u, sob diferentes condições de temperatura T . As medidas obtidas das irradiações do porta amostras foram utilizadas como referência. Estima-se que os erros nos valores de $\frac{d\Phi}{dt}$ e Φ são da ordem de 20%. Os números 1, 2 e 3 se referem a diferentes folhas irradiadas.

Amostra	T (K)	$\frac{d\Phi}{dt}$ (íons/cm ² .s)	Φ (íons/cm ²)
Porta amostras	289,3	$1,7 \times 10^8$	$1,6 \times 10^{11}$
PTFE 1	289,3	$1,7 \times 10^8$	$1,3 \times 10^{11}$
	290,2	$3,5 \times 10^8$	$5,8 \times 10^{11}$
	290,5	$6,0 \times 10^8$	$2,2 \times 10^{11}$
	291,8	$2,2 \times 10^9$	$3,2 \times 10^{12}$
Porta amostras	292,8	$2,2 \times 10^9$	$1,6 \times 10^{12}$
	11,9	$1,9 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{12}$
aquecimento até 200 K			
PTFE 2	11,6	$1,9 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{12}$
	aquecimento até 200 K		
PTFE 3	292,3	$2,2 \times 10^9$	$1,5 \times 10^{12}$
	24,2	$1,8 \times 10^9$	$2,5 \times 10^{12}$
	aquecimento até 292 K		

Tabela A.2: Parâmetros experimentais da irradiação das amostras de PTFE, na estação M3 com feixe de C de 5,6 MeV/u. Estima-se que os erros são da ordem de 20%. Os números 1, 2 e 3 se referem a diferentes folhas irradiadas.

Amostra	Φ (íons/cm ²)	Dose (MGy)
PTFE 1	$4,1 \times 10^{12}$	2,0
PTFE 2	$4,5 \times 10^{12}$	2,2
PTFE 3	$4,0 \times 10^{12}$	2,0

Tabela A.3: Parâmetros experimentais da irradiação das amostras na estação X0 com íons de Xe de 11,1 MeV/u, para as diferentes folhas poliméricas. O erro no cálculo da dose é da ordem de 20%. *Devido a degradação extrema, algumas amostras de PTFE se desfizeram, não sendo possível recuperá-las para nenhuma análise.

$\frac{d\Phi}{dt}$ (íons/s.cm ²)	Φ (íons/cm ²)	Dose (MGy)	
		PTFE	PEEK
4×10^7	1×10^8	0,0010	0,0014
4×10^7	1×10^9	0,010	0,014
4×10^7	5×10^9	0,050	0,073
4×10^7	1×10^{10}	0,10	0,14
4×10^7	5×10^{10}	0,50	0,73
4×10^7	8×10^{10}	0,79	1,2
4×10^7	1×10^{11}	1,0	1,5
$1,8 \times 10^9$	2×10^{11}	2,0	2,6
$1,8 \times 10^9$	5×10^{11}	5,0	6,5
$1,8 \times 10^9$	7×10^{11}	7,0	9,0
$1,8 \times 10^9$	1×10^{12}	10	13
$1,4 \times 10^9$	2×10^{12}	20*	26
$1,4 \times 10^9$	5×10^{12}	50	65
$1,4 \times 10^9$	1×10^{13}	99*	130
$1,8 \times 10^9$	2×10^{13}	199*	261

Tabela A.4: Parâmetros da irradiação das amostras poliméricas na estação M3 para diferentes valores de energia do feixe de Xe de 11,1 MeV/u e diferentes folhas montadas em superposição. Estima-se que os erros nos valores de N , Φ e D são da ordem de 20%.

Energia	T (íons/s)	Polímero	N (íons)	Φ (íons/cm ²)	folha	D (MGy)
3,3 MeV/u	$6,1 \times 10^8$	PTFE	$1,0 \times 10^{12}$	$1,0 \times 10^{11}$	—	1,1
		PEEK	$6,0 \times 10^{11}$	$6,0 \times 10^{10}$	—	0,81
		PEEK	$3,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$	1	1,3
11,1 MeV/u	$3,1 \times 10^8$	PTFE	$5,2 \times 10^{11}$	$1,7 \times 10^{11}$	2	1,5
					1	1,7
					2	1,8
					3	2,0
					4	1,3

Tabela A.5: Parâmetros experimentais da irradiação das amostras de PEEK e PTFE na estação X0 com íons de Au de 11,1 MeV/u. O erro no cálculo da dose é da ordem de 20%.

