



EXPEDIENTE	IMDEEA/2017/18
ACRÓNIMO	FUNCGOODS
PROGRAMA	PROYECTOS DE I + D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS
TÍTULO DEL PROYECTO	METODOLOGÍA PARA FUNCIONALIZACIÓN DE BIENES DE CONSUMO (CALZADO) MEDIANTE FABRICACIÓN ADITIVA

Entregable E4.1.
**INFORME DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PISOS
FUNCIONALIZADOS MEDIANTE PLASMA**

Contenidos

1. OBJETIVOS.....	3
2. FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE TECNOLOGÍA PLASMA.....	3
2.1 Introducción al tratamiento superficial por plasma.....	3
2.2 Tratamiento superficial por plasma.....	5
2.3 Caracterización de materiales tratados por plasma.....	9
3. CONCLUSIONES.....	14
4. REFERENCIAS.....	14
5. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS.....	16
5.1 Listado de tablas.....	16
5.2 Listado de figuras.....	16

1. OBJETIVOS

- ✓ **OB1_PT4:** Modificar superficialmente mediante aplicación de plasma una serie de pisos para modificar sus características de rugosidad.
- ✓ **OB2_PT4:** Modificar superficialmente mediante aplicación de plasma una serie de pisos para modificar sus características hidrofóbicas.
- ✓ **OB3_PT4:** Caracterizar las propiedades adquiridas de las suelas modificadas superficialmente.

2. FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE TECNOLOGÍA PLASMA

2.1 Introducción al tratamiento superficial por plasma

Un plasma es un gas cuasi neutro de partículas cargadas y neutras, las cuales exhiben un comportamiento colectivo. Se dice que el estado plasma es el cuarto estado de la materia, ya que la materia cambia su estado de agregación cuando se le aplicación energía de la siguiente forma:

Sólido → Líquido → Gas → Plasma

Cuando a un gas constituido por átomos y/o moléculas (neutros) se le suministra suficiente cantidad de energía, los átomos comienzan a ionizarse y surgen en el gas partículas con carga eléctrica (iones y electrones). Cuando el número de partículas cargadas es suficientemente grande como para que el comportamiento dinámico del sistema quede determinado por fuerzas electromagnéticas y no por colisiones binarias entre partículas neutras, el gas se transforma en plasma.

El tratamiento superficial por plasma es una técnica efectiva y eficiente para optimizar o generar ciertas características en las superficies de prácticamente cualquier material sin la necesidad de utilizar otros productos químicos más allá del gas con que se opera.

La tecnología plasma puede ser utilizada con diferentes fines:

- Limpieza de superficies
- Activación superficial
- Micrograbado (etching)

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

- Recubrimientos superficiales con otros materiales
- Mejora de la adhesión de sustratos

La aplicación de un tratamiento por plasma, mejora las propiedades superficiales y no afecta las propiedades generales del material tratado.

Los sistemas de plasma a baja presión tienen la capacidad de realizar tratamientos de limpieza, activación, grabado y recubrimiento poliméricos (PE-CVD) a escala microscópica.

La activación aumenta la capacidad de adhesión de la superficie de un material debido al aumento de radicales libres en la superficie del material como consecuencia de la interacción con el plasma.

Una vez realizada la activación de la superficie, la interacción continuada con el plasma conduce a la reacción de los iones del mismo con los átomos de la superficie, produciendo una micrograbado superficial o *etching*. Este proceso tiene como resultado la eliminación de gran cantidad de material, lo cual puede usarse para impartir microrugosidad o una estructura más profunda a las superficies.

Adicionalmente, cuando se introducen monómeros en un sistema de plasma, los tratamientos de superficie pueden añadir capas ultradelgadas a una superficie, como recubrimientos poliméricos para impartir propiedades funcionales a los materiales (ej. Hidrofobicidad, etc.). Este proceso se denomina polimerización por plasma (PECVD, *plasma enhanced coating vapor deposition process*) y presenta un enorme potencial por las ventajas que ofrece y la variedad de aplicaciones en las que se puede aprovechar. La utilización de un sistema de plasma acelera el proceso de recubrimiento y disminuye el choque térmico sobre las piezas de trabajo, lo cual es particularmente importante cuando se trabaja con sustratos sensibles a temperaturas elevadas.

