

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD**  
**CATÓLICA**  
DEL PERÚ

**Modificación superficial de polímeros por tratamientos químicos y físicos**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA LA OBTENCIÓN  
DEL GRADO DE BACHILLER EN CIENCIAS CON  
MENCIÓN EN QUÍMICA**

**AUTOR:**

**Robert Erick Ñañez Azaña**

**ASESOR:**

**Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi**

**Lima, setiembre de 2020**

## RESUMEN

Los polímeros son materiales económicos y fáciles de procesar que cuentan con excelentes propiedades intrínsecas físicas y químicas. En la actualidad, se utilizan en numerosas aplicaciones remplazando a materiales más tradicionales como la madera, el vidrio o el metal. No obstante, existen aplicaciones que requieren de propiedades superficiales especiales que los polímeros no suelen poseer. Por este motivo, ha adquirido gran interés el desarrollo de técnicas que permiten modificar la superficie de los polímeros y mejorar su desempeño sin afectar sus excelentes propiedades intrínsecas.

En este trabajo se presentan los aspectos principales a tener en cuenta al momento de modificar la superficie de un polímero con tratamientos químicos y físicos. Estos aspectos incluyen las características generales de los tratamientos de modificación, los reactivos más comunes, el tipo de especies activas presentes en los tratamientos físicos (radicales libres, iones, radiación, electrones, entre otros), algunas aplicaciones relativamente recientes y las principales ventajas y desventajas de dichos procedimientos. Asimismo, se explican brevemente algunas de las propiedades superficiales más comunes que se desean modificar y las herramientas experimentales que se utilizan para analizar los cambios producidos en la superficie del polímero. Finalmente, se realiza una comparación de las técnicas de modificación superficial en función a los grupos funcionales generados, el cambio de la morfología o rugosidad, el fenómeno de envejecimiento del polímero modificado y la factibilidad de la implementación a escala industrial.

## TABLA DE CONTENIDOS

1. Introducción.....	1
2. Técnicas de modificación superficial de polímeros.....	4
2.1 Modificación química en fase líquida .....	4
2.2 Modificación con plasmas .....	10
2.3 Modificación con flama .....	22
2.4 Modificación con radiación UV .....	27
2.5 Modificación con láser .....	31
3. Modificación de propiedades superficiales .....	36
3.1 Humectabilidad.....	36
3.2 Rugosidad .....	38
3.3 Adhesión .....	40
3.4 Biocompatibilidad .....	41
4. Comparación de las distintas técnicas de modificación .....	43
5. Conclusiones .....	47
6. Bibliografía.....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Procesos de hidrólisis y aminólisis de la superficie de PLGA. Adaptado de Croll. <sup>21</sup> .....	8
<b>Figura 2:</b> Esquema de la modificación con plasma de descarga luminiscente con distintos gases. Adaptado de Nemani. <sup>2</sup> .....	11
<b>Figura 3:</b> Esquema de la modificación de descarga corona en aire. Adaptado de Nemani. <sup>2</sup> .....	12
<b>Figura 4:</b> Esquema del proceso de inmovilización de insulina y heparina en PET. Adaptado de Kim. <sup>43</sup> .....	17
<b>Figura 5:</b> Proceso de microtexturizado de PMMA usando como máscara de grabado micropartículas de PS. Adaptado de Ellinas. <sup>44</sup> .....	18
<b>Figura 6:</b> Proceso de combustión de una flama con las reacciones químicas de radicales libres en cada etapa. RH: hidrocarburo, M: especie de reserva de radicales, P' y P'': nuevas especies no radicales. Adaptado de Farris. <sup>51</sup> .....	23
<b>Figura 7:</b> Zonas principales de combustión en la flama. Adaptado de Farris. <sup>51</sup> .....	24
<b>Figura 8:</b> Esquema de reacción de la polimerización de injerto de PP con el complejo PVP-I. Adaptado de Xing. <sup>60</sup> .....	30
<b>Figura 9:</b> Esquema de la modificación con láser en la formación de un patrón texturizado en la superficie del polímero. Adaptado de Riveiro. <sup>63</sup> .....	32
<b>Figura 10:</b> Ángulo de contacto de superficies hidrofílicas (izquierda) y superficies hidrofóbicas (derecha).....	36
<b>Figura 11:</b> Espectro XPS de politereftalato de etileno para átomos de C y átomos de O. Adaptado de Gillberg. <sup>71</sup> .....	38
<b>Figura 12:</b> Izquierda, imagen AFM de PDMS sin modificar. Derecha, imagen AFM de PDMS tratado con plasma y funcionalizado con PEGMA. Adaptado de Pinto. <sup>6</sup> .....	39

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Reactivos químicos comúnmente usados en modificación química de superficies de polímeros .....	6
<b>Tabla 2:</b> Gases reactivos más comunes y las características observadas en distintas aplicaciones .....	14
<b>Tabla 3:</b> Principales procesos de modificación UV y las características observadas en distintas aplicaciones .....	27
<b>Tabla 4:</b> Características de los tipos de láser comúnmente usados en modificación superficial de polímeros <sup>64</sup> .....	33
<b>Tabla 5:</b> Principales ventajas y desventajas de los tratamientos de modificación superficial de polímeros .....	43



## Abreviaturas

AA	Ácido Acrílico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> o Sociedad Americana de Pruebas y Materiales
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> o microscopía de fuerza atómica
Atm	atmósfera
CASING	<i>Crosslinking via activated species of inert gases</i> o entrecruzamiento a través de especies activadas de gases inertes
EVA	<i>Ethylene-vinyl acetate</i> o acetato de vinilo y etileno
HDPE	<i>High-density polyethylene</i> o polietileno de alta densidad
Nd: YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium garnet</i> o granate de aluminio de itrio dopado con Neodimio
PDMS	Polidimetilsiloxano
PE	Polietileno
PEEK	<i>Polyether ether ketone</i> o poli(éter éter cetona)
PEGMA	<i>Poly(ethylene glycol) methacrylate</i> o polimetacrilato de etilenglicol
PEO	<i>Polyethylene oxide</i> u óxido de Polietileno
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i> o politereftalato de etileno
PLGA	<i>Poly(lactic-co-glycolic acid)</i> o poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
PMMA	<i>Poly(methyl methacrylate)</i> o poli(metacrilato de metilo)
PS	Poliestireno
PSU	Polisulfona
PU	Poliuretano
PVDF	<i>Polyvinylidene difluoride</i> o poli(fluoruro de vinilideno)
PVP-I	Complejo polivinilpirrolidona-iodo
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> o microscopía electrónica de barrido
UHMWPE	<i>Ultra-high-molecular-weight polyethylene</i> o polietileno de peso molecular ultra elevado
UV	ultravioleta
UVO	<i>ultraviolet oxidation</i> u oxidación ultravioleta
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X



