

DEGRADAÇÃO DE POLI(METACRILATO DE METILA) POR INCIDÊNCIA DE ÍONS ENERGÉTICOS E ELÉTRONS

**Marcelo Girardi Schappo¹, Rodrigo Sérgio Tiedt²,
Enio Frota da Silveira³, Lucio Sartori Farenzena⁴**

¹ Instituto Federal de Santa Catarina / Câmpus São José / marcelo.schappo@ifsc.edu.br

² Instituto Federal de Santa Catarina / Câmpus São José / rodrigotiedt@gmail.com

³ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro / Departamento de Física / enio@vdg.fis.puc-rio.br

⁴ Universidade Federal de Santa Catarina / Departamento de Física / lucio.farenzena@gmail.com

Resumo: O PMMA é um polímero que tem aplicações na área aeroespacial, por semelhança ao vidro e resistência, podendo fazer parte de componentes de satélites. Neste ambiente, estará sujeitos à radiação ionizante e deve manter suas propriedades originais. Este estudo visa submeter o PMMA à radiação ionizante de íons e elétrons, na expectativa de simular efeitos de vento solar e raios cósmicos, e analisar os danos causados através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados aqui apresentados mostram degradação diferente dependendo da ligação química analisada e também da espessura da amostra de polímero. Este projeto é parceria de pesquisa entre Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

Palavras-Chave: PMMA, degradação, íons, elétrons, infravermelho.

1 INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais que se caracterizam por possuir um grupamento químico, chamado de *mero* ou *monômero*, que se repete um número muito grande de vezes, formando uma cadeia. Dependendo do monômero, o polímero recebe um nome diferente, e possui propriedades mecânicas, químicas e físicas também diferentes. O interesse nesses materiais é grande por serem de larga aplicação e uso em nossa sociedade: sacolas, embalagens plásticas, borrachas, resinas, coberturas, entre outras (MANO, 1985). Outra característica interessante é que as propriedades que a molécula de monômero apresenta enquanto está isolada pode ser diferente das propriedades de um polímero feito com esta mesma molécula em cadeia (HIEMENZ, 1984; MANO, 1985). Tipicamente, este efeito ocorre quando o número de unidades de repetição fica entre 100 e 1000, mas não é regra geral e vai depender de cada material.

Neste estudo, o polímero de interesse é conhecido por PMMA, ou *poli(metacrilato de metila)*, cujo monômero e demais propriedades estão apresentadas na tabela 1, sendo composto por uma cadeia principal de carbonos que estão ligados a um grupamento éster, um grupo metil e dois hidrogênios (grupo metileno CH₂), tendo massa molecular 100u (MANO, 1985). O PMMA foi submetido à radiação ionizante de dois tipos: íons energéticos e elétrons, com a finalidade de estudar o que ocorre com as ligações químicas do material à medida que recebe uma dose cada vez maior de radiação. Os

gases a seguir foram usados para gerar os íons usados: hidrogênio (íon H^+) com energias 600keV e 1,5MeV, hélio (He^+) de 1,0MeV e nitrogênio (N^{2+}) de 1,5MeV, enquanto os elétrons (radiação beta) incidiram na amostra com energia de 3,0keV.

Tabela 01 – Características do PMMA

<i>PMMA – Poli(metacrilato de metila)</i>	
<i>Monômero</i>	Metacrilato de metila $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \right]_n$
<i>Massa do monômero</i>	100u
<i>Nomes comerciais comuns</i>	Perspex, Lucite, Plexiglas e Acrílico
<i>Principais propriedades</i>	Semelhança ao vidro Resistência a agentes atmosféricos Resistência ao impacto Resistência ao risco

Fonte: Adaptada de Mano (1985).

Tantos os íons energéticos quanto o feixe de elétrons são considerados como radiações ionizantes, aquelas capazes de arrancar elétrons de um átomo onde incide, e esse fenômeno pode desencadear alguns processos descritos a seguir: degradação da amostra (FARENZENA, 1996; ÇAYKARA e GÜVEN, 1999; CHOI et al, 2001), que são quebras de ligações químicas, formação de radicais, volatilização de algumas moléculas, e ainda rearranjo estrutural e químico, formando, eventualmente, ligações novas que não estavam presentes na configuração inicial da molécula submetida à radiação. No caso de um polímero, o rearranjo das ligações pode acabar por formar ligações cruzadas entre as cadeias, chamada *cross-link*, aumentando sua resistência mecânica e diminuindo elasticidade (MAHONEY, 2010(1); MAHONEY, 2010(2)). Outros efeitos possíveis são a dessorção ou desbaste, também conhecidos por *sputtering*, onde ocorre ejeção de matéria a partir da superfície da amostra que recebeu a incidência de radiação (YAMASHIRO et al, 2007; YAMADA e HAMAGUCHI, 2004; WIEN, 1997; SCHAPPO, 2011), e surgimento ou mudança nas propriedades de luminescência no material irradiado (RABEK, 1994).

