



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ingeniería Química

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL PP POR UN
TRATAMIENTO POR PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A

Oscar Eduardo Xosocotla Espejel

Directores de Tesis:
Dr. Bernardo Campillo Illanes
Facultad de Química
Dr. Horacio Martínez Valencia
Instituto de Ciencias Físicas

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

Septiembre 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria A:

A mis asesores, Horacio Martínez y Bernardo Campillo, por brindarme todos los recursos para la realización de mi tesis y el conocimiento brindado.

A mis padres, Joel Xosocotla y Paula Espejel, por las sabias palabras y consejos que siempre me brindan y simplemente por darme la vida y un hogar donde me siento a gusto.

A mis abuelos, Emelia Cortes (QEPD) y Román Xoxocotla, que fueron el pilar principal de mi familia, y por sus sabios consejos para no dejar de estudiar y tener un mejor futuro.

A mi sobrina, Daniela, para que veas en tu papa, en tu tío, y en mi un ejemplo a seguir y puedas superarnos y ser mejor que nosotros.

A los Doctores, Horacio Martínez, Osvaldo Flores, Fermin Castillo, Bernardo Campillo, por los conocimientos compartidos y un ambiente confortable en la realización de mi tesis.

A mis compañeros de laboratorio que hicieron mi estancia un buen ambiente y sin duda alguna una gran amistad entre nosotros.

Agradecimientos:

Dr. Osvaldo Flores Cedillo, por su gran apoyo en las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo, así como, en la interpretación de dichos resultados.

Dr. Bernardo Campillo, Por el conocimiento compartido y por el apoyo para realizar las diferentes técnicas de caracterización.

Dr. Fermín Castillo, por su apoyo en conceptos sobre el tema del plasma y por el impulso anímico para agilizar el presente trabajo. Y su frase que alguna vez me dijo “es más fácil borrar que escribir”.

Ing. Héctor Hugo, por el apoyo técnico brindado, así como el maquinado y corte de piezas que facilitaron las pruebas experimentales.

Instituto de Ciencias Físicas, por las instalaciones brindadas para hacer posible el presente trabajo.

Dr. Horacio Martínez Valencia, por ser mi asesor y a un más un gran amigo, que desde mis principios de estudiante me impulso a ser mejor académicamente, así como personalmente, por su apoyo académico a lo largo de mi carrera de licenciatura y sin duda alguna de maestría, que es de quien aprendí que cualquier cosa que quiera aprender solo es cuestión de dedicación y disciplina. Y por la motivación de seguir preparándome académicamente. Y por su gran frase “si quieres aprender enseña”.

Por el apoyo técnico a: Ing. Hugo Galván Hinojosa y al Ing. Iván Puente.

Contenido

CAPITULO 1	1
1.1 Introducción.....	1
1.2- Justificación.....	2
1.3- Objetivo	3
CAPITULO 2: MARCO TEORICO	1
2.1- CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	1
2.1.1- Origen	1
2.1.2- Estructura de su cadena:	1
2.1.3- Según su respuesta termo-mecánica	4
2.1.4- Según su polimerización	5
2.3- Clasificación del polipropileno	6
2.3.1- Tacticidad del polipropileno (PP).	7
2.3.2- Cristalinidad del polipropileno	8
2.3.3- Comparación entre homopolímero y un copolímero del PP	9
2.3.4 Propiedades del Polipropileno.....	10
a) Propiedades Físicas.....	10
b) Propiedades mecánicas	14
c) Propiedades Térmicas	15
d) Propiedades Eléctricas	16
e) Propiedades químicas	17
2.4- Modificación superficial en polímeros	19
2.4.1 Tratamiento por flama	19
2.4.2- Tratamiento por plasmas	19
Plasmas atmosféricos.....	21
Descarga de barrera dieléctrica (DBD)	22
Plasma Jet de radio frecuencia.....	23
2.5 Medición del Ángulo de Contacto.....	23
2.5.1 Calculo de la energía superficial (SFE).....	25
Método de Fowkes	26
Método Van Oss-Chaudhury-Good	27

Método de Owens-Wendt	28
CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	1
3.1 Material.....	1
3.2 Corte y preparación de muestras para los tratamientos por plasma	1
3.3 Tratamiento por plasma a presión atmosférica	2
3.4 Técnicas de Caracterización Físico-Química	3
3.4.1 Espectroscopia Raman	3
3.4.2 Espectroscopia por ATR-FTIR	5
3.4.3 Difracción de rayos X (XRD)	5
3.4.4 Termogavimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	6
3.4.5 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	7
3.4.6 Pruebas de ángulo de contacto y cálculo de la energía superficial.	7
3.5 Pruebas de Microdureza	8
CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADOS	1
4.1 Espectroscopia Raman	1
4.2 Análisis por ATR-FTIR	5
4.3 Difracción de rayos x (XRD).....	6
4.4 Análisis por Termogavimetría (TGA) y por Calorimetría	9
Diferencial de Barrido (DSC).....	9
4.5 Estudio de la topografía por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM)	12
4.6 Pruebas de ángulo de contacto y cálculo de la energía libre superficial (Método Owens-Wendt)	17
4.6.1 Cambio en el ángulo de contacto y en la energía libre superficial	18
4.6.2 Efecto del tiempo de envejecimiento en aire para sobre el cambio en el ángulo de contacto.....	20
4.6 Pruebas de Microdureza	24
5.1 Conclusiones.....	1
6.1 Referencias.....	1

CAPITULO 1

1.1 Introducción

En recientes años el estudio de polímeros inorgánicos sintéticos han tenido un crecimiento considerable, tanto para las aplicaciones tecnológicas como para productos de consumo. Los polímeros han reemplazado a diversos materiales en el campo ingenieril (metales), por las propiedades físicas y químicas que poseen. El primer polímero sintético termoestable fue sintetizado por el Químico Leo Baekeland. Baekeland descubrió que al combinar fenol (ácido fenico) y el gas formaldehído en presencia de un catalizador obtenía un fluido (banquelita) y susceptible al ser vertido en moldes, pero debía controlar y detener la reacción antes de su término, con este material se fabricaron carcasas de radios y teléfonos [1-2].

El Polipropileno (PP) de baja densidad tiene aplicaciones en el área biomédica, así como, en el área industrial, debido a su resistencia química, fatiga y al calor, además de su baja densidad y bajo costo de producción. El problema del PP es la hidrofobicidad de su superficie, esta baja humectabilidad causa problemas al tratar de adherir tintas o pegamentos sobre la superficie del polímero, lo cual es causada por su estructura molecular del PP constituida por una unidad repetitiva de Carbono-Hidrogeno [3]. En los últimos años, se han buscado distintas alternativas para mejorar las propiedades superficiales del PP, una de estas alternativas son los tratamientos por plasma, debido a que estos tratamientos modifican la superficie del material sin alterar las propiedades de la matriz, además de ser tratamientos amigables con el medio ambiente, ya que no generan residuos tóxicos, son relativamente de bajo costo y de bajo requerimiento de personal. Uno de las principales características de los plasmas a presión atmosférica es que no necesitan de sistema de vacío para generar el plasma [4]. La baja adhesión del PP es asociada principalmente a la falta de grupos polares en la superficie, la inserción de grupos polares sobre la superficie del PP por medio de un tratamiento por plasma se debe a la disociación del gas presente en la atmosfera en electrones, radicales libres, iones, fotones y especies metaestables. Los electrones y los radicales libres chocan contra la superficie del material rompiendo principalmente los enlaces covalentes de C-C

y C-H generando radicales libres, que después se pueden combinar con oxígenos u otros elementos formando grupos funcionales termodinámicamente estables en la superficie del material [5-6]. Los grupos polares funcionalizan la superficie de PP aumentando la humectabilidad y la energía libre superficial, de esta manera facilitara la unión de un material hidrofílico a la superficie del PP [7].

El presente trabajo, se enfoca en modificar las propiedades superficiales del PP de baja densidad por medio de un plasma atmosférico tipo corona, posteriormente se caracterizó los cambios en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las muestras tratadas por plasma. Por medio de pruebas de microdureza y tensión se evaluó los cambios en las propiedades mecánicas. Se realizaron pruebas de ángulo de contacto utilizando dos sustancias (agua destilada y Diodometano) como líquidos en contacto con las superficies tratadas, una vez obtenido los ángulos se calculó la energía libre superficial utilizando el método de Owen–Wendt [8-11]. Por medio de espectroscopia infrarroja (RAMAN y ATR-FTIR) se analizó las especies químicas formadas en las superficies de las muestras tratadas por plasma. Para evaluar los cambios en el grado de cristalinidad se realizó un estudio por difracción de rayos X (XRD), por medio de los difractogramas obtenidos se calculó el tamaño de cristal (Ecuación de Scherrer) y los parámetros de orientación de los planos (Ecuación de Zipper). Finalmente, con un microscopio de fuerza atómica (AFM) se evaluó la rugosidad en la superficie de la muestra de PP, todas estas técnicas de caracterización físico-químicas y mecánicas fueron realizadas en muestras con y sin tratamiento por plasma atmosférico.

1.2- Justificación

Los tratamientos por plasma son una técnica útil para mejorar las propiedades de adhesión y de humectabilidad de las superficies poliméricas, al no generar residuos tóxicos sustituyen tratamientos como el baño químico, los cuales generan residuos químicos. De esta manera los tratamientos por plasma son una técnica de modificación superficial amigable con el medio ambiente.

1.3- Objetivo

El presente trabajo, se investiga la modificación superficial del Polipropileno (PP) por plasma atmosférico en una atmosfera de aire, analizando los cambios físico-químicos y mecánicos del Polipropileno antes y después de aplicar el tratamiento por plasma.

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.1- CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS

Los polímeros son macromoléculas formadas por monómeros (unidad repetitiva en la cadena), por ejemplo, el polipropileno (PP), polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC) etc. Un polímero está constituido por cadenas de diferente tamaño, pueden ser muy largas o muy cortas. Los polímeros tienen una zona cristalina y una zona amorfa, no hay polímero 100% cristalino o 100% amorfo, estas zonas son de suma importancia para las propiedades mecánicas del polímero.

2.1.1- Origen

Existen diferentes clasificaciones de los polímeros, una de ellas es el origen, ya que pueden ser de manera **natural** o **sintética**. Los Polímeros naturales son aquellos que Proviene de los seres vivos como pueden ser: Proteínas, monosacáridos, ADN, ARN, etc. Los cuales también son llamados biopolímeros. Los polímeros sintéticos son los que se obtienen en una industria o en un laboratorio, y están conformados por monómeros naturales. Un polímero semisintético se obtiene al modificar el monómero natural, por ejemplo, el caucho vulcanizado. [12]

2.1.2- Estructura de su cadena:

Lineales: No tienen ramificaciones

CAPITULO 2: MARCO TEORICO



Figura 2.1.2 a) cadena lineal [12]

Ramificados: Todas las moléculas tienen ramificaciones (pequeñas cadenas laterales)

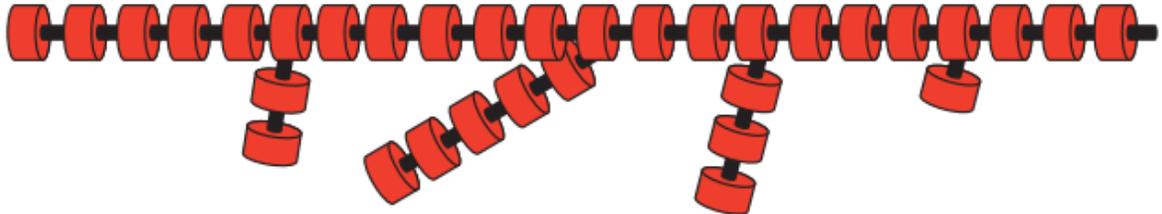


Figura 2.1.2 b) Cadena Ramificada [12]

Entrecruzados: Los polímeros poseen una estructura tridimensional, donde las cadenas están unidas por otras con enlaces laterales.

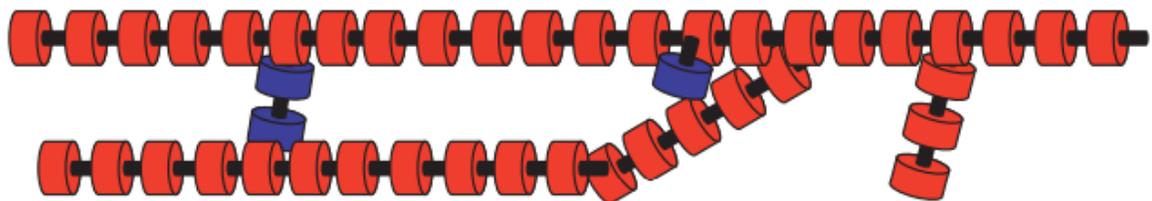


Figura 2.1.2 c) cadena Entrecruzada [12]

Homopolímero, formado por monómeros idénticos.

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

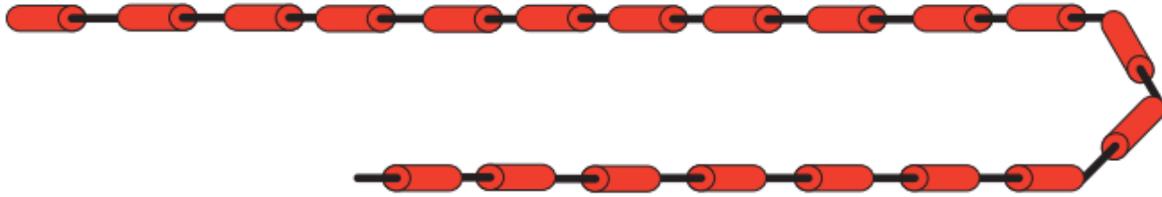


Figura 2.1.2 d) Cadena de un Homopolímero [12]

Copolímero existen dos o más monómeros diferentes en el polímero.

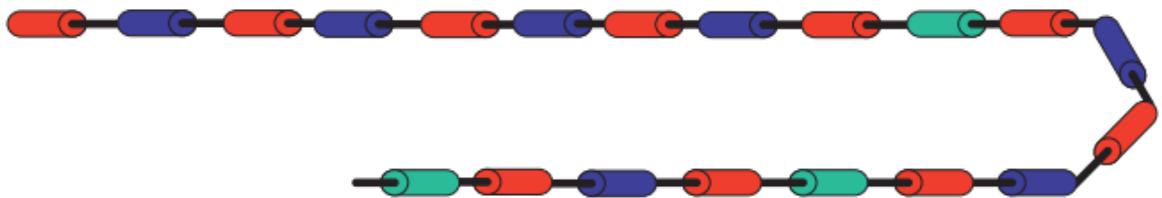
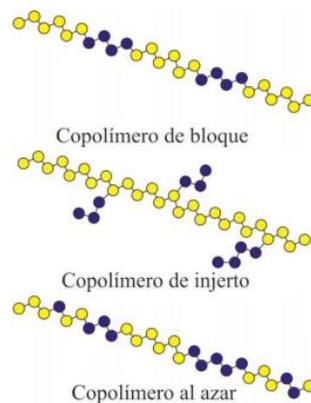


Figura 2.1.2 a) Cadena de un Copolímero [12]

Un Copolímero también puede subclasificarse por cómo están distribuidos los monómeros, como son:

- **En bloques:** Presentan un ordenamiento alternado, pero en bloques o paquetes.
- **Alternada (injerto):** Los monómeros presentan un orden alternado.
- **Aleatoria (azar):** Cuando el monómero no presenta un orden repetitivo, por lo tanto, están ordenados aleatoriamente.



CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Figura 2.1.2.1 Diferentes tipos de Copolímeros [12]

2.1.3- Según su respuesta termo-mecánica

Los materiales poliméricos se pueden clasificar en 5 grupos:

- **Termoplásticos**

Se caracterizan por tener cadenas lineales y por qué al aplicarles calor pierden su rigidez y así pueden moldearse para dar una forma definida, con la certeza que al enfriarse se endurecerán manteniendo sus características principales. Esto se debe a que los enlaces no se modifican radicalmente cuando se eleva la temperatura, por esta razón el conformado de estos polímeros puede ser a elevadas temperaturas, enfriados y después recalentados sin afectar las propiedades del material.

- **Termoestables**

Son conocidos también como termorígidos, estos polímeros no pueden ser reprocesados una vez que ya se han conformado, son no renovables. Debido a que al suministrar calor comienza una reacción química donde las moléculas se enlazan permanentemente, lo cual es conocido como degradación, por ejemplo, el poliéster.

- **Elastómero**

También son denominados como cauchos o hules, su comportamiento térmico puede variar de termoplásticos a termoestable, eso dependerá del tipo de estructura, ya sea lineal o reticulada. Los elastómeros tienen gran elasticidad, las macromoléculas tienen una disposición de enrollamiento el cual le permite estirarse cuando se aplica un esfuerzo de tracción, permitiendo que este regrese a su estado inicial [13].

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.1.4- Según su polimerización

Los polímeros también pueden ser clasificados por el tipo de polimerización por el cual se han obtenido, eso depende de las propiedades y reacciones químicas del monómero utilizado, La polimerización puede ser:

Polimerización por adición o crecimiento de cadena

En los polímeros por adición la unidad de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. Un alto número de polímeros por adición esta formados por monómeros que contienen un doble enlace de carbono-carbono, esta propiedad ayuda a que al agregar un iniciador al monómero este rompa el doble enlace de C=C y se enlace a otro monómero formando un enlace sencillo C-C. Un ejemplo es el policloruro de vinilo (PVC).