# 1. Introducción

Desde que el químico belga Leo Hendrick Baekeland inventara la bakelita en 1907, primer polímero sintético producido enteramente por el hombre, las aplicaciones de los polímeros en la vida diaria, imitando a materiales tan comunes como el metal, el vidrio o la madera, son incontables.<sup>1</sup> Actualmente, los polímeros cumplen un papel esencial en el desarrollo de la tecnología, la ingeniería aplicada y la ciencia de los materiales.<sup>2</sup> De hecho, los polímeros han llegado a remplazar a los metales en aplicaciones médicas, de construcción, energéticas, de tratamiento de agua y electrónicas.<sup>2</sup> Además, son de gran utilidad como agentes de adhesión, biomateriales, cubiertas protectoras, materiales de fricción y desgaste, materiales compuestos y en tecnología de láminas delgadas.<sup>3</sup> Los polímeros poseen excelentes propiedades físicas y químicas, un costo relativamente bajo, un amplio rango de elasticidad, resistencia mecánica, conductividad, adaptabilidad a procesos industriales y la posible modulación de estas propiedades, por lo que actualmente el rango de aplicaciones es muy variado.<sup>2,3</sup>

Los polímeros se pueden dividir en dos grupos: polímeros naturales y polímeros sintéticos. Por un lado, los polímeros naturales como la quitosana, la celulosa y el colágeno son materiales biodegradables ampliamente usados en las áreas de biomedicina y de ingeniería. Por otro lado, los polímeros sintéticos se han convertido en materia prima alternativa a los metales o materiales cerámicos en la creación de bioimplantes (por ejemplo, prótesis de articulación de cadera o rodilla)<sup>4</sup>, dado que tienen propiedades intrínsecas requeridas tales como baja densidad, elasticidad y resistencia a la corrosión química o al ataque de solventes en ciertos casos. Sin embargo, muchas de las aplicaciones mencionadas requieren de propiedades superficiales especiales en relación a la energía superficial, la hidrofiliidad, la rugosidad, la cristalinidad, la conductividad, la lubricidad y la densidad de entrecruzamiento.<sup>3,5</sup> Los polímeros no suelen presentar estas propiedades superficiales, en especial los polímeros sintéticos. Por ello, la

modificación superficial de los polímeros, materiales económicos y fáciles de procesar o moldear, es de gran importancia.<sup>3</sup> Para algunas aplicaciones, la modificación superficial de los polímeros permite mejorar sus características sin afectar las propiedades intrínsecas, que en un principio fueron la principal razón detrás de su elección como materiales.<sup>2</sup>

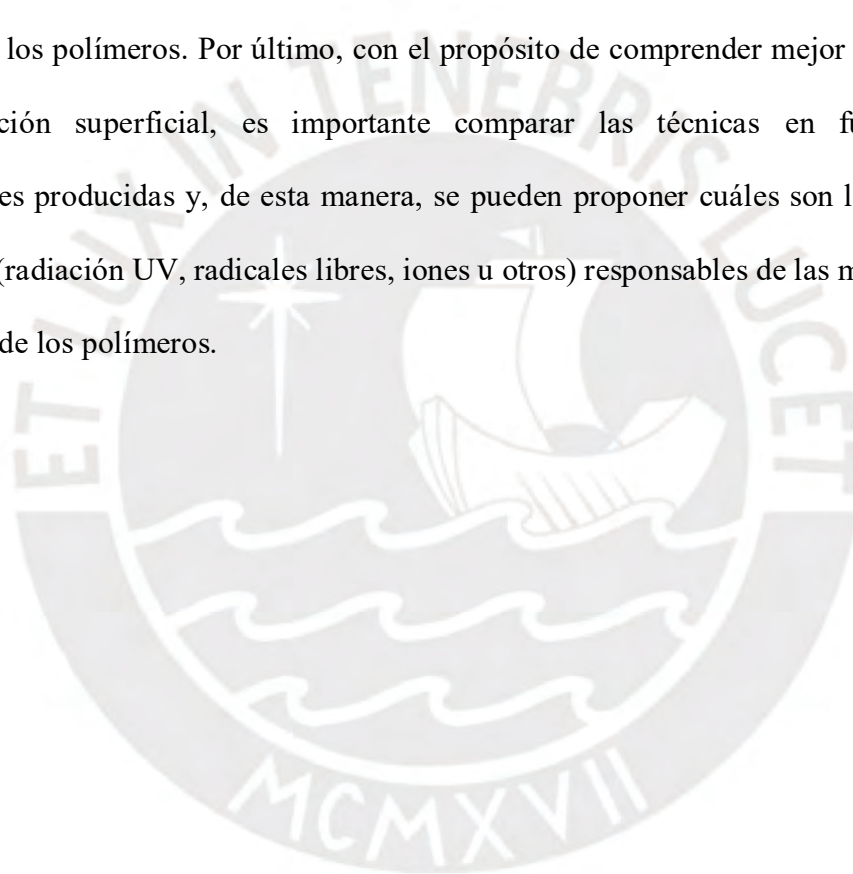
Un ejemplo de la relevancia de la modificación de propiedades superficiales de los polímeros es el uso de polidimetilsiloxano, o PDMS, como material en el área de la biomedicina. Este polímero presenta excelentes propiedades mecánicas y ópticas; sin embargo, su naturaleza hidrofóbica complica su aplicación en algunos dispositivos médicos que requieren más bien una superficie hidrofílica. Por ello, Pinto y colaboradores modificaron la superficie de PDMS generando nuevos grupos funcionales como, por ejemplo, grupos cetona ( $-C=O$ ) y carboxilato ( $-C=OO$ ) que disminuyeron la naturaleza hidrofóbica de su superficie.<sup>6</sup> Este cambio en la superficie disminuyó la toxicidad celular de PDMS modificado.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de adhesión, humectabilidad, capacidad de impresión, absorción de tintes y otras, se han desarrollado diversos métodos de modificación superficial que comprenden tratamientos químicos y tratamientos físicos. Se entiende por tratamientos físicos a los tratamientos con plasma de descarga luminiscente (*glow discharge*) y de descarga corona (*corona discharge*), tratamientos con radiación ultravioleta (UV), exposición a la flama y tratamientos con láser.<sup>3,7</sup> En la literatura también se mencionan otros métodos que hacen uso de haces de electrones, de iones, rayos X y rayos gama,<sup>3</sup> pero no serán discutidos en este trabajo, porque son rara vez utilizados para modificar la superficie de polímeros. Algunos de los métodos que se discutirán se utilizan a escala industrial por su alta reproducibilidad; mientras que algunos otros progresivamente han sido reemplazados por los residuos peligrosos que generan.



El objetivo de este trabajo consiste en presentar y discutir brevemente las técnicas de modificación superficial de polímeros que incluyen tratamientos químicos y tratamientos físicos. En función a investigaciones recientes relacionadas a estos tratamientos, se dará a conocer sus características generales, algunas aplicaciones y las principales ventajas y desventajas como tratamientos de modificación superficial de polímeros.

