



ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS POLITETRAFLUOROETILENO Y QUITOSANA MEDIANTE TRATAMIENTO POR PLASMA

Rafael Da Silva y Javier Nakamatsu
Pontificia Universidad Católica del Perú
Departamento de Ciencias, Sección Química
Apartado 1761. Lima 100. Perú

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la modificación de las superficies del politetrafluoroetileno (PTFE) y de la quitosana con plasmas producidos por una descarga de corriente continua (DC). Los plasmas utilizados en estos estudios fueron de hexametildisiloxano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en el caso de la quitosana, y de aire, en el caso del PTFE. Incluye también el estudio del envejecimiento de la superficie modificada del PTFE. La quitosana utilizada para el tratamiento, de peso molecular 1 165 000 y grado de desacetilación del 72%, se obtuvo a partir de la quitina presente en el caparazón de langostinos. La quitosana, de naturaleza hidrofílica, fue convertida superficialmente a hidrofóbica por plasmas de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y hexametildisiloxano, mientras que se observó lo contrario con el PTFE al ser modificado por el plasma de aire.

Los resultados fueron obtenidos por mediciones de ángulo de contacto de una gota de agua sobre dichas superficies. Además, la espectroscopía infrarroja fue utilizada para caracterizar aun mejor la naturaleza de estas modificaciones. El envejecimiento de las muestras del PTFE modificado depende del medio en que se conservan las mismas. Sin embargo, este envejecimiento es reversible, posiblemente debido a que los grupos funcionales incorporados se "ocultan" en la superficie.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo es un estudio del tipo de modificación que se produce sobre superficies poliméricas por la acción de plasmas. Se emplearon dos materiales diferentes para estudiar las modificaciones superficiales: el biopolímero quitosana [1] y el politetrafluoroetileno (PTFE), que es un polímero sintético.

La quitosana se obtiene a partir de la quitina, la cual es procesada del exoesqueleto de langostinos. Es un material con superficie altamente hidrofílica, debido a su alta energía superficial y es soluble en medios ácidos. Posee muchas aplicaciones en cosmética, medicina, productos farmacéuticos y en tratamiento de aguas. Por otro lado, el PTFE (conocido comercialmente como Teflón®) es un polímero sintético de propiedades excepcionales, entre las cuales se encuentra una baja energía superficial (superficie muy hidrofóbica) y una alta estabilidad frente a la acción de solventes, ácidos y bases, agentes oxidantes y radiación ultravioleta.

Sin embargo, los plasmas son capaces de modificar cualquier polímero, incluso aquellos tan estables como el PTFE. Este proceso de modificación es rápido, uniforme y limpio ecológicamente. También, se puede decir que es un proceso complejo, ya que dependiendo de la fuente de energía utilizada para generar el plasma se pueden obtener diferentes mecanismos de modificación. Estas fuentes de energía pueden ser: corriente continua (DC), corriente alterna (AC), radio frecuencia, microondas o descargas pulsadas. Esta modificación se caracteriza por ser superficial y no alterar las propiedades internas del material.

Este moderno tratamiento de polímeros no sólo permite el uso de materiales ya conocidos en nuevas aplicaciones, sino también puede optimizar las propiedades superficiales de los mismos. Es importante

resaltar el potencial de la aplicación industrial de esta tecnología. Por ejemplo, para las industrias de alimentos, que utilizan materiales poliméricos en forma de películas protectoras, así como para el mejoramiento de la biocompatibilidad de prótesis en medicina.

PARTE EXPERIMENTAL

Estudio de obtención y caracterización de la quitosana

La quitosana es un copolímero obtenido de la desacetilación parcial de la quitina, cuyas unidades repetitivas son la N-acetilglucosamina y la glucosamina. La estructura de la quitosana la podemos apreciar en la figura 1.

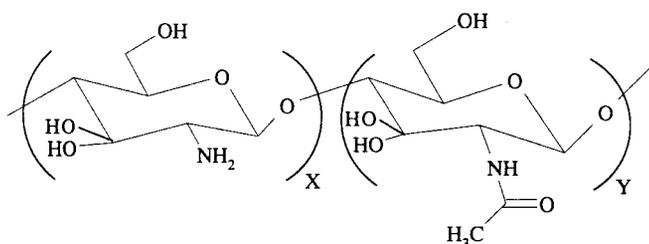


Figura 1. Estructura de la quitosana

La quitosana seca en polvo no tiene punto de fusión definido. Es un sólido amorfo de color blanco, insoluble en agua, álcalis y solventes orgánicos comunes (como alcoholes, DMSO y DMF), pero es soluble en soluciones acuosas de ácidos orgánicos como acético, fórmico, cítrico, glicólico, láctico, etc. [2]. La solubilidad y viscosidad de la quitosana dependen del grado de desacetilación y degradación del polímero, pero también puede verse influenciada por la adición de formaldehído, cloruros de acilo, anhídridos de ácidos o sales de metales alcalinos. Esto es debido al entrecruzamiento de cadenas que da lugar a un polímero de mayor peso molecular; estas soluciones acuosas resultantes no pueden ser dispersadas ni disueltas por adición de agua [3].

