

## **Implantación metálica por plasma sobre polietileno**

M.G. Olayo, G.J. Cruz, R. López-Callejas, A. Muñoz, R. Valencia, E.E. Granda-Gutiérrez

Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México, D.F., CP.  
11801, México, [gog@nuclear.inin.mx](mailto:gog@nuclear.inin.mx)

### **1. Resumen**

Se presenta la implantación por plasmas de acero inoxidable y titanio sobre películas delgadas de polietileno. Las descargas se realizaron a corriente directa en los intervalos de 400-600 V, 0.5-3 A y presión de 4 Pa. Los resultados indican que la superficie de PE se erosiona con la química del gas portador y después se forman capas metálicas con la contribución de aglomerados provenientes de los electrodos en proporciones atómicas similares.

### **2. Introducción**

Los compuestos polímero-metal han sido estudiados desde hace mucho tiempo. La intención fundamental en los 2 campos, poliméricos y metálicos, es darle algunas de las propiedades de los materiales de un campo a los del otro [1]. Por ejemplo, la conductividad térmica, eléctrica y dureza de los metales a los polímeros; y por el otro lado, la densidad y procesabilidad de los polímeros a los metales. En esta dirección se han ensayado 3 grandes tendencias: formación de complejos poliméricos organometálicos, polimerizaciones y ablaciones metálicas simultáneas para formar matrices poliméricas con aglomerados metálicos y la formación de capas de un material sobre el otro [1-3].

Este trabajo se inserta en ésta última línea de investigación con la implantación de metales como Titanio y Acero Inoxidable sobre polietileno por medio de inmersión por plasma de iones de esos metales. El proceso no ha sido muy estudiado porque se trata de metales duros que necesitan de una gran energía para desprenderse e ionizarse y eso usualmente tiene como consecuencia la destrucción de los materiales poliméricos.

### **3. Condiciones experimentales**

Los plasmas de este trabajo se formaron con combinaciones de oxígeno y nitrógeno en un reactor vertical de acero inoxidable de 0.3 m de diámetro y 0.6 m de alto con diferentes puertos de acce-

so para diagnostico, gas, electrodos etc. ver Fig. 1. Las descargas se realizaron a corriente directa durante 3 horas con intervalo de voltaje de 400 a 600 V, corriente de 0.5 a 3 A y presión de 4 Pa. Los polímeros fueron películas de polietileno comercial de 1 mm de espesor. Como la temperatura dentro de algunas partes del reactor llega a alcanzar hasta 600 C, los polímeros se instalaron en zonas donde la temperatura no fuera tan alta, y por lo mismo la interacción con las partículas metálicas fue indirecta.

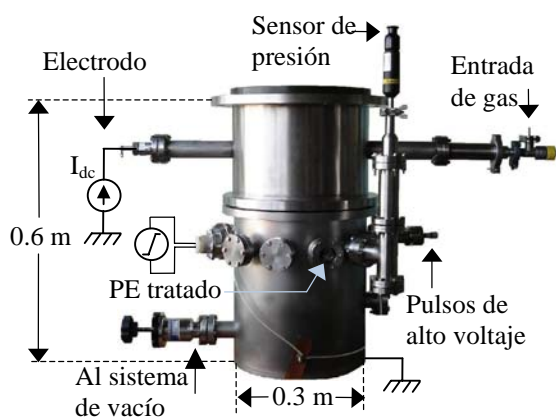


Fig. 1- Esquema del reactor

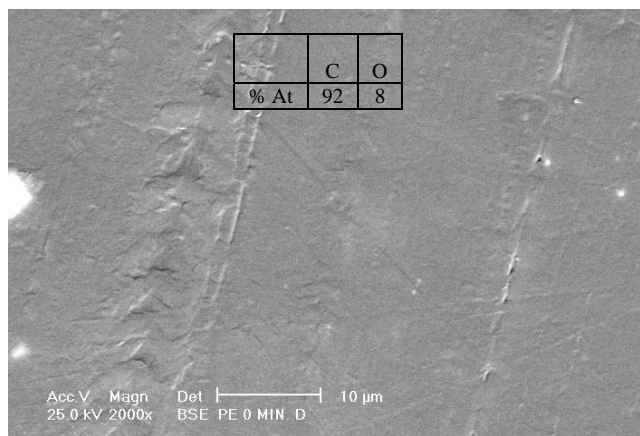


Fig. 2- PE sin tratamiento, morfología y composición.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 PE sin tratamiento

La morfología de la superficie del polietileno sin tratamiento (PE) es lisa con arrugas y líneas debido a la manipulación del material, ver Fig. 2. El análisis elemental del PE sin tratamiento muestra que hay aproximadamente 11.5 átomos de Carbono por 1 de Oxígeno,  $O/C=0.087$ , lo que significa que la superficie está ligeramente oxidada, muy posiblemente a causa de la interacción con la atmósfera.