La PECVD es una técnica diseñada para crear películas delgadas o ultradelgadas sobre la superficie de un sustrato. Algunas de las ventajas que ofrece esta técnica de recubrimiento con plasma son: (1) la posibilidad de depositar una gran variedad de materiales sobre el sustrato o piezas de trabajo para conferirles propiedades específicas (por ejemplo, carbono tipo diamante para reducir el desgaste de autopartes, o compuestos de silicio con propiedades aislantes, como SiO₂ o Si₃N₄, sobre dispositivos electrónicos); (2) la operación a temperaturas bajas, ideales para sustratos termosensibles; (3) la obtención de películas delgadas de gran calidad, espesor uniforme y resistentes al resquebrajamiento; (4) buena adhesión de la película al sustrato; (5) la capacidad para recubrir incluso piezas de geometría compleja, y (6) velocidades elevadas de deposición.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

Este tipo de procesos constituyen una alternativa más sostenible a los procesos químicos convencionales y se utilizan fundamentalmente para dotar de valor añadido a los productos en los que se aplica, generando así una reducción en los costes de producción.

2.2 Tratamiento superficial por plasma

2.2.1. MATERIALES

Se han preparado muestras de dimensiones 2x2 cm de un poliuretano termoplástico comercial (TPU) mediante impresión 3D para tratarlas con plasma y depositar recubrimientos para conseguir propiedades hidrofóbicas. Para su fabricación, se ha utilizado una impresora 3D de fusión de filamento.



Figura 1. Probetas de poliuretano termoplástico obtenidas mediante impresión 3D.

Previamente al tratamiento mediante plasma, se realiza una limpieza superficial con alcohol isopropílico (IPA) utilizando un algodón (ver Figura 2). Posteriormente, se deja secar durante 20 min al aire libre.

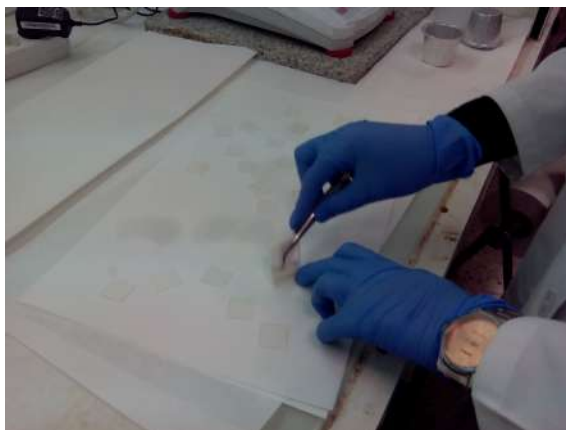


Figura 2. Limpieza con isopropanol de las probetas obtenidas mediante impresión 3D.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

2.2.2. TRATAMIENTO POR PLASMA DE BAJA PRESIÓN

El tratamiento se realiza utilizando un sistema de tratamiento a baja presión, PLASMA SYSTEM TYPE NANO (Diener Electronic Vertriebs GmbH), adquirido parcialmente en el marco de este proyecto (ver Figura 3).



Figura 3. Sistema de tratamiento superficial por plasma a baja presión utilizado.

De acuerdo al plan de trabajo propuesto, se han aplicado dos tipos de tratamiento sobre los materiales considerados:

- Incremento de la rugosidad superficial. Este incremento de la rugosidad produce un aumento del área eficaz de contacto con otras superficies, lo cual contribuirá a incrementar su interacción y disminuir el resbalamiento de dichas suelas.
- Recubrimiento hidrofóbico mediante deposición polimérica de silanos.

Previamente al tratamiento de los materiales mediante plasma se realiza una caracterización básica de las propiedades superficiales de los mismos. Los resultados se incluyen en el apartado 2.3.2

2.2.2.1. Tratamiento para incrementar la rugosidad superficial

Se realiza una activación superficial prolongada en atmósfera de diferentes gases (Oxígeno y Argón). La Tabla 1 muestra las condiciones de trabajo empleando plasma de Oxígeno y Argón.

Tabla 1. Condiciones experimentales de tratamiento de *etching* por plasma.

Parámetros del plasma						
Material	Gas	Frecuencia (MHz)	Tiempo de activación (min)	Potencia (%)	Presión (mbar)	Potencia (%)
TPU	Oxígeno	13,6	15	50	0.15	13
	Argón	13,6	15	50	0.15	13

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se evaluó la rugosidad superficial producida por un tratamiento de activación prolongado en atmósfera de gases diferentes, es decir, en una atmósfera inerte (Ar) y una atmósfera oxidante (O₂).