Para la obtención de la quitosana se colocó 4,5 g de quitina en un balón de 500 mL, se le añadió 200 mL de una solución de NaOH al 50% (w/w) bajo atmósfera de N₂. La mezcla se agitó y calentó durante 6 h

a 100 °C. Luego se mantuvo 18 h a temperatura ambiente, con la finalidad de obtener un producto altamente desacetilado. El producto final obtenido fue de 3,77 g de quitosana, con un rendimiento del 97,85%. Por otro lado, cuando se trató 4,0 g de quitina en contacto con aire a las mismas condiciones, se obtuvo 2,76 g, lo que representa un rendimiento del 81,15%. Posteriormente se caracterizó a la quitosana por técnicas espectroscópicas, cromatográficas y viscosimétricas, para obtener su peso molecular y grado de desacetilación.

Modificación del PTFE por plasmas de aire y de la quitosana por plasmas de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y hexametildisiloxano

Tratamiento de la quitosana con un plasma de 1,1,1,2-tetrafluoroetano

El plasma que se utilizó fue producido por una descarga luminosa de corriente continua (DC) en 1,1,1,2-tetrafluoroetano, la presión en el interior alcanzada con la ayuda de una bomba mecánica fue de 5×10^{-1} mbar. El circuito eléctrico utilizó un transformador de 5000 voltios, un puente de diodos de hasta 8 kV, seis condensadores en paralelo de baja capacitancia y dos de alta potencia de 15 kV y 110,1 nF cada uno. Se colocó una resistencia de 1 kW en serie para limitar y estabilizar la corriente. La distancia entre electrodos fue de 5 cm, a 5 mA y un voltaje de 400 V.

El gas para el plasma fue el 1,1,1,2-tetrafluoroetano, punto de ebullición -22,6 °C y punto de fusión -101 °C. Las muestras utilizadas para el tratamiento con el plasma fueron películas de quitosana preparadas de una solución de quitosana de 1 mg/mL en ácido acético al 5% (v/v) evaporadas en placas Petri de poliestireno. El tratamiento realizado a cada muestra fue de 5, 10, 20, 25, 30 y 40 minutos de exposición.

Tratamiento de quitosana con un plasma de hexametildisiloxano

El plasma que se utilizó fue producido por una descarga luminosa de corriente continua (DC) en hexametildisiloxano, la presión en el interior alcanzada con la ayuda de una bomba mecánica fue de 3×10^{-1} mbar. El circuito eléctrico utilizado fue el mismo anteriormente mencionado en el tratamiento con 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pero cabe des-

tacar que la distancia entre electrodos fue de 20 cm, en un reactor tubular de 30 cm de longitud y 5 cm de diámetro, a 8 mA y un voltaje de 1500V.

El gas para el plasma fue el hexametildisiloxano ($C_6H_{18}OSi_2$), punto de ebullición $101^\circ C$ y punto de fusión $-59^\circ C$. Las muestras utilizadas para el tratamiento con el plasma fueron películas de quitosana, pastillas de KBr y placas de vidrio. Se realizaron tratamientos de 3, 5 y 10 minutos. La evaluación de la modificación se llevó a cabo por la técnica del ángulo de contacto y por espectroscopía FTIR.

En la figura 2 podemos apreciar la estructura del hexametildisiloxano (HMDS) usado para generar el polidimetilsiloxano (PDMS), que se forma sobre la película de quitosana, la pieza de vidrio y la pastilla de KBr, respectivamente.

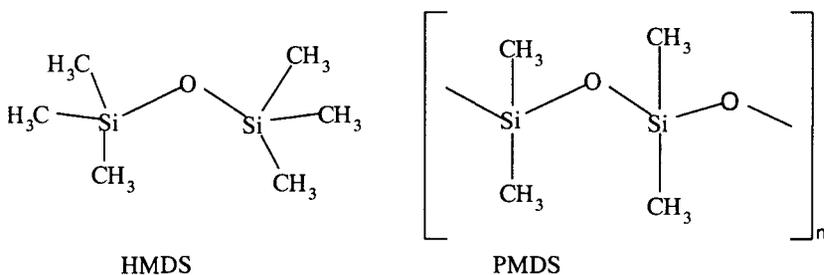


Figura 2. Estructura del hexametildisiloxano (HMDS) y del polidimetilsiloxano (PDMS).