O PMMA é um polímero que, devido à semelhança ao vidro e maior resistência, pode ser aplicado em componentes de satélites para substituir esse material, porém, para que seja eficiente e seguro, ele deve manter suas propriedades químicas e

mecânicas após ser submetido a diversas condições extremas de movimento, durante o lançamento e voo até a órbita, e durante sua contínua exposição à radiação ionizante presente no ambiente (ENNIS e KAISER, 2010). Os íons energéticos na faixa de energia utilizados neste trabalho visam simular os efeitos da interação da amostra com partículas que são parte da composição do *vento solar*, que é um conjunto de emissões do Sol que atingem a Terra. Por outro lado, além das emissões do Sol, existem os *raios cósmicos*, que são compostos por fótons e partículas (principalmente prótons e partículas alfa) que viajam pelo universo com energias da ordem de GeV, e quando incidem na matéria acabam gerando uma cascata de elétrons que são arrancados dos átomos, conhecidos por elétrons secundários, e são os responsáveis por propagar energia e dano às ligações químicas da amostra. A faixa de energia inicial típica desses elétrons é da ordem de keV, justamente a faixa utilizada neste estudo (ENNIS e KAISER, 2010).

2 DEPOSIÇÃO DE ENERGIA NA AMOSTRA

Nas últimas décadas, diversos grupos de pesquisa têm trabalhado no estudo da descrição dos mecanismos de deposição de energia pelos projéteis nos átomos alvo. Alguns modelos, descritos em mais detalhes por Schappo (2011), consideram que as colisões são simplesmente mecânicas, outros descrevem a situação do ponto de vista térmico, ondas de choque pela amostra, e pulsos de pressão. Porém, o primeiro passo nesta interação entre projétil e amostra será feito com base em duas grandezas importantes no processo: a espessura da amostra e o poder de freamento do feixe no material.

A taxa com que o feixe primário transfere energia ao alvo é conhecida por *stopping power* ou *poder de freamento* (S) (FARENZENA, 2005; JOHNSON, 1990). Ela é calculada, diferencialmente, relacionando a variação de energia do feixe (dE) quando atravessa uma pequena espessura de amostra (dx), e sua unidade prática será *elétron-volt por ângstron* (eV/Å), como expressa a equação (1).

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

Para a interação de íons com a matéria, ela pode ser separada em dois componentes: o *poder de freamento eletrônico* (S_e) e o *poder de freamento nuclear* (S_n). O primeiro relaciona a energia perdida pela interação direta com as nuvens eletrônicas

dos átomos e moléculas do material, enquanto o segundo está relacionado com as perdas pela interação com os elétrons mais internos da amostra (JOHNSON, 1990; KOSTINSKI e YAO, 2001). Assim sendo, o poder de freamento é a soma dos dois componentes:

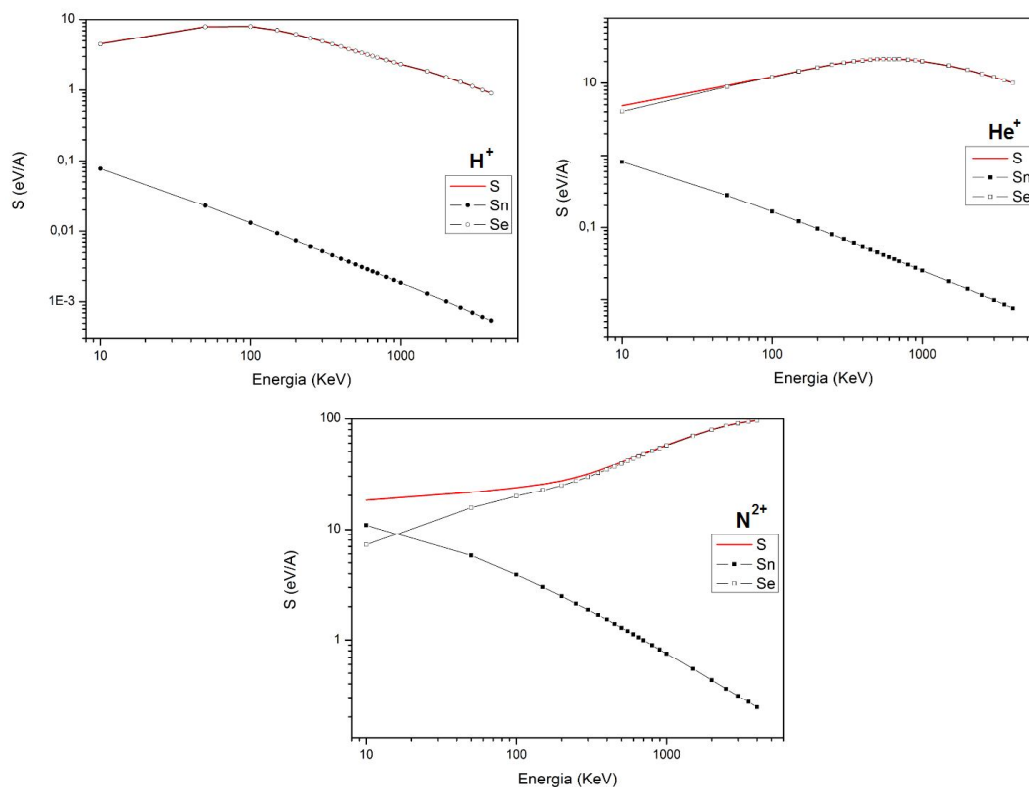
$$S = S_n + S_e = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2)$$