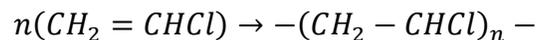


Figura 2.1.4.1 Polimerización del Policloruro de vinilo (PVC).

También los polímeros por adición se pueden obtener por medio de un monómero cíclico, como es el poli (óxido de etileno) (POE).

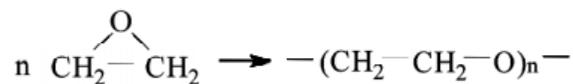


Figura 2.1.4.1 Polimerización del Poli (óxido de etileno).

Polimerización por condensación

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Son formados por monómeros que contienen grupos funcionales (Polifuncionales), a través de diversas reacciones. En la polimerización por condensación se generan dos productos finales, el polímero como producto principal más moléculas como residuo, generalmente son agua (H_2O) o bióxido de carbono (CO_2). Un ejemplo es la formación de las poliamidas a partir de reacciones de diaminas y ácidos dicarboxílicos [13].

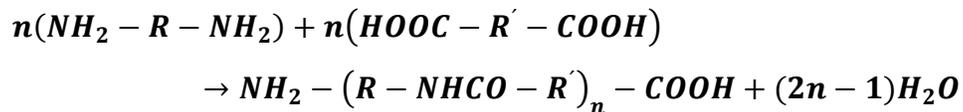


Figura 2.1.4 Polimerización de diaminas y ácidos dicarboxílicos.

2.3- Clasificación del polipropileno

EL polipropileno es un polímero termoplástico con enlaces simples de C-C y C-H. El polipropileno tiene una densidad aproximadamente de 0.90 gr/cc y su estructura molecular está constituida por un grupo metilo (CH_3) unido a un grupo vinilo (CH_2) (molécula del polipropileno ó propeno) (vea figura 2.3). El polipropileno ofrece una excelente combinación de propiedades tales como peso ligero, alta resistencia al calor; a la rigidez y flexión de retención. Entre las propiedades más útiles son: estructura cristalina, alta resistencia mecánica, excelente aislante eléctrico, baja absorción de humedad, alto punto de fusión y resistencia química.

La clasificación del polipropileno puede ser de acuerdo a su cristalinidad, tácticidad y pero molecular. Por medio de del arreglo molecular del grupo metilo se logra obtener diferentes configuraciones estereoquímicas (isotático, atático y sindiotático). El ordenamiento uniforme de grupo metilo estereoquímicamente genera la configuración isotáctica (es la más usada en el polipropileno) [14-15].

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

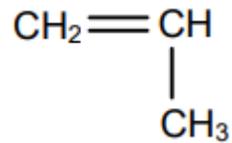


Figura 2.3 Molécula de Propeno [14].

2.3.1- Tacticidad del polipropileno (PP).

PP Isotáctico

La distribución regular de los grupos metilos de un solo lado de la cadena, le da una alta cristalinidad entre 70 y 80% en la matriz polimérica, lo cual se observa en el incremento de su resistencia mecánica y tenacidad.

PP Atáctico

Cuando polimeriza deja los grupos metilos laterales espacialmente en desorden, estos polímeros tienen una pegajosidad que permite ser utilizado para adherirse en otras superficies, un ejemplo de ello son las barras de silicón.

PP Sindiotáctico

Los grupos metilos se encuentran acomodados en forma alterna, tanto de un lado de la cadena como del otro. El PP Sindiotáctico es más elástico que el PP isotáctico, pero también es menos resistente [16].

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

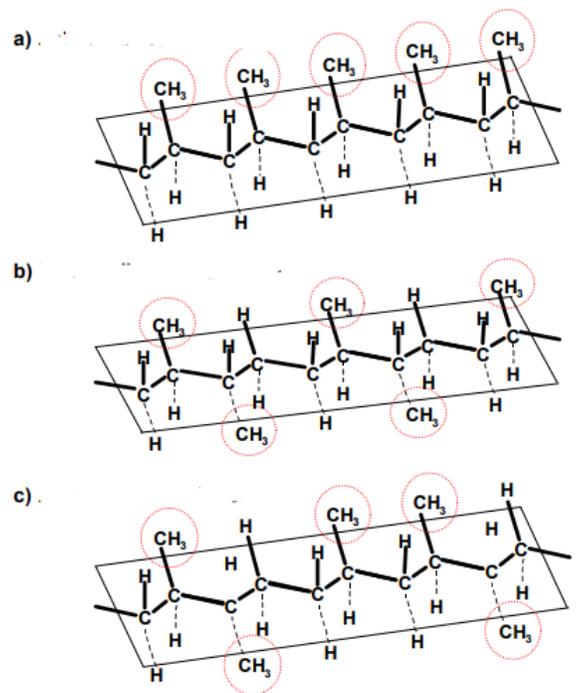


Figura 2.1.1 Polipropileno (a) Isotáctico, (b) Sindiotáctico, (c) Atáctico [16].

2.3.2- Cristalinidad del polipropileno

El polipropileno tiene una estructura semicristalina, las moléculas son capaces de ordenarse espacialmente minimizando la carga libre del sistema mediante estructuras cristalinas. Estas cadenas se forman por flexiones de cadena y se pueden ordenar en diversos niveles, de esta forma:

Primer nivel

Las cadenas del polímero mantienen un orden periódico, definiendo estructuras cristalinas características por la organización de los átomos de la celda unitaria.

Segundo nivel

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Las flexiones de las cadenas definen las “lamelas”. Para el siguiente nivel estas lamelas se encuentran formando estructuras microscópicas conocidas como “esferulitas”, ya que el crecimiento radial de las lamelas forma las esferulitas. La forma en la que crecen estos cristales se debe principalmente por el aumento en la longitud en las lamelas (vea figura 2.3.2) [17].

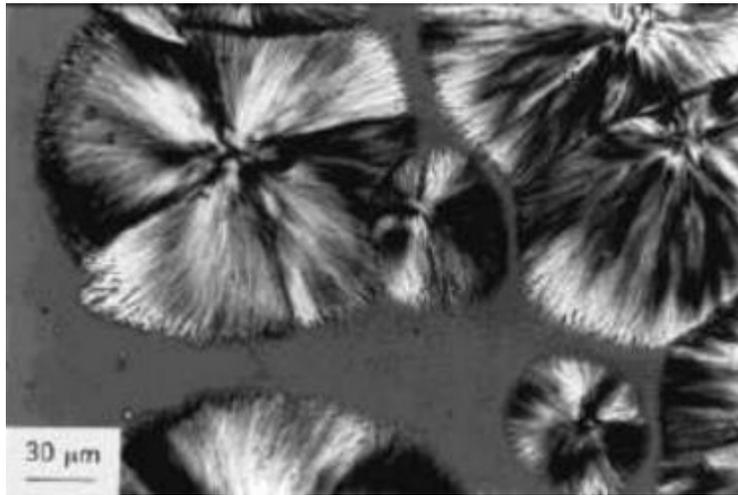


Figura 2.3.2 Esferulitas formadas por el crecimiento radial de lamelas [17].

Las lamelas que se encuentran dentro de la esferulitas, se encuentran rodeadas por una fase amorfa, al que se le conoce como espacio interlamelar, donde se encuentran sin orden las cadenas que no se han incorporado a la fase cristalina. En algunos casos las cadenas del mismo polímero pueden adoptar conformaciones diferentes, originando distintas formas de empaquetamiento cristalino, eso va a depender de varios factores, como: la presencia de aditivos específicos, la propia historia térmica del material o las condiciones de transformación (presión, temperatura de procesamiento, velocidad de enfriamiento, etc.).

2.3.3- Comparación entre homopolímero y un copolímero del PP

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

- **Homopolímero**

Se sintetiza a partir del monómero propileno, bajo condiciones controladas de presión y temperatura, en presencia de un catalizador organometálico. El homopolímero posee buenas propiedades eléctricas, su alta resistencia a la tensión, es por ello que se utilizan ampliamente para extrusiones de lámina, envases soplados, tuberías, inyección de alta rigidez entre otros.

- **Copolímero**

Es un PP cuya estructura molecular está constituida de propileno y etileno (menos del 10%), el etileno le da una alta transparencia, resistencia al impacto, pero tienen una baja cristalinidad en comparación con el homopolímero de PP. Tiene temperaturas de sello bajas, además de su temperatura de deformación es menor que la de los homopolímeros.

Normalmente se considera como un producto de medio impacto. Esto depende de los requerimientos del cliente, la resistencia se puede incrementar mediante la gradual adición de EPDM (caucho de etileno propileno dieno) [13-17].

2.3.4 Propiedades del Polipropileno

De manera general el PP puede considerarse químicamente como un material inerte dada su estructura estable, lo que hace que tenga buenas propiedades de resistencia química, excepto para hidrocarburos aromáticos a elevada temperatura y compuestos halogenados [3].

a) **Propiedades Físicas**

Densidad

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

El PP cuenta con una densidad más baja que el polipropileno, permitiendo que su rendimiento en producción sea mayor. El rango de su densidad se encuentre entre 0.89 a 0.91 gr/cm^3 . La densidad es una propiedad importante para determinar la cantidad de materia prima que se debe utilizar para su producción, y esto depende del tipo de producto que se quiere obtener.

Humectabilidad

El PP es un material que no absorbe agua, por esta razón se evita su secado previo para procesarlo, manteniendo una buena estabilidad dimensional frente ambientes altamente húmedos.

Contracción en el moldeo

El PP tiene un rango de contracción relativamente bajo, en comparación con el polietileno. El rango de contracción es 1 a 2% y debe tomarse en cuenta para cualquier diseño. La contracción está en función de: Temperatura del molde, temperatura de fundido y tiempo del proceso.

Índice de Fluidéz

El índice de fluidez es una medida indirecta del peso molecular. A mayor peso molecular el índice de fluidez es menor y la rigidez de la pieza es mayor, por el contrario, si el peso molecular es menor el índice de fluidez es mayor y la rigidez disminuye.

Se cuenta con diferentes índices de fluidez, eso depende de la aplicación del material, ya que el índice de fluidez determina el grado de polipropileno. En la tabla 1 se muestran algunos índices de fluidez y sus aplicaciones comerciales.

Tabla 1 Aplicación según el índice de fluidez.

Índice de Fluidéz	Aplicación Ideal	Aplicación Opcional
1.5	Piezas técnicas	Muebles para el hogar

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.4	Electrodomésticos	Muebles para el hogar
	Piezas técnicas	Embalaje
	Juguetes	
3.2	Electrodomésticos	
	Piezas técnicas	
3.8	Electrodomésticos	
	Piezas técnicas	
	Mueble para el hogar	
	Embalaje	
	Juguetes	
5.9	Mueble para el hogar	Electrodomésticos
	Embalaje	Piezas técnicas
	Juguetes	
6.1	Electrodomésticos	
	Piezas técnicas	
9.5	Muebles para el hogar	Electrodomésticos
	Embalaje	Piezas técnicas
	Juguetes	Pared delgada
12		Muebles para el hogar
		Pared delgada

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

		Embalaje
		Juguetes
20	Pared delgada	Embalaje
35	Pared delgada	

Permeabilidad

La permeabilidad en el polipropileno a veces puede ser buena o mala, ya que cambian según la especie a la que se encuentre expuesta. Por ejemplo, la tabla 2 muestra las propiedades de permeabilidad del PP con diferentes especies reactivas y a diferente temperatura.

Tabla 2 Propiedades de permeabilidad del Polipropileno

Gas	Temperatura °C			
	25	30	40	50
Vapor de agua [gr/cm ³ día]	2.1	3.2	19.0	
Nitrógeno [cm ³ /m ² día bar]	430	600	1280	2800
Aire [cm ³ /m ² día bar]	799	960	1820	3600
Oxígeno	1900	2500	5100	9200

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

$[cm^3/m^2 \text{ día bar}]$				
CO_2	6100	8400	14800	27300
$[cm^3/m^2 \text{ día bar}]$				

b) Propiedades mecánicas

Como en todos los materiales poliméricos, las propiedades mecánicas están en función del grado de la cristalinidad y del peso molecular.

Resistencia a la Tensión

En comparación con los demás termoplásticos la resistencia a la tensión del PP tiene un valor medio, pero a diferencia de los demás su resistencia se incrementa durante el proceso de películas, rafia y cuerdas.

Las propiedades de resistencia a la tensión dependen del grado de isotacticidad del polipropileno. El grado de isotacticidad depende del porcentaje isotáctico presente en la matriz, y para controlar el grado de cristalinidad se mide el índice de isotacticidad, que es el porcentaje de polipropileno que no se disuelve en n-pentano. Lo cual es una medida relativa, ya que puede estar presente polipropileno atáctico de alto peso molecular que sea insoluble con n-pentano. A medida que aumenta el porcentaje isotáctico aumenta la cristalinidad, el punto de reblandecimiento, la rigidez, resistencia a la tracción, módulo de tensión y dureza. Siempre existirá un pequeño porcentaje de polímero atáctico que es el subproducto que no se logra separar durante la polimerización, que es menos del 5%.

Elongación

La elongación del polipropileno es de 400 y 430% utilizando cargas de 300 y 400 Kg/cm^2 , lo que significa que tiene un excelente rango de elongación. Estos datos justifican el amplio uso de este material en la fabricación de películas, el cual es

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

posible deformar en ambas direcciones (dirección Longitudinal y transversal). El polipropileno en comparación con otros materiales permite obtener películas biorientadas.

Resistencia al Impacto

El rango de la resistencia al impacto del polipropileno se encuentra entre 6.8 – 8.16 $kg \cdot cm/cm$, es por eso que se utiliza para fabricar piezas para electrodomésticos, gabinetes, portafolios, aspas para lavadora, botellas, etc.

Resistencia a la Flexión

EL polipropileno es catalogado como un material semi-rígido, su resistencia es de 600 Kg/cm^2 , se utiliza en la fabricación de carcazas de aparatos, cajas y contenedores de alimentos.

Módulo de Flexión

Los grupos metilo en el polipropileno proporcionan una mayor rigidez en comparación con el polietileno, ya que el módulo de flexión es una medida de la rigidez del material.

Resistencia a la Compresión

La resistencia a la compresión, por definición es la carga que soporta un plástico antes de deformarse. El polipropileno tiene un valor de 500 Kg/cm^2 , y es utilizado para fabricar sillas y soportes de muebles [4].

c) Propiedades Térmicas

Temperatura de Reblandecimiento Vicat

El polipropileno presenta resistencia a la temperatura por periodos cortos sin deformarse, incluso por temperaturas por arriba de 140 °C. La temperatura de

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

reblandecimiento del polipropileno es alta en comparación con el polietileno de baja y alta densidad con 86 y 127 °C respectivamente.

Temperatura de Deformación Bajo Carga

El polipropileno soporta una carga de 4.5 Kg/cm^2 a 110 °C, mientras que a 55 °C soporta una carga de 18.5 Kg/cm^2 , al reforzar el material con fibra de vidrio, talco o carbonato de calcio puede aumentar su temperatura hasta 150 °C y seguir soportando una carga de 18.5 Kg/cm^2 . Se emplea para fabricar tableros automotrices, parrillas para autos o piezas mecánicas.

Conductividad Térmica

La conductividad térmica en el polipropileno es pequeña, ya que el calor que absorbe lo trasmite lentamente, lo cual es reflejado en los largos ciclos de enfriamiento que se tienen durante su transformación.

Calor Específico

Por definición, el calor específico es el calor necesario para elevar un grado centígrado, la temperatura de un material por unidad de peso. El calor específico del polipropileno tiene un valor elevado, consumiendo más energía para su transformación y enfriamiento [4].

d)Propiedades Eléctricas

La constante dieléctrica, es la capacidad de un material de almacenar energía. El polipropileno tiene la capacidad de casi nula de acumular energía, por ello, puede ser utilizado en circuitos eléctricos y electrónicos. Sin embargo, el polipropileno presenta la desventaja de ser frágil a -10 °C. Las propiedades del polipropileno y polietileno se asemejan entre sí, de esta manera se pueden utilizar indistintamente en algunos artículos, al menos que se requiera una propiedad en específico, por ejemplo, en componentes en una lavavajilla, en donde se requiere de materiales que soporte temperaturas alrededor de 100°C [4].

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

e) Propiedades químicas

El polipropileno es químicamente inerte, presenta resistencia a los ácidos y bases fuertes y débiles. Pocos solventes orgánicos son capaces de disolverlo a temperatura ambiente. Solo es atacado por ácido Nítrico concentrado por arriba de los 80 °C. En la Tabla 3 se presentan los cambios del PP de acuerdo con el químico utilizado.

Tabla 3 Cambios del polipropileno de acuerdo con el tipo de producto químico.

PRODUCTO QUÍMICO	CAMBIO
Acetona	No
Ácido acético (5%)	Ligera decoloración
Ácido fosfórico (conc.)	No
Ácido sulfúrico (30%)	No
Cloruro férrico (10%)	No
Etanol	No
Formaldehido	Ligero amarillamiento
Gasolina	Hinchamiento
Hidróxido de sodio (10%)	No
Tolueno	Ligera decoloración

Cuando las condiciones de trabajo son a temperaturas relativamente altas con especies corrosivas, el PP es una excelente opción en lugar del polietileno, ya que el PP no sufre fisuración bajo estas condiciones.

