

MODIFICACION DE UNA SUPERFICIE DE
POLITETRAFLUOROETILENO CON UN PLASMA DE AIRE

Luis Felipe Delgado-Aparicio V.* , Javier Nakamatsu K.**

INTRODUCCION

Al diseñar un objeto, una de las principales decisiones que se debe tomar es la elección del material y ésta dependerá de las aplicaciones que tendrá el objeto. Generalmente las opciones disponibles involucran materiales metálicos, cerámicos o polímeros. Tal como sucede con los metales y las cerámicas, existen varias clases de polímeros, entre los más conocidos están los comúnmente denominados “plásticos” y los “cauchos”. Los materiales plásticos son, en general, livianos y resistentes a la corrosión y tienen buenas propiedades de dureza y resistencia mecánica en un rango amplio de temperatura. La fabricación de objetos plásticos es rápida, precisa y de bajo costo, y requiere de temperaturas relativamente bajas (comúnmente entre 200 y 300°C). En la actualidad, estos materiales se emplean en muchas aplicaciones para las que tradicionalmente se utilizaban metales, madera, cerámicas o vidrios.

Hoy en día, la tecnología de los plásticos ha alcanzado un grado de desarrollo tal que han dejado de ser simplemente sustitutos de otros mate-

* Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias, Sección Física.
e-mail: a9000528@atenea.pucp.edu.pe

** Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias, Sección Química.
e-mail:jnakama@pucp.edu.pe

riales. Actualmente tienen aplicaciones en las que ningún otro material podría reemplazarlos, posibilitando la fabricación de objetos y herramientas que serían imposibles de hacer con otros materiales. Sin embargo, aún hay mucho por perfeccionar y desarrollar sobre las propiedades de los plásticos. Existen muchas aplicaciones que requieren propiedades específicas que ningún material conocido puede satisfacer. Una forma de optimizar las propiedades de los plásticos es mediante la modificación superficial del material. De esta manera se pueden obtener materiales con ciertas propiedades mecánicas (propiedades de la masa del material: bulk, intrínsecas) mientras que su superficie puede modificarse para tener propiedades diferentes (propiedad superficial).

Existen diversas técnicas para la modificación de superficies de polímeros, desde puramente químicas (tratamiento con solventes, ácidos, bases o reactivos químicos) hasta mecánicas (abrasión de la superficie). La exposición del material a un plasma es una técnica que, adecuadamente usada, puede modificar la superficie de un polímero en forma controlada. Estas modificaciones pueden afectar propiedades superficiales del material, como por ejemplo su resistencia a ambientes corrosivos, hidrofobicidad/hidrofilicidad, biocompatibilidad, dureza, adhesividad, reactividad, entre otras.

Plasma

Fue Empédocles (490-430 A.C.), filósofo griego, quien introdujo la noción sobre los estados de la materia, divididos en tierra, aire, agua y fuego pero no fue sino hasta 1923, que formalmente[†] los físicos I. Langmuir y L. Tonks llamaron plasma (πλάσμα) a cierto estado del gas ionizado cuya definición básica corresponde a la de “una mezcla de partículas cargadas eléctricamente, en la que la carga negativa total de las partículas es igual en módulo a la carga positiva sumaria. De modo que, en conjunto, el plasma es un medio eléctricamente neutro que conduce, a la perfección, la corriente eléctrica” [1]. Se sabe ahora que el plasma es el estado básico en el cual se encuentra la materia en el universo (99%), por ello la importancia de su estudio.

En la actualidad, el estudio de la interacción de un plasma con la materia es de por sí bastante complicado, es posible trabajar con densidades electró-

† Decimos formalmente pues fueron muchos, como Woll, Petrov y el famoso Crooks los que ya habían considerado la existencia del cuarto estado.

nicas e iónicas del orden de 10^{10} - 10^{18} m⁻³ y temperaturas entre 0,5-4 eV, es decir bordear los 45000°C (plasmas fríos, glow discharge plasmas). Por otro lado los plasma termonucleares (calientes), cuya densidad es de por lo menos 10^{22} m⁻³ pudiendo alcanzar una temperatura de 0,1-1 keV ($\cong 10^6$ °C).