Las superficies de los materiales tratados presentan pequeñas cavidades (*etching*) producidas por la acción del plasma, incrementando de esta forma el área superficial y la rugosidad. A modo de ejemplo, la Figura 4 muestra la superficie del material tratado en atmósfera de O₂.

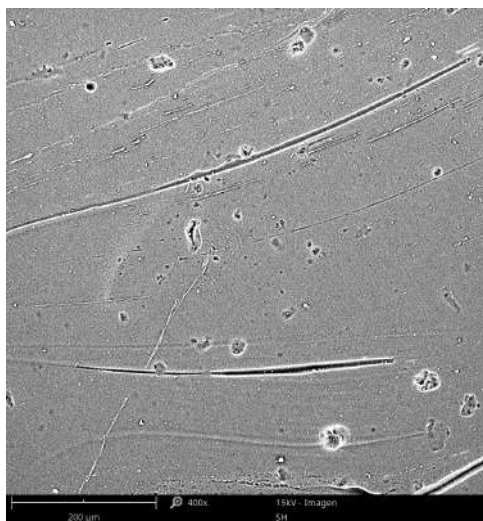


Figure 4. Imágenes SEM de las superficies tratadas por plasma en atmósfera de O₂.

Adicionalmente, la influencia del gas utilizado en el proceso de etching en la química superficial del material TPU tratado por plasma se evaluó mediante espectroscopía FTIR. La Figura 5 muestra los espectros FTIR del material sin tratar, del material activado en presencia de un gas oxidante como el oxígeno y del mismo material tratado en presencia de un gas inerte como el argón.

Los espectros FTIR no muestran diferencias significativas entre sí. En el caso del argón no se esperan modificaciones químicas en la superficie del material ya que se trata de un gas inerte. Sin embargo, sería de esperar un aumento de las especies oxidadas en la superficie del material al ser tratado por plasma de oxígeno. El que no aparezcan dichas modificaciones en el espectro FTIR podría indicar que se ha

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

producido un proceso de ablación superficial (eliminación de material) como consecuencia de un tiempo prolongado de la superficie del material en un atmosfera oxidante.

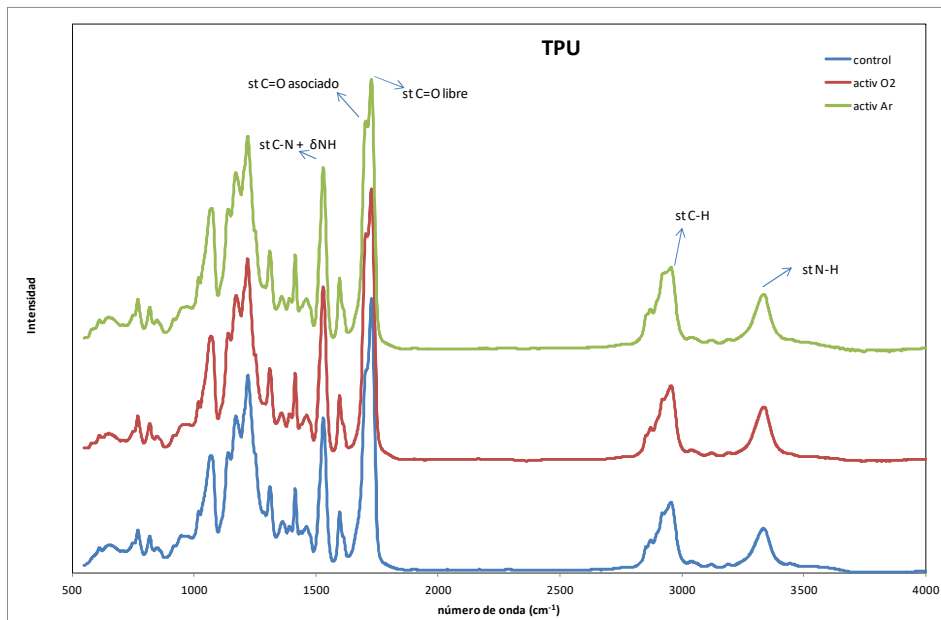


Figure 5. Espectros FTIR de los materiales tratados mediante *etching* por plasma de oxígeno y argón.