Las propiedades superficiales que se pueden otorgar a los polímeros y las técnicas analíticas que se utilizan para medirlas son importantes al momento de evaluar los cambios generados en los polímeros. Por último, con el propósito de comprender mejor el mecanismo de modificación superficial, es importante comparar las técnicas en función a las modificaciones producidas y, de esta manera, se pueden proponer cuáles son los principales mecanismos (radiación UV, radicales libres, iones u otros) responsables de las modificaciones superficiales de los polímeros.



## 2. Técnicas de modificación superficial de polímeros

### 2.1 Modificación química en fase líquida

#### 2.1.1 Aspectos generales

La modificación química es una de las primeras técnicas utilizadas para modificar la superficie de los polímeros.<sup>8</sup> En la mayoría de casos, la modificación química consiste en sumergir al polímero en una solución líquida (solvente acuoso u orgánico) de reactivos químicos oxidantes, ácidos o básicos para mejorar sus propiedades superficiales.<sup>2</sup> Algunas de las condiciones del tratamiento químico del polímero que deben tomarse en cuenta son temperatura, tiempo de modificación, concentración del reactivo y la naturaleza del reactivo.

Los procesos que ocurren en la superficie del polímero durante la modificación química son dos principalmente: la formación de grupos funcionales y el grabado químico (*chemical etching*). Por un lado, entre los grupos funcionales que se forman en la superficie del polímero se encuentran grupos hidroxilo, carbonilo y ácido carboxílico, entre otros.<sup>8</sup> En general, los grupos funcionales oxidados aumentan la energía superficial<sup>2</sup> y mejoran las propiedades superficiales de humectabilidad y adhesión. Por ejemplo, la oxidación de polietileno de baja densidad con una solución acuosa de  $K_2Cr_2O_7$  y  $H_2SO_4$  genera grupos hidroxilo y carbonilo en su superficie lo que mejora sus propiedades adhesivas.<sup>9</sup> Por otro lado, el proceso de grabado consiste en remover residuos, contaminantes o moléculas de la superficie del polímero (en general, este proceso estará presente en todas las técnicas de modificación superficial de polímeros). Un grabado superficial leve puede mejorar las propiedades superficiales de humectabilidad y adhesión; mientras que un grabado superficial excesivo puede afectar las propiedades mecánicas intrínsecas del polímero.<sup>8</sup> Las condiciones de la modificación química determinan el grado de influencia que ejerce el proceso de grabado en la superficie del polímero.

### 2.1.2 Reactivos principales

En la Tabla 1, se resumen los reactivos más utilizados en la modificación química de superficies de polímeros para distintas aplicaciones. Los reactivos ácidos o básicos se pueden utilizar sin otro reactivo; mientras que los reactivos oxidantes se mezclan usualmente con ácidos fuertes para que pueda darse la reacción de oxidación apropiada. El proceso de formación de grupos funcionales es más notorio cuando se usan reactivos oxidantes que cuando se usan solo reactivos ácidos o básicos. Por otro lado, el proceso de grabado químico generalmente ocurre para todos los reactivos de la Tabla 1.

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que puede mejorar las propiedades superficiales mediante la formación de grupos funcionales o el grabado químico. La formación de grupos funcionales depende en gran medida de la naturaleza del polímero. Si las cadenas del polímero tienen enlaces hidrolizables tales como enlaces éster, éter o amida, entonces pueden ser atacadas por iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , para formar los grupos funcionales mediante el rompimiento parcial de las cadenas superficiales del polímero; mientras que las poliolefinas (polietileno, polipropileno, poliestireno) son más resistentes al ataque de  $\text{OH}^-$ , ya que presentan enlaces C-C muy poco polarizables. Por ejemplo, Regis y colaboradores investigaron la modificación química de polipropileno con NaOH para mejorar sus propiedades superficiales de adhesión celular en aplicaciones de biotecnología. Según esta investigación, esto principalmente se debe al aumento en la rugosidad superficial del polímero como resultado de la remoción o la modificación estructural de las capas superficiales. La modificación química (como la formación de grupos funcionales) es poco probable, ya que polipropileno es resistente a la hidrólisis por  $\text{OH}^-$ .<sup>10</sup>

**Tabla 1:** Reactivos químicos comúnmente usados en modificación química de superficies de polímeros

Reactivo	Polímero	Grupos funcionales	Efecto en propiedades	Aplicaciones	Referencia
NaOH	Polidimetil-siloxano	más -OH	Mejor flujo electro-osmótico y mejor estabilidad	Electroforesis	Hoek <sup>11</sup>
	Poliéster	Sin cambio / no estudiado	Mayor rugosidad y mejor adhesión	Industria textil	Ma <sup>12</sup>
	Polipropileno	Sin cambio / no estudiado	Mayor rugosidad y mayor fijación celular	Tratamiento de hernia	Regis <sup>10</sup>
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Fibras de yute (lignocelulosa)	menos -OH más -C=O	Mayor hidrofobicidad y mayor rugosidad	Industria de transporte e ingeniería	Bulut <sup>13</sup>
	UHMWPE	más -OH	Mejor humectabilidad, mayor rugosidad y mayor cristalinidad	Ingeniería de construcción y civil	Li <sup>14</sup>
	PEEK	más -OH	Mejor rugosidad y mejor adhesión	Placas de circuito impreso	Seidel <sup>15</sup>
	PPS	más -C=O más -S=O más -O=S=O			
KMnO <sub>4</sub>	UHMWPE	más -OH más -C=O más -C-O	Mejor humectabilidad y mejor adhesión	Materiales compuestos para ingeniería	Li <sup>16</sup>
	Poli(fluoruro de vinilideno)	más -OH y más -C=O	Mejora resistencia y aumenta hidrofiliidad	Tratamiento de agua residual	Kamaz <sup>17</sup>
	UHMWPE	más -OH más -C=O más -C-O	Mejor humectabilidad, mayor rugosidad y mejor adhesión	Materiales compuestos para ingeniería	Li <sup>18</sup>

El dicromato de potasio (o el de sodio), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, es un reactivo oxidante que a menudo se combina con ácido sulfúrico o algún otro ácido fuerte para formar el ácido crómico, mejor conocido como mezcla sulfocrómica, que finalmente actúa como especie oxidante en la superficie del polímero. Este reactivo es más efectivo que el NaOH en formar grupos funcionales tales como hidroxilo, carbonilo o ácido carboxílico en la superficie del polímero. Por ejemplo, Rezaei y colaboradores investigaron la modificación química de polietileno de peso molecular ultraelevado, o UHMWPE, con una solución de ácido crómico (mezcla de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O) formando grupos hidroxilo y grupos carbonilo en su superficie que mejoran la humectabilidad y la energía superficial.<sup>19</sup> En esta investigación lograron mejorar las

propiedades superficiales del UHMWPE que son importantes para una mejor adhesión en la formación de materiales compuestos empleados en articulaciones óseas artificiales.