### 4.2 PE con implantación de Acero Inoxidable

Los plasmas se formaron con Nitrógeno como gas portador y con un electrodo de acero inoxidable 316 y otro de una aleación Fe-Co. La gráfica de la Fig. 3 muestra los espectros de difracción de rayos X del PE y PE tratado (PE-Fe). En el espectro de PE-Fe se reducen los picos en  $12.3^\circ$ ,  $29.4^\circ$  y  $36.4^\circ$  que corresponden al ordenamiento ortorrómbico del PE y aparece un pico en  $24.3^\circ$  que corresponde al plano 200 del mismo ordenamiento [4]. Este cambio puede deberse al calentamiento del polímero. Por otro lado, se conserva la difracción principal del PE en  $21.4^\circ$ , pero se desplaza hacia  $21.9^\circ$  debido a la influencia de los metales en la estructura.

En la superficie del polímero se observa una capa superior quebradiza de metal de aproximadamente 290 nm con velocidad de crecimiento de 1.6 nm/min. La fragmentación de la capa puede deberse a la flexibilidad del PE, ver Fig.4.

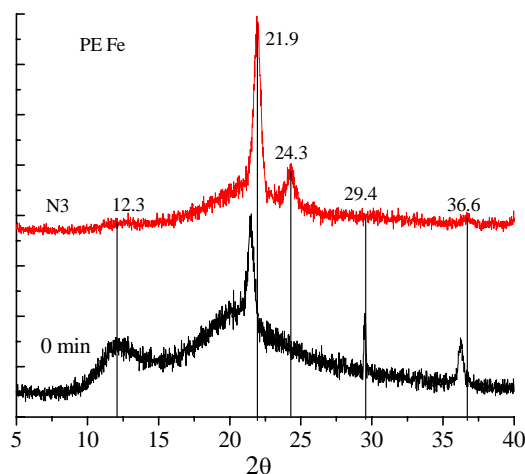


Fig. 3 – Difracción de rayos X de PE-Fe

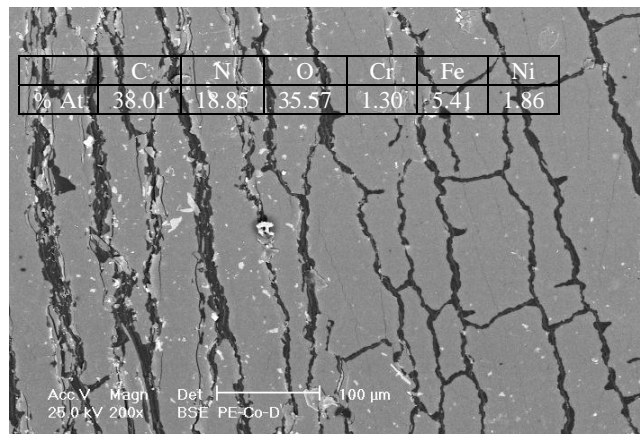


Fig. 4- Micrografía de PE-Fe

El análisis elemental indica que la oxidación superficial se incrementa casi 10 veces, aumentando la relación atómica O/C de 0.087 en el PE sin tratar a 0.94. Por otra parte, aparece nitruración en el polímero debido a los gases del plasma que reacciona con la superficie del polímero antes de que se cubra con el metal. La relación atómica N/C es 0.5.

La capa metálica contiene Fe, Cr y Ni proveniente del acero inoxidable 316 de uno de los electrodos. Las relaciones atómicas son: Cr/Fe=0.24, Ni/Fe=0.34. Lo cual indica que el metal del electrodo se deposita en aproximadamente la misma proporción en el polímero.