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Algunos de los aditivos que se utiliza para mejorar sus propiedades y para facilitar su procesamiento del PP son:

Lubricantes

Tienen como función disminuir el esfuerzo del husillo para transportar y comprimir los pellets, así como disminuir la fricción de la masa fundida con la maquinaria. El lubricante empleado para el polipropileno, es el interno-externo como es el estearato de zinc, ya que lubrica a nivel molecular y superficial. Cuando se elaboran películas se utilizan otro tipo de lubricante que es el externo como son: monoestearato de glicerol y los esteres montánicos.

Absorbentes de luz ultravioleta (UV)

Evitan la degradación de los plásticos debido a la radiación UV provenientes del sol. El polipropileno es sensible a la radiación UV a diferencia de las poliolefinas, es por ello que se utilizan absorbedores en el PP y que generalmente son: fosfitos y benzotriazoles.

Antioxidantes

Su función es inhibir o retardar el mecanismo de oxidación-degradación, que es provocado por altas temperaturas que van desde 200 a 280°C proporcionando estabilidad al polímero.

Algunas características del comportamiento del Polipropileno después de degradarse son:

- Aumenta la rigidez
- Se decolora
- Disminuye su elongación y resistencia a la tensión, al igual que la resistencia al impacto y a la flexión [4].

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.4- Modificación superficial en polímeros

2.4.1 Tratamiento por flama

Un tratamiento con flama es usualmente utilizado para oxidar la superficie de un polímero, y si el tiempo de tratamiento es suficiente, puede alterar la textura de la superficie. En general, las reacciones químicas en un tratamiento por flama se llevan a cabo por radicales libres, y la interacción entre la flama y la superficie del polímero se lleva a cabo por un mecanismo radical. Dillard [20] reportó un experimento del compuesto de un moldeado de lámina (SMC), utilizó una flama de gas natural en distintas condiciones, oxidantes y reductoras. Encontró que la resistencia de cizallamiento mejora sin importar el tipo de flama utilizado, y se pensó que se debía a la alta concentración de oxígeno en la superficie del material.

Los parámetros importantes en el tratamiento por flama son: el tipo de gas, el radio de gas de oxígeno o aire, el flujo de gas o la mezcla de gases, el tiempo expuesto a la flama y la distancia entre la flama y la superficie del polímero. Se ha encontrado que el tratamiento por flama mejora la mojabilidad de los compuestos de carbono/PEEK (Poli-eter-eter-cetona) y cristal/polipropileno.

Por ejemplo, el tratamiento por flama sobre películas de poliolefina han mostrado altos niveles de oxidación, con la formación de grupos funcionales como: Hidroxilos, Carbonilos y Carboxilos. La eficiencia del tratamiento por flama depende de la muestra tratada, Por ejemplo, resultados muestran que la incorporación de oxígeno es mayor en películas de Polietileno (PE) que en películas de Polipropileno (PP). Además se encontró que aproximadamente el 20-30% del oxígeno agregado al PP podría ser por carboxilos [19-20].

2.4.2- Tratamiento por plasmas

El plasma es conjunto cuasiestático de partículas portadoras de carga eléctrica, lo cual significa que existen el mismo número de cargas positivas (iones positivos)

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

como negativas (electrones e iones negativos). Langmuir fue uno de los pioneros en estudiar las descargas en gases, además de utilizar por primera vez el concepto de plasma. Para poder crear un plasma en un laboratorio es necesario aplicar energía a un gas, y continuar suministrando energía para su mantenimiento prolongado, sobre todo en las condiciones de temperatura y densidad necesarias para las aplicaciones que se le requiera [12].

Al entregar energía al gas, típicamente por descargas eléctricas, los electrones con suficiente energía producen disociación molecular y formación de radicales, o excitan átomos y moléculas a niveles superiores, que al des-excitar se producen espontáneamente radiación. Todas estas partículas y fotones liberados interactúan con las superficies de su alrededor, desprendiendo nuevas partículas que se incorporan en el plasma y otras que se depositan sobre la superficie. Los plasmas se clasifican según su grado de ionización (cociente entre el número de iones y el de partículas neutras que contiene), como primer tipo se tiene a los plasmas calientes, con un grado de ionización aproximadamente del 100%, donde los electrones se encuentran en equilibrio térmico con las partículas pesadas, el ejemplo más claro son los plasmas de fusión termonuclear, donde los núcleos atómicos alcanzan temperaturas superiores a 10^8 K, y pueden producirse a presiones desde 10^{12} bar, como en las estrellas, hasta 10^{-5} bar. El segundo tipo son los plasmas fríos, que se producen generalmente a bajas presiones ($\sim 10^6 - 10^{-6}$). En este tipo de plasmas los electrones pueden alcanzar una temperatura de hasta 10^5 K, mientras que las demás especies permanecen a temperaturas más bajas, incluso próximas a las del medio ambiente [21-23].

Existen muchos tipos de plasmas fríos, algunos son generados a baja presión y otros a presión atmosférica, el uso de uno u otro depende de la aplicación en la que se quieran utilizar. Por ejemplo, en los plasmas de baja presión se puede controlar las especies del gas, como: Oxígeno, Nitrógeno, Hidrógeno, Argón, etc. Una gran ventaja de los plasmas a presión atmosférica es que no necesitan de un sistema de vacío para poder producirlos a diferencia de los plasmas de baja presión.

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

El plasma tiene la principal característica de solo modificar la superficie del material sin alterar las propiedades de la matriz. El Polipropileno, como todos los materiales poliméricos tienen una baja energía superficial asociada a la falta de grupos polares, el plasma es un tratamiento que incrementa la energía superficial, ya sea rompiendo los enlaces y dejando grupos polares o agrega radicales polares a la superficie. La energía aplicada para producir el plasma disocia el gas presente en: radicales libres, iones, electrones, fotones y especies metaestables, los radicales libre y los electrones creados en el plasma coalicionan con la superficie rompiendo los enlaces covalentes del PP. En esta etapa, los radicales libres puede combinarse con el oxígeno o humedad del aire presente y forman grupos funcionales termodinámicamente preferidos sobre la superficie del PP. además, las modificaciones del plasma tienen una profundidad limite (varias capas moleculares) así, las propiedades de la matriz permanecen sin cambios. Los grupos funcionales agregados o creados sobre la superficie debido al plasma son por el rompimiento de enlaces de C-C y C-H principalmente [5-6].

Es importante conocer las ventajas y desventajas entre estos tipos de plasmas (atmosféricos y de baja presión), así como, el equipo, parámetros utilizados y las modificaciones que se pueden obtener de uno u otro.

Plasmas atmosféricos

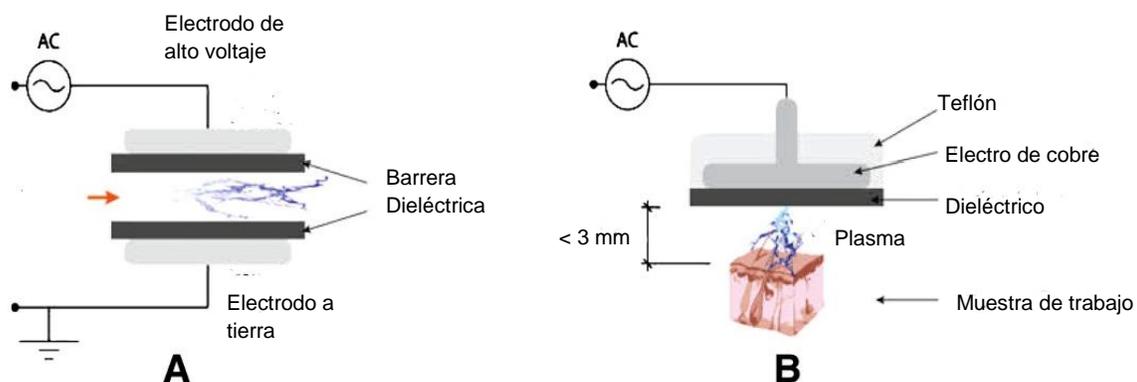
Hay dos tipos de plasmas: térmicos y no-térmicos o plasmas atmosféricos fríos. En los plasmas térmicos los electrones y las partículas pesadas (iones y neutrales) tienen la misma temperatura, mientras que los plasmas atmosféricos fríos (PA) al ser no-térmicos los electrones tienen mucho mayor temperatura que las partículas pesadas. El plasma atmosférico es un tipo de plasma en particular en donde la temperatura en el punto de aplicación es alrededor de 40°C. Existen varios métodos para poder producir un plasma atmosférico como son: descarga de barrera dieléctrica (DBD), plasma jet a presión atmosférica (APPJ), plasma de aguja, plasma de lápiz y plasma de corona. Los PA se pueden producir con diferentes tipos

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

de gases como: Helio, Nitrógeno, Argón, Heliox (una mezcla de Helio y oxígeno), y aire. La energía para producir y mantener un plasma es usualmente eléctrica, térmica o de luz [21-24]

Descarga de barrera dieléctrica (DBD)

Las DBD tiene muchas aplicaciones que incluyen: Esterilización de tejido vivo, inactivación de bacterias, tratamientos superficiales, etc. La DBD consiste en dos electrodos planos que este cubierto con material dieléctrico, el gas es llevado entre los dos electrodos, por los cuales, por uno circula un alto voltaje y el otro es conectado a tierra. Se requiere altos voltajes para producir la descarga que origina el plasma. Hay diferentes configuraciones en el arreglo de los electrodos, pero el principio de funcionamiento sigue siendo el mismo. Por ejemplo, algunos electrodos son cilíndricos en vez de planos y algunas veces solo un electrodo tiene un recubrimiento dieléctrico en vez de ambos. Actualmente se ha desarrollado un DBD con electrodo flotante (FE-DBD), es similar al DBD y consiste en dos electrodos: un electrodo con un alto voltaje aislado y un electrodo activo. La diferencia entre el DBD y FE-DBD es que en el segundo electrodo no está conectado a tierra. Un electrodo activo puede ser una muestra metálica, piel humana e incluso un órgano. La distancia entre los dos electrodos debe ser $< 3\text{mm}$ para que se pueda crear el plasma [24-25].



CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Figura 2.4.2 Diagrama de un DBD y un FT-DBD, donde **A** representa la formación DBD y **B** presenta FE-DBD [23].

Plasma Jet de radio frecuencia

Un tipo de plasma empleado para la esterilización, es el plasma jet a presión atmosférica (APPJ). El APPJ consiste en dos electrodos coaxiales entre los cuales se introduce un gas (mezclas de helio, oxígeno, y otros gases) [13]. Engloba las fuentes de descarga de frecuencia entre 1 MHz y 1 GHz, regularmente son fuentes de 13.56 MHz. Pueden operar con ondas continuas o pulsadas, la adaptación de impedancias puede ser inductiva o capacitiva [17].

El electrodo exterior es conectado a tierra mientras que al electrodo central se le aplica una energía (50-100W) a una frecuencia de 13.56 MHz (RF). Las especies reactivas salen de la punta de la boquilla a alta velocidad y llegan a la superficie de la muestra que está siendo tratada. El cátodo es un electrodo de aguja hecha de tungsteno o de acero inoxidable con un diámetro de 1 mm conectado a una fuente de RF. El electrodo de aguja está dentro de un tubo de cuarzo, mientras que el electrodo de ánodo es conectado a tierra. Dependiendo la aplicación es la elección del gas o mezcla de gases utilizado.

Laroussi desarrollo una jet miniatura que llamo plasma de lápiz, consiste de un tubo de cilíndrico dieléctrico de 2.5 cm, un diámetro donde se insertan dos electrodos del mismo diámetro que el tubo: Los dos electrodos son separados por una distancia (puede variar entre 0.3 a 1 cm) consiste en un anillo de cobre delgado conectado a un disco dieléctrico. Para crear el plasma se aplica microsegundos de pulsos de alto voltaje entre los dos electrodos, mientras se alimenta con un gas por el orificio de los electrodos [23-25].

2.5 Medición del Ángulo de Contacto

La mojabilidad o humectabilidad ha sido de gran interés para diferentes áreas de la investigación. La humectabilidad juega un rol muy importante en el área industrial,

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

como son: aceites como lubricantes, pinturas, líquidos protectores, etc. Los estudios de la humectabilidad involucran las pruebas de ángulo de contacto como un dato primario, la medida de este indica el grado de humectabilidad cuando un sólido y un líquido interactúan, cuando el ángulo es $\ll 90^\circ$ corresponde a una alta humectabilidad y cuando $\gg 90^\circ$ corresponde a una baja humectabilidad.

El ángulo de contacto es definido como el ángulo formado por la interacción de la interfaz liquido-sólido y liquido-vapor (lo cual es adquirido como la línea tangencial del punto de contacto a lo largo de la interfaz liquido-vapor y el perfil de la gota (ver figura 2.5)

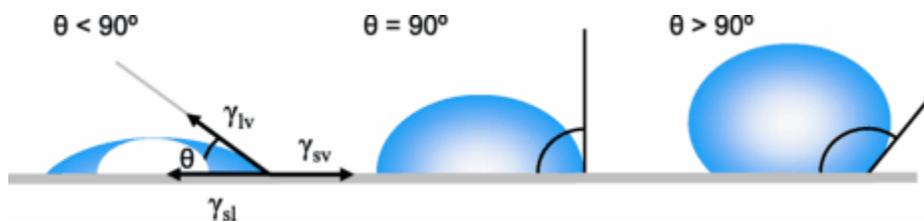


Figura 2.5 Ilustración de una gota de contacto sobre una superficie sólida homogénea.

La forma de las gotas es determinada por la tensión superficial del líquido, cada molécula de la gota es atraída en todas direcciones por las moléculas vecinas, la cual tiene una fuerza total igual a cero, pero que pasa con las moléculas que se encuentran en la superficie, no tienen moléculas vecinas, estas moléculas son atraídas por las moléculas vecinas inferiores produciendo una presión interna (ver figura 2.5), como consecuencia el líquido contrae su área superficial para mantener la energía superficial más baja, y esta contracción es llamada tensión superficial.

El ángulo de contacto de la gota de un líquido sobre una superficie sólida ideal, es definido por un equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de las tensiones interfaciales (ecuación 1.1). La cual fue descrita por primera vez por Thomas Young.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Donde γ_{lv} , γ_{sv} , y γ_{sl} representan las tensiones interfaciales liquido-vapor, solido-vapor y solido-liquido, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto, que también es llamado el ángulo de contacto de la ecuación de Young [8-11].

Donde la solución a la ecuación 1.1 está dada por: [métodos para calcular la energía]

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{(\gamma_s^d \gamma_l^d)} - 2\sqrt{(\gamma_s^p \gamma_l^p)} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde γ_s^p y γ_l^p son las componentes polares del sólido y del líquido. Y γ_s^d y γ_l^d son las componentes dispersivas del sólido y del líquido.

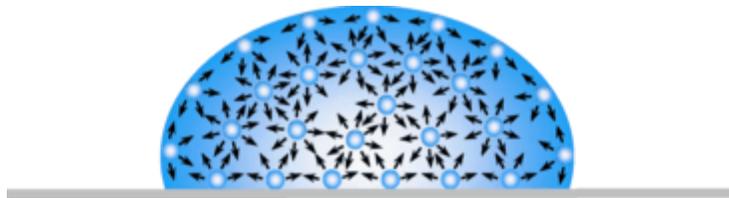


Figura La tensión superficial es causada por el desbalance de fuerzas de las moléculas del líquido sobre la superficie.

2.5.1 Calculo de la energía superficial (SFE)

Los tratamientos por plasma modifican las propiedades superficiales del PP, una de las características más significativas es la relación con la energía libre superficial (SFE), es decir la Mojabilidad. Esta propiedad es esencial para la producción de materiales compuestos con polímeros o fibras reforzadas, los cuales juega un rol muy importante en la industria automotriz.

El estudio de las propiedades de la capa superficial (SL) de varios materiales, que incluyen la mojabilidad y la SFE pueden ser cuantificadas. Estas cantidades son

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

cuantificadas por medio del cálculo de la SFE, que son específicamente utilizados en materiales que han sido modificados superficialmente.

El objetivo de esta sección es entender el proceso físico que ocurre entre la interface de Sólido-Líquido, y para conocer el método apropiado para diferentes materiales especialmente para materiales poliméricos.