2.2.2.1. Deposición polimérica por plasma de silanos

El proceso de polimerización por plasma consta de dos fases:

1. Activación con plasma de la superficie del material para conseguir una superficie hidrofílica que facilite la deposición posterior del recubrimiento (silano).
2. Deposición del recubrimiento hidrofóbico mediante plasma

Para la selección del silano a utilizar, se realiza una revisión bibliográfica inicial en diferentes bases de datos científicas y se contacta con diferentes proveedores comerciales. Finalmente se selecciona el hexametildisiloxano (HMDSO) como el más adecuado para la aplicación considerada.

La Tabla 2 muestra las condiciones de tratamiento de activación por plasma.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

Tabla 2. Condiciones experimentales de tratamiento de *etching* por plasma.

Parámetros del plasma (Activación)						
Muestra	Gas	Frecuencia (MHz)	Tiempo de activación (min)	Potencia (%)	Presión (mbar)	Altura muestra (cm)
M13	Oxígeno	13,6	15	100	0,15	7

Tras la activación superficial del material se realiza una medida de ángulos de contacto para comprobar que el tratamiento aumenta la energía superficial del mismo, lo cual se traduce en una disminución del ángulo de contacto. Los resultados se incluyen en el apartado 2.3 del presente documento.

La Tabla 3 muestra las condiciones de tratamiento de polimerización por plasma utilizadas en la fase 2 (recubrimiento polimérico por plasma).

Tabla 3. Condiciones experimentales de tratamiento de polimerización por plasma.

Parámetros del plasma (Recubrimiento polimérico)							
Muestra	Gas portador	Monómero	Caudal (μl/min)	Tiempo de recubrimiento (min)	Potencia (%)	Presión (mbar)	Altura muestra (cm)
M14	Argón	HDMSO	80	15	50	0,200	7

2.3 Caracterización de materiales tratados por plasma

2.3.1. ESPECTROSCOPIA FTIR

Las propiedades químicas de la superficie de los materiales tratados, así como la efectividad del plasma para producir la polimerización del monómero y así el recubrimiento, se han evaluado mediante espectroscopía infrarroja dotado con Transformada de Fourier (FTIR), utilizando un equipo VARIAN 660-IR spectrometer (Varian Australia PTY LTD, Australia) y el método de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

Para analizar la influencia del tipo de gas en la activación del TPU con plasma, se utilizaron oxígeno y argón. En la Figure 6 se incluyen los espectros FTIR del material sin tratar y del material activado superficialmente mediante plasma de oxígeno. El espectro del material sin tratar muestra las bandas típicas de un poliuretano termoplástico. La activación con plasma de

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

oxígeno produce un aumento de la intensidad de la banda a 1702 cm^{-1} debido a la formación de nuevas especies con grupos carbonilo o una distribución diferente de los grupos éster asociados respecto a la de los grupos éster libres en el TPU.