Tratamiento de PTFE por plasma de aire

El plasma utilizado fue producido por una descarga luminosa de corriente continua en aire, con una presión en el interior dentro de un rango de $1,5 \times 10^{-1}$ y $2,0 \times 10^{-1}$ mbar. El circuito eléctrico empleado para sostener la descarga estuvo conformado por un transformador de 100 a 5000 voltios, un puente de diodos de hasta 12 kV, seis condensadores en paralelo de baja capacitancia y dos de alta potencia de 15 kV y 0,05mF cada uno. El circuito utilizado actuó como una fuente de corriente continua (DC), de cero a 5 kV, con un voltaje de rizado del orden de décimas de por ciento. Se colocó una resistencia de 12 kW en serie para

limitar y estabilizar la corriente. Una vez producida la descarga, se controlaron los valores de voltaje y corriente en el sistema por medio de un "Variac" asociado al transformador elevador. La caracterización de estas descargas luminosas se realizó en los Laboratorios de la Sección Física de la PUCP[4][5].

Las muestras de politetrafluoroetileno (PTFE) para los estudios de estabilidad, modificación en función del tiempo de exposición y envejecimiento de la modificación fueron de forma cilíndrica de 19,1 mm de diámetro y 5,0 mm de altura. Las muestras utilizadas para los estudios de modificaciones de caras laterales fueron de 12,0 mm de diámetro y 47,0 mm de altura, con un corte paralelo al eje del cilindro. Todas ellas se limpiaron con acetona destilada antes de ser expuestas al plasma.

Las pruebas de estabilidad del PTFE se realizaron en tres muestras cilíndricas. La primera de ellas se mantuvo a 100 °C en un horno por 48 horas. La segunda muestra fue sumergida 48 horas en una mezcla fuertemente oxidante de dicromato de potasio (0,713 g en 1,2 mL de agua destilada) y ácido sulfúrico concentrado (17 mL). La tercera se irradió con luz ultravioleta de una lámpara de mercurio de tres longitudes de onda (1849 Å, 2537 Å y 3663 Å), durante 24 horas.

Para determinar las modificaciones superficiales se utilizó el método de medición del ángulo de contacto. Las muestras se colocaron sobre un soporte nivelado. Para llevar a cabo este procedimiento, se colocó una gota de 30 µL de agua destilada sobre las superficies de PTFE. La gota sobre la superficie fue filmada y medida con ayuda de una cámara de vídeo con capacidad de acercamiento de 10 X, tomándose el promedio de los ángulos de contacto a ambos lados de la gota.

Para el estudio del envejecimiento, se colocaron varias muestras de PTFE tratadas simultáneamente con un plasma de aire durante 3 minutos en diferentes medios. El estudio se realizó midiendo los ángulos de contacto antes y después de la exposición al plasma. Luego del tratamiento, dos muestras se conservaron en contacto con el aire, una de ellas a temperatura ambiente (21 °C), mientras que la otra se mantuvo a 100 °C (en un horno con termostato). La tercera muestra fue sumergida en agua (a temperatura ambiente). Se realizó un seguimiento continuo de la variación del ángulo de contacto en cada una de las muestras durante varios días, desde el día de la modificación. La

muestra conservada en agua se secó al aire antes de las mediciones. Luego de 120 días de la exposición al plasma, la muestra que se conservó sumergida en agua fue colocada en un horno a 100 °C por espacio de 5 días, durante los cuales se fue midiendo el ángulo de contacto (a temperatura ambiente). Asimismo, la muestra que se mantuvo en el horno durante este tiempo se colocó en agua a temperatura ambiente y se controló la variación del ángulo de contacto durante 5 días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención de Quitosana

En la obtención de la quitosana, el grupo N-acetilo no puede ser removido por reactivos ácidos sin la hidrólisis del polisacárido; por esto, los métodos alcalinos son los más empleados. Para evitar una alta degradación del polímero (rompimiento de cadenas), se trabajó en una atmósfera de nitrógeno, ya que la presencia de oxígeno durante la desacetilación de la quitina produce quitosana de bajo peso molecular [6]. La degradación en presencia de aire aumenta con el tiempo.

Según la corporación Kylan [3], se logra una desacetilación más efectiva si se lava el producto de manera intermitente con agua destilada por dos o más veces durante el tratamiento con el álcali, así se evita la degradación de la quitosana. Los resultados obtenidos, de 3,77 g y 2,76 g de quitosana, en atmósfera de nitrógeno y oxígeno, respectivamente, comprueban los resultados reportados por Sang entre las diferentes atmósferas utilizadas para la obtención de la quitosana [7].

En cuanto a la caracterización de la quitosana, se determinó el grado de desacetilación en las muestras 1 y 2 obtenidas en atmósferas de nitrógeno y oxígeno, por espectroscopía FT-IR, lo que dio como resultado que las películas de quitosana en atmósfera de nitrógeno tengan un grado de desacetilación entre 68% y 72%, mientras que las películas obtenidas en atmósfera de oxígeno un 71%. Asimismo, el peso molecular de las muestras fue determinado por cromatografía GPC y por viscosimetría; estos datos los podemos apreciar en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la caracterización de la quitosana

Muestras	Atmósfera	% desacetilación	PM por viscosimetría	PM por GPC
1	N ₂	72,36	842 874	M _w 1 167 349 M _n 225 724

Modificación del PTFE en plasmas de aire y de la quitosana en plasmas de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y hexametildisiloxano

Tratamiento de quitosana con un plasma de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y hexametildisiloxano.