Los tipos de plasmas existentes o las formas que conllevan a su creación son diversos. Son familiares los plasmas creados con una suficiente diferencia de potencial entre electrodos como para “romper” el aire o gas presente; así mismo los creados por microondas, por alta frecuencia, por emisión termoiónica entre dos electrodos incandescentes o por un cañón de electrones. Algunos ejemplos cotidianos son los falsos contactos que se producen en las baterías de los automóviles o enchufes, los plasmas luminiscentes que se utilizan en rango publicitario (Helio, Argón, Neón), las descargas producidas en el ambiente como los rayos o relámpagos, o ya más específicamente las auroras boreales. En realidad todo lo que conlleve un rompimiento (descarga) eléctrico generalmente en un medio no conductor (gases).

Modificación de Superficies

La acción de un plasma sobre la superficie de un polímero depende de diversos factores y puede producir modificaciones muy variadas. Una de las posibilidades es la de introducir grupos funcionales a las cadenas del polímero en la superficie, alterando de este modo sus propiedades, como hidrofiliidad, adhesividad y reactividad. El plasma puede, además, fragmentar las cadenas del polímero en la superficie (produciendo una disminución del peso molecular) y cambiar sus propiedades mecánicas. También puede suceder el proceso contrario, es decir, el entrecruzamiento de las cadenas (aumento del peso molecular) lo que generalmente se traduce en una mayor dureza de la superficie del material.

Las propiedades de un polímero que pueden modificarse por la acción de un plasma son pues, diversas y se extienden a numerosas aplicaciones potenciales, desde materiales ópticos, industria automotriz, aeroespacial y electrónica, hasta la medicina [2].

El politetrafluoroetileno (PTFE), comercialmente conocido como Teflon, Algoflon, Fluon y Hostafion, es un polímero altamente cristalino y orientable debido a su estructura regular. El grado de cristalinidad del polímero es generalmente bastante alto (93-98%). El punto de fusión cristalino del PTFE es 327°C y su densidad cristalina 2,30 g/cm³. El peso molecular es general-

mente de varios millones de daltons y debido a su composición, este material es bastante hidrofóbico. El PTFE es extremadamente resistente al ataque por agentes corrosivos o disolventes. Sólo los metales alcalinos, ya sea fundidos o disueltos en NH_3 , atacan al polímero. Debido a su gran resistividad térmica, las propiedades mecánicas y eléctricas del material no cambian durante largos intervalos (meses), incluso a temperaturas tan elevadas como 250°C . El PTFE es resistente al desgaste y a la deformación bajo carga, posee buena rigidez y resistencia a la compresión. Además, tiene excelente resistencia al calor y a la intemperie, y un inusualmente bajo coeficiente de fricción. Tiene propiedades eléctricas extremadamente buenas, su constante dieléctrica es baja (2,0) y su factor de pérdida, a todas las frecuencias ensayadas, es uno de los más bajos conocidos para sólidos.

El ángulo de contacto de avance es el ángulo que forma una gota de un líquido al ser depositada sobre una superficie sólida y es una medida de la energía superficial del material. Ángulos bajos (superficie mojada) indican una alta energía superficial. El agua es un líquido muy útil en mediciones de ángulos de contacto pues posee una tensión superficial elevada (aproximadamente 73 mN/m en aire).

Si bien el ángulo de contacto es una indicación del tipo de interacciones sobre la superficie de un material, la adhesividad de ésta no puede ser correlacionada directamente a esta propiedad pues existe la posibilidad que la modificación produzca una película delgada muy débilmente unida al resto del material. En este caso, una mayor capacidad de interacción de la superficie no se traduce en una mejor adhesividad. La aparición de estas películas débiles se pueden producir por el corte de las cadenas del polímero y/o a la falta de entrecruzamientos en la superficie.

PARTE EXPERIMENTAL

La campana de vidrio Pyrex, de $36,3\text{cm}$ de altura y $19,0\text{cm}$ de diámetro interior (Φ), que se muestra en la figura 1, es la que circundó la atmósfera de aire en la cual se efectuó la descarga de plasma gaseosa. Dentro de ella, fueron colocados dos electrodos de acero de $5,0\text{cm}$ de diámetro separados $6,7\text{cm}$ con sus soportes de $1/4''$ bien aislados.

