

# EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR PLASMA EN PELICULAS AMORFAS Y CRISTALINAS DE PET y PLA.

R. I. Narro Céspedes<sup>1\*</sup>, C. A. Ávila Orta<sup>2</sup>, M. G. Neira Velazquez<sup>2</sup>, J. L. Angulo Sanchez<sup>2</sup>, J. Zamora Rodríguez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Coahuila [rinarro@mail.uadec.mx](mailto:rinarro@mail.uadec.mx)

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140. Saltillo, COAH, México 25253

## Resumen

El objetivo de este estudio fue observar el efecto del plasma sobre las macroestructuras cristalinas y el efecto de la cristalinidad en la formación de grupos funcionales. Las muestras cristalizadas fueron sometidas a tratamiento de cristalización isotérmico a una temperatura de 220 °C durante 5 y 20 min en una platina de calentamiento Mettler FP-82 HT. Las películas de PET y PLA fueron modificadas superficialmente a tiempos de 18 y 36 h utilizando un reactor de plasma a una potencia de 10W y una presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar. Las muestras modificadas por plasma y el blanco fueron evaluadas por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (WAXS) y microscopía óptica de luz polarizada (POM). Al someter las películas de PET y PLA mediante plasma de nitrógeno y aire, se determinó que la cantidad de grupos funcionales que contienen nitrógeno y oxígeno depende de la cristalinidad previa y del tiempo de tratamiento. A su vez, si el tiempo de tratamiento es largo, la inserción de grupos funcionales provoca una disminución en la cristalinidad de las muestras. En la superficie de las películas tratadas, se observó erosión, degradación y fractura en las muestras tratadas a tiempos de 36 h. Se advirtió una mayor rugosidad en muestras cristalinas con respecto a las muestras amorfas modificadas por plasma a los mismos tiempos. Se observó también por medio de POM el efecto que tienen diferentes tiempos de tratamiento con plasma sobre las esferulitas de PET.

## Introducción

Aunque existen limitados estudios cristalográficos generales de materiales poliméricos modificados por plasma<sup>(1,2,3)</sup>, no se han encontrado estudios que refieran propiamente el efecto del plasma sobre las esferulitas contenidas en polímeros semicristalinos con un ordenamiento molecular específico. La hipótesis de este estudio es que desde el punto de vista morfológico, el efecto del plasma en polímeros semicristalinos dependerá de tres factores importantes: la morfología previa al ataque con plasma, la naturaleza química del polímero y el tiempo de exposición del plasma sobre la superficie de los polímeros. El primer factor es el orden molecular de las cadenas poliméricas en películas delgadas antes de ser sometidas a plasma. En el caso de que las cadenas se encuentren al azar, es decir, en estado amorfo, el plasma actúa erosionando la superficie de una forma aleatoria. Por otro lado, en el caso de que las cadenas se encuentren parcialmente ordenadas, es decir, parcialmente cristalizadas, el plasma actuará erosionando primero las regiones al azar (amorfas), y después las regiones donde las macromoléculas se encuentran ordenadas a nivel nanométrico. En este último caso, las estructuras ordenadas pueden ser cristales primarios o bien cristales secundarios, donde las moléculas de los primeros serían menos susceptibles de ser modificadas morfológicamente con el plasma que las segundas. El segundo factor se basa en el tipo de estructura del polímero: En el caso de estudio el efecto del plasma sobre un poliéster aromático (PET) es menor que sobre un poliéster alifático (PLA) debido a la protección que le da el anillo aromático a la estructura del PET. Finalmente, el tiempo de exposición de una película polimérica es importante, ya que al incrementarse el tiempo de exposición, se espera un incremento en la cantidad de grupos funcionales.

## Materiales y Metodología

1). **Materiales.** Los materiales utilizados en este estudio fueron ácido poliláctico (PLA) donado por la compañía Mitsubishi Plastic Inc. (Japón) y polietilentereftalato (PET) obtenido de la compañía Eastman – Kodak (USA).

2). **Preparación de películas de PET y PLA.** En la preparación de las películas cristalinas y amorfas se consideró una temp. de fusión para el PET de 280 °C y para el PLA de 190 °C. a).- **Preparación de películas semicristalinas.** Se prepararon películas cristalinas utilizando tratamiento isotérmico de acuerdo al siguiente procedimiento: en una parrilla se fundieron 10 mg de polímero entre dos cubreobjetos durante 30 s. Posteriormente se transfirió la muestra rápidamente a una platina de calentamiento Mettler FP-82 HT que estaba a la temperatura de fusión (). Después de lo cual, se enfrió a una velocidad de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) seleccionada (ver Tabla 1). Los tiempos de cristalización fueron de 5, 10, 20 y 60 min.