Se escogió este gas (1,1,1,2-tetrafluoroetano) porque es altamente hidrófobo y al reaccionar los átomos de flúor con la superficie de la película de quitosana mediante el plasma hace que ésta sea hidrófoba también. La modificación superficial deseada se logró luego de varios intentos en los cuales se fueron variando diferentes parámetros: corriente eléctrica, tiempo de exposición, presión del gas, distancias entre electrodos y grosor de muestras.

La evaluación de la modificación se llevó a cabo por la técnica del ángulo de contacto. El tiempo de exposición al tratamiento para obtener una buena modificación fue de 30 minutos, mientras que a tiempos mayores o menores la modificación que se observó fue menor o no se produjo. Se puede agregar que el cambio en la hidrofiliidad de la película de quitosana es apreciable sólo en las películas gruesas, ya que al poner una gota de agua sobre la superficie de estas películas, éstas no absorben la gota de agua aun después de un mes del tratamiento. En las películas delgadas no se pudo evaluar el efecto, debido a que se deformaban durante el tratamiento.

Para un segundo tratamiento se escogió el HMDS debido a que es una molécula con grupos no polares (los grupos metilo terminales). Además, dentro del reactor DC los enlaces Si-C se rompen fácilmente y dan lugar a la formación de radicales metilo que serán adsorbidos por la superficie de la quitosana formando estructuras C-CH₃ a estas condiciones [8].

La modificación superficial deseada se logró con un tiempo de exposición de 5 y 10 minutos. Los ángulos de contacto medidos sobre la superficie de quitosana modificada con el plasma de HMDS, a 5 y 10 minutos de exposición, pueden observarse en la tabla 2, así como también los ángulos de contacto sobre una muestra de vidrio y una pastilla de KBr, a las condiciones de trabajo anteriormente mencionadas.

Tabla 2. Ángulos de contacto de las muestras de quitosana, vidrio y pastilla de KBr tratadas con el plasma de HMDS.

Superficies	Angulo de contacto Promedio (°)
Quitosana sin tratar	0
Quitosana tratada 5 min	92
Quitosana tratada 10 min	95
Vidrio sin tratar	0
Vidrio tratado 5 min	92
Vidrio tratado 10 min	95
Pastilla de KBr sin tratar	0
Pastilla de KBr tratada 5 min	98
Pastilla de KBr tratada 10 min	101

Sabiendo que inicialmente las superficies de los materiales mencionados anteriormente en la tabla 2 son altamente hidrófilas, podemos apreciar cómo los valores de ángulo de contacto a 5 y 10 min de tratamiento son similares sobre las tres superficies. Esto nos indica que la modificación sobre la superficie de cada uno de estos materiales generó un recubrimiento de PMDS totalmente hidrófobo.

Los espectros FTIR del HMDS y el PMDS que forman la modificación con hexametildisiloxano sobre el biopolímero quitosana se presentan en la figura 3. Podemos apreciar los picos característicos entre los espectros del HMDS y de la muestra modificada por el plasma.