Existem programas na literatura que calculam os valores do poder de freamento para íons na matéria a partir de dados já medidos na literatura. Neste trabalho, utilizou-se o programa *SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)*, disponível gratuitamente (ZIEGLER e BIRSACK), e gerou-se os gráficos apresentados na figura 1, para interação dos íons do trabalho com o PMMA. Os pontos são calculados pelo programa, e as linhas contínuas são colocadas apenas para guiar a sequência dos pontos. A linha mais grossa é dada pela soma do poder de freamento eletrônico com o nuclear. Pode-se tirar três conclusões importantes sobre a taxa de deposição de energia: dependendo da energia do íon, a forma como ele interage com a amostra é diferente, baixas energias privilegiam o poder de freamento do tipo nuclear, enquanto altas energias levam a uma interação maior com os elétrons para dissipar energia, e o poder de freamento não guarda uma relação linear com a energia do íon, ou seja, nem sempre que se aumenta a energia dos íon primários haverá um dano maior ao material bombardeado. Por fim, à medida que o íon penetra na amostra e vai dissipando sua energia, a taxa que ele continua a dissipar energia instantaneamente vai mudando, podendo aumentar ou diminuir, não sendo, portanto, válida a relação de que quanto mais fundo, menos ele depositará energia no alvo.

Para a interação dos elétrons com a matéria, a descrição é semelhante, mas o poder de freamento será decomposto em dois outros componentes: o *poder de freamento colisional* (S_c) e o *poder de freamento radiativo* (S_r), novamente a depender da forma como ele perderá energia. No primeiro caso, a perda é por via de colisões gerando excitações e ionizações na amostra, já a segunda é por geração de fótons à medida que o elétron desacelera no alvo, o que é usado, por exemplo, na produção de raios-X de freamento em física médica (TAUHATA et al, 2003). A equação (3) apresenta estes dois componentes.

$$S = S_c + S_r = \left(\frac{dE}{dx}\right)_c + \left(\frac{dE}{dx}\right)_r \quad (3)$$

Figura 01 – Poder de freamento eletrônico, nuclear e total para H^+ , He^+ e N^{2+} em PMMA. S_e é o poder de freamento eletrônico, S_n é o nuclear, e S é o poder de freamento total.



De modo análogo ao programa *SRIM*, para determinar os freamentos para a interação dos elétrons, usou-se outro programa disponível na internet (NIST), *ESTAR* (*Stopping Power and Range Tables for Electrons*), e gerou-se o gráfico mostrado na figura 2. As conclusões para os íons podem ser adaptadas para os elétrons também: dependendo a faixa de energia, o tipo de interação dominante é diferente, além de não haver uma relação linear entre taxa de deposição e energia do feixe de elétrons, e à medida que o feixe primário penetra a amostra, a taxa de deposição de energia vai mudando.

A partir dos dados calculados, a figura 3 serve para comparar as taxas totais de deposição de energia em PMMA, pelos feixes de íons e pelo feixe de elétrons. Percebe-se uma diferença significativa entre elas: enquanto o feixe de nitrogênio de 1,5MeV deposita cerca de 100eV/A, o feixe de elétrons de 3,0keV fica acima de 0,3eV/A, indicando que o dano que ele causa no polímero é relativamente menor, mantendo-se fixas as propriedades e características da amostra.

A segunda grandeza analisada neste processo será a espessura da amostra que será atravessada ou atingida pelo feixe (caso não seja totalmente atravessada). Simulações e cálculos teóricos em Monte Carlo foram feitos para elétrons e

disponibilizados em um programa de acesso gratuito na rede, denominado *CASINO* (*Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids*) (GAUVIN). Executou-se o software para gerar as representações mostradas na figura 4: ela simula um feixe de elétrons com energia 3,0keV incidindo em PMMA a partir da parte de cima da figura, normal à superfície. A espessura do polímero vai até a linha horizontal tracejada, e é seguida por silício, que foi o substrato usado nas irradiações com elétron neste trabalho. A escala em tons de cinza na figura indica a energia depositada em cada região pelo feixe, sendo as cores mais escuras relacionadas a uma deposição maior de energia. Foi feita a simulação para duas espessuras distintas para amostra de polímero: 20nm e 130nm. Percebe-se que a espessura menor recebe uma quantidade significativamente menor de energia por unidade de comprimento do que a espessura de 130nm. Esta variável é importante porque a mudança na quantidade de energia depositada vai levar a mudanças no resultado da degradação provocada, conforme resultado obtido neste trabalho.

