

MODIFICACION SUPERFICIAL DE PET Y PLA POR PLASMAS DE AIRE Y NITRÓGENO.

R. I. Narro Céspedes*, M. G. Neira Velázquez¹, J. L. Angulo Sánchez¹, F. Castellón Barraza²

^{1*} Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna #140, C.P.25100, Coah. Méx. Tel.(844)4-38-98-30, Ext. 1334 Fax (844)4-38-98-39; e-mail; rinarro@mail.uadec.mx;

² Centro de la materia condensada, Kilómetro 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Apdo. Postal, 2681, CP. 22800, Ensenada, B.C., México.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue determinar el efecto del tiempo de tratamiento y la potencia del plasma sobre la modificación química superficial de polietilentreftalato (PET) y ácido poliláctico (PLA), los cuales fueron modificados superficialmente por plasmas de nitrógeno y de aire a diferentes tiempos (0.5, 2, 5, 15, 30, 60 min) y potencias (10, 30, 50, 70, 100W). Se utilizó un reactor de plasma de radiofrecuencia de 13.56 MHz para realizar la modificación superficial.

Las superficies de los polímeros se caracterizaron realizando mediciones en ángulos de contacto con agua, espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Se evaluó la estabilidad de estos polímeros después del tratamiento, al ser expuestos a diferentes medios durante un mes; los medios fueron: medio ambiente, refrigeración y agua. Se observó que a tiempos de tratamiento relativamente bajos de 0.5 min a 2 min las características superficiales cambian drásticamente de un comportamiento hidrofóbico a hidrófilico. Se observó una mayor estabilidad en muestras modificadas que fueron almacenadas en refrigeración, se encontró que las muestras presentaron una relación directa entre tiempo de tratamiento e incremento rugosidad superficial, sin embargo a tiempos de tratamientos similares el PET presenta una mayor rugosidad que el PLA. En general se encontraron los parámetros más adecuados para modificar químicamente la superficie de las películas de PET y PLA.

Introducción

Los polímeros presentan muy buenas propiedades físicas y mecánicas que los hacen atractivos para muchas aplicaciones, desafortunadamente también presenta malas propiedades superficiales (adhesión, impresión, compatibilidad, biocompatibilidad, etc.) debido a su baja energía superficial. Para resolver el problema de baja energía superficial desde hace poco más de tres décadas se utiliza la tecnología de plasma.¹ El tratamiento por plasma es un buen método industrial establecido para mejorar las propiedades superficiales de los polímeros. El plasma es mejor conocido como el cuarto estado de la materia y es un gas ionizado, compuesto de diferentes especies reactivas. Las especies del plasma reaccionan con las superficies poliméricas y aumentan las propiedades superficiales de éstas. Mediante plasma se pueden agregar nuevos grupos químicos tales como: aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, esterres, aminas, amidas, etc. ⁽¹⁾.

Sección Experimental

Materiales. Película de PET, fue adquirida en la compañía Goodfellow (USA). Se cortaron rectángulos de película de PET (1 x 1.5 cm²). Estos fueron lavados en hexano en baño de ultrasonido y secados en estufa de vacío durante una hora. El PLA en pellets fue donado por la compañía Mitsubishi plastic Inc. (Japón). Se preparó una solución de PLA al 1% con cloroformo y se filtro, con esta solución se prepararon películas delgadas de PLA sobre sustratos de vidrio (1 x 1.5 cm²).

Modificación Superficial de los Polímeros. Las películas de PET y PLA se introdujeron en un reactor de plasma, el cual es descrito ampliamente en otro trabajo ⁽²⁾. Se utilizó una bomba de vacío para mantener una presión base de 1×10^{-3} mbar dentro del reactor. Posteriormente se abrió la válvula de entrada de gas (aire o nitrógeno), se regulo la entrada de gas a una presión de 2.5×10^{-2} mbar, y se

encendió el generador de plasma. Se varió el tiempo de tratamiento (0.5, 2, 15, 30 y 60 minutos) y potencia del plasma (10, 30, 50, 70 y 100W).