Tabla 1.- T<sub>m</sub> y T<sub>c</sub> del PET y PLA utilizadas para la preparación de películas cristalinas.

	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
PET	280	215, 220, 230
PLA	190	120

b).- **Preparación de películas amorfas.** Para la preparación de películas amorfas, se siguió la misma metodología utilizada en la preparación de las películas cristalinas con la excepción de que no fueron introducidas en una platina de calentamiento sino fueron abruptamente introducidas en un recipiente con agua fría para evitar la formación y crecimiento de cristales.

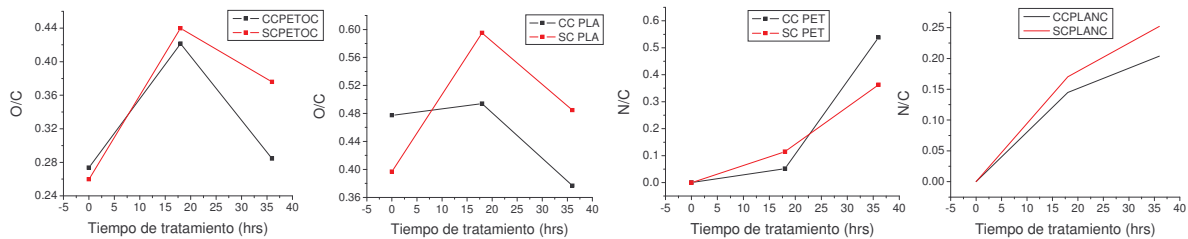
3). **Modificación Superficial de los polímeros.** La modificación superficial de las películas poliméricas preparadas con anterioridad se realizó en un reactor de plasma<sup>(4)</sup>. Las películas de PET y PLA se introdujeron al reactor y se abrió la válvula de entrada de gas (aire o nitrógeno). Posteriormente se encendió el generador de plasma para realizar la modificación. Se utilizó una potencia de 10 W y una presión de 2.5X10<sup>-2</sup> mbar. Los tiempos de tratamiento para PET fueron entre 0 y 36 h, mientras que para el PLA fueron entre 0 y 1 h. Esto con el fin de observar el efecto del tiempo de tratamiento por plasma sobre una misma esferulita o conjunto de esferulitas en particular.

4). **Caracterización de las Superficies Modificadas.** Los polímeros modificados y sin modificar fueron caracterizados mediante un microscopio óptico marca Olympus BX60. Para realizar estudios más amplios utilizando un espectroscopio fotoelectrónico de rayos X (XPS) modelo Riber LDM-32 y un difractómetro de rayos X (WAXS) marca Siemens modelo D5000 operado en modo reflexión.

## Resultados y Discusión

El estudio que se realizó con XPS muestra el cambio químico que presenta la superficie de películas de PET y PLA después de ser modificadas a tiempos largos por plasma de aire y

plasma de nitrógeno. Se obtuvieron los espectros amplios y angostos, estos últimos se deconvolucionaron, con el fin de cuantificar la inserción de grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno. En la Figura 1a al 1d se observa en general que los materiales de PET y PLA sin cristalizar cuando son modificados en plasma de aire y de  $N_2$  a tiempos altos de tratamiento presentan una mayor modificación química (inserción sobre la superficie de grupos funcionales con oxígeno y con nitrógeno) que el polímero cristalizado. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera: en las regiones cristalinas, no existe libre movilidad de las cadenas por lo que resulta más difícil de insertar una gran cantidad de grupos funcionales sobre la superficie de las películas por el posible impedimento estérico causado por el acomodo y ordenamiento de las cadenas. Esto no ocurre en el caso de los polímeros amorfos ya que existe en ellos movilidad y flexibilidad de las moléculas y por lo tanto son más susceptibles de poder aceptar un mayor número de grupos funcionales sobre su superficie. En general este efecto tiende a aumentar con respecto al tiempo de tratamiento.