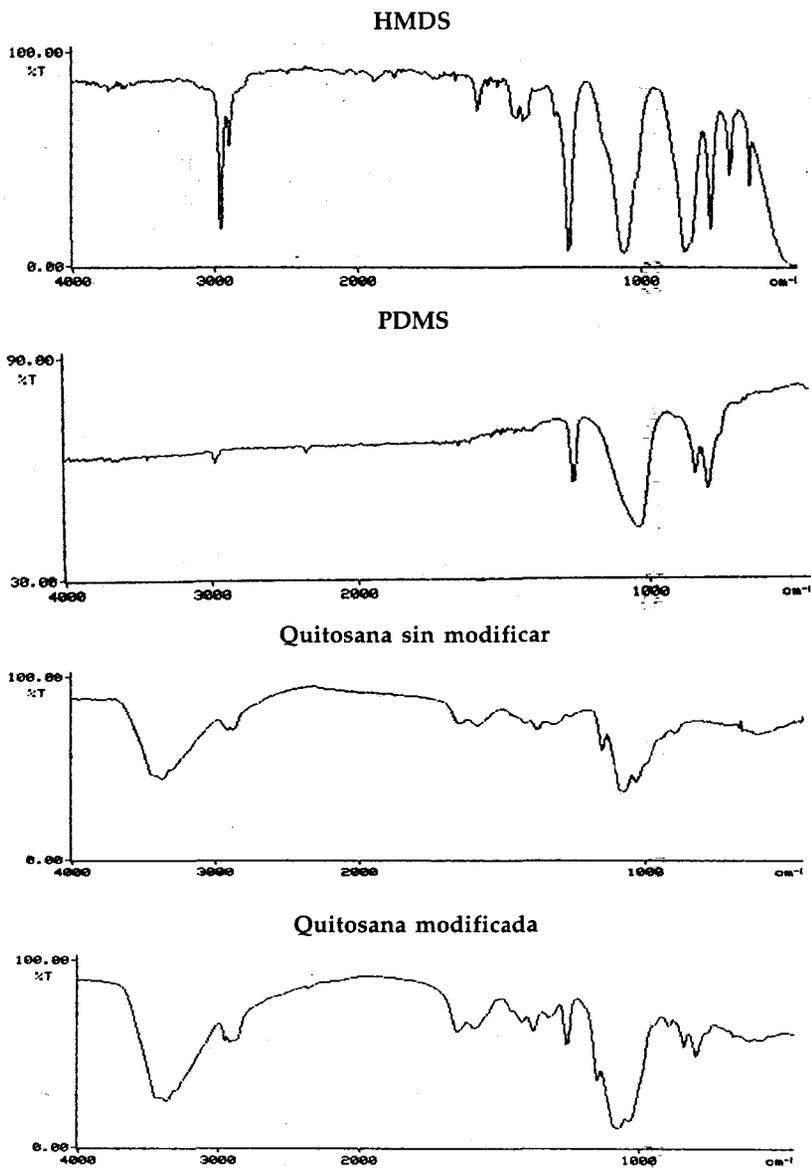


Figura 3. Espectros FTIR del HMDS, PDMS, del biopolímero quitosana sin modificar y el modificado con el plasma de HMDS.

El espectro FTIR del HMDS tiene una banda de absorción a 1254 cm^{-1} , que representa una elongación simétrica del grupo Si-CH_3 . La intensidad de la banda a 1059 cm^{-1} se atribuye a un acortamiento asimétrico del grupo Si-O-Si . Asimismo, las bandas entre 845 cm^{-1} y 756 cm^{-1} representan el movimiento vibracional del grupo Si-CH_3 en los grupos terminales de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [9].

En el espectro FTIR de la película de quitosana modificada por el plasma de HMDS (figura 3), la banda a 1259 cm^{-1} representa la elongación simétrica del grupo Si-CH_3 . La banda Si-O-Si se encuentra dividida en dos picos, uno a 1076 cm^{-1} y el otro a 1035 cm^{-1} . Esta división es típica en las cadenas largas de Si-O-Si [9]. Además, los picos a 844 cm^{-1} y 756 cm^{-1} desaparecen completamente y aparece un nuevo pico a 799 cm^{-1} , que representa el movimiento vibracional del grupo Si-CH_3 en los grupos terminales de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [9].

Finalmente podemos decir que, con la evidencia del ángulo de contacto y los espectros FTIR, queda demostrada la formación de un recubrimiento hidrófobo sobre la superficie de quitosana.

Tratamiento de PTFE por plasma de aire

Es importante evacuar el reactor y la muestra aproximadamente por unos 10 minutos, antes de generar el plasma, para eliminar moléculas de agua que puedan quedar adsorbidas sobre la superficie de la muestra y del reactor, con el fin de evitar que estas moléculas interfieran en el tratamiento.

El PTFE es un material conocido por su alta estabilidad frente a agentes químicos, solventes, combustibles, ácidos y bases. Al ser expuesta a una mezcla sulfocrómica, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ (agente oxidante fuerte), durante 48 horas, este material no mostró ninguna modificación en su superficie que pudiese ser detectada por mediciones de ángulo de contacto. Tampoco se observó variación alguna al conservar la pastilla de PTFE durante 48 horas a 100 °C dentro de un horno, ni después de ser expuesta a radiación UV de longitudes de onda de 1849 Å, 2537 Å y 3663 Å, de una lámpara de mercurio, por 24 horas a condiciones ambientales.

Los resultados demuestran que el material estudiado tiene una alta estabilidad. Además, se caracteriza por tener una muy baja energía superficial, lo que ocasiona que su superficie sea sumamente hidrofóbica. Prueba de ello es el ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre su superficie. Para las muestras de PTFE estudiadas se obtuvieron ángulos de contacto entre 105° y 110° grados (ver figura 4), lo que concuerda con lo reportado en la literatura [10].

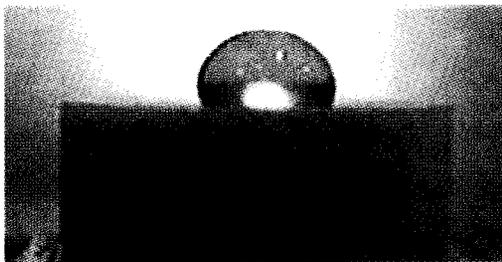


Figura 4. Ángulo de contacto de una gota de agua sobre PTFE sin modificar.