Método de Fowkes

Permite calcular la SFE de un sólido no polar, y es válida para todo sólido que

$$\gamma_s = \gamma_s^d:$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \frac{\gamma_1^2(1+\cos\theta)^2}{4\gamma_1^d} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Si el líquido utilizado es de dispersión, puede ser caracterizado solo por la interacción de dispersión, entonces $\gamma_1 = \gamma_1^d$, entonces la ecuación 1.3 se simplifica como:

$$\gamma_s = \gamma_s^d = 0.25\gamma_1(1 + \cos\theta)^2 \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Utilizado la ecuación 1.2 se puede determinar la componente de dispersión. En este caso, se utilizara el politetrafluoroetileno que es un material totalmente no polar con $\gamma_s^d = 18 \text{ mJ/m}^2$, por lo tanto, la ecuación 1.3 se deduciría a:

$$\gamma_l^d = \frac{\gamma_l^2(1+\cos\theta)^2}{72} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Pero el método de Fowkes también puede determinar γ_s de cualquier sólido, para este caso, γ_s es la suma de la componente dispersiva y componente polar, $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ y $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$, primero se mide el ángulo de la gota usando un líquido de dispersión, después γ_s^d es calculado de la ecuación 1.3, el ángulo de contacto (θ_p), es medido utilizando un líquido donde $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$. Los valores de γ_s^d y θ_p son calculados de la ecuación 1.2. Por lo tanto γ_s^p puede ser calculado por la siguiente fórmula:

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

$$\gamma_s^P = \left\{ 0.5\gamma_l(1 + \cos\theta_p) - \sqrt{(\gamma_s^p\gamma_l^p)} \right\}^2 / \gamma_l^p \quad \text{Ecuación 1.6}$$

El método de Fowkes recomienda utilizar agua y diodometano, ya que el agua tiene una componente polar predominante y el diodometano tiene una componente dispersiva casi total. El método de Fowkes es utilizado para determinar SFE de los materiales poliméricos, pero es conveniente utilizar este método en polímeros no polares y en materiales poliméricos.

Método Van Oss-Chaudhury-Good

La última idea para calcular la SFE de un líquido sobre un sólido fue presentada por Oss, Chaudhury y Good. Tomaron en cuenta las dispersiones London, Keesom y Debye, a las que llamaron la componente Lifshitz-van del Waals γ^{LW} que tiene un rango amplio, pero también consideraron las interacciones de rango corto (ácido-base), llamada componente ácido-base (γ^{AB}), que más tarde sería considerado igual a $2\sqrt{\gamma^-\gamma^+}$, donde γ^- y γ^+ son los constituyentes básicos y ácidos respectivamente. Como resultado fue formulado la siguiente relación:

$$\gamma_{sl} = \left\{ \sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}} \right\}^2 + 2 \left\{ \sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_l^+} \right\} * \left\{ \sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_l^-} \right\} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Con la ecuación 1.1 y la ecuación 1.6 se obtiene la siguiente relación:

$$\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+} = 0.5(1 + \cos\theta) \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Se tienen tres variables desconocidas γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- , un sistema de una ecuación lineal independiente de tres variables, para esto es necesario obtener esas cantidades. El sistema es obtenido al medir los ángulos de las gotas usando tres diferentes medios, de los cuales uno es no polar y dos son bipolares. La solución al sistema de las tres incógnitas no siempre puede ser apropiado e interpretado,

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

esto permite asumir condiciones y limitaciones, asociado con el tipo de líquido utilizado y la forma para determinar los componentes SFE como son: γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- .

Método de Owens-Wendt

El método de Owens-Wendt (también es llamado como el método de Kaelble-Owens-Wendt) que consiste en la determinación de los componentes polar y de dispersión de la SFE. Básicamente consiste en la interacción entre moléculas entre dos sustancias, presentes en la superficie. La componente polar es la suma polar, de hidrogeno, interacciones inductivas y ácidos-bases, y la ecuación está definida como:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Ecuación 1.9}$$

Donde γ_s es la SFE, γ_s^d y γ_s^p son las componentes dispersiva y polar respectivamente de SFE.

Para poder determinar la SFE son utilizados dos tipos de líquidos, un bipolar (agua) y un polar (diodometano), donde sus componentes polares y dispersivas son conocidas en la literatura. El agua destilada es un líquido altamente polar (ver tabla 6), mientras que el diodometano tiene una mayor dispersión, comprado con su componente polar (ver tabla 6).

$$\gamma_s^d = \left(\frac{\gamma_d(\cos\theta_d+1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos\theta_w+1)}{2 \left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \left(\frac{\gamma_w^p}{\gamma_w^d} \right)} \right)} \right)^2 \quad \text{Ecuación 1.10}$$

$$\gamma_s^p = \left(\frac{\gamma_w(\cos\theta_w+1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \right)^2 \quad \text{Ecuación 1.11}$$

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

Donde γ_s^d es la componente dispersiva de la SFE del material examinado, γ_s^p es la componente polar de la SFE del material examinado, γ_a es la SFE libre del diodometano y γ_a^d es la componente de dispersión del diodometano, γ_w es la SFE del agua, γ_w^p es la componente polar del agua, θ_a es el ángulo de contacto del diodometano y θ_w es el ángulo de contacto del agua [8-11].

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Material

El desarrollo de este trabajo se enfoca en la modificación superficial del polipropileno (PP) comercial después de un tratamiento por plasma atmosférico tipo corona. El polipropileno ofrece una relación de peso vs resistencia muy favorable, además, es un material fácil de manejar para fabricar tanques y equipos de proceso. El PP también es utilizado como recubrimiento en metales para procesos químicos corrosivos y son ampliamente utilizados en el área biomédica.

3.2 Corte y preparación de muestras para los tratamientos por plasma

Se cortaron y prepararon muestras de PP para realizar un tratamiento por plasma a presión atmosférica (PA). La distancia entre la tobera de plasma del PA y la superficie de la muestra fue de 5 cm (ver figura 3.2).

Preparación de las muestras para un tratamiento por plasmas

1. Se cortaron 45 muestras de 1.5x1.5x0.5 cm de una barra de polipropileno comercial de 3" de diámetro.
2. Se realizó un pulido sobre una de las caras de la muestra, se utilizó papel de grano de 120, 380, 400, 600, 1,000, 1,200, y 1,500. Esto con el fin de obtener una rugosidad promedio de las superficies en todas las muestras.
3. Para eliminar los residuos de las lijas las muestras fueron lavadas con alcohol, y posteriormente se colocaron en un vaso de precipitado con acetona y fueron colocadas dentro de un limpiador ultrasónico por 20 minutos.

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. Una vez terminado el tiempo en el limpiador ultrasónico, se secaron en una mufla por 30 minutos a una temperatura de 35 °C aproximadamente.

3.3 Tratamiento por plasma a presión atmosférica

Se utilizó un generador de plasma atmosférico tipo jet APC 500, desarrollado por Diener Electronic. La tobera tiene una geometría rectangular (ver figura 3.3.1) con una distancia entre la punta de la tobera y la superficie de la muestra de PP de 5 cm. Cabe mencionar que existen diferentes geometrías de las toberas, pero la tobera rectangular es una de las más usadas en el área industrial. Para garantizar la homogeneidad en el tratamiento fueron puestas dos probetas, ya que, el plasma generado en la punta de la tobera cubre el área de la superficie de las dos muestras de PP.

Las muestras fueron preparadas utilizando el mismo procedimiento antes mencionado en la sección 3.2. Se trataron 5 muestras de PP para cada tiempo de tratamiento, los cuales fueron a 2, 5, 8, y 10 minutos.

Tabla 4 Condiciones de tratamiento por plasma a presión atmosférica en superficies de polipropileno.

Parámetro	
Presión de trabajo	<i>Atmosférica</i>
Gas	<i>Aire</i>
Tiempo	<i>2, 5, 8, y 10 minutos</i>

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

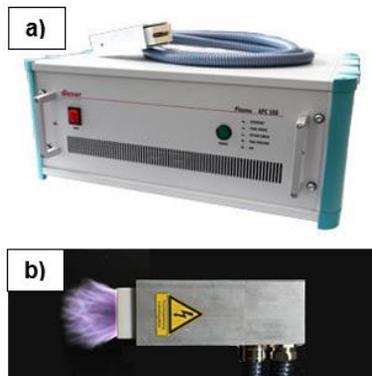


Figura 3.3.1 a) Equipo de tratamiento por plasma y b) Tobera con geometría rectangular.

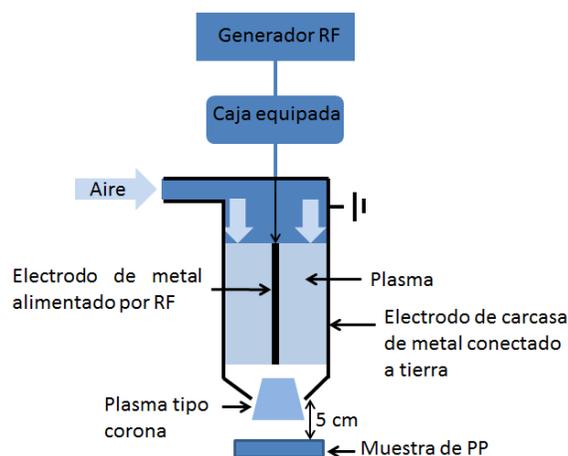


Figura 3.3.2 Diagrama esquemático del reactor de plasma a presión atmosférica tipo corona.

3.4 Técnicas de Caracterización Físico-Química

3.4.1 Espectroscopia Raman

Esta técnica es utilizada para observar los enlaces presentes en un material polimérico. La espectroscopia Raman trabaja en el rango del infrarrojo (IR), cada material tiene su espectro IR característico. Cabe mencionar que la identificación de picos y la asignación de los mismos no son fáciles, es por eso que se deben complementar con otras técnicas para complementar los resultados.

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para observar las especies presentes en la superficie de PP y los cambios en la microestructura de las cadenas, se utilizó un espectrómetro Raman (SENTERRA II, Bruker). El espectro trabaja en modo reflexión, este modo ayuda a observar la microestructura en términos de la variación de las fracciones de enlaces, debido a los cambios en los enlaces por el tratamiento por plasma. El equipo utiliza un láser de 785 nm, el cual tiene integrado una lente objetiva de 20x y la potencia de trabajo fue de 100 mW, los tiempos de integración fueron de 1000 ms. Los modos de vibración de la estructura molecular del polipropileno están registrados en la literatura [30,31].

El análisis de los espectros en la región 809-841 cm^{-1} indica la existencia de tres enlaces, los cuales consisten en una fase cristalina a 809 cm^{-1} , una fase con defecto isomérico de cadenas helicoidales, relacionada a la intensidad a 840 cm^{-1} , y una fase amorfa a 430 cm^{-1} .

La intensidad de referencia, es usada para correlacionar los cambios en la intensidad de dispersión no relacionados con la cristalinidad. Los picos de referencia apropiados, son los picos que no son afectados por la conformación de cadenas y la cristalización. La suma de las intensidades $\bar{I} = I_{809} + I_{830} + I_{841}$ es independiente de la cristalinidad dentro del rango de cristalinidades. La fracción de los tres enlaces es determinada por:

$$x^a = \frac{I_{830}}{\bar{I}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$x^b = \frac{I_{841}}{\bar{I}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$x^c = \frac{I_{808}}{\bar{I}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde el sufijo “a” refiere a la fase amorfa, “b” al defecto en la fase y “c”, refiere a la fase cristalina.

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.4.2 Espectroscopia por ATR-FTIR

Para complementar los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, se realizó un estudio por reflectancia total de atenuados (PerkinElmer, Spectrum 400). El ATR-FTIR es una técnica más sensible que la espectroscopia Raman. El interés de utilizar ambas técnicas surge a partir de la información que se obtiene, ya que permite identificar procesos relacionados con cambios estructurales, procesos de degradación, formación de nuevas especies, etc. [5-7]. Por medio de esta técnica es posible observar si el tratamiento por plasma a presión atmosférico influye en un cambio estructural en las superficies de PP, incluso de la inserción de componentes e incluso degradación del material.

3.4.3 Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas en un polímero termoestable tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas y térmicas. El cambio en la cristalinidad de las muestras de PP surge a partir de los cambios en la estructura molecular debido al tratamiento por plasma [7]. La estructura cristalina de un polímero y sus mezclas, dependen de las condiciones de obtención, así como, de la composición de las especies presentes. Por medio de un XRD se obtuvieron los espectros de cada una de las muestras tratadas por plasma, y por medio de los espectros se calculó el tamaño de cristal y la orientación de los planos.

Usando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño del cristal de los planos (110) y (040) de las muestras de PP, de acuerdo con la ecuación de Scherrer el tamaño de cristal (L) está dado por:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 2.4

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Donde λ es la longitud de radiación electromagnética, β es el ancho a la mitad del máximo pico (FWHM) y θ es ángulo máximo de dispersión.

La ecuación de Zipper da los parámetros de orientación de los planos cristalográficos A_{110} (040) (ecuación 2.5) y C (110) (ecuación 2.6) en términos de las intensidades de las señales (I) [32-34].

$$A_{110} = \frac{I_{110}}{I_{110}+I_{111}+I_{-131+041}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$C = \frac{I_{040}}{I_{110}+I_{040}+I_{130}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

3.4.4 Termogavimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de TGA, es frecuentemente utilizada en análisis térmicos. Se utiliza principalmente para caracterizar materiales midiendo la pérdida de masa en función de la temperatura. Los resultados que se pueden obtener a partir de un análisis por TGA pueden ser: composición, reacciones de descomposición, temperaturas de descomposición y cantidad de humedad absorbida. El análisis de TGA es una técnica que se realiza en conjunto con el análisis de DSC, ya que el DSC proporciona información complementaria las cuales facilitan la interpretación de los experimentos en los análisis térmicos, a partir de los termogramas de DSC se puede conocer el punto de fusión del material, así como, el porcentaje de la cristalinidad [33-34].

A partir de las curvas de calentamiento y enfriamiento obtenidas por DSC, fue estimada la cristalinidad de la muestra con y sin tratamiento por plasma atmosférico (ecuación 2.5).

Para los análisis térmicos, se utilizaron porta muestras de aluminio en una atmosfera de Nitrógeno, las muestras fueron calentadas de 10°C a 250° con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, con el fin de eliminar el historial térmico de las muestras.

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El rango de temperatura del proceso fue de -10°C hasta 600°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una atmosfera de Nitrógeno.

3.4.5 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (Park NX10) para observar los cambios en la topografía de las superficies con y sin tratamiento por plasma de PP. Los datos obtenidos por AFM nos brinda de manera cuantitativa los cambios en la rugosidad de cada una de las superficies de muestras tratadas por plasma. Por medio de un software (XEI) fueron manipulados las imágenes obtenidas por medio del AFM, esto para obtener imágenes 3D de cada una de las muestras en estudio, además de obtener el perfil de rugosidades de cada una de las muestras.

3.4.6 Pruebas de ángulo de contacto y cálculo de la energía superficial.

Para determinar los cambios de la hidrofobicidad de las superficies de PP tratadas por plasma se realizaron pruebas de ángulo de contacto (CA), y a partir de los ángulos de contacto fue calculada la energía superficial utilizando el Método de Owens-Wendt para obtener cuantitativamente los cambios en la superficie. El volumen de la gota utilizada fue de $3\ \mu\text{L}$ y por medio de un microscopio digital USB (Modelo Px-537, ver figura 3.4.3) se obtuvieron las capturas de las gotas para posteriormente analizarlas.



CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 3.4.3 Microscopio digital USB (Modelo Px-537)

Para las pruebas de ángulo de contacto se utilizaron dos sustancias como líquidos en contacto. El Diodometano (99% estabilizado) y agua destilada es un líquido polar y no polar respectivamente, en donde sus energías de superficie son ya conocidas en la literatura. La tabla 5 muestra las tensiones superficiales (γ_L), así como sus componentes polares (γ_L^p) y dispersivas (γ_L^d)

Tabla 5 Propiedades de los líquidos para pruebas de ángulo de contacto [14]

Líquido	γ_L^d [mJ/m ²]	γ_L^p [mJ/m ²]	γ_L [mJ/m ²]
Diodometano	48.5	2.3	50.8
Agua destilada	22.0	50.2	72.2

Se utilizó Método de Owens-Wendt para el cálculo de la energía superficial, las expresiones matemáticas utilizadas se encuentran en la sección 2.5.1.

3.5 Pruebas de Microdureza

Una de las características principales de un tratamiento por plasma sobre superficies poliméricas es modificar el grado de cristalinidad del material, esta propiedad está relacionada con la dureza de la superficie [5 y 7].

Por medio de un microdurómetro marca Matsuzaura MHTZ, se realizaron las pruebas de microdureza para las muestras de PP con y sin tratamiento por plasma, la cual consiste en hacer 5 indentaciones utilizando una carga de 300 gr con un tiempo de penetración de 20 segundos, una vez obtenida la dureza de cada indentación se calculó el promedio y la desviación estándar.

CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADOS

4.1 Espectroscopia Raman

Por medio de espectroscopia Raman, se observaron las especies formadas en la superficie de las muestras tratadas por plasma atmosférico. En la figura 4.1.1 se observan los picos en el rango de vibración de los grupos CH_2 y CH_3 de la muestra sin y con tratamiento [28]. Se observó que no hay cambios significativos para la muestra tratada por 8 minutos. Sin embargo, para las muestras tratadas por 2, 5 y 10 minutos las intensidades de estos picos disminuyen, este decremento en las intensidades es asociado al rompimiento de los enlaces de las especies presentes, debido a que las intensidades en los picos proporcionan de manera cualitativa el número de enlaces presentes en la superficie de PP. En la figura 4.1.2 se observa los picos asociados a las dos fases presentes en las muestras de PP, el pico a 809 cm^{-1} asociado a la zona cristalina y el pico a 841 cm^{-1} asociado a la zona amorfa, se puede observar que no existe un cambio en el pico a 809 cm^{-1} después del tratamiento por plasma, mientras que para las muestras tratadas por 2, 5 y 8 minutos la intensidad es mayor que la muestra sin tratamiento, solo en la muestra tratada a 10 minutos se observó un decremento en la intensidad. La relación entre el ratio de intensidades I_{809} / I_{841} difiere entre cada una de las muestras tratadas, en la tabla 7 se observa que para la muestra tratadas por plasma atmosférico a 2, 5 y 8 minutos la relación I_{809} / I_{841} permanecen por debajo de la muestra sin tratamiento (<1.38), a diferencia de la muestra tratada por 10 minutos la cual presenta una relación I_{809} / I_{841} mayor comparada con la muestra sin tratamiento [28].