Figura 02 – Poder de freamento colisional (S_c), radiativo (S_r) e total (S) para elétrons em PMMA.

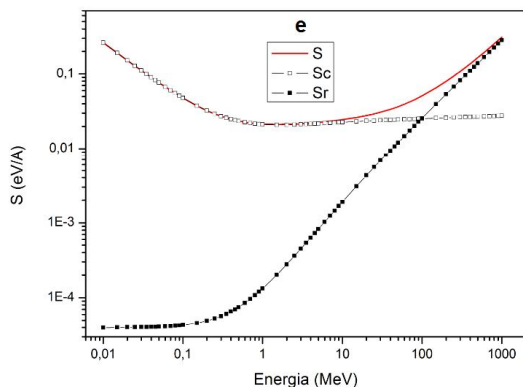


Figura 03 – Comparação dos poderes de freamento total para os feixes utilizados.

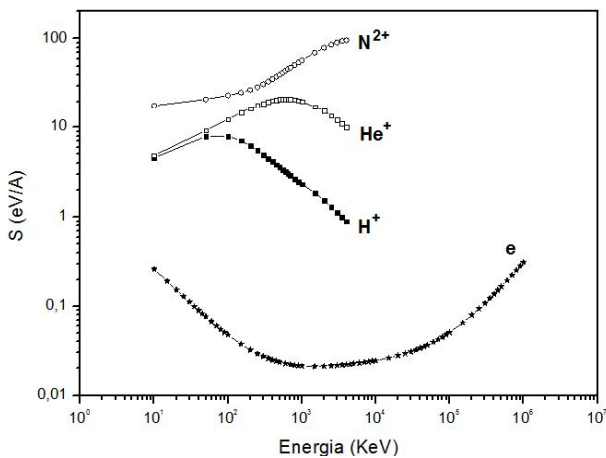
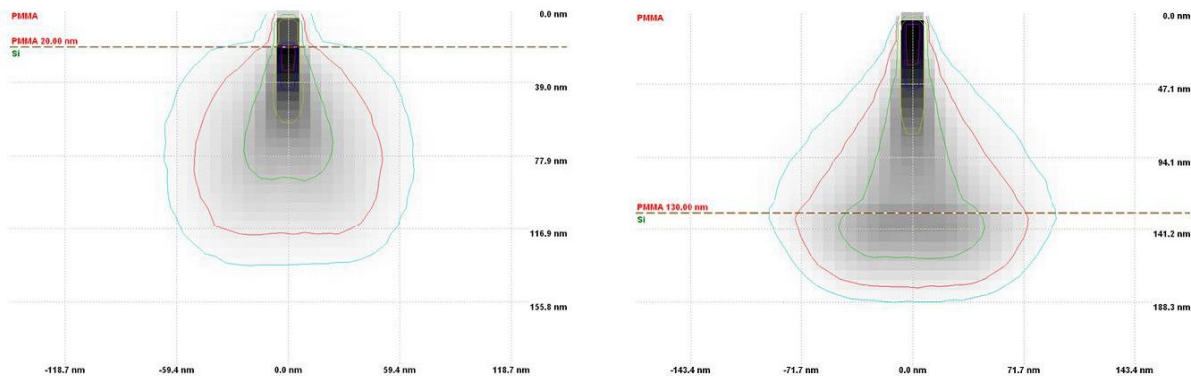


Figura 04 – Deposição de energia dos elétrons em PMMA simulada no programa CASINO.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este estudo consiste, basicamente, em irradiar o PMMA com diferentes doses de radiação ionizante e depois analisar a degradação gerada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A escolha da técnica está relacionada ao fato de ser muito útil para determinar a abundância de diferentes ligações químicas. Os átomos de uma ligação numa molécula não são rígidos e imóveis no tempo, eles possuem estados de vibração e oscilação em diferentes frequências, basicamente sustentados pela energia térmica presente na matéria. Essas frequências dependem dos átomos envolvidos na ligação, do tipo de ligação (simples, dupla, tripla), e da vizinhança (ambiente químico) da ligação (PAVIA et al, 2010). Na espectroscopia de infravermelho, é comum representar as diferentes faixas pelo número de onda (k) ao invés do comprimento de onda (λ). Eles se relacionam pela equação (4), e a tabela 2 mostra os números de onda de absorção para algumas ligações químicas presentes no PMMA.