La presión reinante en su interior, alcanzada con la ayuda de una bomba mecánica, fue medida con un vacuómetro Balzers con un rango de medición entre 10^{-3} - 10^2mbar (5 órdenes de magnitud).

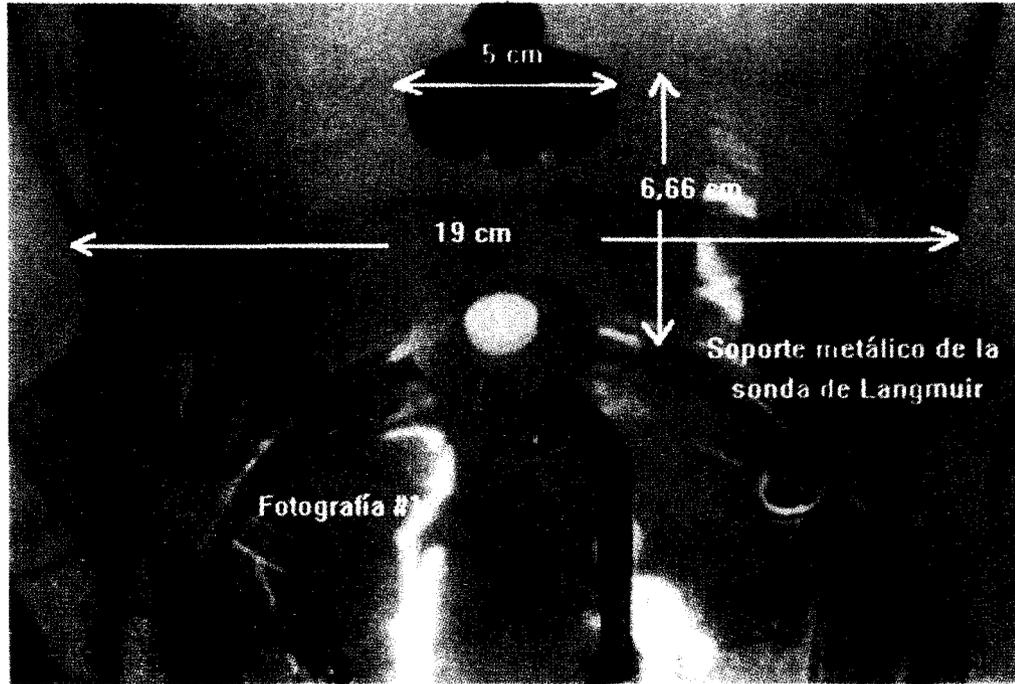


Figura 1. Fotografía de la cámara de vacío mostrando los electrodos y la muestra de PTFE sobre el cátodo.

El circuito eléctrico necesario para sostener la descarga fue hecho en los laboratorios de la Universidad, utilizando un transformador elevador de 110 a 5000 voltios, un puente de diodos de hasta 12kV, seis condensadores en paralelo de baja capacitancia y dos de alta potencia de 15kV y 0,05 μ F cada uno. En resumen el circuito actúa como una fuente DC: 0-5kV, con un voltaje de rizado del orden de décimas de por ciento. En serie con la descarga de plasma se colocó una resistencia de 12k Ω para limitar la corriente y entregar un valor de ésta mucho más estable. Producida la descarga, los valores de voltaje y corriente en el sistema fueron obtenidos por medio de un Variac asociado al transformador elevador. La caracterización de algunas descargas luminosas han sido hechas en los Laboratorios de la Sección Física de la PUCP [3,4].

Una pastilla de PTFE, de 1,905cm de diámetro y 5,00mm de altura fue usada en el experimento, como se observa en la figura 1, ésta se colocó en el centro del cátodo para así guardar la simetría del problema.

Luego de hechas las mediciones eléctricas de voltaje, corriente, resistencia y potencia disipada en el circuito, a tiempos de exposición de 3, 5, 10 y 15 minutos, se procedió a la iluminación, magnificación y cálculo del ángulo de contacto sobre las superficies tratadas, utilizándose para este caso agua destilada (pH=7) y soluciones buffer con pH básico (9,8) y ácido (3,1).

DISCUSION DE RESULTADOS

Importante siempre para el estudio de los plasmas es la información que se pueda obtener de las señales eléctricas. Un reporte sobre éstas a diferentes niveles de presión y distancias de separación (gap) fueron presentadas al Concurso de Investigación de la DAI (Dirección Académica de Investigación de la Universidad Católica) del año pasado [4]. Debido a la presencia de un aislante colocado sobre el cátodo el comportamiento es algo distinto.