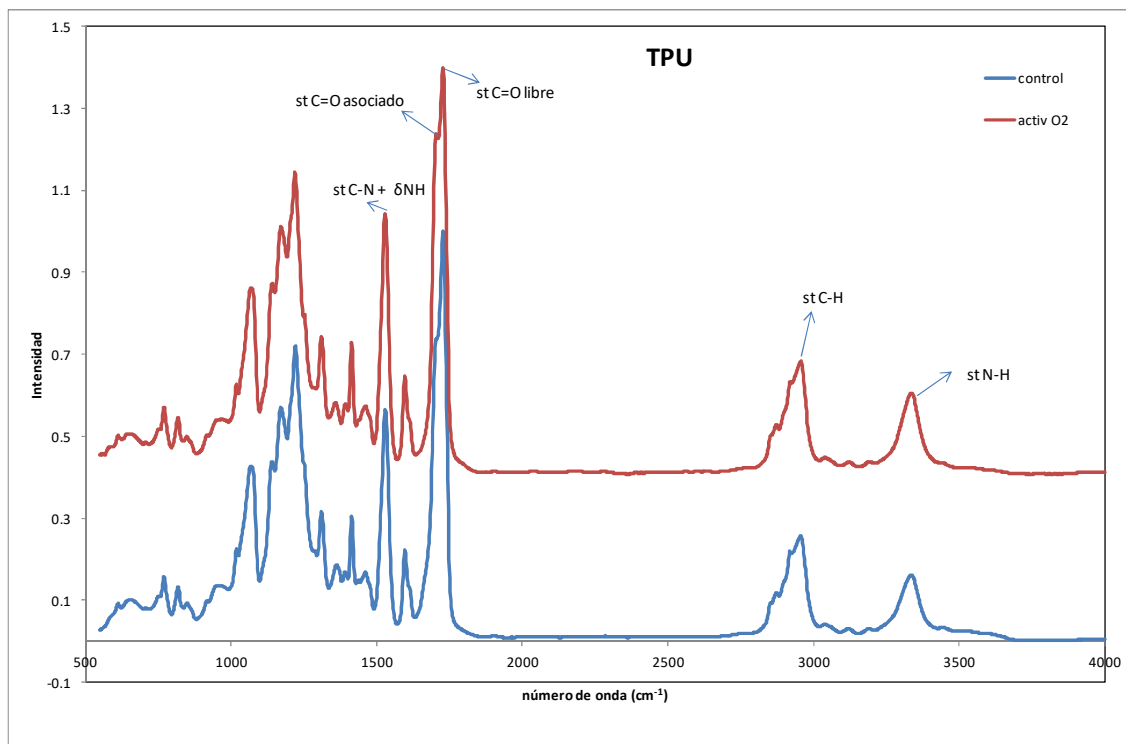


Figure 6. Espectros FTIR del TPU sin tratar y activado superficialmente con plasma de oxígeno.

En la Figura 6 se incluye el espectro FTIR de TPU recubierto de HMDSO polimerizado por plasma tras la activación con O₂. El espectro muestra las bandas características del TPU así como la presencia de nuevas bandas características del recubrimiento depositado sobre la superficie del material. En la Figura 7 se muestra el espectro FTIR del recubrimiento. El espectro muestra claramente las bandas características de un polisiloxano, en este caso el HMDSO. Las bandas 2956 cm^{-1} y 1257 cm^{-1} se atribuyen a st C-H y $\delta_{\text{sy}}(\text{Si-})\text{CH}_3$, respectivamente. La absorción a 1039 cm^{-1} se atribuye a st Si-O-Si , mientras que la banda a 840 cm^{-1} y 800 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones tales como $\gamma\text{ Si-C}$ y $\gamma(\text{Si-})\text{CH}_3$.

Los resultados obtenidos mediante FTIR indican que las condiciones son adecuadas para producir la polimerización del monómero (HMDSO).

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

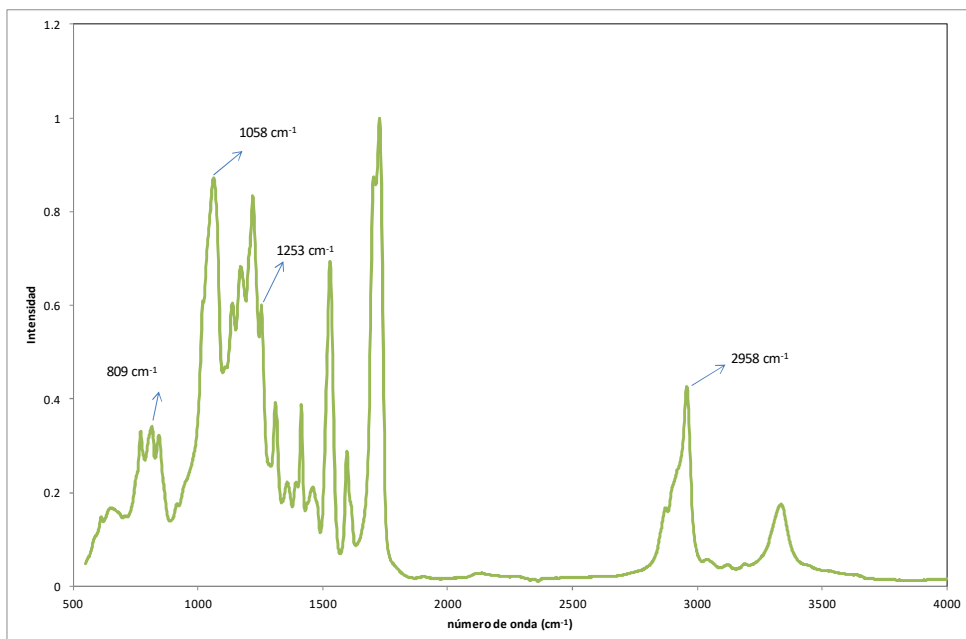


Figure 7. Espectro FTIR del TPU recubierto por plasma.