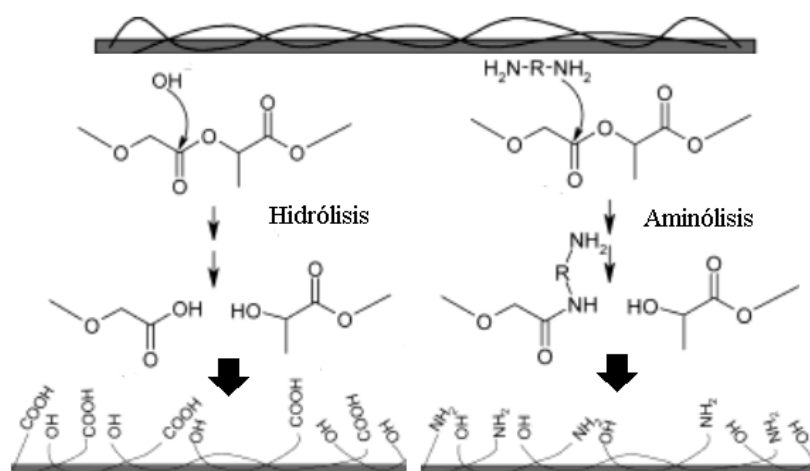
El permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ , es un reactivo oxidante más fuerte que el dicromato de potasio que también se combina con un ácido fuerte para producir modificaciones químicas en el polímero.  $\text{KMnO}_4$  es efectivo en la formación de grupos funcionales polares tales como grupos hidroxilo, carbonilo o ácido carboxílico en la superficie del polímero. Si el polímero tiene grupos alcohol, el grupo  $-\text{C}-\text{OH}$  se puede oxidar a  $-\text{C}=\text{O}$  e incluso hasta  $-\text{OC}=\text{O}$  por oxidación con  $\text{KMnO}_4$ . Así mismo, se pueden oxidar grupos alqueno  $-\text{C}=\text{C}-$  rompiendo el enlace doble carbono-carbono para formar dos grupos funcionales  $-\text{C}=\text{O}$  (ya sea como cetona o ácido carboxílico). Por ejemplo, Kamaz y colaboradores investigaron la modificación química de poli(fluoruro de vinilideno), PVDF, con una solución de  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$  generando grupos hidroxilo y carbonilo para mejorar las propiedades superficiales de membranas de destilación utilizadas en el tratamiento de aguas residuales de la extracción de gas y petróleo.<sup>17</sup>

### 2.1.3 Aplicaciones

En el campo de la microelectrónica, este tipo de modificación superficial se utiliza para la construcción de microvías que interconecten los componentes de un dispositivo electrónico. De hecho, Siau y colaboradores realizaron la modificación superficial de polímeros epoxi que luego se recubrieron electroquímicamente con metales (usualmente cobre) creando las microvías de interconexión.<sup>20</sup> La modificación superficial se realizó mediante un pre-tratamiento con un agente de hinchamiento, 2-(2-butoxi)etanol, y un tratamiento oxidante con  $\text{KMnO}_4$  en  $\text{NaOH}$  o con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los resultados de la investigación demostraron que usar el agente de hinchamiento en conjunto con el tratamiento oxidante generaba un mayor aumento de la rugosidad del polímero epoxi que utilizar solamente uno de ellos. Además, se observó mucha mayor rugosidad superficial al utilizar el tratamiento con  $\text{KMnO}_4$  a  $80^\circ\text{C}$  que cuando se utilizó el tratamiento con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a  $40^\circ\text{C}$ . En esta investigación, se muestra que las

condiciones de la modificación química determinan el grado en que se modifican las propiedades superficiales que se producen en el polímero. Primero, una mayor temperatura produjo mayor grabado químico en la superficie que una menor temperatura. Segundo, el uso de un pre-tratamiento permitió una mayor modificación superficial por parte del agente oxidante, ya que se reorientan grupos funcionales polares permitiendo su oxidación con los reactivos oxidantes.

En el campo de ingeniería de tejidos, Croll y colaboradores realizaron la modificación superficial controlada de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico), o PLGA, mediante la hidrólisis con NaOH a 20°C y la aminólisis con etilendiamina (ED) o con *N*-aminoetil-1,3-propandiamina (AEDPA) de los enlaces éster de PLGA (ver Figura 1).<sup>21</sup> De esta manera, se redujo la naturaleza hidrofóbica de PLGA permitiendo una mejor fijación de moléculas bioactivas en la superficie. Las condiciones de la modificación se controlaron cuidadosamente para evitar la destrucción del andamiaje para crecimiento del tejido hecho a base de PLGA. Por otra parte, Croll determinó que no se requiere de un alto grado de modificación superficial para la fijación de proteínas, ya que la albúmina de suero humano, una proteína relativamente pequeña, cubre un área superficial de hasta 400-600 monómeros de PLGA. Estos resultados demuestran que no siempre es necesario un alto grado de modificación superficial del polímero.



**Figura 1:** Procesos de hidrólisis y aminólisis de la superficie de PLGA. Adaptado de Croll.<sup>21</sup>



En realidad, la modificación superficial debe realizarse de acuerdo con los requerimientos de la aplicación específica.

#### 2.1.4 Ventajas y desventajas

En primer lugar, la modificación química es un procedimiento efectivo, dado que el solvente del reactivo utilizado puede penetrar al interior de los poros del polímero (sobre todo en polímeros altamente porosos) a comparación de otros métodos de modificación superficial basados en fuentes de energía (por ejemplo plasmas, láser, UV).<sup>22</sup> Esta característica puede ser de utilidad en ingeniería de tejidos<sup>23</sup> o en la modificación *in situ* en dispositivos de microfluidos.<sup>22</sup> Asimismo, la mayor penetración del solvente en los poros del polímero reduce significativamente los costos, ya que las condiciones del tratamiento pueden ser más leves (presión atmosférica, temperatura ambiente). La solución del reactivo químico suele estar en exceso por lo que la penetración del solvente puede producir un mayor grado de modificación aprovechando ese exceso (modificación a gran escala).<sup>2</sup> En segundo lugar, la modificación química no requiere de equipos especializados o costosos por lo que puede realizarse en casi cualquier laboratorio o en industria a gran escala.