Caracterización de las Superficies Modificadas. Los polímeros modificados fueron caracterizados por mediciones de ángulo de contacto utilizando un goniómetro marca Ramé-Hart, el análisis químico se realizó con un espectroscopio fotoelectrónico de rayos X (XPS) modelo Riber LDM-32 y los cambios en morfología de los polímeros, se evaluaron en un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Multidimension 3100.

Estabilidad de la modificación. Se evaluó la estabilidad de las películas modificadas por 60 min. a 20 W, en plasma de aire a una presión de 2.5×10^{-2} mbar. Las muestras fueron colocadas en cajas Petri y almacenadas bajo tres condiciones: a) medio ambiente, b) agua y c) refrigeración (-20°C). Cada tercer día se midió el ángulo de contacto de agua sobre las muestras colocadas en los diferentes medios, éste procedimiento se repitió durante un periodo de 30 días.

Resultados y Discusión

Efecto de la potencia del plasma y del tiempo de tratamiento en el ángulo de contacto

En la Figura 1 se presentan las gráficas de ángulo de contacto vs tiempo de tratamiento para PLA tratado a 10, 20 y 50W, en plasma de aire. Se observa una disminución paulatina del ángulo de contacto en función del tiempo. No se encontró una tendencia definida entre las diferentes potencias. En el caso de las películas de PLA modificadas con plasma de nitrógeno (Fig. 2) las curvas presentan un comportamiento diferente al observado con plasma de aire. Se observa un descenso dramático en el ángulo de contacto en los primeros 2 min de tratamiento y ese valor se conserva más o menos constante a tiempos de tratamiento mayores. La disminución del ángulo de contacto es debida a la generación de grupos químicos de naturaleza polar en la superficie: aldehídos, alcoholes, éteres, cetonas, amidas; los cuales imparten alta hidrofiliicidad y aumentan la propiedad de adhesión en los polímeros. Inagaki et al ⁽¹⁾ reportan una tendencia similar en el PET cuando es modificado en plasma de argón.

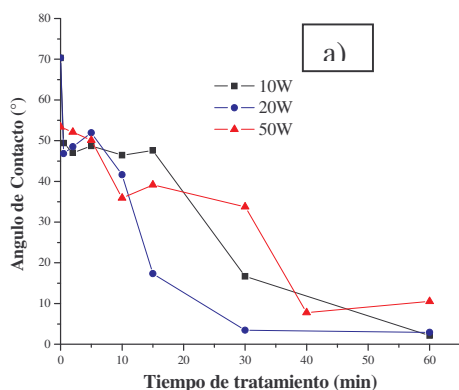


Figura 1. Efecto del tiempo de tratamiento en los ángulos de contacto de películas de PLA modificadas en plasma de aire (PA).

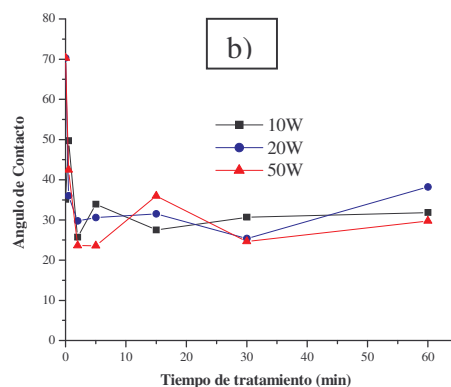


Figura 2. Efecto del tiempo en los ángulos de contacto de películas de PLA modificadas en plasma de nitrógeno (PN₂).