Tabla 7 Relación entre los picos 809 y 841 m^{-1} , para cada tiempo de tratamiento utilizado.

Tiempo [minutos]	I_{809} / I_{841}
---------------------	---------------------

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

0	1.38
2	1.31
5	1.27
8	1.24
10	1.47

Una de las principales modificaciones por medio de un tratamiento por plasma es la modificación de las fases cristalinas o amorfas en un polímero, esto se debe al reacomodo de las cadenas poliméricas debido al intercambio de energía entre el plasma y la superficie en contacto. En la figura 4.1.2 se observan las vibraciones de estiramiento de los grupos CH_2 y CH_3 en el rango de 800 m^{-1} , estos picos son utilizados para el análisis de composición de fase del Polipropileno en los espectros Raman. La intensidad en el pico 809 m^{-1} es asociado a la vibración de macromoléculas en la fase cristalina del Polipropileno, y la intensidad a 809 m^{-1} es menor que la 841 m^{-1} , la cual es asociada a las vibraciones de las moléculas conformadas en forma helicoidal de la fase amorfa del Polipropileno. Se puede observar que no existe un cambio en el pico a 809 cm^{-1} después del tratamiento por plasma, mientras que para las muestras tratadas por 2, 5 y 8 minutos la intensidad es mayor que la muestra sin tratamiento, solo en la muestra tratada a 10 minutos presenta un decremento en la intensidad [3,11].

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

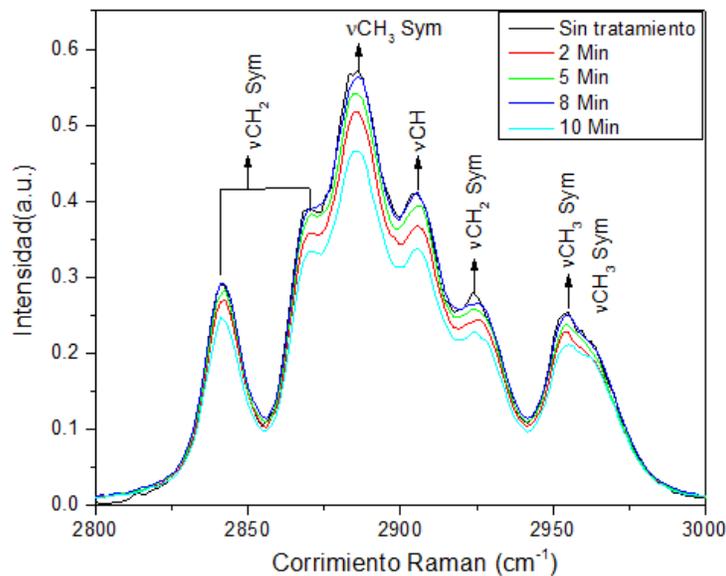


Figura 4.1.1 Espectros Raman del PP en el rango de vibraciones de estiramiento de los grupos CH_2 y CH_3 .

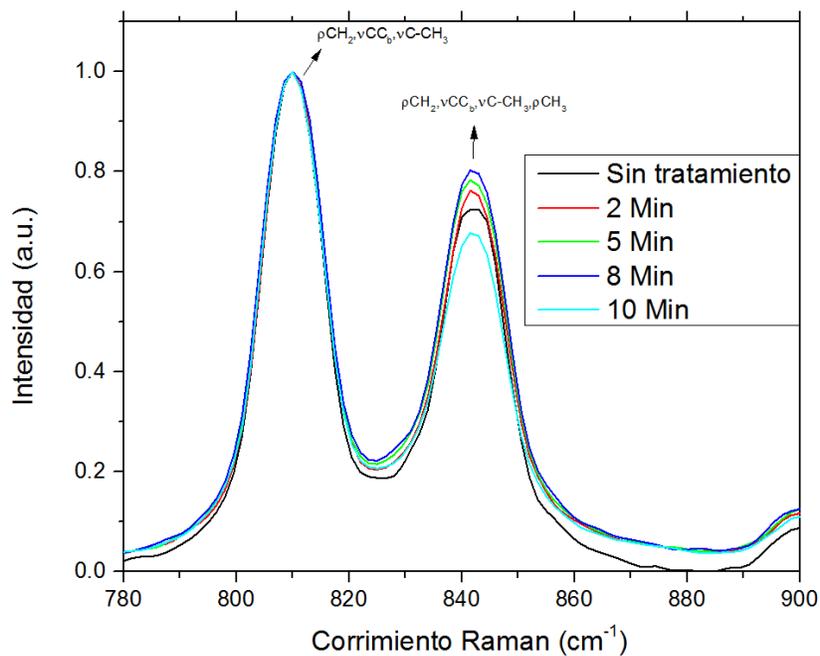


Figura 4.1.2 Espectros Raman del PP en el rango de 750-885 cm^{-1} .

Por medio de la ecuación 2.1 y 2.2 se calcularon los porcentajes para la zona amorfa y cristalina. En la tabla 8 se observa que el tratamiento por plasma afecta

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

ligeramente a la zona cristalina, ya que para las muestras tratadas por 2, 5 y 8 minutos el porcentaje disminuye, mientras que para la muestra trata por 10 minutos la cristalinidad incrementa un 3.5 %. Esto puede ser asociado al aumento en el tamaño del cristal, o a la orientación de los planos principales (040 y 110) [32-34].

Tabla 8 Porcentaje de la zona amorfa y cristalina de las muestras con y sin tratamiento por plasma.

Tiempo [Minutos]	X^b	X^c
0	42.5	57.5
2	43.6	56.9
5	45.2	55.9
8	46.3	55.6
10	38.9	59.6

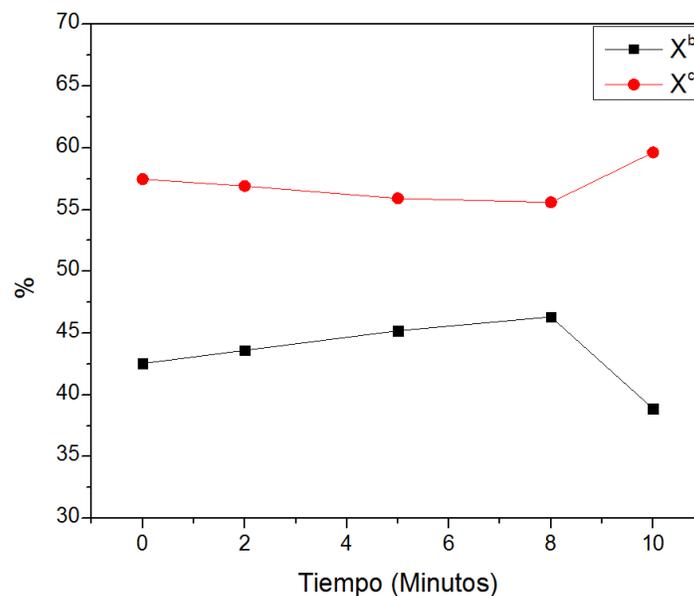


Figura 4.1.3 Porcentaje de la zona cristalina y amorfa de las muestras con y sin tratamiento por plasma.

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

4.2 Análisis por ATR-FTIR

En La tabla 9, se observan los principales grupos activos más comunes en el espectro vibracional del iPP semicristalino. El pico característico en el espectro FTIR-ATR del Polipropileno corresponde al enlace CH_2 con una longitud de onda a 2922 cm^{-1} [19]. En la figura 4.2 se observa los espectros ATR-FTIR de las muestras sin y con tratamiento por plasma atmosférico. Se observa una gran diferencia en los picos entre la muestra sin y con tratamiento por plasma. Se observa la presencia de un pico ancho en el rango de $3050\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$ después del tratamiento por plasma, el cual corresponde a las vibraciones de tensión de enlaces OH, y un una banda ancha correspondiente a enlaces de tipo C=O alrededor de 1649 cm^{-1} [20, 21]. Sin embargo, en las muestras tratadas a 5 y 10 minutos aparece otro pico de menor intensidad a 1738 cm^{-1} (Vibración tensional asimétrica) correspondiente a enlaces de tipo C=O. Estos enlaces son grupos funcionales característicos en superficies de PP expuestas a un tratamiento por plasma atmosférico.

Tabla 9 bandas comunes en el espectro vibracional del iPP semicristalino

ATR-FTIR frecuencia (cm^{-1})	Principales grupos activos vibracionales
2955	$\nu CH_3\text{ asym}$
2873	$\nu CH_3\text{ sym}$
2922	$\nu CH_2\text{ asym}$
2843	$\nu CH_2\text{ sym}$
1460	$dCH_3\text{ asym}, cCH_2$
1378	$dCH_3\text{ sym}$
1167	$\nu C - C\text{ sym}, \rho CH_3\text{ asym}, wC - H$
998	$\rho CH_3\text{ asym}$
974	$\rho CH_3\text{ asym}, \nu C - C\text{ asym}$
901	$\rho CH_3\text{ asym}, \nu C - C\text{ asym and sym}$
844	ρCH_2

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

810	ρCH_2
<p><i>Abbreviations: b = backbone, m = medium,</i> <i>s = strong, sh = shoulder, V = very, w = weak,</i> <i>δ = bending, v = stretching, ρ = Rocking,</i> <i>τ = twisting, w = wagging, d = Deformation,</i> <i>c = scissor, asym = asymmetric, sym = symmetric.</i></p>	

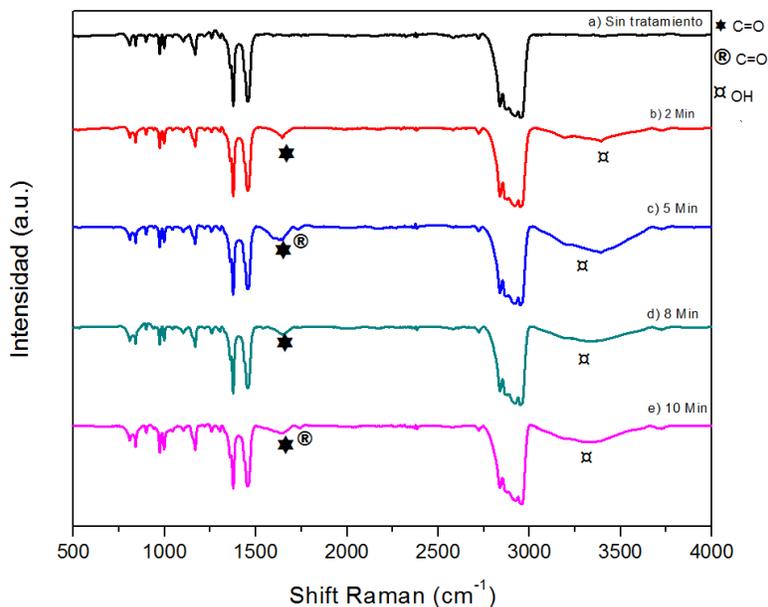


Figura 4.2 Espectros ATR-FTIR de las muestras con y sin tratamiento por plasma atmosférica.

4.3 Difracción de rayos x (XRD)

Microestructuras cristalinas de las muestras con y sin tratamiento por plasma atmosférico son obtenidos por medio de XRD. Los picos característicos correspondientes a la fase α en el PP se presentan en los ángulos (2θ) 14.02° (110), 16.8° (040), 18.4° (130), 21.5° (111) y 21.8° (301). En la figura 4.3.1 se observan los mismos picos correspondientes a la fase α después del tratamiento por plasma, esto indica que el tratamiento por plasma no tiene efecto en la forma cristalina del PP, sin embargo, se observa un cambio en las intensidades de los picos, principalmente en los picos a 16.8° , 21.5° y 21.8° . Por medio de la ecuación de

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

Scherrer, se calculó el tamaño del cristal (L) en los planos (110) y (040) en las muestras de PP con y sin tratamiento por plasma. En la figura 4.3.2, se observa que el tamaño de cristal en los planos (110) y (040) se homogenizan después de 2 minutos de tratamiento por plasma, además, el tamaño de cristal en el plano (110) disminuye un 9.6% y para el plano (040) disminuye un 16.9%. Para tiempos posteriores de tratamiento por plasma, el tamaño de cristal regresa a sus dimensiones pertenecientes antes de aplicar el tratamiento por plasma (ver tabla 10).

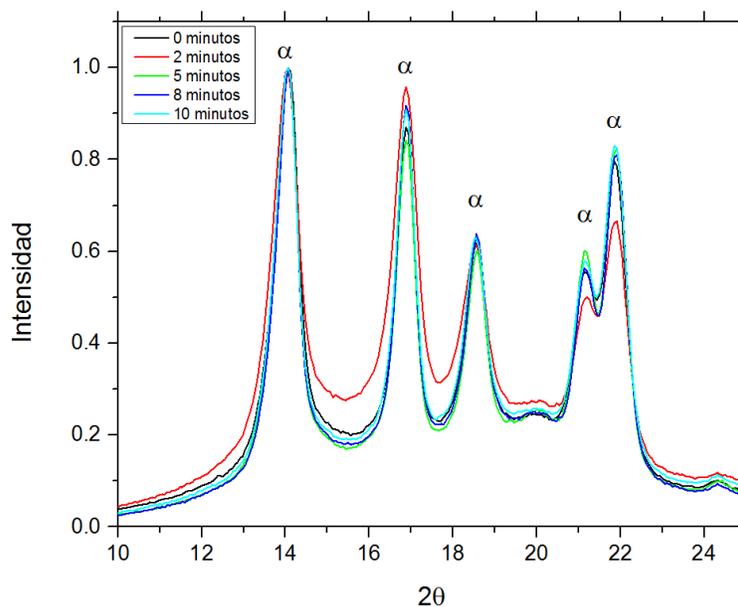


Figura 4.3.1 Patrones de XRD de las muestras sin y con tratamiento por plasma a presión atmosférica.

Tabla 10 Tamaño de cristal de los planos (110) y (040) de las muestras con y sin tratamiento por plasma.

Tiempo de tratamiento	2θ [°]	β (FWHM) [°]	L (nm)
-----------------------	---------------	--------------------	--------

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

[Minutos]			
0	14.06	0.69	11.7
	16.88	0.52	15.4
2	14.06	0.76	10.5
	16.88	0.63	12.8
5	14.06	0.65	12.4
	16.88	0.52	15.5
8	14.06	0.63	12.9
	16.88	0.50	16.1
10	14.06	0.64	12.5
	16.88	0.52	15.3

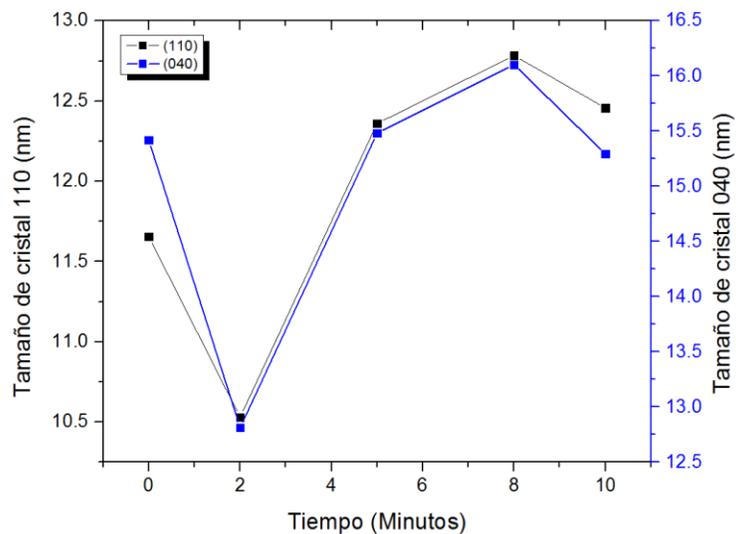


Figura 4.3.2 Tamaño del cristal en el plano 110 y 040 obtenido por los espectros XRD.

Por medio de la ecuación de Zipper, se calcularon los parámetros de orientación de los planos cristalográficos A_{110} (040) y C (110), lo cual está dado en términos de los valores de intensidad. Los índices A_{110} y C son presentados en la figura 4.3.3. Se

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

observa que después de 2 minutos de tratamiento la orientación en los planos (040) y (110) se incrementa, sin embargo, para tiempos posteriores los valores del plano (040) sufren una recuperación a valores iniciales, mientras que, la orientación en el plano (110) presenta un incremento del 4.5% y 2.8% en el para la muestra tratada por 8 y 10 minutos respectivamente, los cuales son favorecidos después del tratamiento por plasma [34].