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \quad (4)$$

No espectrômetro de infravermelho utilizado, o aparelho envia ondas eletromagnéticas de diferentes números de onda para atravessar a amostra, e mede a diminuição percentual do sinal (atenuação) causada pela presença das diferentes ligações químicas no material. Essa diminuição percentual é quantizada pela *transmitância* (T), que relaciona a intensidade do feixe que atravessa a amostra (I) com a intensidade inicial do mesmo (I_0). Ela é uma grandeza adimensional, vale 100% quando toda a intensidade é transmitida, e 0% quando o feixe é totalmente absorvido. O espectro

será gerado, portanto, apresentando todos os valores de T medidos nos diferentes números de onda incididos na amostra de interesse (PAVIA et al, 2010). Um esquema simplificado está mostrado na figura 5. O percentual complementar à transmitância será aqui definido por *absorbância* (B) e indicará o percentual de luz absorvido em cada número de onda. Neste trabalho, utilizou-se o espectrômetro de absorção de infravermelho do modelo *Spectrum Two*, da marca *Perkin Elmer*, instalado nas dependências do câmpus São José do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC/SJ).

Tabela 02 – Faixas de absorção no infravermelho para ligações no PMMA

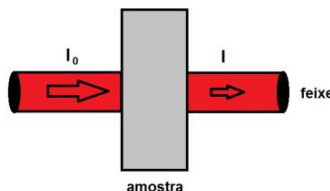
<i>Ligação</i>	<i>Faixa de Absorção (cm⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
C-C	406 e 750 a 760 1063	Ennis e Kaiser (2010) Bermudez (1999)
C=C	888, 909 e 965 1600 a 1680	Truica-Marasescu e Wertheimer (2005) Pavia et al (2010)
O-CH ₃	910 a 1000	Ennis e Kaiser (2010)
C-CH ₃	950 a 970	Bermudez (1999)
C-O-C	1150 a 1190	Bermudez (1999)
C-[C=O]-O	1250 a 1270	Bermudez (1999)
C-H	1390 a 1490 e 2840 a 3030 2850 a 3000	Ennis e Kaiser (2010) Pavia et al (2010)
C=O	1705 a 1725 e 1730 a 1750	Pavia et al (2010)

$$T = 100 \cdot \frac{I}{I_0} = 100 - B \quad (5)$$

O PMMA foi utilizado a partir da sua forma granulada adquirida comercialmente da *Sigma-Aldrich*, massa molecular média 500.000u, dissolvido em solvente adequado e formando uma solução. Para elaborar o filme, procedeu-se de duas maneiras distintas: para as amostras irradiadas com íons, a solução foi gotejada em substrato de brometo de potássio (KBr) e deixou-se secar a 50°C. A espessura do filme ficou da ordem de alguns microns. Para as amostras irradiadas com elétrons, a solução foi gotejada sobre o substrato de silício preso na base de um *spinner* à velocidade de 2600 rotações por minuto, formando filme por efeito centrífugo. A espessura medida com perfilômetro variou de 20nm até 150nm.

As irradiações com íons energéticos aconteceram no *Laboratório Van De Graaff* (VDG) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), que dispõe de um acelerador de partículas para este fim. As irradiações com elétrons aconteceram no laboratório do Grupo de Interações de Fótons e Íons com a Matéria (GRIFIM), no departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Ambas as irradiações aconteceram em alto vácuo, com pressão da ordem de 10^{-6} torr.

Figura 05 – Esquema de absorção de infravermelho.



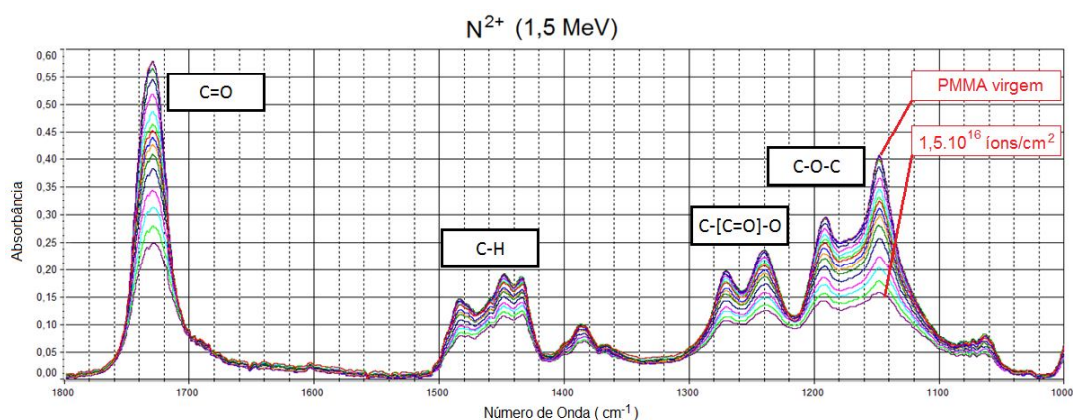
Para mensurar a quantidade de radiação recebida, usou-se a *dose* ou *fluência* de radiação, cuja unidade prática é íons/cm² ou elétrons/cm², ou simplesmente cm⁻². Ela representa a quantidade de eventos primários que atingiram o polímero durante todo o intervalo de tempo da irradiação, que pode durar desde alguns minutos até algumas horas. Vale lembrar que a densidade superficial média de átomos de um polímero está na ordem de 10^{15} átomos/cm² (SALANECK, 1990). Logo, uma dose dessa ordem é suficiente para, estatisticamente, dizer que ao menos uma incidência de evento primário ocorreu em cada átomo da superfície do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 6 mostra o espectro de absorbância gerado para o PMMA desde o polímero em seu estado inicial após depositado no substrato (virgem), onde os picos de absorção são mais intensos, até doses mais altas de N²⁺ (1,5MeV), onde se observa diminuição dos picos característicos. Algumas ligações químicas foram destacadas para facilitar a visualização e entendimento: entre 1100cm⁻¹ e 1300cm⁻¹, ligações presentes no grupamento éster da molécula, enquanto as ligações C-H e C=O do polímero aparecem por volta de 1450cm⁻¹ e 1750cm⁻¹, respectivamente. Percebe-se que as doses de radiação levam a uma diminuição da absorbância dessas ligações, mostrando que ela está cada vez menos presente na amostra, uma clara indicação da degradação do material.