Los resultados de ángulo de contacto vs potencias para PET y PLA modificadas con plasma de aire se presentan en la Figura 3. Se observa que para potencias de plasma altas (100W), las superficies son

muy hidrofílicas alcanzando valores de 6° . Las desigualdades en comportamiento observadas en los dos polímeros pueden ser debidas a las diferencias en estructura química, el PET es un poliéster aromático, mientras que el PLA es un poliéster alifático y pueden interactuar de manera diferente con los componentes del plasma ⁽³⁾. En la Figura 4 se presentan los resultados de ángulo de contacto vs potencia del plasma para PET y PLA modificados en nitrógeno. Se observa como para ambos casos, el ángulo de contacto disminuye en función del tiempo de tratamiento. El ángulo decrece rápidamente a 10W, y posteriormente a potencias mayores el ángulo disminuye poco en función del tiempo. Comparando las Figuras 3 y 4 se aprecian menores ángulos de contacto en los polímeros tratados con plasma de aire, esto es debido a que el aire contiene oxígeno, el cual es altamente reactivo, mientras que el nitrógeno es más inerte.

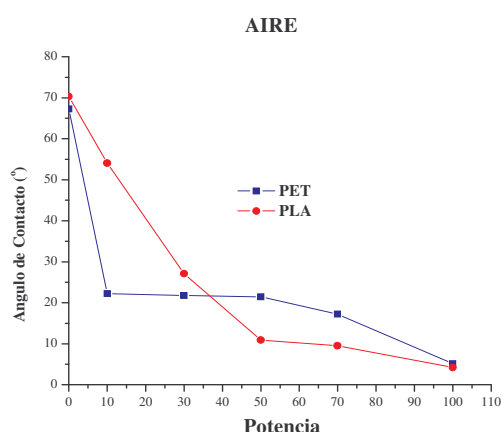


Figura 3. Efecto de la potencia del plasma sobre el ángulo de contacto del PET y PLA modificados en PA durante 5 minutos.

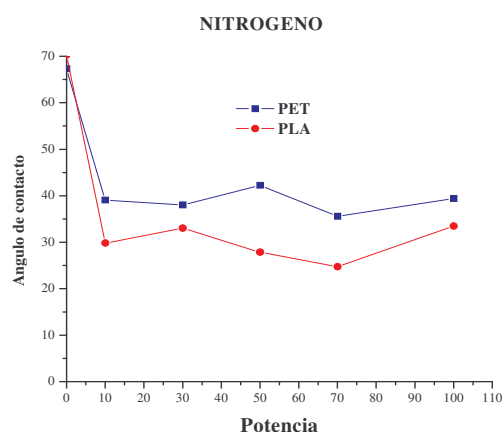


Figura 4. Efecto de la potencia del plasma sobre el ángulos de contacto del PET y PLA modificados en PN_2 durante 5 minutos

Estabilidad de las superficies modificadas

Los resultados obtenidos para PET se presentan en la Fig 5 y para PLA en la Fig. 6. El ángulo de contacto para el PET tratado, antes del almacenamiento fue de 8° , ese valor se fue incrementando en función del tiempo de almacenamiento y del medio donde fue preservada la muestra. Para la muestra almacenada en agua, se observa que el ángulo alcanza valores de hasta 55° , después de 30 días de almacenamiento. El comportamiento es diferente para el PET almacenado en refrigeración, donde se observa que alcanza valores de ángulo de contacto de 23° después del mes de almacenamiento. El PLA (Figura 6) presenta un comportamiento similar al observado en PET, en ambos casos, los polímeros almacenados en refrigeración conservan sus propiedades superficiales por largos periodos de tiempo.

Consideramos que en los polímeros almacenados a temperatura baja, la movilidad de las cadenas es mucho menor que la de las almacenadas a temperaturas superiores, la poca movilidad de las cadenas poliméricas evita que las cadenas localizadas en la superficie del polímero viajen a la masa del material y se pierda de éste modo la modificación. Brennan y colaboradores⁽³⁾ almacenaron poli(éter-éter-cetona) (PEEK) modificado por plasma, durante un periodo de tiempo a diferentes temperaturas, encontrando que a mayor temperatura los procesos de relajación de las cadenas poliméricas superficiales son más rápidos, originando ángulos de contacto mayores que a temperaturas menores. También se ha reportado⁽⁴⁾ que la disminución de hidrofiliicidad con respecto al tiempo de almacenamiento es debida a la rotación de los grupos polares superficiales hacia la masa del polímero.