Sin embargo, una breve exposición del PTFE al plasma de aire fue suficiente para introducir una modificación significativa en su superficie. Dependiendo de las condiciones experimentales que se utilicen, se puede llegar a obtener superficies hidrofílicas como lo demostraron los bajos ángulos de contacto del agua (de hasta 30°), ver figura 5. Las superficies modificadas poseen grupos funcionales polares que son los responsables directos de la disminución del ángulo de contacto del agua.



Figura 5. Ángulo de contacto sobre una superficie de PTFE expuesta al plasma.

A pesar de la alta estabilidad del PTFE, una breve exposición al plasma de aire de corriente continua (DC) logra modificar su superficie significativamente. El ángulo de contacto de la gota de agua sobre esta superficie tratada disminuye de manera significativa, de 110° a ángulos menores que se encuentran entre los 30° y 40° grados, lo que indica un aumento en la energía superficial del material [11]. Los resultados de la modificación de las superficies de PTFE paralelas a los electrodos en función del tiempo de exposición al plasma se muestran en la figura 6.

Se estudiaron dos tipos de muestras de PTFE, pastillas y tacos cilíndricos con corte transversal a la base, con superficies a 5 mm y 40 mm de altura del cátodo, respectivamente. Es muy interesante señalar que, a pesar de estas variaciones de tamaño, se observó una tendencia similar, pues existe un intervalo de tiempo de exposición durante el cual se obtiene un valor más o menos constante del ángulo de contacto (entre 1 y 10 minutos de exposición), para las condiciones experimentales empleadas. Se observó también un aumento significativo del ángulo de contacto (que puede interpretarse como un aumento en la hidrofobicidad del PTFE) a los 15 minutos de exposición para ambas muestras. Para tiempos de exposición mayores a 15 minutos, el ángulo de contacto vuelve a disminuir.

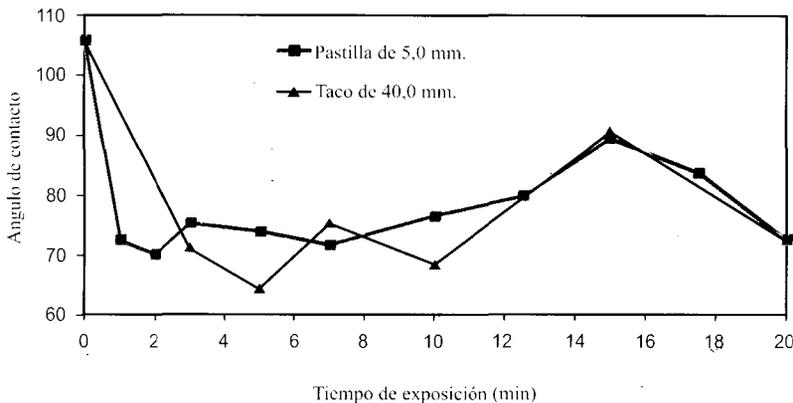


Figura 6. Ángulos de contacto sobre superficies de PTFE paralelas a los electrodos a 5,0 y 40,00 mm del cátodo, en función al tiempo de exposición. [12]

Este mismo fenómeno ha sido reportado por otros investigadores, entre ellos Chan et al. [11] y Mora et al. [13] utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para evaluar la modificación. En trabajos independientes y en diferentes condiciones experimentales, estos investigadores también encontraron que se produce sólo una pequeña disminución de la hidrofobicidad de la superficie de PTFE al tratarlo con el plasma durante 15 minutos, muy inferior a los cambios observados a menores tiempos de exposición.

Se podría justificar este fenómeno según la siguiente propuesta: después de la modificación inicial de la superficie por la introducción de grupos funcionales polares (como OH⁻, COO⁻, NH₂⁻, etc.), la superficie se satura de dichos grupos y los fragmentos de polímeros resultantes serán eliminados de la superficie del PTFE (etching). Luego de eliminarse estos fragmentos, los cuales ya han reaccionado, de las cadenas principales, una nueva superficie queda expuesta, la cual contiene menos grupos polares y, por lo tanto, la muestra presenta mayor ángulo de contacto que para menores tiempos de exposición.

Esta hipótesis es corroborada por nuestra observación para tiempos de exposición mayores de 15 minutos, en los cuales los ángulos de contacto vuelven a disminuir, pudiéndose interpretar este resultado como una modificación y generación de una nueva superficie. Aparentemente, la baja hidrofobicidad de la superficie del PTFE a 15 minutos de exposición es independiente de las condiciones experimentales, del tipo de plasma, potencia y tamaño de los electrodos, así como también de la orientación de la superficie del polímero con respecto al plasma. Para lograr una modificación uniforme de superficies de polímeros, o de cualquier otro material, con un plasma, se requiere que la descarga del experimento sea homogénea y simétrica como en este caso. A pesar de que el plasma produce modificaciones drásticas en la superficie del PTFE volviéndola hidrofílica, esta modificación no es permanente.