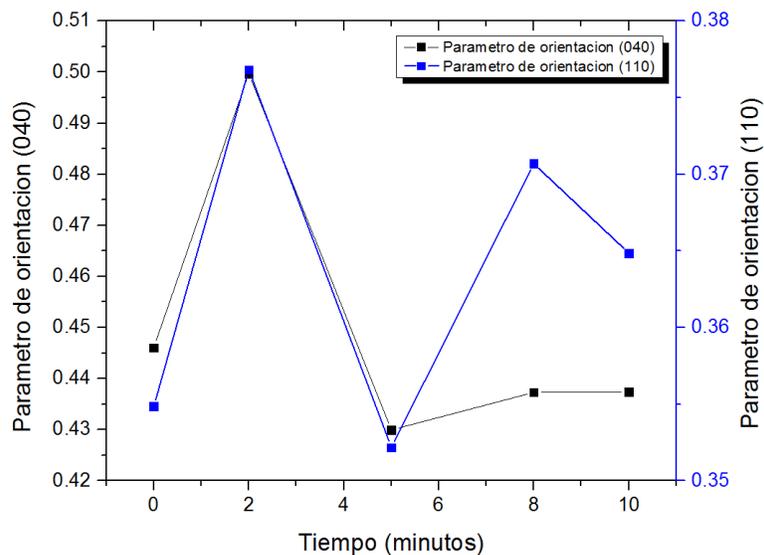


Figura 4.3.4 Orientación en los planos cristalográficos en los índices 110 y 040.

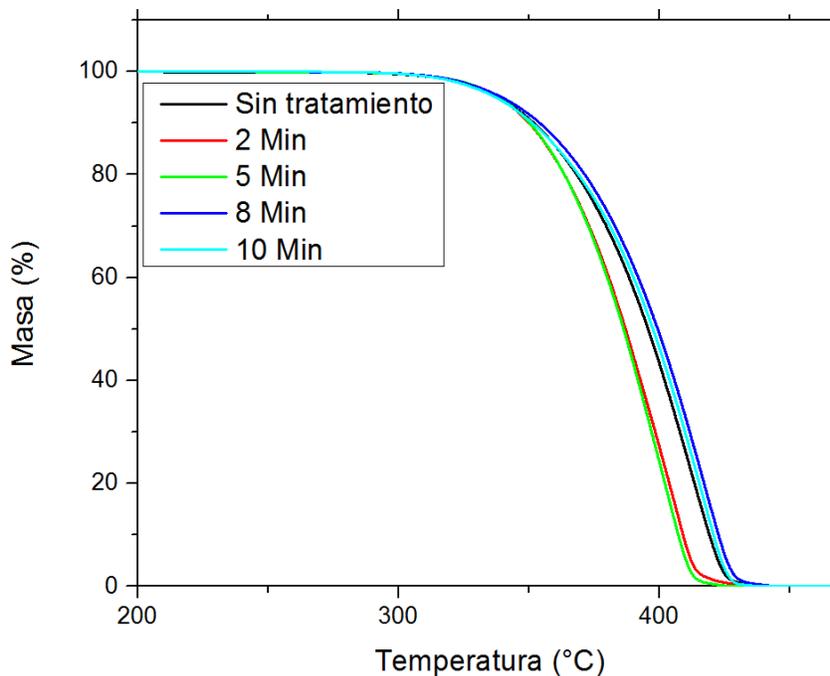
4.4 Análisis por Termogavimetría (TGA) y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Por medio de análisis por DSC y TGA, fueron analizados los cambios en las propiedades térmicas de las muestras de PP tratadas por plasma. En la figura 4.4, se observa los termogramas TGA en el cual se presenta el fenómeno de degradación en función de la temperatura. Se observa que el tratamiento por plasma no afecta el porcentaje de pérdida de masa en una atmósfera de Nitrógeno, ya que el porcentaje de pérdida de masa permanece invariante entre la muestra sin

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

tratamiento y las muestras tratadas por plasma. La tasa de cambio mas grande es obtenida por medio de la primera derivada de las curvas de perdida de masa (TGA). Para las muestras de PP tratadas por plasma a 2 y 5 minutos el punto de mayor tasa de cambio en la curva de pérdida de peso ocurre a 404 °C (ver figura 4.4.1), mientras que, para las muestra sin tratamiento y las tratadas a 8 y 10 minutos el punto de mayor tasa de cambio ocurre a 416 °C, esto puede ser asociado al ligero incremento en la cristalinidad despues de tiempos prolongados en el tratamiento por plasma

Uno de los principales fenomenos que ocurren en un polimero cuando es tratado por plasma, es el cambio en su estructura y en su composición. Estas transformaciones se pueden analizar midiendo la variacion de las distintas propiedades de la materia en función de la temperatura. En la figura 4.4.2 se observan los termogramas DSC, El punto de fusión (T_m) para la muestra sin tratamiento es de 165 °C, y se mantiene para las muestras tratadas por 8 y 10 minutos, mientras que para las muestras tratadas a 2 y 5 minutos el punto de fusión se mantiene en 167 °C, sin embargo, este incremento se considera invariante.



CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

Figura 4.4 Termogramas TGA de las muestras sin y con tratamiento atmosferico.

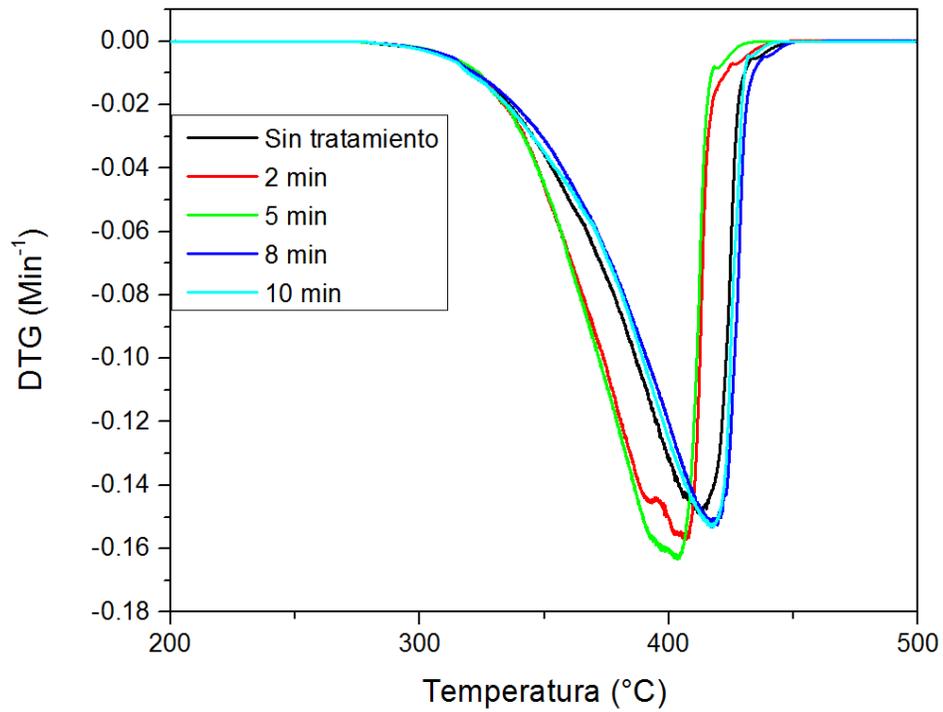


Figura 4.4.1 DTG de las muestras de PP con y sin tratameinto por plasma.

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

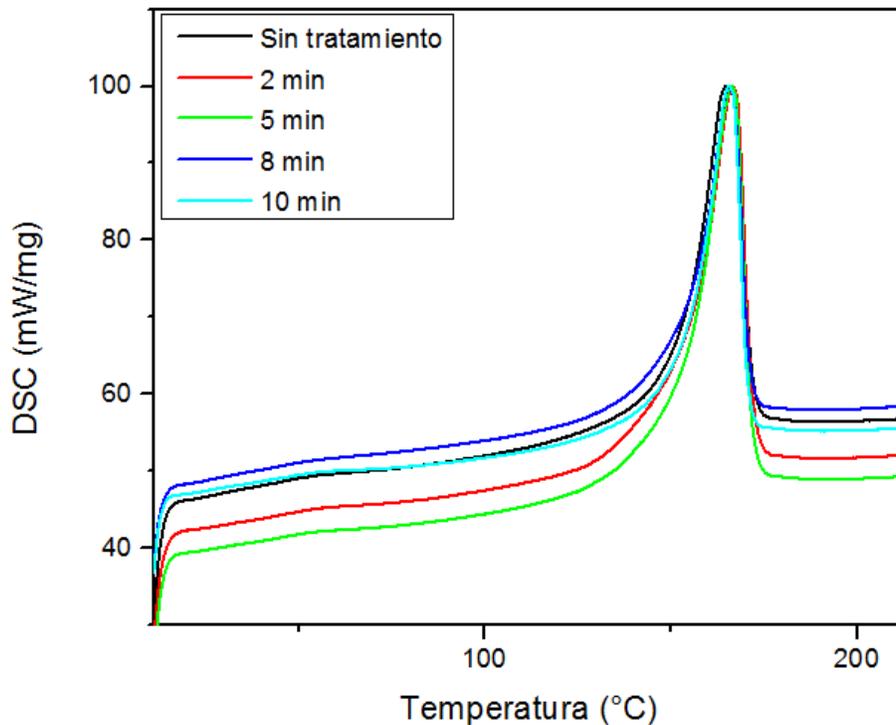


Figura 4.4.2 Termogramas DSC de las muestras sin y con tratamiento atmosférico.

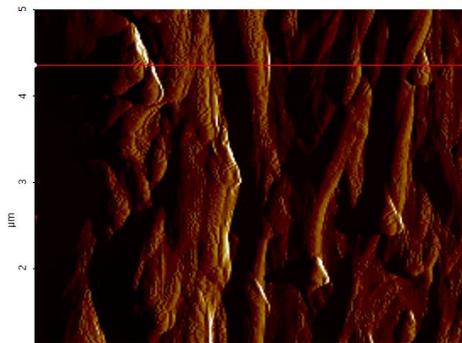
4.5 Estudio de la topografía por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM)

Por medio de un AFM, se obtuvieron las propiedades topográficas de las superficies de las muestras tratadas por un plasma atmosférico. El análisis por AFM, proporciona de manera cuantitativa el promedio de la rugosidad (R_a) de las superficies tratadas por plasma, el cual es un valor estadístico que se utiliza para comparar superficies que han sufrido un cambio en su superficie, como: microabrasión o eliminación de material superficial (microetching) [3,11].

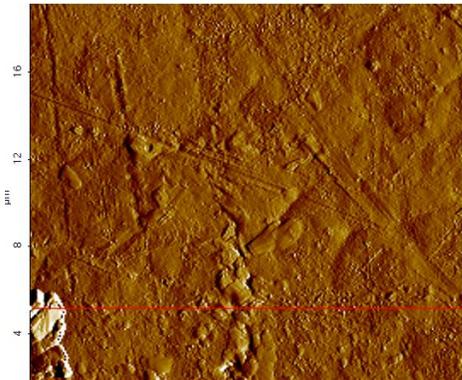
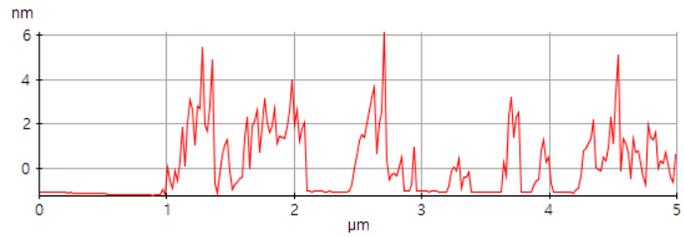
Los análisis por AFM, se realizaron en un área de $20 \mu m \times 20 \mu m$ en cada una de las muestras con y sin tratamiento por plasma. En la figura 4.5.1 se observan los perfiles de rugosidad en las muestras tratadas por un plasma atmosférico a diferentes tiempos, se puede apreciar como la rugosidad disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento por plasma, y la distancia entre cretas-valles se

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

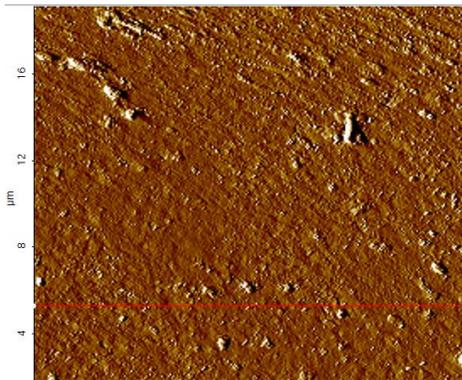
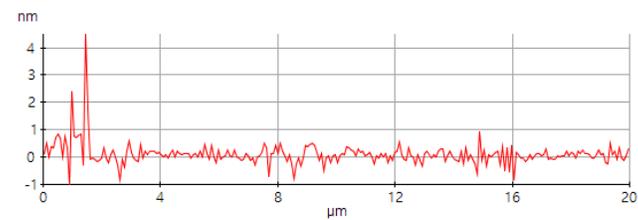
va haciendo más tenue, suavizando la topografía de las superficies tratadas por plasma [11,3].



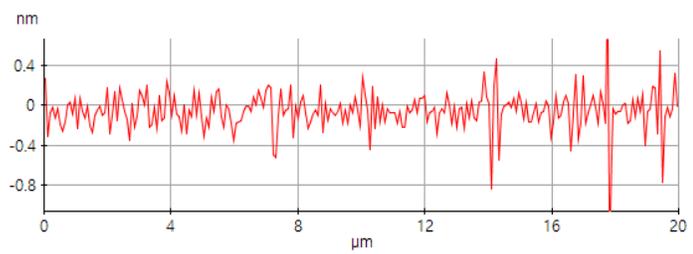
Sin tratamiento



2 minutos



5 minutos



CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

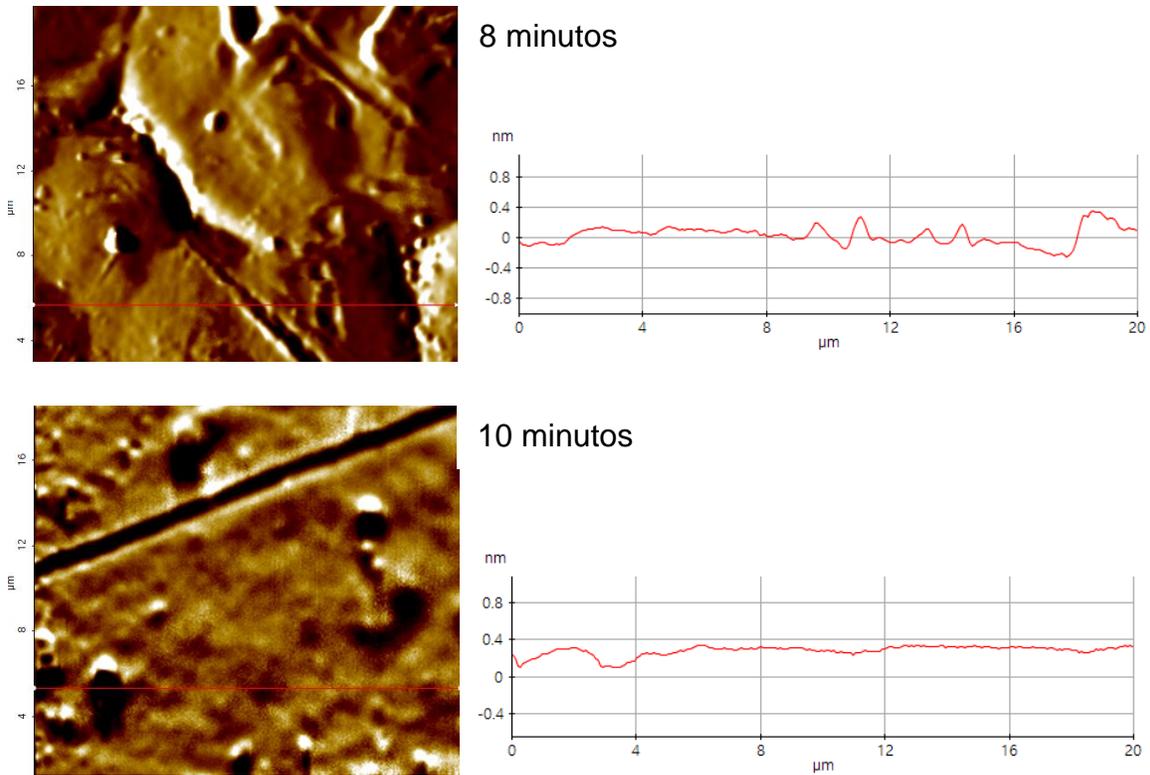


Figura 4.5.1 Perfil de rugosidades de las superficies del PP tratadas por un plasma atmosférico en una atmosfera de aire y con una distancia de 5 cm entre sustrato/tobera, a diferentes tiempos de tratamiento.