En la figura 2, gráfica característica V (Voltios) vs. I (mA), se puede encontrar una mezcla entre descargas normales y anormales en las cuales prima en un inicio la expansión radial llamada *repulsión iónica* sostenida (propiedad fundamental en teoría de descargas gaseosas). Sin embargo, al final de las exposiciones de 5, 10 y 15 minutos se observan comportamientos extraños, esto se debería a que se dejó a la descarga sin aumento exterior de corriente, es decir, empezó a contraerse por sí sola repeliendo la mencionada expansión. Es justamente por este motivo, que en la región anormal de la descarga, se

observa un aumento del potencial entre electrodos y una estabilización o pequeña disminución de la corriente ($dR > 0$).

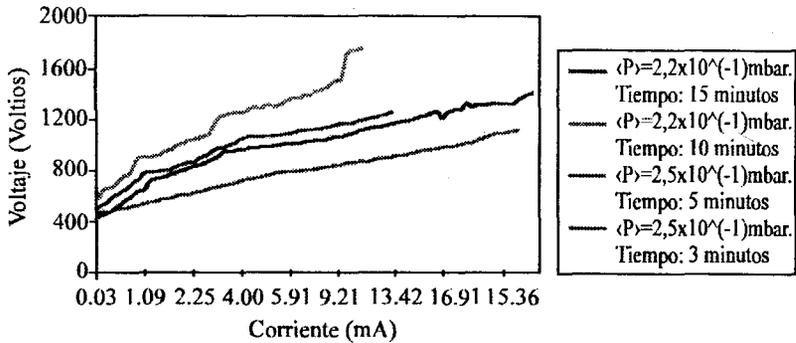


Figura 2. Variación del voltaje en función de la intensidad de corriente.

En la figura 3, R (k-ohms) vs. I (mA), observamos lo que generalmente en la física de los plasmas, constituye una característica esencial, un $dR < 0$. Lo que sucede, y esto tiene mucho que ver con las descargas normales, es que a un determinado potencial constante de funcionamiento, es el mismo plasma el que va ionizando sus propias fronteras, produciendo así un decaimiento en la resistividad de la muestra, por lo tanto una mayor población cargada, electrónica e iónica y un aumento de corriente considerable hasta en dos órdenes de magnitud.

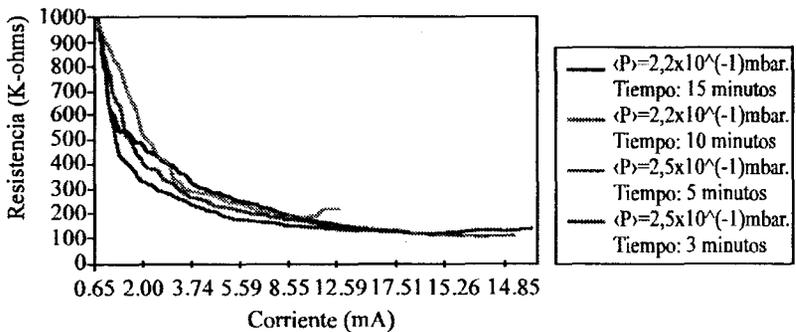


Figura 3. Variación de la resistencia en función de la intensidad de corriente.

Esta disminución entonces, no tiene una forma desordenada, por el contrario si reemplazamos en la conocida ley de Ohm, para potenciales constantes, nos damos cuenta que estamos trabajando con decaimientos hiperbólicos y no exponenciales como en un principio de nuestros estudios se supuso. Al revisar con detenimiento las partes finales de la gráficas de resistencia, puede observarse un incremento de éstas sobretudo para las descargas expuestas durante 10 y 15 minutos, ya que como se explicó anteriormente, se les “dejaron solas”. No se incluye en las gráficas características los valores iniciales en los cuales se ha producido la descarga como 3869, 2500, 5180 y 14900kΩ para las descargas con 3, 5, 10 y 15 es minutos de exposición, respectivamente. Se han omitido para poder observar la variación de resistencia en plena curvatura de la exponencial y no en la parte inicial donde se simula prácticamente una recta.