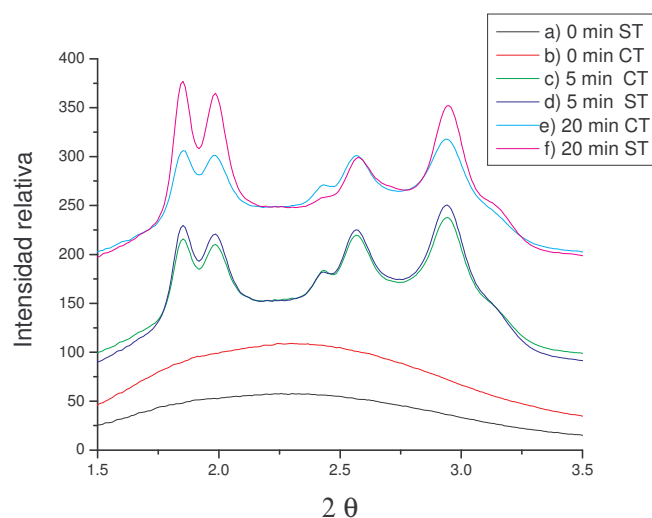


**Figura 1.** Relación de O/C presentes en las superficies de a) PET y b) PLA y relación de O/N presentes en las superficies de c) PET y d) PLA como una función del tiempo de tratamiento en muestras modificadas con plasma de aire a 10W y una presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar, los polímeros fueron respectivamente cristalizados 20 min (CC) y sin cristalizar (SC),

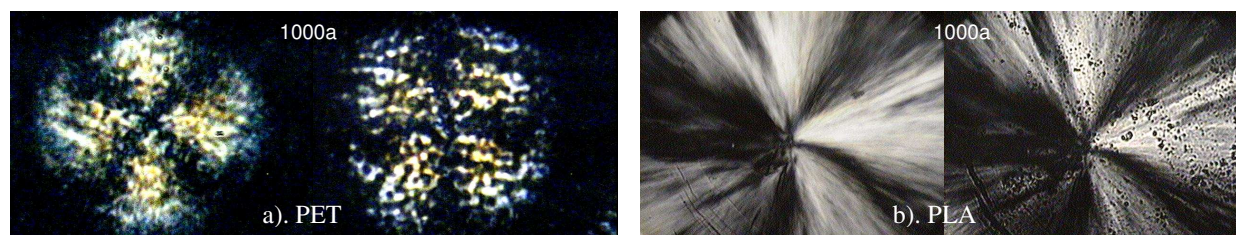
En la Figura 1a y 1b se observa que a tiempos de 18 h de modificación tanto en PET como en PLA existe una mayor incorporación de grupos funcionales que contienen oxígeno. Por el contrario las muestras de PET y PLA modificadas con plasma de  $N_2$ , el contenido de nitrógeno se incrementa en función del tiempo de tratamiento

La exposición al plasma de las muestras de PET semicristalinas de acuerdo al difractograma de la Figura 2 afecta la morfología del PET<sup>2</sup>. Al evaluar la cristalinidad<sup>5</sup>, se encontró que las películas cristalizadas 5 min disminuyen su cristalinidad solamente de 24.5 a 23.6 %, debido probablemente al corto tiempo de la cristalización previa a la modificación. Las películas cristalizadas 20 min presentan una mayor disminución de la cristalinidad de un 28 a un 23.6 %, la cual podría ser atribuible a la mayor fracción cristalina previa a la modificación que contienen estas muestras por haber sido cristalizadas durante mayor tiempo.

En la Figura 3 se observa con detalle como se lleva a cabo el proceso de erosión por efecto del tratamiento por plasma sobre una esferulita de PET y de PLA. En la Figura 3a se compara la morfología de una misma esferulita antes y después del tratamiento de 36 hrs por plasma en una película de PET. En la Figura 3b) se compara la morfología de una esferulita de PLA antes y después del tratamiento de 1 hr.



**Figura 2.** Difractograma de rayos X de PET con tratamiento (CT) y sin tratamiento (ST) de plasma de oxígeno durante 18 hrs, cristalizado a diferentes tiempos: a) PET 0 min de cristalización (ST), b) PET 0 min de cristalización (CT), c) PET 5 min de cristalización (CT), d) PET 5 min de cristalización (ST), e) PET 20 min de cristalización (CT), f) PET 20 min de cristalización (ST).