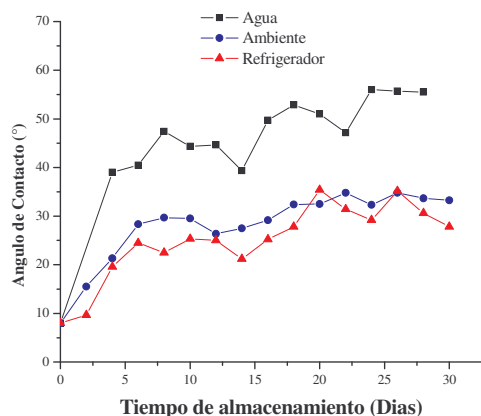


Figura 5. Ángulo de contacto vs tiempo de almacenamiento de PET modificado con PA, 50W, expuesto a diferentes medios.

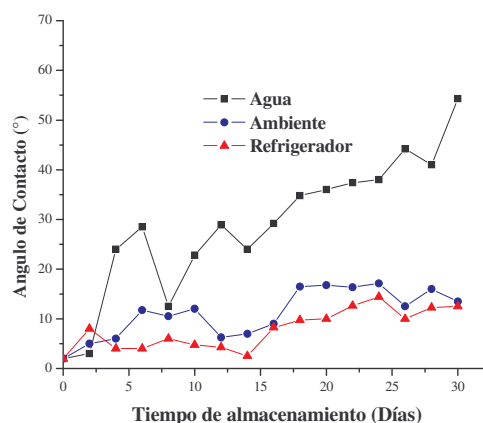


Figura 6. Ángulos de contacto vs tiempo de almacenamiento de PLA tratadas en PA, 50W, expuestas a diferentes medios.

Modificación química del PET, análisis por XPS

En las Figuras 7a y 7b, se presentan los espectros de XPS del PET Virgen y de PET tratado con plasma de aire a 30 min; se observa que el PET sin tratar presenta las señales de C_{1s} y O_{1s} a energías de enlace de 285 eV y 532 eV respectivamente. En el espectro de PET tratado 30 minutos (Figura 7b); se pueden observar las señales de C_{1s} y O_{1s} , y además se observa la aparición de una nueva señal a una energía de enlace de 400 eV, la cual corresponde al nitrógeno. La señal de N_{1s} observada en los polímeros tratados es debida a que el nitrógeno proveniente del aire reaccionó para dar lugar a grupos funcionales sobre la superficie. La señal correspondiente al O 1s es mayor que para el PET virgen, lo cual indica que se formaron nuevos grupos químicos de oxígeno en el polímero tratado. En el mismo espectro se aprecia la presencia de picos pequeños localizados a 102 y 156 eV correspondientes a señales de silicio, provenientes quizás del vidrio del reactor.