En la figura 7 se observa la evolución del ángulo de contacto luego del tratamiento de las superficies con el plasma de aire. Es fácil observar la pérdida rápida de la modificación cuando la muestra es conservada a 100 °C. A temperatura ambiente también se observa un decrecimiento en la modificación (aunque este envejecimiento es lento). La muestra modificada conservada a 100 °C vuelve a presentar un valor

de ángulo de contacto similar a los del PTFE sin modificar apenas después del primer día del tratamiento. Por otro lado, la muestra que se conservó a temperatura ambiente logró recuperar su hidrofobicidad, pero de manera muy lenta. Luego de 60 días del tratamiento, el ángulo de contacto del agua sólo llega a 80°.

Como se puede apreciar en la figura 7, el envejecimiento de la modificación está directamente determinado por el ambiente en el que se conserva la muestra luego de la modificación. La muestra que se sumergió en agua después de ser tratada por el plasma conservó la modificación superficial hasta el fin del seguimiento de los 60 días. Incluso después de 180 días, la superficie modificada mantuvo su ángulo de contacto relativamente constante entre 50° y 60°.

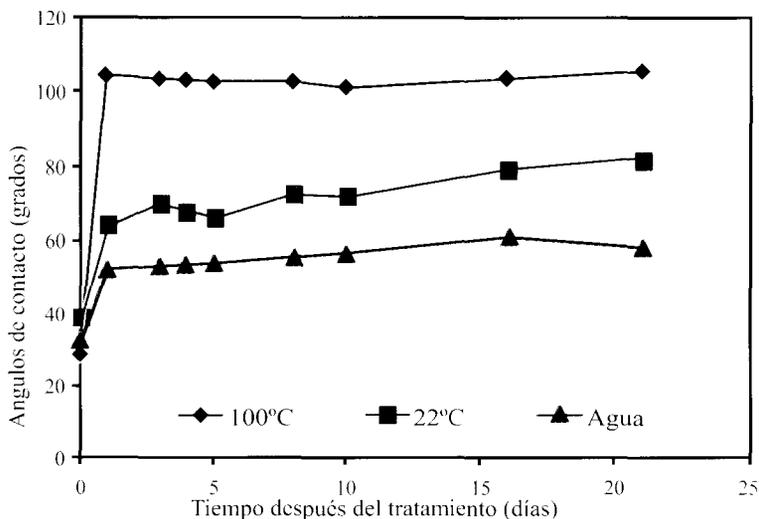


Figura 7. Envejecimiento de la superficie modificada según el ambiente en el que se conserva la muestra. [12]

En un estudio de envejecimiento realizado en poli(éter-éter-cetona) (PEEK), por Brennan et al. [14] se observaron resultados similares. Los científicos evaluaron el envejecimiento con un equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por ángulos de contacto de agua, encontrando una buena correlación entre ambas técnicas. Se ha propuesto que el envejecimiento es ocasionado por el movimiento de los grupos

polares de las cadenas modificadas hacia el interior del material. Esta reorganización de la superficie se encuentra favorecida por la mayor movilidad de cadenas o segmentos de cadena debida a la fragmentación de las mismas por la acción del plasma. Aun cuando no se produzca una disminución significativa del peso molecular, los grupos funcionales polares pueden ser "ocultados" de la superficie por simple rotación de enlaces.

Estos movimientos causan la exposición de una nueva superficie (no modificada) desde el interior del material produciendo un aumento en el ángulo de contacto del agua hasta niveles similares a los originales. Esta observación es sumamente interesante, pues refleja la alta movilidad de las cadenas, o segmentos de cadena, en la superficie de un material altamente cristalino como el PTFE. Sin embargo, debemos señalar que no observamos la inusual caída del ángulo de contacto que observaron Brennan et al.[14] en PEEK, y que atribuyeron a posibles reacciones tardías de radicales libres sin reaccionar y que se encontraban ocultos en el interior del material.

Esta propuesta del ocultamiento de los grupos polares hacia el interior del polímero durante el proceso de envejecimiento se ve reafirmada por nuestra observación de la invariabilidad de la modificación hecha por el plasma cuando la muestra tratada se conserva en un ambiente hidrofílico (en agua). En este caso, los grupos polares permanecen en la superficie por alta afinidad con el ambiente externo. Incluso, luego de 180 días, la muestra no mostró variación significativa en el ángulo de contacto. Sin embargo, cuando se la retiró del ambiente acuoso y se la llevó durante 5 días a 100 °C con un seguimiento continuo, el ángulo de contacto varió drásticamente y tuvo un comportamiento similar al de la muestra que fue colocada en un inicio a 100 °C.