Para uma análise quantitativa, foi calculada a área de cada uma das ligações químicas em cada espectro de diferentes doses, e dividiu-se essas áreas pela área inicial, aquela medida quando o polímero ainda não havia sido submetido a nenhuma irradiação. O resultado é a evolução da grandeza adimensional chamada de A/A_0 (razão das áreas) com diferentes doses de radiação ionizante. A figura 7 mostra esse resultado calculado para as ligações C-H e C=O, para diferentes doses de íons N^{2+} . A degradação das mesmas fica evidente a partir de doses $2,0 \times 10^{14}$ íons/cm². Ao se analisar o comportamento geral da curva de degradação, ela parece ter uma região inicial aproximadamente constante (pequenas doses), seguida de duas regiões distintas de queda aproximadamente exponencial (retas numa escala logarítmica). Essa característica ainda não é plenamente entendida, do ponto de vista das razões que levam à ocorrência, e é questão aberta atualmente. O que é claro com este resultado é que a sensibilidade da degradação de cada ligação química é diferente uma da outra. Neste caso, a ligação C=O degrada mais intensamente com a dose do que a ligação C-H. Apesar de não mostrado neste artigo, este mesmo efeito aparece para as demais ligações.

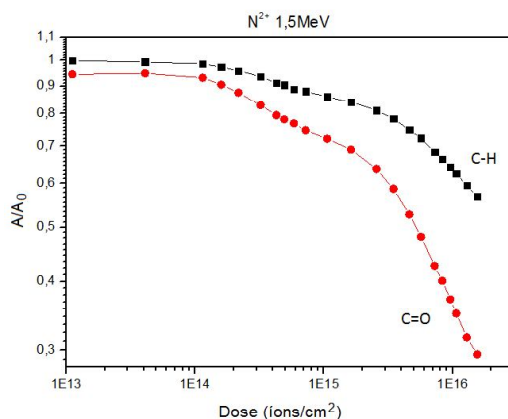
Figura 06 – Espectros sobrepostos de absorvância de PMMA virgem e sequência de irradiações com N^{2+} (1,5MeV).



Seguindo a mesma ideia da figura 7, a figura 8 traz dois gráficos de evolução das áreas relativas com a dose, um para cada ligação: C=O e C-H. Em cada gráfico, variou-se o íon energético usado para bombardear o polímero. Novamente, é possível observar os comportamentos exponenciais. Percebe-se que, até as doses máximas aplicadas no experimento, o feixe de H^+ de 600keV não possuiu energia suficiente para degradar o polímero, sendo sua razão A/A_0 praticamente constante, ao passo que a maior degradação das ligações ocorre com o feixe de N^{2+} de 1,5MeV. Isso pode ser explicado com a discussão anterior sobre o poder de freamento desses íons no PMMA: enquanto o íon de hidrogênio de 600keV deposita cerca de 3,0eV por angstrom, o íon de nitrogênio na

energia usada vai depositar mais de 100eV no mesmo comprimento. Já os feixes de H⁺ de 600keV e 1,5MeV possuem poderes de freamento bem semelhantes sobre o PMMA, variando da ordem de 0,5eV por angstrom entre os dois. Ainda é possível concluir, com base nos gráficos, que a sensibilidade de degradação de cada ligação química varia de feixe para feixe: enquanto a ligação C-H degrada de forma praticamente igual sob bombardeio de H⁺ (1,5MeV) e He⁺ (1,0MeV) até uma dose de 10¹⁶ions/cm², isto não se observa para a ligação C=O.

Figura 07 – Evolução das áreas relativas das ligações C=O e C-H para diferentes doses de N²⁺ (1,5MeV).



O efeito experimental da espessura foi medido nas irradiações com elétrons de energia 3,0keV incidindo no PMMA. Amostras com espessura de 20nm e 130nm foram bombardeadas com a mesma dose de elétrons e submetidas à análise por infravermelho antes e depois das mesmas. Os espectros gerados de transmitância estão mostrados na figura 9, onde, novamente, estão assinaladas as ligações químicas para guiar a leitura. As linhas finas e contínuas nos espectros são referentes ao polímero virgem, sem sofrer irradiação, ao passo que as linhas mais grossas e tracejadas correspondem ao espectro final, feito após o PMMA ter sido irradiado.