#### 4.3 PE con implantación de Titanio

Para este caso se utilizaron nitrógeno y oxígeno como gases portadores con relación similar a la del aire, 70% N y 30% O. La diferencia de potencial se estableció con un electrodo de acero inoxidable y otro de titanio durante 270 min. Los espectros de difracción de PE-Ti se presentan en la Fig. 5. Las principales difracciones se conservan con pequeños desplazamientos. Los picos en 12.3° y 29.5° del PE desaparecen y se mantienen las de 21.4° y 36.5° que corresponden al arreglo cristalino ortorrómbico del PE. Aparece una difracción adicional en 23.9° que corresponde al plano 200 del polietileno. La difracción principal de 21.5° se desplaza aproximadamente 0.4° con respecto al polímero sin tratamiento.

La Fig. 6 muestra una micrografía del polímero tratado donde se observa una capa clara que corresponde a la parte metálica sobre una superficie más oscura con huellas paralelas que corres-

ponden a la morfología de PE nitrurado [5]. La capa metálica contiene Fe, Ti, Cr y Ni con espesor promedio de 350 nm y velocidad de crecimiento de 1.3 nm/min.

Pruebas preliminares sobre la dureza de las muestras de PE implantadas con acero inoxidable y Ti indican que cambia de 2.5 a 50 Vickers para antes y después del tratamiento, respectivamente.

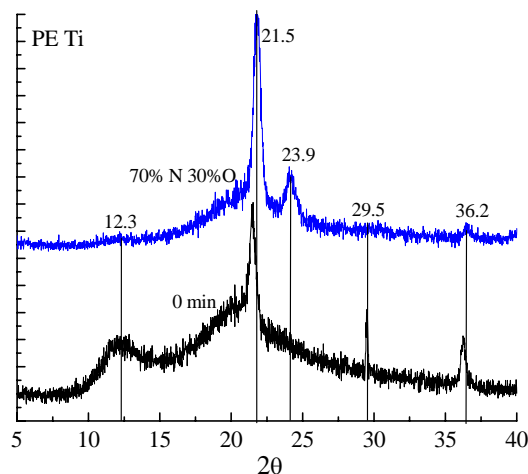


Fig. 5 – Espectros de rayos X de PE-Ti

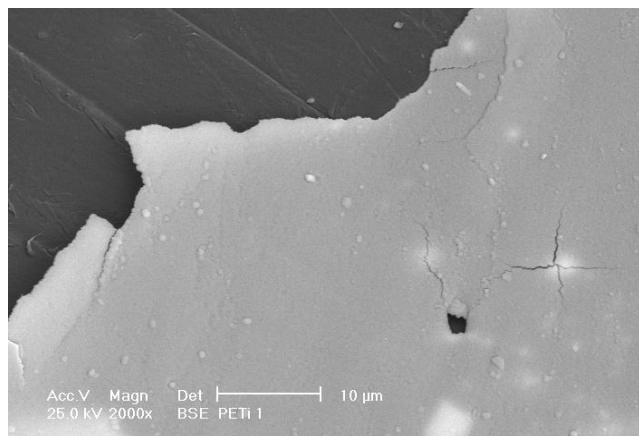


Fig. 6 – Micrografía de PE-Ti

Las relaciones atómicas en PE-Ti son de  $O/C=0.59$  y  $N/C=0.22$ . Las relaciones de la capa metálica son  $Cr/Fe=0.33$ ,  $Ni/Fe=0.13$ ,  $Ti/Fe=0.023$ . En este caso se observa que la oxidación de la superficie es aproximadamente 7 veces mayor que en PE sin tratar.

	C	N	O	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
% At	46.37	10.37	27.25	0.41	0.24	3.47	10.51	1.38

## 5. Conclusiones

Los resultados indican que la superficie de PE se erosiona con la química del gas portador y después se forman las capas metálicas con la contribución de aglomerados provenientes de los electrodos. Las capas metálicas crecen en el intervalo de 1 a 2 nm/min, son delgadas, pero suficientes para cambiar la dureza del polímero, que se incrementa en más de 20 veces.

## 6. Referencias

- 1 - R. D'Agostino "Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers", Ed. Academic Press, USA 1990.
- 2 - J. C. Palacios, M. G. Olayo, G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, International Journal of Polymeric Materials, 51, 529-536, 2002.
- 3 - G. J. Cruz, J. C. Palacios, M. G. Olayo, J. Morales, R. Olayo, Journal of Applied Polymer Science, 93, 1031-1036, 2004.
- 4 - Y. Lin, W. Du, D. Tu, W. Zhong, Q. Du, Polymer International, 54, 465-470, 2005.

- 5 - E. Colín, “Modificación Superficial de Polietileno por Plasma”, Tesis Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, México, (2003).