En la figura 4, se debe considerar los comportamientos anteriores, ya que con las gráficas de 5 y 15 minutos de exposición obtuvimos más regiones normales, es decir más regiones donde la resistencia de la descarga es constante, obteniendo por ende una relación parabólica entre potencia y corriente: $P=I^2R$.

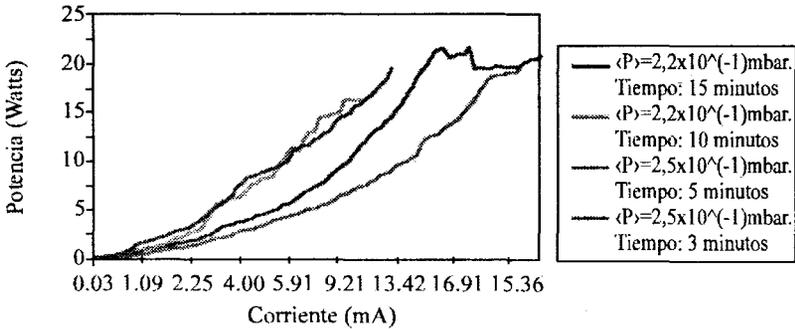


Figura 4. Variación de la potencia en función de la intensidad de corriente.

Definitivamente, los valores de energía promedio total disipada en el circuito eléctrico (Tabla) no son el fiel reflejo de la potencia absorbida por la pastilla de PTFE pero dan una referencia, pues es justamente ésta la que ha estado en contacto con el plasma. Hemos observado en la pastilla que estuvo en contacto con el plasma durante 15 minutos, que luego de tal exposición, la coloración de toda la superficie cambió de un blanco a un amarillo pálido (beige).

Tabla. Potencia y energía promedio total en el circuito

Tiempos de exposición en el plasma de aire (minutos)	Potencia promedio disipada en el circuito (Watts)	Energía promedio total disipada en el circuito para c/u de los tiempos (kJ)
3	10,024695	1,844551
5	9,98084	2,994252
10	8,41148	5,0646888
15	10,654155	9,5887395

Como se observa en la figura 5, la pastilla tiene contacto con dos regiones del plasma gaseoso bien definidas. La primera y prácticamente despreciable (10^{-6} m para este tipo de descargas glow), llamada Espacio Oscuro de Aston, correspondiente a la Longitud de Apantallamiento (Shielding) de Debye y donde se acumulan los electrones producidos por la emisión secundaria. El Brillo Catódico o Vaina (Sheath) Catódica, la segunda zona en mención y la primera en luminosidad, es debida a la recombinación existente entre la población iónica catódica y los electrones emitidos por éste (secundarios). Esta es la zona de mayor interacción química.

Las medidas de los ángulos de contacto sobre superficies de PTFE sujetas a diferentes tiempos de exposición al plasma indican, pues, los cambios en



Figura 5. Fotografía del plasma gaseoso, se aprecia la muestra de PTFE sobre el cátodo

las energías de superficie del material. El PTFE sin modificar posee una baja energía superficial, el ángulo de contacto de avance de una gota de agua destilada sobre éste, es de unos $105,5^\circ$. Los ángulos de contacto de avance de soluciones ácida (buffer de $\text{pH}=3,1$) y básica (buffer de $\text{pH}=9,8$) son 115° y $104,5^\circ$, respectivamente.

De acuerdo a la gráfica de la figura 6, el efecto de la exposición del PTFE al plasma es muy marcado. Los ángulos de contacto de avance disminuyen considerablemente, lo que corresponde a un incremento de la energía superficial del material. El grado de modificación de la superficie depende del tiempo de la exposición y de la potencia de la descarga. El mayor efecto, para el caso del agua, se observó cuando el PTFE fue expuesto por 10 minutos a una descarga promedio de 8,4114 Watts.