Entre las principales desventajas de la modificación química, en primer lugar, si bien existe una amplia variedad de reactivos químicos que modifican selectivamente al polímero, es necesario un cuidadoso manejo de las condiciones de modificación. Esto se debe a que la velocidad de modificación depende del tiempo de tratamiento, la composición o naturaleza del polímero, la reactividad del agente de modificación o la temperatura.<sup>2</sup> En segundo lugar, la modificación química no es específica en el tipo de grupos funcionales que se generan en la superficie del polímero. En otras palabras, es difícil controlar que se forme un solo tipo de grupo funcional en la superficie del polímero.<sup>22</sup> En tercer lugar, este método involucra procesos de transferencia, lavado y secado que generan residuos peligrosos, en especial porque se utilizan reactivos muy concentrados y altamente corrosivos. Esto puede ser manejable en

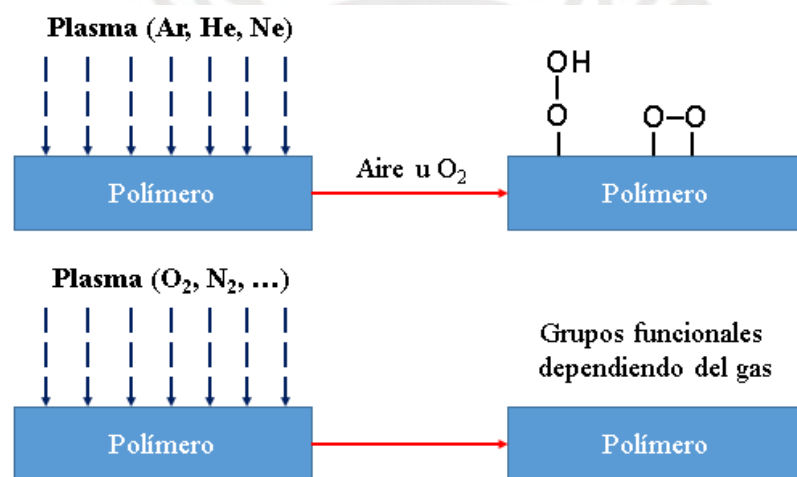
condiciones de laboratorio, pero a gran escala en la industria debe manejarse con protocolos de seguridad estrictos y tratamiento de residuos peligrosos aumentando el costo de producción industrial. En cuarto lugar, si la modificación se da en la cadena lateral del polímero, como en el grupo éster del poli(metacrilato de metilo), la modificación podría ser no reproducible.<sup>22</sup> En este caso la reproducibilidad depende del peso molecular, cristalinidad y tacticidad del polímero, ya que las cadenas laterales tendrían distinta orientación o disponibilidad para ser modificadas químicamente por el reactivo. Por último, el proceso de grabado superficial excesivo (con reactivos concentrados o corrosivos) puede dañar la superficie y producir defectos que afecten las propiedades mecánicas intrínsecas del polímero. Por ello, la modificación química es útil siempre que se requiera mejorar moderadamente las propiedades superficiales, a pesar que se genere un leve cambio en las propiedades intrínsecas del polímero.

## 2.2 Modificación con plasmas

### 2.2.1. Definición de plasma

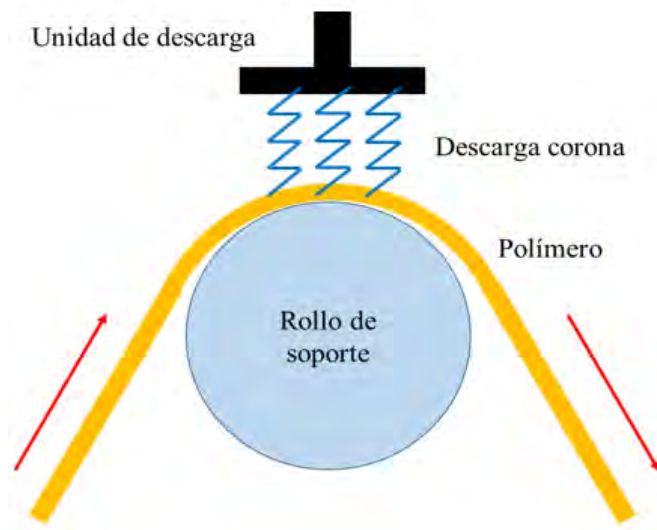
El plasma es un estado de alta energía que puede considerarse como una mezcla gaseosa de electrones, partículas cargadas (iones) y especies neutras, con carga eléctrica neta prácticamente cero. Se puede subdividir en dos grandes categorías según su temperatura: plasma térmico o caliente (plasma cerca al equilibrio) y plasma no térmico o frío (plasma de no equilibrio). El primero se caracteriza por tener electrones de muy alta temperatura (donde temperatura se entiende como energía cinética promedio) y partículas con un grado de ionización de casi 100%. En caso el polímero que se desea modificar sea susceptible al calor, este tipo de plasma no es el adecuado. El segundo tipo de plasma presenta electrones con temperatura relativamente alta, pero partículas de baja temperatura con bajo grado de ionización (menor al 10%).<sup>24</sup> Este último tipo de plasma es el más utilizado en la modificación superficial de polímeros, ya que los polímeros tratados no son expuestos a altas temperaturas (algunos plasmas cercanos al equilibrio alcanzan temperaturas térmicas de miles de Kelvin).<sup>24</sup>

La modificación con plasmas probablemente es el método más utilizado para la modificación superficial de polímeros. De hecho, la exposición del polímero al plasma genera casi de inmediato sitios radicales activos en su superficie y un aumento en la rugosidad.<sup>25</sup> Además, el plasma tiene energía suficiente para romper enlaces covalentes en el polímero que luego se recombinan o reaccionan para formar una gran variedad de grupos funcionales que cambian las propiedades superficiales del polímero.<sup>25</sup> En la industria es comúnmente usado para la limpieza de componentes, la activación de plásticos para una mejor adhesión, y el cambio de hidrofobicidad/hidrofilicidad de superficies, entre otros usos.<sup>25</sup>



**Figura 2:** Esquema de la modificación con plasma de descarga luminiscente con distintos gases. Adaptado de Nemani.<sup>2</sup>

Entre la variedad de métodos en base a plasmas fríos que se utilizan, dos de los más importantes en modificación superficial son el plasma de descarga luminiscente y el plasma de descarga corona que se explican a continuación. En la Figura 2, se observa el esquema de modificación con plasma de descarga luminiscente; mientras que en la Figura 3, se observa el esquema de modificación con plasma de descarga corona.