Enquanto a amostra de 20nm possui os dois espectros praticamente coincidentes, aquela de 130nm apresenta discrepância significativa entre eles. Esse resultado indica uma degradação maior no PMMA mais espesso, e vem ao encontro dos cálculos teóricos feitos no programa *CASINO* para estas mesmas espessuras. Além disso, na curva de poder de freamento para elétrons, as partículas de menor energia tem uma deposição de energia por unidade de comprimento (eV/A) maior, e quanto mais espessa a amostra, maior a contribuição de elétrons de menor energia na sua degradação, o que está também relacionado ao fato do PMMA de 130nm ter degradação maior que o de 20nm. Apesar de haver na literatura trabalhos envolvendo irradiação de

PMMA com íons, elétrons e ultravioleta (todas radiações ionizantes), eles não tratam da variação da espessura do polímero (TRUICA-MARASESCU e WERTHEIMER, 2005; KUMAR et al, 2011; SAKURABAYASHI et al, 2011; MILLER et al, 2013).

A literatura apresenta que os átomos ou grupamentos químicos que são os fragmentos da degradação do PMMA podem ter diferentes destinos: podem ser ejetados imediatamente da superfície polimérica, num processo chamado *sputtering* ou dessorção (WIEN, 1997), podem permanecer aprisionados na estrutura do mesmo permanente ou temporariamente, eventualmente formando novas ligações ou sendo volatilizado para fora à medida que eles difundem termicamente para a superfície (ENNIS e KAISER, 2010; SCHREMPEL et al, 2002).

Figura 08 – Evolução das áreas relativas das ligações C=O e C-H para diferentes feixes e doses de íons energéticos.

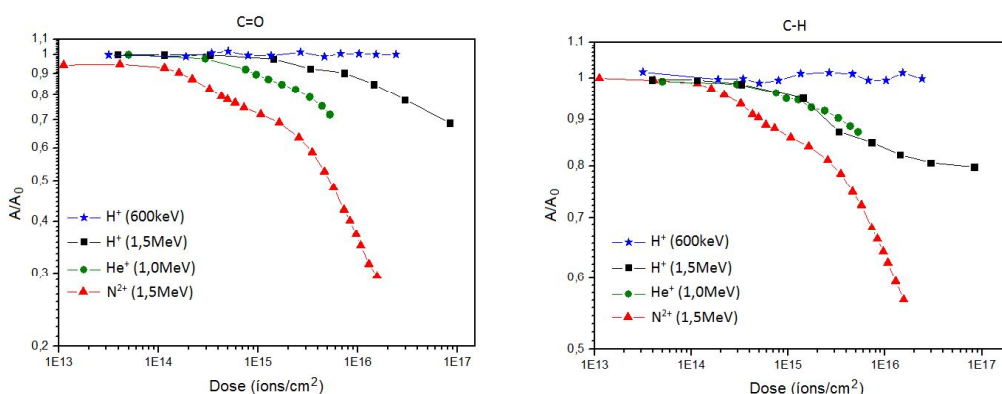
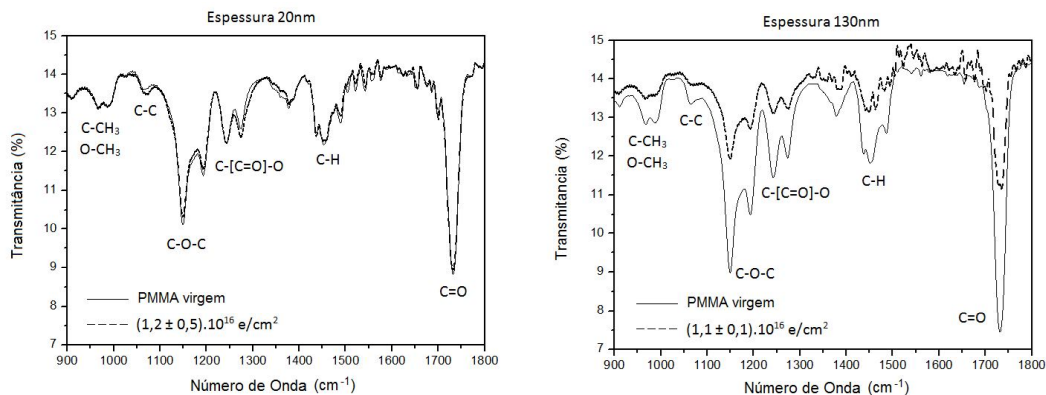


Figura 09 – Espectros de PMMA de diferentes espessuras, antes e depois de serem irradiados com elétrons.



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos, fica claro que o PMMA sofre degradação quando submetido aos regimes de energia de íons e elétrons aqui utilizados, e serve de

sinalização para importância desses efeitos serem levados em consideração quando do projeto de uso de PMMA nas estruturas e componentes de satélites. Percebeu-se que a sensibilidade à degradação varia conforme a ligação química, o feixe incidente e sua energia inicial, e propriedades da amostra, como sua composição e espessura.