Además, una vez retirada del horno y colocada nuevamente en un ambiente hidrofílico, la muestra recupera gradualmente sus características hidrofílicas al cabo de unos días, lo cual nos indica el retorno de los grupos polares a la superficie. Es decir, estos grupos se encuentran cercanos a la superficie, con lo que podríamos inferir que sólo hubo una rotación de cadenas. Esta última observación no ha sido reportada antes y podría tener interesantes aplicaciones en el desarrollo de materiales capaces de variar sus propiedades según el ambiente en el que se encuentran.

CONCLUSIONES

Ensayos en Quitosana

- El rendimiento de la quitosana a partir de la quitina fue de 97,85 % en atmósfera de nitrógeno, con un grado de desacetilación entre 68 y 72 % en atmósfera de N_2 con un peso molecular $M_v = 1\ 167\ 349$.
- La modificación a partir del 1,1,1,2-tetrafluoroetano dio lugar a la formación de películas hidrófobas; sin embargo este tratamiento es difícil de reproducir.
- La modificación con el plasma de HMDS genera películas hidrófobas y homogéneas. A diferencia de la modificación con 1,1,1,2-tetrafluoroetano, esta nueva modificación es reproducible y permanente en la superficie de la quitosana.

Ensayos en PTFE

- Se comprobó la alta estabilidad del PTFE frente al ataque químico con un agente oxidante fuerte, a temperaturas relativamente elevadas y a la radiación UV.
- Una breve exposición a la descarga luminosa DC de un plasma de aire alteró significativamente las propiedades superficiales del PTFE, convirtiendo su superficie hidrofóbica en hidrofílica.
- El tiempo de exposición óptimo para introducir una modificación considerable, bajo las condiciones experimentales empleadas, se encuentra entre 3 y 10 minutos. Debe señalarse que mayores tiempos de exposición no se traducen en mayor hidrofiliidad de la superficie.
- Las superficies modificadas del PTFE pierden las características de hidrofiliidad luego de ser expuestas al plasma. Las muestras conservadas al aire recobran sus propiedades previas al tratamiento, y a mayor temperatura el envejecimiento de la modificación es más rápido.

- La reversibilidad del envejecimiento se manifiesta en el ángulo de contacto, al cambiar las muestras modificadas por el plasma de un medio a otro muy diferente.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC), a la Dirección Académica de Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú (DAI) y a la Third World Academy of Science (TWAS), por el apoyo económico prestado en la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial al Laboratorio de Plasma de la PUCP, en el que se realizaron los experimentos para este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Macossay, J.; Nakamatsu, J.; Da Silva, R.; *Revista de Química* de la Pontificia Universidad Católica del Perú, **12**(2), 43-52 (1998).
2. Karrer, P.; Mark, J.; *Helv. Chimica Acta*, **12**, 616 (1937).
3. Kirk, R.; Othmer, D.; Scott, J.; Standen, A.; "Enciclopedia de Tecnología Química", unión Tipográfica editorial Hispano-Americana, México, vol. **13**, pp. 426 (1960).
4. Delgado-Aparicio Villarán, L. F.; "Desarrollo de la Física del Plasma", en la Pontificia Universidad Católica del Perú, Mención Honrosa en el Concurso de Investigación (DAI) (1995).
5. Delgado-Aparicio Villarán, L. F.; Chanamé Domínguez, J.; "Identificación Teórica y Experimental de un plasma en una Descarga Gaseosa entre dos Electrodo de Placas Paralelas", VI Simposio Nacional de Física Experimental y Aplicada (FEXAP'96 y EFEX'96), Temuco, Chile (1996).
6. Clark, G. L.; Smith, A. F.; *Journal of Physical Chemistry*, **40**(7), 863-879 (1936).
7. Sang, M. H.; Laboratory of Biomaterial Science, Graduate School of Environmental Earth Science, Seoul National Polytechnic University. (1997). <http://user.chollian.net/~chitin/prechitosan.gif>.
8. Gerenser L. J.; Elman, J. F.; Mason, M. G.; Pochan, J. M.; *Polymer*, **26**, 162 (1985).

9. Socrates, G.; "Infrared Characteristic Group Frequencies", Wiley, New York, (1994).
10. Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F.; *Surf. Interf. Anal.*, **16**, 412 (1990).
11. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H.; *Surface Science Reports*, **24**, 1 (1996).
12. Nakamatsu, J.; Delgado-Aparicio, L.; Da Silva, R.; Soberon, F.; *Journal of Adhesion Science and Technology*, **13**(7), 753-761 (1999).
13. Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F.; *Surf. Interf. Anal.*, **16**, 412 (1990).
14. Brennan, W. J.; Feast, W. J.; Munro, H. S.; Walker, S. A.; *Polymer*, **32**, 1527 (1991).