**Figura 3:** Esquema de la modificación de descarga corona en aire. Adaptado de Nemani.<sup>2</sup>

## 2.2.2. Modificación con plasma de descarga luminiscente

### 2.2.2.1. Aspectos generales

La modificación con plasma de descarga luminiscente (o simplemente modificación con plasma) ha cobrado gran importancia por ser un proceso relativamente simple, limpio, libre de solvente, rápido y amigable con el medioambiente.<sup>2</sup> En esta técnica en particular, los electrones energéticos generados en la fuente de energía del equipo ionizan parcialmente un gas a presiones bajas a través de procesos de colisión electrónica formando una mezcla de especies activas.<sup>24</sup> Luego, las especies activas reaccionan o modifican la superficie del polímero para mejorar sus propiedades superficiales tales como humectabilidad, capacidad de impresión y adhesión.<sup>2</sup> La mezcla de especies activas en el plasma interacciona con la superficie del polímero principalmente por cinco tipos de procesos que se explican a continuación:

- a) Limpieza o grabado químico: La limpieza implica la remoción de contaminantes orgánicos de la capa superficial del polímero. El grabado remueve capas débilmente unidas a la superficie aumentando el área superficial.<sup>3,7,26</sup> La velocidad de grabado es

mayor en zonas amorfas que en zonas cristalinas del polímero. Por ello, el tratamiento superficial de un polímero con muchas zonas cristalinas y amorfas aumenta con facilidad la rugosidad del material. Además, el cambio en morfología y la velocidad de grabado dependen de las condiciones del tratamiento y la naturaleza del polímero.<sup>5</sup>

- b) Formación de entrecruzamientos: Se da entre las cadenas superficiales pudiendo fortalecer la capa superficial. Incluso, puede formar una capa de entrecruzamiento superficial que sea insoluble.<sup>7,26</sup>
- c) Formación de recubrimiento delgado: El tratamiento con plasma actúa como intermediario o activador para la posterior deposición de una capa delgada dura en la superficie a base de, por ejemplo, nanotubos de carbono u óxido de zinc.<sup>3,26</sup>
- d) Injerto superficial: El plasma vuelve a actuar como intermediario para la polimerización de otro tipo de monómero directamente sintetizado en la superficie del polímero, dando lugar a un copolímero tipo injerto.<sup>26</sup>
- e) Formación de grupos funcionales: se introducen grupos funcionales en la superficie dependiendo del gas empleado en la formación del plasma. Estos grupos cambian las propiedades superficiales de humectabilidad, capacidad de impresión y adhesión.<sup>3,7,26</sup>

Todos los procesos que se acaban de explicar brevemente, en cierto grado, forman parte de las interacciones que se dan entre el plasma y la superficie del polímero.<sup>7</sup> Sin embargo, modulando las condiciones de operación del tratamiento (naturaleza del polímero, tipo de gas, presión, potencia, tiempo, etc.)<sup>2</sup>, se puede hacer que uno de estos procesos predomine por sobre los otros. Una característica importante de la modificación con este tipo de plasma es que casi siempre se realiza a bajas presiones (no se toma en cuenta un sistema generador de plasma a presión atmosférica relativamente reciente).<sup>22</sup>

### 2.2.2.2. Gases principales

En la Tabla 2, se presentan los principales gases utilizados en modificación con plasma de descarga luminiscente de superficies de polímeros para distintas aplicaciones.

**Tabla 2:** Gases reactivos más comunes y las características observadas en distintas aplicaciones

Gas	Polímero	Grupos funcionales	Efecto en propiedades	Aplicaciones	Referencia
Ar	Poliétersulfona	Sin cambio / no estudiado	Mayor hidrofiliidad	Ciencia de materiales	Li <sup>27</sup>
	Quitosa (membranas)	Sin cambio / no estudiado	Mayor hidrofiliidad, rugosidad y permeabilidad iónica	Ciencia de materiales	Wanichapichart <sup>28</sup>
	Poliamida	Sin cambio / no estudiado	Mayor rugosidad	Industria textil	Hassan <sup>29</sup>
O <sub>2</sub>	Polipropileno	Sin cambio / no estudiado	Mayor humectabilidad y energía superficial	Industria textil	Masaeli <sup>30</sup>
	Policloruro de vinilo (PVC)	más -OH más -C=O	Mayor humectabilidad y rugosidad	Dispositivos médicos	Ghoranneviss <sup>31</sup>
	Policarbonato Polipropileno	más -OH más -HC=O	Mayor hidrofiliidad, rugosidad, energía superficial y compatibilidad sanguínea	Aplicaciones biomédicas	Gomathi <sup>32</sup>
N <sub>2</sub>	Polipropileno	más -C=O más -NH	Mayor adhesión, rugosidad y actividad antibacterial (con Cu)	Industria textil, electrónica, biomateriales	Shahidi <sup>33</sup>
	Polipropileno	Sin cambio / no estudiado	Mayor porcentaje de N/C en la superficie	Ciencia de materiales	Jung <sup>34</sup>
NH <sub>3</sub>	Polietileno	Sin cambio / no estudiado	Mayor adhesión, fuerza de cizallamiento	Materiales compuestos	Chappell <sup>35</sup>
	Ácido poliláctico	más -C=N más -C-NH más -C=ONH	Mayor hidrofiliidad y rugosidad Menor adsorción de albúmina de suero humano	Administración de fármacos, tejidos artificiales	Sarapirom <sup>36</sup>
CO <sub>2</sub>	Ácido poliláctico-co-glicólico	más -C=O más -C-O- más -C=OOH	Mayor hidrofiliidad y rugosidad Enlace efectivo de fibroblastos	Ingeniería de tejidos	Shen <sup>37</sup>
H <sub>2</sub> O	Polipropileno (membrana)	más -C=O más -C=OO-	Mayor hidrofiliidad, Menor resistencia y elongamiento a la tracción Mejor rendimiento de filtrado	Tratamiento de aguas residuales	Yu <sup>38</sup>
CF <sub>4</sub>	Polidimetil-siloxano	más -CF más -CF <sub>2</sub> más -C-CF <sub>n</sub>	Mayor rugosidad, menor energía superficial y menor efecto adhesivo	Dispositivos de microfluidos	Yan <sup>39</sup>



Los gases inertes más empleados en modificación plasma son argón, helio y neón. De estos tres, a menudo se escoge el argón para la modificación con plasma debido a su menor costo.<sup>3</sup> La modificación con plasma de gases inertes se realiza principalmente con el propósito de remover contaminantes de la superficie (proceso de limpieza) y de extraer átomos de hidrógeno para generar radicales libres en la superficie del polímero que luego reaccionen con un gas reactivo.<sup>3</sup> De hecho, los gases inertes pueden servir como gas de dilución de otros gases reactivos. Por ejemplo, Gomathi y colaboradores modificaron policarbonato y polipropileno con plasmas de Ar/O<sub>2</sub> (ver Tabla 2) con porcentajes de O<sub>2</sub> entre 8 y 20% para aumentar su compatibilidad sanguínea.<sup>32</sup> Los radicales libres generados por el plasma de gases inertes también pueden entrecruzar o generar insaturaciones en las cadenas superficiales del polímero. Este proceso es conocido como “entrecruzamiento por especies reactivas de gases inertes” (CASING, por sus siglas en inglés) y logra remover la capa más externa de la superficie del polímero. Por consiguiente, se observa una mejora de la adhesión superficial del polímero.<sup>3</sup>