Atualmente, as moléculas e átomos ejetados da superfície do PMMA com as irradiações por elétrons estão sendo analisadas por equipamento de espectroscopia de massa para gases residuais (*RGA – Residual Gas Analyser*), instalado na câmara experimental utilizada pelo grupo de pesquisa nas irradiações com elétrons.

Espera-se ter contribuído, com isso, para os estudos gerais de interação da radiação com a matéria, em especial o PMMA, que também é base de outras aplicações onde é submetido à radiação ionizante para diferentes propósitos: sendo usado como resiste em litografia para microeletrônica e como componente óptico de sistemas de captação de energia solar.

REFERÊNCIAS

BERMUDEZ, V.M. Low energy electron-beam effects on poly(methyl methacrylate) resist films. **J. Vac. Sci. Technol. B**, 17(6), p. 2512-2518, 1999.

CHOI, H.W. et al. Structural modification of poly(methyl methacrylate) by proton irradiation. **Applied Surface Science**, 169-170, p. 433-437, 2001.

ÇAYKARA, T. and GÜVEN, O. UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers. **Polymer Degrad. and Stability**, 65, p. 225-229, 1999.

ENNIS, C.P. and KAISER, R.I. Mechanical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and kapton. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 12, p. 14902-14915, 2010.

FARENZENA, L.S. **Estudo de Modificações Induzidas no PPS por Bombardeio com Íons Rápidos e sua Dependência com o Poder de Freamento**. 1996. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de física, UFRGS, Porto Alegre, 1996.

FARENZENA, L.S. et al. Electronic Sputtering Analysis of Astrophysical Ices. **Earth, Moon and Planets**, v. 97, p. 311-329, 2005.

GAUVIN, R. **What is CASINO?**. Disponível em: <<http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>>. Acesso em 05 de setembro de 2015.

HIEMENZ, P.C. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts**. United States of America: Marcel Dekker, Inc. 1984.

JOHNSON, R.E. **Energetic Charged-Particles Interactions with Atmospheres and Surfaces**. Springer-Verlag, 1990.

KOSTINSKI, S. and YAO, N. Rutherford backscattering oscillation in scanning helium-ion microscopy. **J. Appl. Phys**, 109, 064311, 2001.

KUMAR, R. et al. Physical and chemical response of 145MeV Ne⁶⁺ ion irradiated polymethylmethacrylate (PMMA) polymer. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 269, p. 1755-1759, 2011.

MAHONEY, C.M. Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry of Polymers and Related Materials. **Mass Spectrometry Reviews**, 29, p. 247-293, 2010 (1).

MAHONEY, C.M. Cluster SIMS depth profiling of stereo-specific PMMA thin films on Si. **Surface Interface Analysis**, 42, p. 1393-1401, 2010 (2).

MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**. Brasil: Edgard Blücher Ltda, 1985.

MILLER, D.C. et al. An investigation of the changes in poly(methyl methacrylate) specimens after exposure to ultra-violet light, heat, and humidity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 111, p. 165-180, 2013.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **ESTAR: Stopping Power and Range Tables for Electrons**. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>>. Acesso: setembro de 2015.

PAVIA, D. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

RABEK, J.F. **Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods**. Chapman & Hall, 1994.

SAKURABAYASHI, Y. et al. Surface hardness improvement of PMMA by low-energy ion irradiation and electron irradiation. **Electronics and Communications in Japan**, 94, 8, p. 19-26, 2011.

SALANECK, W.R. et al. **Science and Applications of Conducting Polymers: Papers From the Sixth European Industrial Workshop**. p. 37, CRC Press, 1990.

SCHAPPO, M.G. **Análise da Distribuição de Agregados Iônicos na Dessorção de Gelo de Água**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Depto. de Física, UFSC, Florianópolis, 2011.

SCHREMPEL, F. et al. Deep ion beam lithography in PMMA: Irradiation effects. **Applied Surface Science**, 189, p. 102-112, 2002.

TRUICA-MARASESCU, F.-E. and WERTHEIMER, M.R. Vacuum Ultraviolet Photolysis of Hydrocarbon Polymers. **Macromol. Chem. Phys.** 206, p. 744-757, 2005.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. IRD/CNEN, 2003.

WIEN, K. TOF-SIMS Analysis of polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 131, p. 38-54, 1997.

YAMADA, H. and HAMAGUCHI, S. **Journal of Applied Physics**, 96, 6147, 2004.

YAMASHIRO, M. et al. Molecular dynamics simulation study on substrate temperature dependence of sputtering yields for an organic polymer under ion bombardment. **Journal of Applied Physics**, 101, 046108, 2007.

ZIEGLER, J.F. and BIRSACK, J.P. **SRIM-2003 code**. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em 05 de setembro de 2015.