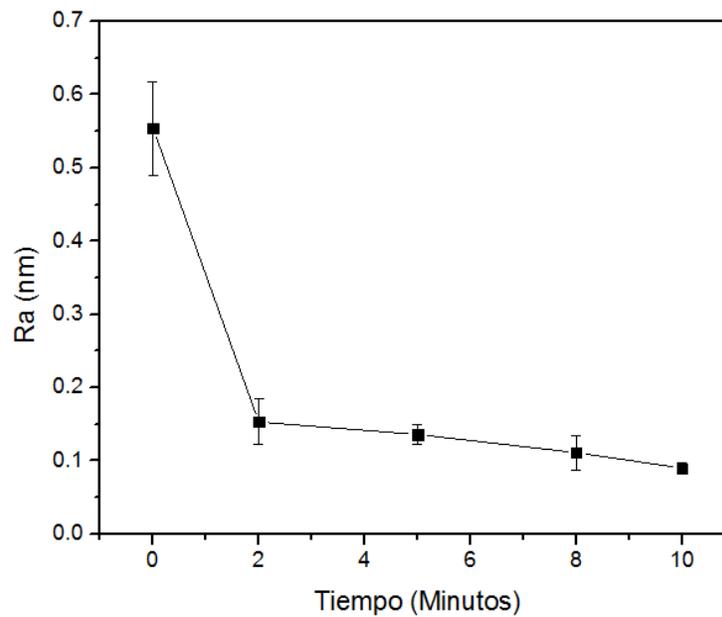
En la figura 4.5.2, se observa las imágenes obtenidas por AFM de las muestras tratadas por plasma atmosférico en atmosfera de aire. Se observa como la distancia entre las crestas y valles de los picos de las muestras tratadas a 2, 5, 8 y 10 minutos se va haciendo más tenues en comparación con la muestra sin tratamiento, además, al comparar las muestra tratadas a 2, 5, 8 y 10 se puede observar que la distancia entre las crestas y valles de los picos van disminuyendo conforme aumenta el tiempo de tratamiento por plasma, es decir, a mayor tiempo de tratamiento por plasma la rugosidad disminuye, obteniendo un rugosidad menor en la muestra tratada por 10 minutos, en el cual existe un decremento de la rugosidad del 83.7% en comparación con la muestra sin tratamiento, la cual obtuvo una rugosidad promedio de 0.90 nm. Este fenómeno se debe a la microabrasión física sobre la superficie de las muestras tratadas por plasma. Esta Microabrasión provoca

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

cambios comparables en la disminución de la rugosidad de las muestras tratadas por plasma (ver tabla 11)

Tabla 11 Valor de las rugosidades promedio de la muestra sin y con tratamiento por plasma atmosférico

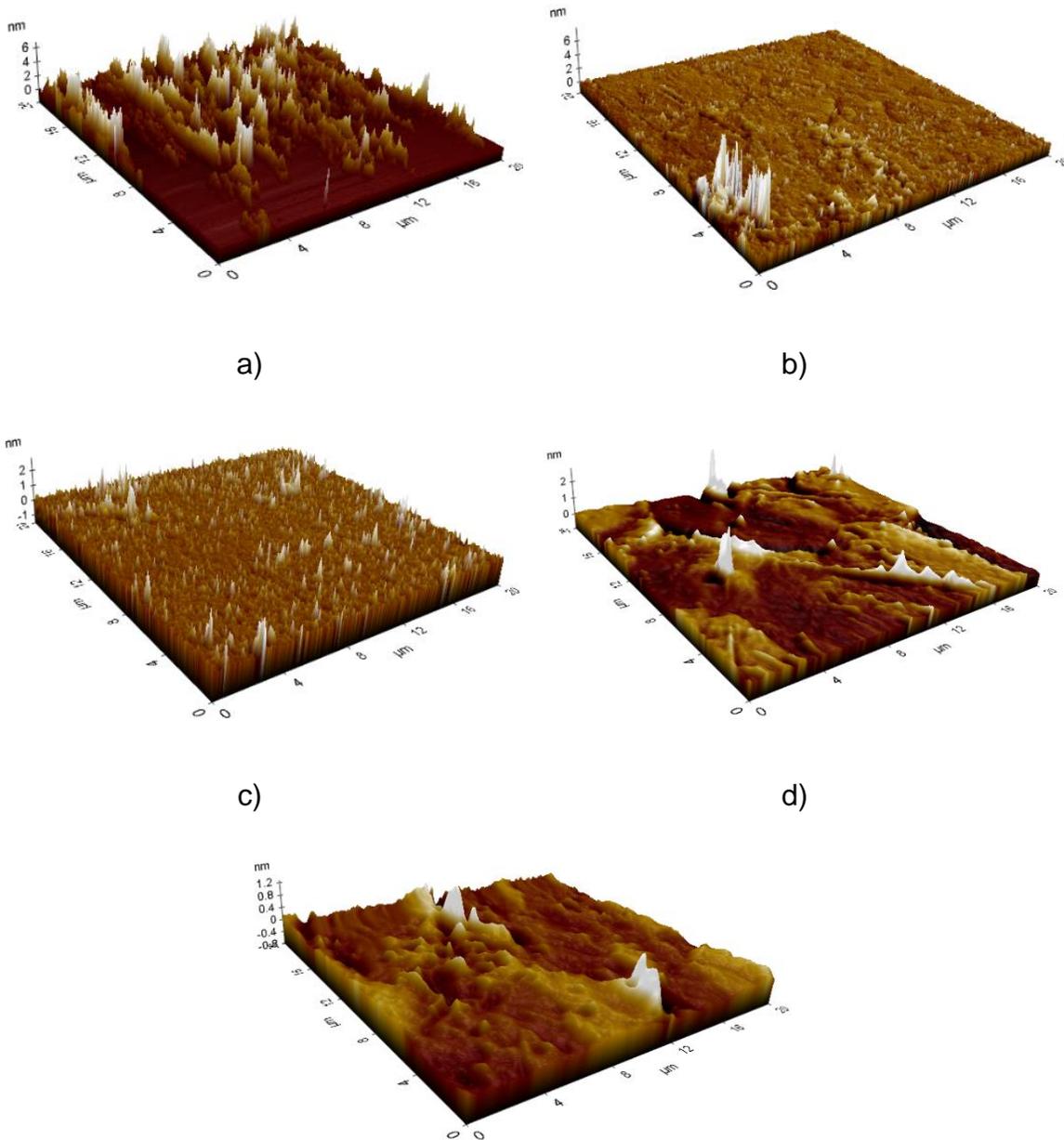
Tiempo	Ra (nm)
0	0.554
2	0.153
5	0.136
8	0.111
10	0.090



CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

Figura 4.5.2 Grafica de la Rugosidad promedio vs Tiempo de tratamiento en el plasma atmosférico.

En la figura 4.5.3, se observa imagines 3D de las superficies de PP tratadas por plasma, se observa que después del tratamiento por plasma, las superficies sufren el fenómeno de micro-abrasión (etching), este fenómeno repercute en la rugosidad de las superficies tratadas,



CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

e)

Figura 4.5.3 Representación gráfica de la Rugosidad promedio en 3D, a) 0 min, b) 2 min, c) 5 min, d)8 min y e) 10 min a una distancia sustrato/tobera de 5 cm, de tratamiento por un plasma atmosférico en una atmosfera de aire.

4.6 Pruebas de ángulo de contacto y cálculo de la energía libre superficial (Método Owens-Wendt)

Las pruebas de ángulo de contacto, proporcionan información cualitativa de los cambios en las superficies de PP tratadas por un plasma a presión atmosférica. La hidrofobicidad de la superficie del Polipropileno se observa en el cambio del ángulo entre la superficie y el líquido en contacto. Cuando el ángulo se encuentra entre 0 y 30°, corresponde a un comportamiento hidrofílico y para ángulos mayores a 90° se considera un comportamiento Hidrofóbico. En la tabla 12, se observan los ángulos de las muestras con y sin tratamiento por plasma, se utilizaron dos tipos de sustancias como líquidos en contacto, uno no polar (Diodometano) y uno polar (agua destilada), se observa que la muestra de PP sin tratamiento tiene un comportamiento Hidrofóbico, tomando como referencia el agua como liquido en contacto, la variación del ángulo en la muestra sin tratamiento (120.9°) indican una baja humectabilidad o mojabilidad de la superficie del PP [8, 3,11].

Tabla 12 Valores de los ángulos de la muestra sin tratamiento en función de los líquidos utilizados.

sin tratamiento	agua destilada	Diodometano
	θ	θ
	120.9±5.4	32.1±4.5

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

4.6.1 Cambio en el ángulo de contacto y en la energía libre superficial

En la figura 4.6.1 se observa el cambio en el ángulo de contacto y la energía libre superficial de las muestras tratadas por plasma. En la figura 4.6.1, se observa un decremento en el ángulo de contacto del 73% para la muestra tratada por 2 minutos, tomando como referencia el agua como líquido en contacto, además, no existen variaciones significantes en el cambio del ángulo después del tratamiento para tiempos posteriores. El aumento en la humectabilidad de las muestras tratadas por plasma, es asociada a la inserción de grupos polares en la superficie, fenómeno característico en el tratamiento por plasma en superficies poliméricas. Los cambios en el ángulo de contacto para el diodometano (ver tabla 12) permanecen invariantes antes y después del tratamiento por plasma.

En la figura 4.6.2, se observa la variación en la componente polar (γ_s^p), componente de dispersión (γ_s^d) y la energía libre superficial (γ_s), después del tratamiento por plasma. Se observa que la energía libre superficial permanece invariante después del tratamiento por plasma, pero es importante analizar cada una de las componentes de la energía libre superficial, ya que cada una de las componentes proporcionan información diferente de los cambios relacionados al tratamiento por plasma. La componente dispersiva proporciona información sobre las propiedades mecánicas, la cual se basa en las fuerzas de Van der Waals. Cuando la superficie del PP es tratada por plasma se asocia la formación de cross-linking y debido a esto, la orientación molecular disminuye en la macroestructura del PP, por lo tanto, la interacción de dispersión (interacción dipolo inducido -dipolo inducido) incrementa rápidamente. En la figura 4.6.2, se observa como la componente de dispersión disminuye después del tratamiento con plasma, esto se debe a que la orientación en la macroestructura de la superficie del PP aumenta con el tratamiento por plasma. La componente dispersiva de las muestras de PP pasó de $52.31 \text{ mJ}/\text{m}^2$ a $26.24 \text{ mJ}/\text{m}^2$ después de 2 minutos de tratamiento por plasma, y permanece invariante para tiempos posteriores. La componente polar es una propiedad química, que se basa a escala molecular de las reacciones químicas sobre la superficie, lo cual revela los enlaces extremos polares disponibles para el líquido en

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

la superficie. Por otra parte, el tratamiento por plasma incremento la componente polar sobre las superficies de PP de 5.08 mJ/m^2 a 36.41 mJ/m^2 después de 2 minutos de tratamiento, manteniéndose constante para tiempos posteriores de tratamiento. Este incremento asocia la inserción de grupos polares sobre la superficie del PP, esto se debe por la inserción de grupos funcionales que contienen oxígeno y que ocurre principalmente en el carbono secundario [3, 4, 15].

Tabla 13 Valores de los ángulos de las muestras sin y con tratamiento por plasma atmosférico en una atmosfera de aire, en función de los líquidos y tiempos utilizados.

Tiempo de tratamiento [Minutos]	agua destilada	Diodometano
	θ	θ
0	120.9 ± 5.4	32.8 ± 4.5
2	32.7 ± 2.4	39.9 ± 3.0
5	42.3 ± 9.1	36.8 ± 7.0
8	38.0 ± 12.4	32.8 ± 4.9
10	31.2 ± 4.7	33.3 ± 4.6

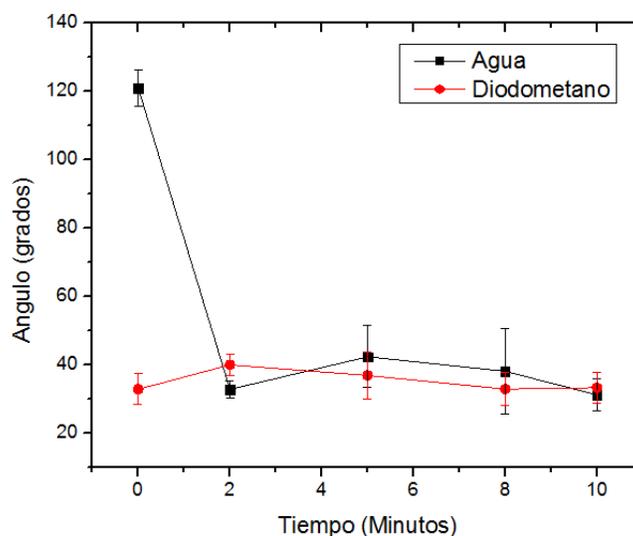


Figura 4.6.1 Grafica de los ángulos de las muestras sin y con tratamiento por plasma por 2, 5, 8, y 10 minutos.

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

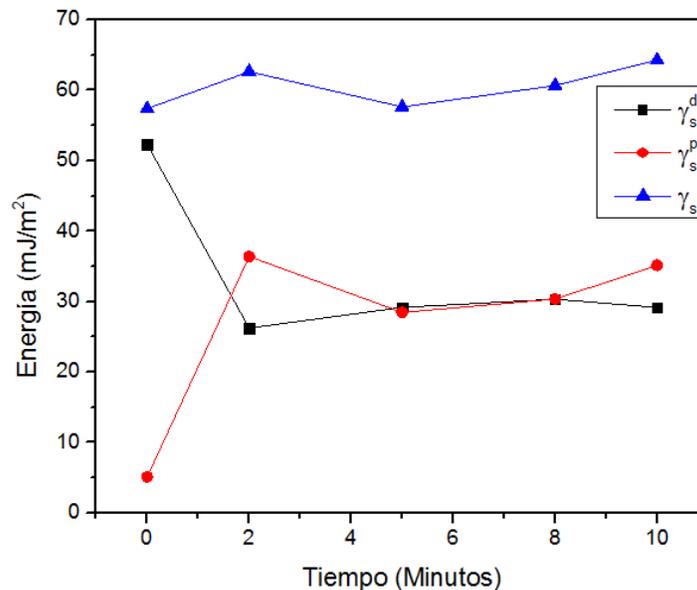


Figura 4.6.2 Grafica de la variación de la componente polar (γ_s^p), componente de dispersión (γ_s^d) y la energía libre superficial (γ_s), después del tratamiento por plasma.

4.6.2 Efecto del tiempo de envejecimiento en aire para sobre el cambio en el ángulo de contacto

En la literatura, se encuentra que los tratamientos por plasma introducen grupos funcionales sobre una superficie polimérica, y esto se debe a la oxidación de la superficie. Los cambios que pueden ocurrir en el PP mediante un tratamiento por plasmas pueden ser expresados en tres pasos, cabe mencionar que existen otros mecanismos que se pueden llevar a cabo ya que la estructura del polímero es muy complicada.

En el primer paso, El radical del átomo de carbono terciario se forma rápidamente, por la estabilidad del grupo alquilo que es la más alta en el átomo de carbono terciario. Los radicales de carbono terciario formados reaccionan con los radicales

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

en la cadena polimérica cercana, formando una estructura de red reticulada en la superficie del polímero [3,11].

En el segundo paso, Una vez que el hidrógeno del carbono secundario es extraído por el plasma, se introducen grupos funcionales que contienen oxígeno, como -COH, -CO-OH y -C=O en la superficie del polímero. Se considera que la oxidación de la superficie por plasma se produce principalmente en el sitio del carbono secundario en esta etapa [3].

Para el tercer paso existen dos posibles reacciones. La primera es que el radical generado por la abstracción del grupo metilo terciario forma tres estructuras dimensionales reticuladas, que reaccionan con la cadena polimérica cercana. La segunda ocurre durante la oxidación de la superficie, la cual ocurre por la extracción de hidrógeno en el grupo metilo. Sin embargo, para que un grupo carboxilo se introduzca en la cadena del polímero mediante la extracción del hidrógeno primario en el grupo metilo es más difícil que la reacción oxidada por la disociación de otros enlaces. Por lo tanto, las cantidades de grupos carboxilos (-COOH) sobre la superficie será mucho menos. Por ejemplo, para los valores de -C-O y -C=O son ligeramente más grades (15.3%) y para los grupos -COOH son alrededor de 1.2% después de un tratamiento por plasma [3].

En la tabla 14 se observan los valores de la energía superficial, así como, la de sus componentes (dispersión (γ_s^d) y polar (γ_s^p)). Es importante analizar la energía libre superficial por cada una de sus componentes, ya se puede obtener información sobre el tipo de especies que puede existir sobre la superficie de las muestras sin y con tratamiento por plasma. Los cambios en los ángulos de contacto no necesariamente deben de relacionarse con los datos obtenidos por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM), ya que las pruebas en el AFM son más a nivel macromolecular, mientras las pruebas de ángulo de contacto se enfocan más a las interacciones moleculares [11].

Tabla 14 Valores de la energía superficial (γ_s), así como, sus componentes de dispersión (γ_s^d) y polar (γ_s^p), para las muestras sin y con tratamiento por plasma.