La modificación con plasmas de O<sub>2</sub> se utiliza para formar grupos funcionales polares (éter, carbonilo, hidroxilo, carboxilo, etc.) en la superficie del polímero por interacción con las especies activas de O<sub>2</sub> formadas en el plasma.<sup>7</sup> Estos grupos polares formados aumentan la energía superficial, facilitando la humectabilidad con tintes de impresión y aumentando la fuerza de adhesión con otras superficies.<sup>7</sup> Por ejemplo, Sanchis y colaboradores han modificado superficialmente películas de poliuretano con plasma de O<sub>2</sub> formando grupos oxigenados –C-O-C– y –C=O en la superficie.<sup>40</sup> Además, se mejoran la humectabilidad, la energía superficial y la rugosidad del polímero para una mayor adhesión en la manufactura de materiales laminados. Otro proceso que ocurre de manera simultánea a la funcionalización es el grabado químico de la superficie mediante la formación de compuestos volátiles al reaccionar con las especies activas del plasma de O<sub>2</sub>. Como se mencionó antes, los parámetros de operación del experimento pueden controlar cuál de los procesos va a predominar. De hecho,

en la misma investigación mencionada líneas arriba, Sanchis observó un significativo aumento de la rugosidad para mayores tiempos de exposición (20 a 30 minutos); mientras que la humectabilidad aumenta considerablemente para cortos tiempos de exposición (de 1 a 10 minutos) y permanece casi sin cambios para largos tiempos de exposición.

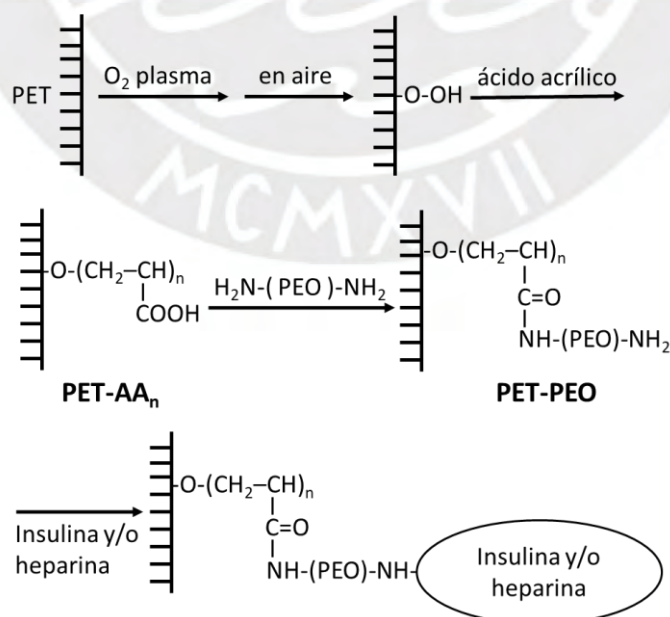
La modificación con plasmas nitrogenados ( $N_2$  o  $NH_3$ ) generan, en la superficie del polímero, grupos funcionales como amina,  $-NH-$ , imina,  $-C=N-$ , amida,  $-NC=O-$ , o nitrilo,  $-C\equiv N$ .<sup>7</sup> Por ejemplo, Gomathi y colaboradores modificaron superficialmente polipropileno con plasma de  $N_2$  formando grupos funcionales amina, imina y nitritos orgánicos mejorando la humectabilidad y la biocompatibilidad del polipropileno.<sup>41</sup> Por otro lado, además de grupos funcionales nitrogenados, la modificación con plasmas nitrogenados genera grupos funcionales oxigenados en la superficie del polímero.<sup>3</sup> Esto se produce tanto durante el tratamiento con el plasma por el contacto de los radicales con moléculas de  $O_2$  presentes, como después del tratamiento, cuando los sitios radicales se exponen al  $O_2$  atmosférico. Finalmente, la modificación con plasmas nitrogenados genera distintos grupos nitrogenados dependiendo del gas que se utilice ( $N_2$  o  $NH_3$ ). Principalmente se forman grupos amina con plasmas de  $NH_3$ ; mientras que se forman grupos imina o imida con plasmas de  $N_2$ .<sup>3,7</sup>

#### 2.2.2.3. Aplicaciones

En el campo de ciencia de los materiales, Médard y colaboradores investigaron la modificación de películas de polietileno de alta densidad, HDPE, con plasma de  $CO_2$ .<sup>42</sup> Con el objetivo de maximizar la densidad de grupos  $-COOH$  en la superficie, se optimizaron los parámetros de operación (potencia, distancia al equipo y tiempo). Manteniendo los otros parámetros constantes, se observó que la densidad de  $-COOH$  aumenta con la potencia hasta 40 W; mientras que la densidad de  $-COOH$  disminuye con potencias superiores. Médard propuso que a mayor potencia predominan las especies  $CO\cdot$ ,  $O\cdot$  (radicales) y  $O_2$  por la

disociación de  $\text{CO}_2$  ( $\text{O}_2$  se forma por combinación de radicales  $\text{O}\cdot$ ). Es decir, parece ser que la formación de grupos  $-\text{COOH}$  se favorece en presencia de especies  $\text{CO}_2$  excitadas, mientras que la disminución de grupos  $-\text{COOH}$  a mayor potencia se debe a la disociación de  $\text{CO}_2$ . Esta investigación demuestra la importancia de las especies reactivas presentes en el plasma para la generación de grupos funcionales específicos en la superficie del polímero. Los parámetros de operación de la modificación con plasma deben ser modulados.

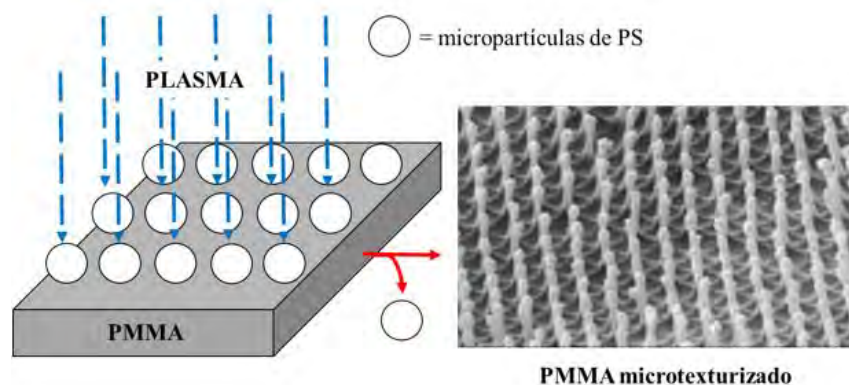
En el campo de los biomateriales, Kim y colaboradores modificaron poli(tereftalato de etileno), PET, con plasma de  $\text{O}_2$  produciendo grupos peróxido que actuaron como iniciadores de la polimerización de injerto de ácido acrílico (AA) en la superficie de PET (denominado PET-AA).<sup>43</sup> En la Figura 4 se observa esta etapa y las siguientes que a continuación se mencionan. Los grupos ácido carboxílico terminales en la superficie de PET-AA se acoplaron con óxido de polietileno, PEO, modificado con grupos amino terminales para formar enlaces amida (denominado PET-PEO). Finalmente, se logró inmovilizar insulina y heparina en PET-PEO alcanzando una menor trombocidad (tendencia a formar coágulos sanguíneos); en otras palabras, mayor compatibilidad sanguínea. En esta investigación, los grupos funcionales



**Figura 4:** Esquema del proceso de inmovilización de insulina y heparina en PET. Adaptado de Kim.<sup>43</sup>

generados en la modificación con plasma sirven de intermediarios en la formación de un copolímero tipo injerto que puede seguir funcionalizándose. Este ejemplo demuestra cómo la modificación plasma amplía el rango de posibilidades de modificación de la superficie del polímero y permite una mayor versatilidad en el tipo de funcionalización que se desea generar.