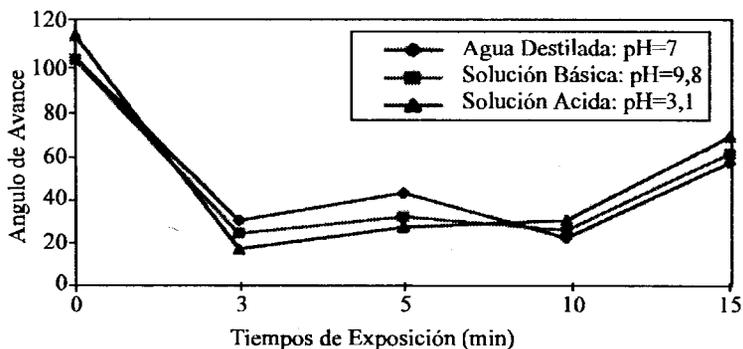


Figura 6. Medidas del ángulo de avance de gotas de $25\mu\text{L}$ de agua destilada y soluciones buffer ácida y básica sobre superficies de PTFE sometidas a la acción del plasma por diferentes intervalos de tiempo.

El tiempo de mayor exposición a que fue sometido el PTFE fue de 15 minutos, sin embargo, se observa un incremento de los ángulos de avance, tanto del agua destilada como de las soluciones ácidas y básicas, con respecto al material expuesto por 10 minutos.

En estudios de modificaciones de superficies de PTFE y otros polímeros fluorados con plasmas, Matienzo et. al.[5] postulan un aumento en el contenido de oxígeno atómico sobre la superficie del material al ser tratado con un plasma. Los mismos investigadores encuentran una relación lineal entre la concentración de oxígeno y el ángulo de contacto de una gota de agua sobre

la superficie tratada; a menor ángulo de contacto, mayor concentración de oxígeno atómico en la superficie.

Se han propuesto diversos mecanismos de modificación de superficies por plasmas [6], ellos van desde una simple remoción de materiales adsorbidos en la superficie y reacciones químicas del material con el gas, hasta el entrecruzamiento de cadenas en la superficie. Cuando se trabaja en atmósferas de aire u oxígeno, es probable que el oxígeno atómico generado por el plasma sea la principal especie reactiva. Sin embargo, lo más probable es que el oxígeno atómico es tan sólo el iniciador de una serie compleja de reacciones sobre la superficie.

CONCLUSIONES

La exposición de la muestra de PTFE al plasma de aire produce una modificación en la superficie del polímero siendo ésta mayor para muestras expuestas al plasma entre 3 y 10 minutos. Esta modificación hace que el ángulo de contacto de avance del agua y soluciones ácidas y básicas disminuyan considerablemente, ya que aumenta la energía de superficie del PTFE, disminuyendo su hidrofobicidad.

La diferencia entre los ángulos de contacto del material sin modificar (patrón) y los modificados pueden ser hasta de un máximo promedio de 77,01%, 74,1% y 76,66% para el agua, la base y el ácido respectivamente.

Aparentemente la exposición de PTFE por 15 minutos al plasma produce modificaciones diferentes a exposiciones de 10 minutos o menos. Así lo demuestran el incremento del ángulo de contacto de avance del agua y soluciones ácida y básica, como el cambio de coloración de la muestra.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen profundamente la colaboración y motivación del Dr. Luis Matienzo, IBM Corporation, Endicott, NY, EEUU. Al Dr. Fernando Vilca, Coordinador de la Sección Física de la PUCP, por el apoyo brindado a la realización de este trabajo y al Sr. Hugo García por permitirnos el uso de su cámara de video. A la Fundación Volkswagen por la donación que hicieron por intermedio del Dr. Richard Korswagen, de un vacuómetro Balzers a la Sección Química de la PUCP.

BIBLIOGRAFIA

1. Milantiev, V.; Temko, S. (1983) *Física del Plasma* Editorial MIR: Moscú.
2. Lee, S.D.; Hsiue, G.H.; Kao, C.Y.; Chang, P.C.T. (1996) *Biomaterials*, 17, 587.
3. Delgado-Aparicio Villarán, L.F.; Chanamé Domínguez, J. (1996) *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.
4. Delgado-Aparicio Villarán, L.F. (1995) *Desarrollo de la Física del Plasma en la Pontificia Universidad Católica del Perú*, Mención Honrosa en el Concurso de Investigación (DAI).
5. Matienzo, L.J.; Zimmerman, J.A.; Egitto, F.D. (1994) *J. Vac. Sci. Technol*, A 12, 5.
6. Hall, J.R.; Westerdahl, C.A.L.; Devine, A.T.; Bodnar, M.J. J. (1969) *Appl. Polym. Sci.*, 13, 2085.