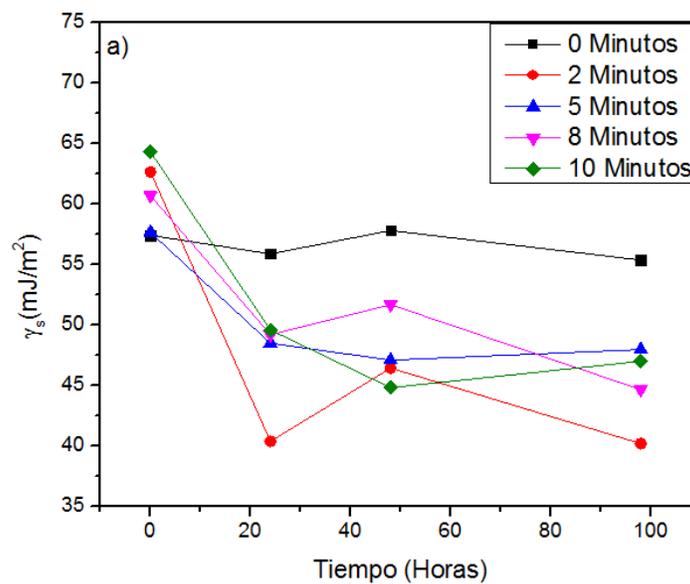
CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

Tiempo	0 horas			24horas			48 horas			98 horas		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s									
	mJ/m^2			mJ/m^2			mJ/m^2			mJ/m^2		
0	52.3	5.1	57.4	51.9	3.9	55.9	53.2	4.6	57.8	51.3	4.0	55.4
2	26.2	36.4	62.6	27.5	12.8	40.3	30.1	16.3	46.4	31.4	8.8	40.2
5	29.2	28.5	57.6	33.7	14.7	48.5	36.2	10.9	47.1	34.6	13.3	47.9
8	30.3	30.3	60.7	31.2	18.0	49.2	34.7	17.0	51.7	30.2	14.4	44.6
10	29.2	35.1	64.3	31.2	17.7	49.6	30.2	14.6	44.8	30.2	16.7	47.0

En la figura 10 a), se observa como la energía libre superficial (γ_s) justo después del tratamiento se incrementa un 12% para la muestra de PP tratada por 10 minutos, que es la que presenta un mayor incremento, y después de 24 disminuye alrededor del 29.8% respecto a la muestra sin tratamiento. No existe un cambio significativo de la energía libre superficial de las muestras de PP tratadas por plasma a 2, 5, 8, y 10 minutos, entre 24 horas y las 98 horas. En la figura 4 b) se observa un incremento en la componente polar (γ_s^p) de 5.08 mJ/m^2 a 36.4 mJ/m^2 justo después del tratamiento por plasma, esto para la muestra tratada por 2 minutos en comparación con la muestra sin tratamiento, que fue la que presentó un mayor incremento en la componente polar. EL incremento de la componente polar es asociado a la incorporación de grupos polares en la superficie de PP después del tratamiento por plasma. La componente polar de la muestra de PP tratada por plasma por 2 minutos disminuye de 36.4 mJ/m^2 a 12.8 mJ/m^2 después de 24 horas de envejecimiento, además, No existe un cambio significativo en la componente polar entre las muestras tratadas por 2, 5, 8 y 10 minutos después de las 24 horas de envejecimiento. La disminución de la componente polar después del tratamiento por plasma, se debe a que los grupos polares inestables incorporados en la superficie son oxidados formando peróxidos, esto se debe por la reacción con el oxígeno o humedad en la atmosfera y las

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

cadena de bajo peso molecular se orientan hacia la matriz [3,4,11]. En la figura 4 c) se observa que para las muestras tratadas por plasma a 2, 5, 8 y 10 minutos, la componente dispersiva (γ_s^d) disminuye alrededor del 43.8% con respecto a la muestra sin tratamiento y permanece invariante en el tiempo hasta las 98 horas, esto se debe al incremento de la orientación molecular y se asocia la disminución del grado de cross-linking, ya que varios autores asocian que el incremento en la orientación molecular, disminuye la interacción dispersiva (interacción dipolo inducido-dipolo inducido) entre un líquido no polar (Diodometano) y la superficie del PP tratado por plasma [3, 4, 15].



CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

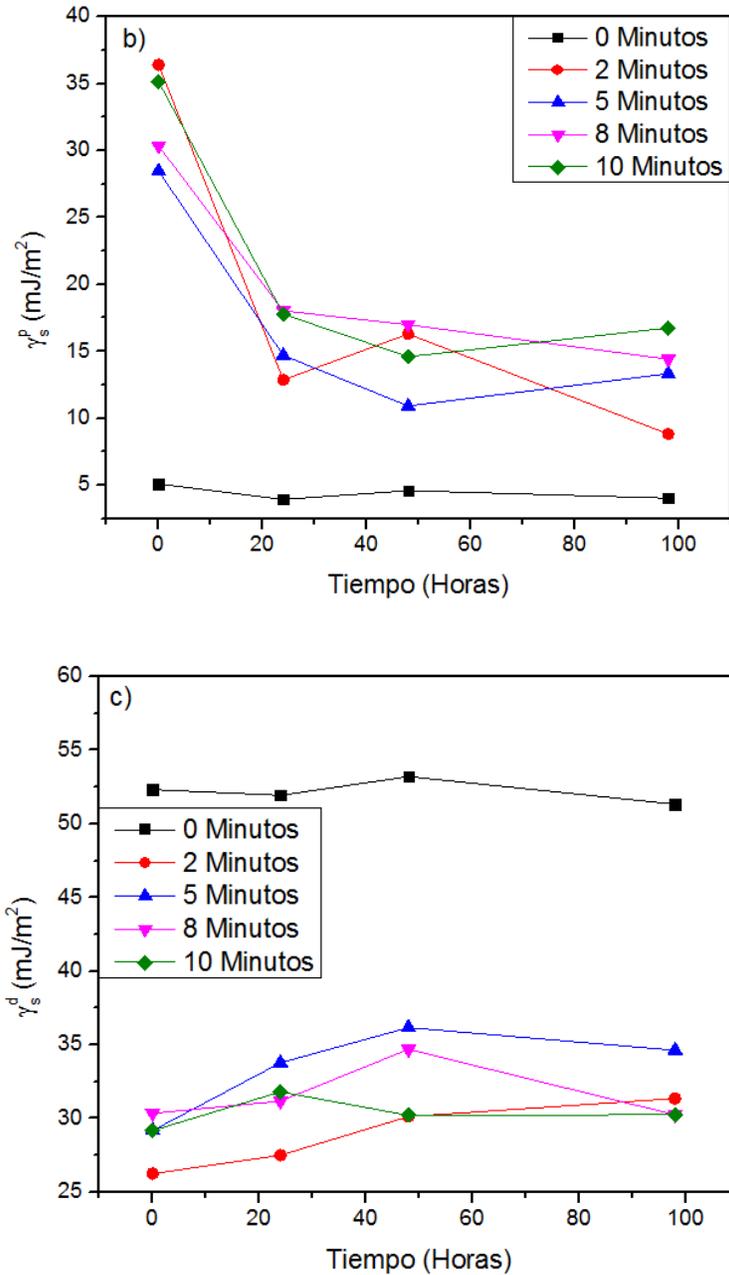


Figura 10 Variación de la energía de a) Energía libre superficial (γ_s), b) Componente polar (γ_s^p) y c) componente de dispersión (γ_s^d), pruebas de envejecimiento de las muestras con y sin tratamiento por plasma atmosférico.

4.6 Pruebas de Microdureza

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

El comportamiento en la microdureza de las muestras de PP con y sin tratamiento por plasma es observada en la figura 4.6.1 Se observa un incremento en la dureza de las muestras tratadas por plasma en funcion del tiempo de tratameinto, obteniendo un mayor incremento casi del 56%. en la muestra tratada por 10 minutos. Este incremento en la dureza es asocia a la cristalizacion y al incremento en la orientacion de las cadenas moleculares mas externas a la superficie, debido a que estos factores se produce en la parte no cristalina del PP restante que tiene un influencia muy importante en las propiedades micromecanicas [35,36].

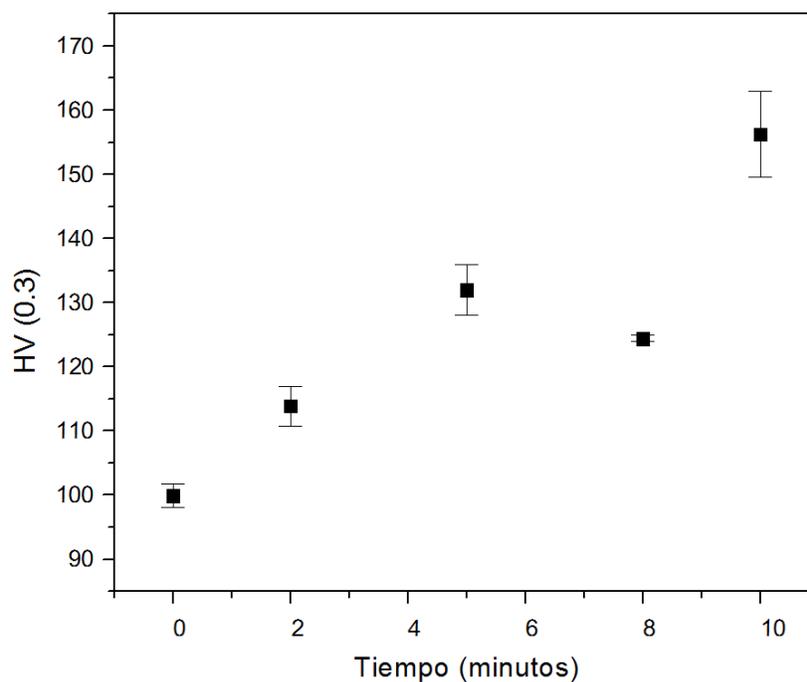


Figura 4.6 Microdureza de las muestras antes y despues del tratamiento por plasma.

CAPITULO 4: ANALISIS Y RESULTADO

5.1: CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

- El tiempo de tratamiento óptimo fue a 2 minutos, ya que se redujo la hidrofobicidad un 73% en las superficies de PP.
- El aumento de la componente polar de la energía libre superficial de $5.08 \text{ mJ}/\text{m}^2$ a $36.41 \text{ mJ}/\text{m}^2$ después de 2 minutos de tratamiento, muestra la inserción de grupos funcionales polares sobre la superficie de PP.
- Por medio de las pruebas de envejecimiento se observó que después de un tiempo de 98 horas los grupos polares prevalecen en la superficie de PP tratados por plasma.
- Por espectroscopia Raman se encontró una disminución en los picos característicos del PP asociado al rompimiento de los enlaces durante el tratamiento por plasma, además, después de 10 minutos de tratamiento la cristalinidad aumenta un 10.5%.
- A través de análisis ATR-FTIR, confirmamos la inserción de grupos funcionales C=O y –OH polares en la superficie de las muestras tratadas por plasma.
- Por medio de XRD, se encontró que a 2 minutos de tratamiento por plasma el tamaño de cristal en los planos (110) y (040) disminuye un 9.5% y la orientación a esas condiciones incrementa un 12.3%
- Por AFM, se encontró que a mayores tiempos de tratamiento por plasma la superficie sufre una microabrasión (etching), repercutiendo en la disminución de la rugosidad.
- A través de DSC y TGA se observó que los tratamientos por plasma no repercuten en las propiedades térmicas del PP.
- Los tratamientos por plasma incrementan la dureza, obteniendo un incremento del 15.6% después de 10 minutos de tratamiento.

6.1: REFERENCIAS

6.1 Referencias

- [1] Gornukhina, O. V., Vershinina, I. A. y Golubchikov, O. A.. Surface Modification of Polypropylene by Gentamicin, Russian Journal of Applied Chemistry, 82(4), 683-687(2009).
- [2] Miravele, Antonio "los nuevos materiales en la construcción" editorial Antonio Maravete. 2da edición, Universidad de Zaragoza 1995.
- [3] Oh-June Kwon, Shen Tang, Sung-Woon Myung , Na Lu y Ho-Suk Choi. Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma, Surface & Coatings Technology, 192, 1-10 (2005).
- [4] David Shaw, Andrew West, Jerome Bredin y Erik Wagenaars. Mechanisms behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet, Plasma Sources Science and Technology, 25, 1-6 (2016).
- [5] Hana Šourková, Gregor Primc y Petr Špatenka. Surface Functionalization of Polyethylene Granules by Treatment with Low-Pressure Air Plasma, Journal materials, 11(6), 885(2018).
- [6] Liston E.M., Martinu L. y Wertheimer M.R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion a critical review, Journal of Adhesion Science and Technology, 7(10), 1091-1127. (1993).
- [7] E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels, and G. M. W. Kroesen. Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio) materials. *Plasma Sources Science and Technology*. 11:383-388(2002).. DOI:<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/11/4/304>
- [8] Anna Rudawska y Elżbieta Jacniacka. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method, International Journal of Adhesion & Adhesives, 29, 451–457(2009)
- [10] John Tsibouklis and Thomas G. Nevell. Ultra-Low Surface Energy Polymers: The Molecular Design Requirements. *Advanced Materials*, 15 (7-8), 647-650 (2003). DOI:10.1002/adma.200301638
- [11] M. Żenkiewicz. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24, 137-145 (2007). DOI: <https://www.researchgate.net/publication/40804787>
- [12] Hermida, Élida;(2011). *Polímeros capítulo 9*, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, República Argentina. Páginas 15-23.
- [13] G.NATTA-P.CORRADINI. Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations. The Contributions of Giulio Natta and His School to Polymer Chemistry, 2, 743-746(1967).
- [14] Matías Raimundo Monzó Pérez. (2015). *Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno* (tesis de doctorado). Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
- [15] José Jaime García Fonseca. (2014). *Desarrollo de formulaciones de colores líquidos para el uso en polietileno de alta, baja densidad y polipropileno en una empresa de plásticos* (tesis de pregrado). Universidad Autónoma del Estado de México. CD de México, México.
- [16] Cheng-Hung Chiang, Shih-Hung Huang, Po-Chun Nien, Yeo-Wan Chiang and Jing-Cherng Tsai. Tacticity effects in side-chain photoluminescent polymers. *Royal Society of chemistry*, 54, 13706-13709(2018).
- [17] Lidia Jasinska-Walc, Miloud Bouyahyi, Piotr Lorenc, Alexander Leijen Heeneman, Rob Duchateau, Artur Rózański and Katrien V. Bernaerts. Synthesis of isotactic polypropylene-block-polystyrene block copolymers as compatibilizers for isotactic polypropylene/polyphenylene oxide blends. *Polymer*, 147, 121-132 (2018).
- [18] Enciclopedia del plástico, EL MUNDO DE LOS PLASTICOS. (1997). INSTITUTO MEXICANO DEL PLASTICO INDUSTRIAL, S.C.

6.1: REFERENCIAS

- [19] J.R.J. Wingfield. *Treatment of composite surfaces for adhesive bonding*, INT. J. ADHESION AND ADHESIVES, 13 (3) (1993).
- [20] MARK STROBEL, MELVYN C. BRANCH, MICHAEL ULSH, RONALD S. KAPAUN, SETH KIRK y CHRISTOPHER S. LYONS. *Flame surface modification of polypropylene film*, Journal of Adhesion Science and Technology.10 (6), 515-539(1996).
- [21] Alexander Fridman. *Chemistry plasmas*, Cambridge University Press(2009).
- [22] L. Bárdos, H. Baránková. *Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications*, Thin Solid Films, 518 (2010), 6705–6713(2010).
- [23] Clotilde Hoffmann, Carlos Berganza and John Zhang. *Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology*, Hoffmann et al. Medical Gas Research , 2013, 3:21(2013).
- [24] U Kogelschatz.. *Atmospheric-pressure plasma technology*, Plasma Phys. Control. Fusion 46 (2004) B63–B75 (2004).
- [25] Agustín R. González-Elipse, Francisco J. Gordillo-Vázquez, Francisco L. Tabarés e Isabel Tanarro.. *Plasmas fríos moleculares. Química de plasmas, física de plasmas* (2013).
- [26] Norma ASTM D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2003.
- [30] Erik Andreassen,. *Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene* (1999).
- [31] D. E. Gen, K. A. Prokhorov, G. Yu. Nikolaeva, E. A. Sagitova, P. P. Pashinin, B. F. Shklyarukb, and E. M. Antipov.. *Raman Spectra of Various Polymorphs of Isotactic Polypropylene*. LASER SPECTROSCOPY, 21(1), pp. 125–129 (2011).
- [32] Marcia Maria Favaro, Marcia Cristina Branciforti, Rosario Elida Suman Bretas. *A X-ray Study of β -Phase and Molecular Orientation in Nucleated and Non-Nucleated Injection Molded Polypropylene Resins*. Materials Research, 12(4), 455-464 (2009).
- [33] Majid Rezaei Abadchi, Azam Jalali-Arani. (2015). *Crystallization and melting behavior of polypropylene (PP) in (vulcanized nanoscale polybutadiene rubber powder/PP) polymer-nanocomposites*. Thermochimica Acta, 617, 120-128.
- [34] S. H. Jafari, A. Kalati-vahid, H. A. Khonakdar, A. Asadinezhad, U. Wagenknecht, D. Jehnichen. *Crystallization and melting behavior of nanoclay-containing polypropylene/poly (trimethylene terephthalate) blends*. Express Polymer Letters, 6(2), 148–158 (2012).
- [35] David Manas, Martina Hribova, Miroslav Manas, Martin Ovsik, Michal Stanek, David Samek.. *The effect of beta irradiation on morphology and micro hardness of polypropylene thin layers*. Thin Solid Films, 530, 49-52 (2013).
- [36] Sven Henning, Rameshwar Adhikary, Georg H. Michler, Francisco J. Balta Calleja, Jozsef Karger-Kocsis. *Micromechanical Mechanism for Toughness Enhancement in Beta-modified Polypropylene*. International union of pure and applied chemistry, 214, 157-171 (2004).