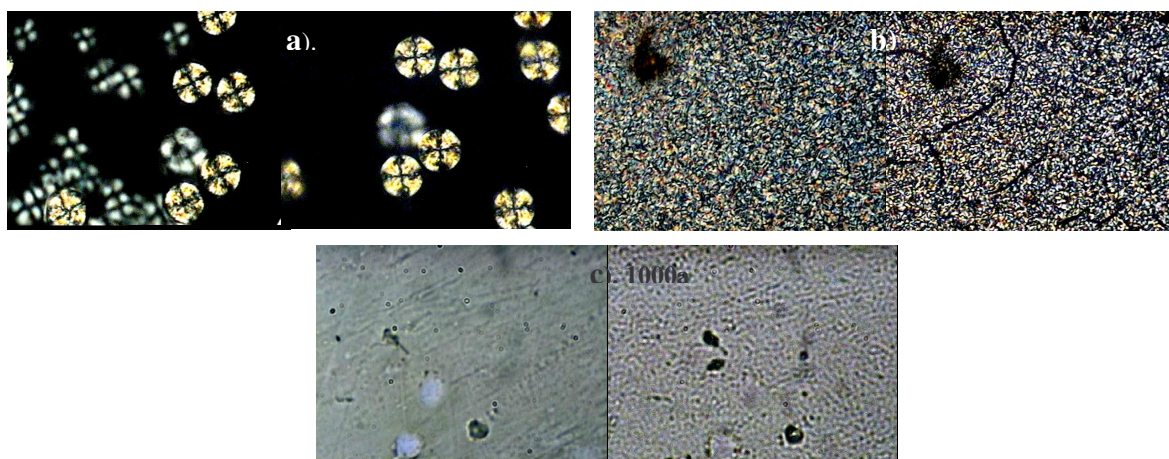


**Figura 3.** Micrografías de PET y PLA por POM: a) PET antes y después de 36 hrs en plasma de aire. b) PLA antes y después de 1 hr en plasma de aire.

En ambos casos se observa la erosión de las esferulitas. Los cristales secundarios como primarios son eliminados indiscriminadamente, no existiendo selectividad en la eliminación. Existe disminución de regiones cristalinas por la pérdida de masa cristalina en determinadas micro-regiones de la esferulita las cuales aparentemente fueron haciéndose cada vez de mayor tamaño conforme aumentaba el tiempo de tratamiento. Se observó que las esferulitas de PLA se erosionaban con mayor rapidez que las esferulitas de PET, esto debido probablemente a la estructura química más vulnerable de un éster lineal sobre un éster aromático.

En la Figura 4a se compara una misma película de PET sin tratar y tratada durante 25 hrs. Se observa que las esferulitas blancas son las primeras en desaparecer casi completamente por la acción del plasma, mientras que las de coloración amarilla toman más tiempo. Esto puede ser explicado de la siguiente manera, las esferulitas dentro de una película pueden tender a crecer en la superficie o dentro de la masa amorfa a diferentes alturas con respecto a la superficie. Las esferulitas blancas en esta película se encuentran más superficialmente que las esferulitas amarillas, por lo que primero se llevo a cabo la erosión y desaparición de las esferulitas blancas por acción del plasma. En la Figura 4 inciso b) se puede observar como los componentes del plasma (radiación UV, partículas metaestables, electrones libres,

protones, neutrones, partículas neutras, etc.) interactúan en la superficie de PET ocasionando fracturas a tiempos de tratamiento largos. Esto debido probablemente a diversos procesos como degradación, rupturas de cadenas, entrecruzamientos, esfuerzos congelados etc que son llevados a cabo durante el tiempo de la modificación. Por otro lado, a pesar que el ataque del plasma hacía las superficies no son selectivas, las huellas de la erosión en la superficie cristalina del PET son más marcadas que sobre superficies de PET amorfas (Figura 4 c).



**Figura 4.** Micrografías de PET por POM: a) PET cristalizado 10 min ST y CT de 25 hrs., b) PET cristalizado 20 min. ST y CT de 18 hrs., c) PET amorfo y PET cristalino modificados 18 hrs

### Conclusiones

Las películas amorfas son más susceptibles de modificación química a tiempos largos que las semicristalinas. En este último caso, el ataque por plasma provoca una disminución de la cristalinidad. Además, el ataque del plasma hacía las esferulitas es aleatorio eliminando cristales primarios y secundarios indiscriminadamente. Por otro lado, se confirmó que el efecto del plasma depende de la naturaleza química del polímero, en donde el plasma afecta más rápidamente a poliésteres lineales que a poliésteres aromáticos. Finalmente, se confirmó que la inserción de grupos funcionales depende del tiempo de exposición al plasma en el caso de grupos funcionales con  $N_2$  se incrementa en función del tiempo de tratamiento en el caso de grupos con  $O_2$  el incremento máximo es a 18 hrs.

### Referencias

- 1.- T. Yasuda, T. Okuno, *Textile Res J*, 1992, 62, 474.
- 2.- N.V. Bhat and RR Deshmukh, *Indian J Pure Appl Phys*, 2002, 140, 361.
- 3.- Poncin-Epaillard et al., *Macromolecules*, 1997, 30, 4415.
- 4.- Narro-Céspedes, J. M. G. Neira-Velázquez, R. I. L. Angulo-Sánchez, S. Torres-Rincón, F. Castellón-Barraza, *Rev Plast Modern*, 2006, 92, 153.
- 5.- N. S. Murthy and H. Minor, *Polymer* 1990, 31, 996