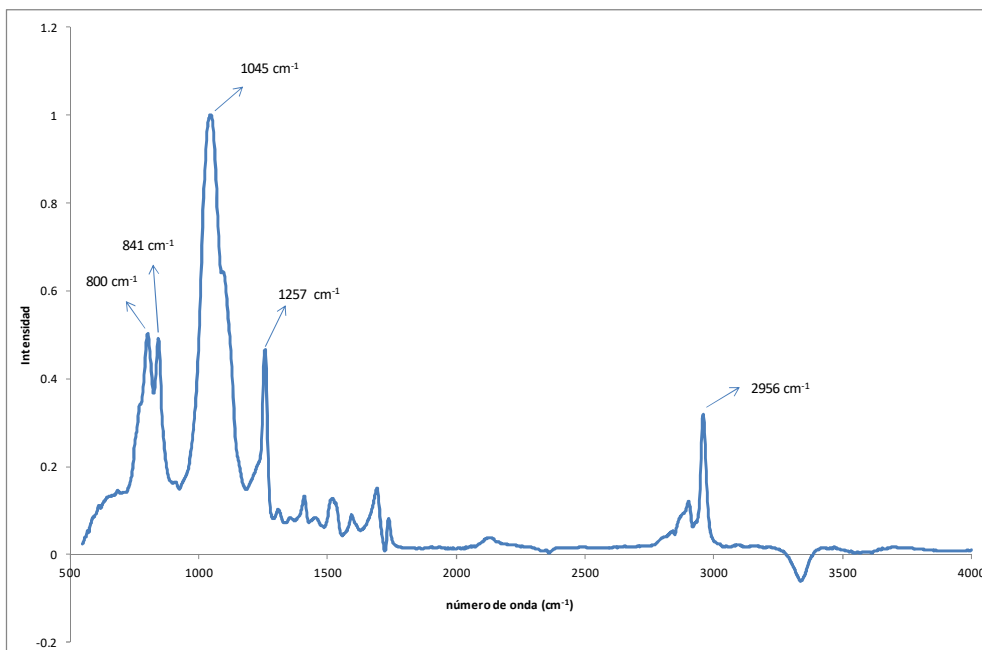


Figura 8. Espectro FTIR del recubrimiento superficial obtenido mediante polimerización del HMDSO.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

2.3.2. MEDIDA DE ÁNGULOS DE CONTACTO

La hidrofobidad del recubrimiento obtenido por plasma se evaluó mediante la determinación de ángulos de contacto.

El ángulo de contacto (Θ) es el ángulo que forma un líquido respecto a la superficie de contacto, generalmente un sólido, y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Este ángulo proporciona una medida de la inversa de la mojabilidad, ya que la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana aumenta con la disminución del ángulo de contacto. La medida de ángulos de contacto se realiza según el procedimiento descrito en la norma internacional UNE EN 828. "Adhesivos. Mojabilidad. Determinación por medida de ángulo de contacto de la tensión superficial crítica de la superficie sólida.

La determinación de los ángulos de contacto en los diferentes materiales se llevó a cabo utilizando agua bidestilada. El procedimiento utilizado ha sido el siguiente:

- ✓ En primer lugar, se limpian las probetas de poliuretano (por la parte brillante) con un algodón impregnado en isopropanol, dejando secar durante al menos 20 min.
- ✓ Antes de realizar las medidas, se satura la cámara del goniómetro con el líquido de medida esperando un tiempo de unos 20 min para que se alcance el equilibrio líquido-vapor en el interior de la cámara.
- ✓ Transcurrido este tiempo, se introduce la probeta del material para acondicionarla durante 10 min.
- ✓ A continuación, se deposita una gota de 5 μ L del líquido patrón con el que se ha saturado la cámara. Se determina el ángulo inicial ($t=0$ min) y tras 2 min, tiempo de relajación de la gota.
- ✓ Por último, gracias al sistema de visión del goniómetro y al software desarrollado en INESCOP, se obtiene el valor del ángulo de contacto del líquido patrón sobre la superficie del material. La energía superficial se obtiene mediante la aplicación de la ecuación de Owen-Wendt.
- ✓ El procedimiento se realiza por triplicado para cada material.