$\frac{d\Phi}{dt}$ (íons/s.cm ²)	Φ (íons/cm ²)	Dose (MGy)	
		PTFE	PEEK
$2,9 \times 10^8$	1×10^{10}	0,15	0,19
$2,9 \times 10^8$	5×10^{10}	0,73	0,93
$2,9 \times 10^8$	1×10^{11}	1,5	1,9
$2,9 \times 10^8$	3×10^{11}	4,4	5,6
$2,9 \times 10^8$	5×10^{11}	7,3	9,3
$2,9 \times 10^8$	1×10^{12}	15	19
$2,9 \times 10^8$	2×10^{12}	30	37
$2,9/2,6 \times 10^8$	5×10^{12}	73	93
$2,5/3,3 \times 10^8$	$1,5 \times 10^{13}$	220	278

 Tabela A.6: Parâmetros da irradiação das amostras de PTFE, PEEK e do porta amostras vazio, na estação M3, com íons de Au de 4,5 MeV/u e sob diferentes condições de temperatura T . As medidas obtidas das irradiações do porta amostras foram utilizadas como referência. Estima-se que os erros nos valores de $\frac{d\Phi}{dt}$ e Φ são da ordem de 20%. Os números 1, 2 e 3 se referem a diferentes folhas irradiadas.

Amostra	T (K)	$\frac{d\Phi}{dt}$ (íons/cm ² .s)	Φ (íons/cm ²)	Dose (MGy)
Porta amostras	297	$2,4 \times 10^8$	$6,3 \times 10^{10}$	—
PEEK 1	298	$2,5/5,3 \times 10^8$	$4,2 \times 10^{11}$	8,3
Porta amostras	41	$4,4 \times 10^8$	7×10^{10}	—
	aquecimento até 300 K			
PEEK 2	41	$3,1 \times 10^8$	5×10^{11}	10
	aquecimento até 300 K			
PEEK3	295	$2,1 \times 10^8$	2×10^{11}	
	295	$3,9 \times 10^8$	$1,8 \times 10^{12}$	
	296	$4,6 \times 10^8$	1×10^{12}	59
PTFE 1	297	$5,0 \times 10^7$	$1,7 \times 10^{11}$	
	297	$3,3 \times 10^8$	$1,7 \times 10^{11}$	
	298	$5,7 \times 10^8$	$6,6 \times 10^{11}$	
	298	$5,0 \times 10^8$	$3,3 \times 10^{11}$	
	298	$5,1 \times 10^8$	$3,4 \times 10^{11}$	22
PTFE 2	31	$1,6 \times 10^8$	$4,6 \times 10^{11}$	
	31	$1,2 \times 10^8$	$2,1 \times 10^{11}$	8,6
	aquecimento até 300 K			

Tabela A.7: Parâmetros experimentais da irradiação das amostras de PEEK e PTFE na estação X0 com íons de U de 5,6 MeV/u. O erro no cálculo da dose é da ordem de 20%.

$\frac{d\Phi}{dt}$ (íons/s.cm ²)	Φ (íons/cm ²)	Dose (MGy)	
		PTFE	PEEK
$3,3 \times 10^8$	1×10^9	0,018	0,025
$3,3 \times 10^8$	1×10^{10}	0,18	0,25
$3,3 \times 10^8$	5×10^{10}	0,90	1,3
$2,4 \times 10^8$	1×10^{11}	1,8	2,5
$2,4 \times 10^8$	4×10^{11}	7,2	10
$1,6 \times 10^8$	8×10^{11}	14	20
$1,6 \times 10^8$	1×10^{12}	18	25
$1,9 \times 10^8$	$1,5 \times 10^{12}$	27	38
$3,1/2,2 \times 10^8$	2×10^{12}	36	51
$2,2/5,5 \times 10^8$	5×10^{12}	90	127
$4,6 \times 10^8$	1×10^{13}	180	254

 Tabela A.8: Parâmetros da irradiação das amostras de PTFE, PEEK e do porta amostras vazio, na estação M3, com íons de U de 5,6 MeV/u e sob diferentes condições de temperatura T . As medidas obtidas das irradiações do porta amostras foram utilizadas como referência. Estima-se que os erros nos valores de $\frac{d\Phi}{dt}$ e Φ são da ordem de 20%. Os números 1 e 2 se referem a diferentes folhas irradiadas.

Amostra	T (K)	$\frac{d\Phi}{dt}$ (íons/cm ² .s)	Φ (íons/cm ²)	Dose (MGy)
Porta amostras	298,9	$1,5 \times 10^8$	$8,7 \times 10^{10}$	—
PTFE 1	299,2	$1,7 \times 10^8$	$6,2 \times 10^{11}$	11,2
Porta amostras	294,0	$1,5 \times 10^8$	5×10^{10}	—
PEEK 1	294,0	$2,0 \times 10^8$	2×10^{11}	5,1
Porta amostras	23,5	$2,0 \times 10^8$	5×10^{10}	—
	aquecimento até 300 K			
PTFE 2	23,6	$2,0 \times 10^8$	4×10^{11}	9,0
	23,6	$1,0 \times 10^8$	1×10^{11}	
	aquecimento até 300 K			
PEEK 2	23,5	$1,2 \times 10^8$	2×10^{11}	10,1
	23,5	3×10^8	2×10^{11}	
	aquecimento até 300 K			

Apêndice B

Artigos publicados