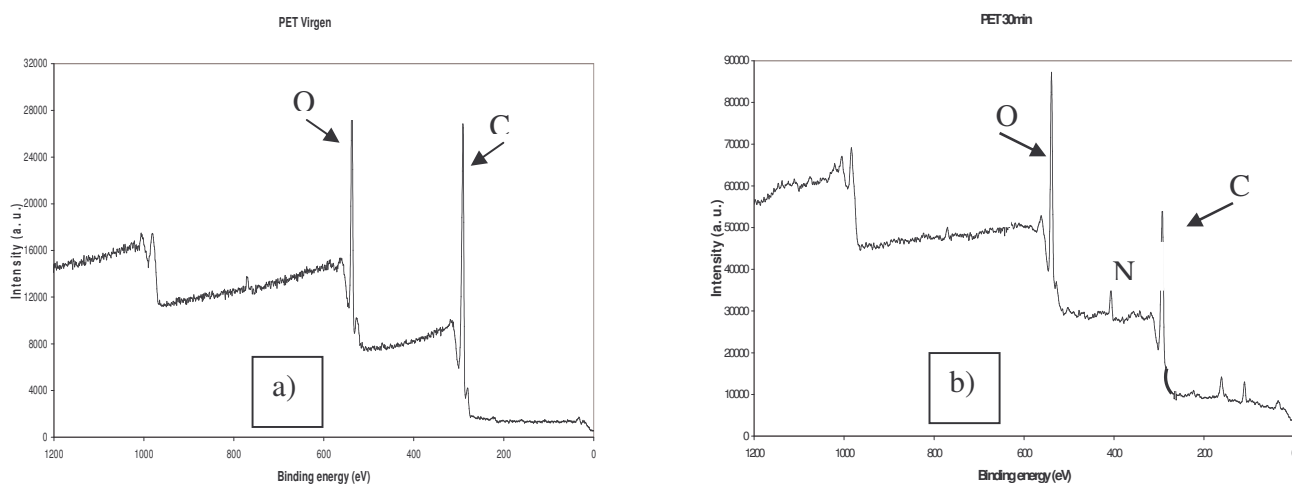


Figura 7. Espectros amplios de XPS de PET a) virgen, c) 30 min en PA a 10W de potencia.

Caracterización morfológica por AFM de las superficies poliméricas.

El tratamiento por plasma provocó un incremento de la rugosidad de las superficies poliméricas. Durante el tratamiento, las partículas que conforman el plasma golpean la superficie del polímero, desprendiendo fragmentos de bajo peso molecular de polímero y provocando una mayor rugosidad (Tabla 1), al aumentar el tiempo de tratamiento. Las películas de PLA mostraron un comportamiento muy similar al del PET, ya que aumento la rugosidad con respecto al tiempo de tratamiento, sin embargo este polímero presento cambios morfológicos menores que el PET. En la Tabla 1 se reportan los factores de rugosidad para PET y PLA obtenidos por AFM.

Tabla 1. Rugosidad de muestras de PET y PLA tratadas con PN_2

Muestra	Tiempo (min)					
	0	0.5	2	15	30	60
Factor rugosidad PET	6.343	6.504	6.619	12.951	13.378	15.154
Factor rugosidad PLA		0.805	0.603	0.714	1.148	1.425

Conclusiones

- 1.- Se obtuvieron polímeros altamente hidrofílicos a tiempos de tratamientos relativamente cortos.
- 2.-El factor determinante en la modificación superficial por plasma de PET y PLA es el tipo de gas utilizado para generar el plasma.
- 3.- Superficies modificadas se mantienen estables a tiempos largos cuando son almacenadas a temperaturas de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al utilizar agua como medio de almacenamiento se obtuvo casi la total recuperación de hidrofobicidad de las muestras de PET y PLA, después de 30 días.
- 4.- El tratamiento por plasma forma grupos químicos funcionales con oxígeno y nitrógeno, injertados sobre la superficie y provoca cambios morfológicos (aumento de rugosidad) asociados con el proceso de erosión experimentada por los polímeros durante el tratamiento.

Agradecimientos

Dra. Ivanna Moggio (CIQA) por realizar las mediciones de AFM

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández del Centro de Ciencias de la Materia Condensada (UNAM), por su ayuda con la caracterización de los polímeros por XPS.

Referencias

1. N. Inagaki, et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89, 96.
- 2, R. I. Narro-Céspedes, M. G. Neira-Velázquez, J. L. Angulo Sánchez, S. Torres-Rincón, F. Castellón-Barraza, *Rev. de Plast. Modern.*, 2006, 92, 153.
3. W.J. Brennan, W.J. Feast, H.S. Munro, S.A. Walker, *Polymer* 1991, 32, 1527.
4. H. Yasuda, *“Plasma Polymerisation”*, Academia Press, London, 1985, 345.