En la Tabla 4 se incluyen los valores de los ángulos de contacto determinados el agua bidestilada como líquido patrón.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

Tabla 4. Ángulos de contacto y energía superficial de los materiales tratados por plasma de baja presión.

Muestra		Nº de muestr as	Ángulos de contacto (θ)
			Agua
M1-M6	Material sin tratar (patrón)	1	59
M10	Material activado por plasma (1 probeta)	1	21
M13	Material activado por plasma (5 probetas)	5	48
M14	Material activado por plasma + recubrimiento HMDSO	4	90

En la Figura 9 se puede apreciar el diferente comportamiento que experimenta la gota de agua al contactar con la superficie del material, en función el tipo de tratamiento que recibe la muestra.

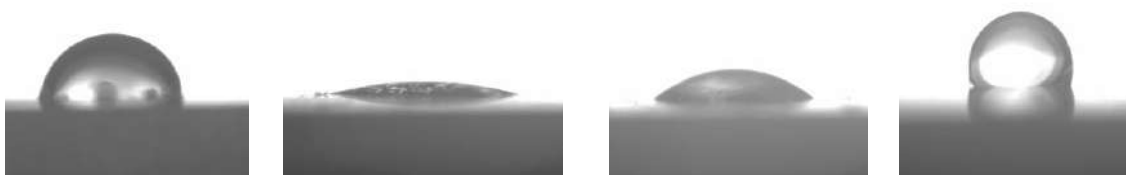


Figura 9. Muestra 5 (Patrón), muestra 10 (Material activado por plasma – una probeta), muestra 13 (Material activado por plasma – 5 probetas), muestra 14 (Material activado por plasma y recubrimiento con HMDSO).

2.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología superficial de los materiales tratados superficialmente por plasma se ha evaluado mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo Phenom ProX. En la Figura 10 se muestran las micrografías obtenidas mediante SEM del material obtenido mediante impresión 3D (TPU) sin tratar (A), tras el proceso de activación con oxígeno (B) y del recubrimiento obtenido mediante polimerización del HMDSO por plasma (C).

Claramente se puede observar como las diferentes etapas del tratamiento modifican notablemente la superficie del material.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

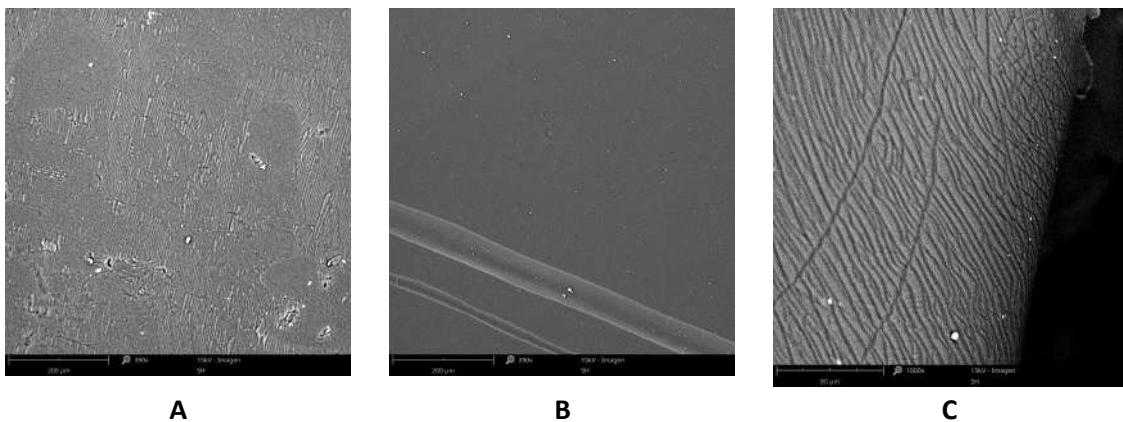


Figure 10. Imágenes SEM de la superficie del material obtenido mediante impresión 3D sin tratar (A); tras el proceso de activación por plasma (B); material recubierto mediante polimerización por plasma.

3. CONCLUSIONES

La tecnología de plasma de baja presión permite modificar las propiedades superficiales de un material. Los resultados obtenidos en el presente estudio han demostrado la viabilidad de la tecnología para producir *etching* superficial. No obstante, faltaría comprobar si el aumento de la rugosidad generado es suficiente para influencia en las propiedades de resistencia al deslizamiento del material.

Por otro lado, los resultados obtenidos constituyen una prueba de concepto que demuestra que la tecnología plasma es viable técnicamente para la funcionalización de objetos obtenidos mediante impresión 3D. En este caso, la aplicación de un recubrimiento basado en el monómero HDMSO permiten obtener ángulos de contacto con agua en la superficie superiores a 90°, indicando el carácter hidrofóbico de la misma.

4. REFERENCIAS

- Kurosawa, S., Bong-Geun, C., Jong-Won, P., Hidenobu, A., Kwang-Bo, S., Kazuhiro, Y. (2006). Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. *Thin Solid Films*. 506-507, 176-179.
- Chaiwong, C., Rachtanapun, P., Sarapirom, S., Boonyawan, D. (2013). Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Investigation of the effect of carrier gas related to the film properties. 229, 12-17.
- Yeon Ji, Y., Ki Chang, H., Cheol Hong, Y. Hyun Lee, S. (2009). Water-repellent improvement of polyester fiber via radio frequency plasma treatment with argon/hexamethyldisiloxane (HMDSO) at atmospheric pressure. *Current Applied Physics*. 9, 253-256.

Proyecto FUNCGOODS

Entregable E4.1

Sarmadi, A. M., Ying, T.H., Denes, F. (1995). HMDSO-plasma modifications of polypropylene fabrics. Eur. Polym. J.: 31 (9), 847-857.

Xin Fu, Mike J. Jenkins, Guangmin Sun, Imre Bertoti, Hanshan Dong. Characterization of active screen plasma modified polyurethane surfaces. Surface & Coatings Technology 206 (2012) 4799–4807.

Xinying Cheng, Alexey Kondyurin, Shisan Bao, Marcela M.M. Bilek, Lin Yea. Plasma immersion ion implantation of polyurethane shape memory polymer: Surface properties and protein immobilization. Applied Surface Science 416 (2017) 686–695.

Tiam Foo Chen, Kim Shyong Siow, Pei Yuen Ng, Burhanuddin Yeop Majli. Enhancing the biocompatibility of the polyurethane methacrylate and off-stoichiometry thiol-ene polymers by argon and nitrogen plasma treatment. Materials Science and Engineering C 79 (2017) 613–621.

Plasma Technology. 4th Edition. Diener Electronic GmbH, 2011.

UNE EN 828: 2013 “Adhesivos. Mojabilidad. Determinación por medida de ángulo de contacto de la tensión superficial crítica de la superficie sólida.

5. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

5.1 Listado de tablas

Tabla 1. Condiciones experimentales de tratamiento de etching por plasma.	7
Tabla 2. Condiciones experimentales de tratamiento de <i>etching</i> por plasma.	9
Tabla 3. Condiciones experimentales de tratamiento de polimerización por plasma.	9
Tabla 4. Ángulos de contacto y energía superficial de los materiales tratados por plasma de baja presión.	13

5.2 Listado de figuras

Figura 1. Probetas de poliuretano termoplástico obtenidas mediante impresión 3D.	5
Figura 2. Limpieza con isopropanol de las probetas obtenidas mediante impresión 3D.	5
Figura 3. Sistema de tratamiento superficial por plasma a baja presión utilizado.	6
Figure 4. Imágenes SEM de las superficies tratadas por plasma en atmosfera de O ₂	7
Figure 5. Espectros FTIR de los materiales tratados mediante <i>etching</i> por plasma de oxígeno y argón.	8
Figure 6. Espectros FTIR del TPU sin tratar y activado superficialmente con plasma de oxígeno.	10
Figure 7. Espectro FTIR del TPU recubierto por plasma.	11
Figura 8. Espectro FTIR del recubrimiento superficial obtenido mediante polimerización del HMDSO.	11
Figura 9. Muestra 5 (Patrón), muestra 10 (Material activado por plasma – una probeta), muestra 13 (Material activado por plasma – 5 probetas), muestra 14 (Material activado por plasma y recubrimiento con HMDSO).	13
Figure 10. Imágenes SEM de la superficie del material obtenido mediante impresión 3D sin tratar (A); tras el proceso de activación por plasma (B); material recubierto mediante polimerización por plasma.	14