En el campo de ciencia de los materiales, con posibles aplicaciones en dispositivos de microfluidos o de biosensores, Ellinas y colaboradores investigaron la modificación de poli(metacrilato de metilo), PMMA, poli(éter éter cetona), PEEK, y polidimetilsiloxano, PDMS, con plasma de  $O_2$  utilizando un método de microtexturizado (proceso de grabado) con una máscara de micropartículas de poliestireno, PS (ver Figura 5).<sup>44</sup> Luego, se polimerizó perfluorododeciltriclorosilano, FDTS, en la superficie activada por el plasma de  $O_2$ . Esta nueva superficie presentó propiedades superficiales superoleofóbicas (repele aceites) y superhidrofóbicas (repele agua). Esta investigación demuestra que la modificación con plasmas no solo permite aumentar la hidrofiliidad de la superficie del polímero, sino que se puede además conferir propiedades oleofóbicas e hidrofóbicas con la funcionalización superficial adecuada del polímero.



**Figura 5:** Proceso de microtexturizado de PMMA usando como máscara de grabado micropartículas de PS. Adaptado de Ellinas.<sup>44</sup>

#### 2.2.2.4. Ventajas y desventajas

En primer lugar, a diferencia de la modificación química, la modificación con plasmas produce menor degradación y menor rugosidad superficial por lo que no afecta las propiedades al interior del polímero.<sup>2,22</sup> De hecho, la profundidad de la modificación está en el orden de solo decenas de nanómetros, por lo que solo la capa superficial sufre cambios sin afectar las propiedades al interior.<sup>3</sup> En segundo lugar, las especies activas del plasma pueden modificar casi cualquier polímero sin importar su estructura o falta de reactividad química. En tercer lugar, se puede escoger qué tipo de grupos funcionales se quiere generar en la superficie escogiendo el gas apropiado. Por último, no utiliza solventes a comparación de la modificación química y se obtiene una modificación superficial bastante uniforme. No se requiere lavados ni eliminación de reactivos excedentes o subproductos.

Entre las principales desventajas de la modificación con plasmas, en primer lugar se encuentra el hecho de que llevar a cabo la modificación con plasma a bajas presiones aumenta el costo de la operación.<sup>3</sup> En segundo lugar, la implementación a gran escala de la modificación con plasmas en procesos industriales es difícil. Esto se debe a la necesidad de limpiar la cámara del reactor plasma de gases residuales antes de cada modificación: procedimiento incompatible con los sistemas de producción continua usualmente presentes en la industria.<sup>3,22</sup> En tercer lugar, los parámetros de la modificación con un sistema plasma a menudo no pueden ser usados en otro sistema plasma, por lo que es difícil reproducir los mismos resultados de laboratorio en laboratorio.<sup>3,22</sup> Finalmente, es frecuente que luego de la modificación con plasma se pierda con el tiempo la hidrofiliidad obtenida. Este proceso se conoce como envejecimiento o recuperación hidrofóbica e intenta reducir la energía superficial obtenida de la modificación para llegar a un nuevo equilibrio. Un posible mecanismo que explica este proceso es la reorientación de los grupos polares de la superficie hacia la masa (*bulk*) o el interior del polímero.<sup>2,45</sup>



### 2.2.3. Modificación plasma de descarga corona

#### 2.2.3.1. Aspectos generales

La modificación con plasma de descarga corona es un proceso a presión atmosférica en el cual una corriente inducida de gas ionizado (usualmente aire, pero se puede usar gases inertes o reactivos) –además de electrones, partículas cargadas (iones) y radicales– modifica la superficie del polímero. Las especies reactivas generadas (electrones, iones, radicales, entre otras) pueden romper enlaces en las cadenas del polímero ocasionando reacciones químicas que llevan a la oxidación, entrecruzamiento o incluso degradación del polímero.<sup>2</sup> Este proceso genera grupos polares en la superficie del polímero mejorando así la humectabilidad, la adhesividad y la capacidad de impresión. Por ello, esta técnica se utiliza para mejorar la adsorción de tintes de impresión en polímeros inertes comercial e industrialmente.<sup>2,22</sup>

A diferencia del tratamiento plasma de descarga luminiscente, el plasma de descarga corona casi siempre usa aire como gas reactivo. Es decir, principalmente se forman grupos funcionales oxidados (grupos hidroxilo (-OH), carbonilo (-C=O) y carboxilo (-COO-)) dado que O<sub>2</sub> es el gas mayoritario presente en el aire atmosférico y forma especies activas de O (radicales y ozono).<sup>46</sup> El electrodo que genera la ionización del gas circundante puede ser positivo o negativo, pero se prefiere la descarga corona positiva por la menor formación de ozono. Si en algún caso se usa N<sub>2</sub> como gas reactivo, al no formarse especies activas de O u ozono se genera una menor degradación de la superficie de los polímeros evitando afectar sus propiedades intrínsecas.<sup>2</sup>

#### 2.2.3.2. Aplicaciones

En el campo de la industria de fabricación de juguetes y de calzado, Martínez-García y colaboradores investigaron la modificación superficial del copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) con descarga corona en aire a presión atmosférica para contenidos de acetato de vinilo



entre 9 y 20% en peso.<sup>47</sup> Se obtuvo mayor humectabilidad y se formaron grupos funcionales oxidados ( $-C=O$  y  $-COO-$ ) en la superficie de EVA. Se observó que el aumento en el contenido de acetato de vinilo es directamente proporcional al aumento de humectabilidad y a la formación de grupos polares. Las pruebas de fuerza de adhesión mostraron mejor desempeño que EVA sin modificar. Este estudio demuestra la relevancia de la composición del polímero en el grado de modificación que se genera en su superficie.

En el campo médico y la industria de empaquetamiento, Stepczynska investigó la modificación superficial de ácido poliláctico (PLA), con o sin cepas de bacterias depositadas en su superficie, mediante la descarga corona (energías entre 1 a 20  $\text{kJ/m}^2$ ) para analizar la actividad biocida del plasma.<sup>46</sup> Se concluyó que la descarga corona mata las cepas de bacterias, pero no con la misma efectividad en todos los casos, ya que algunas cepas de bacterias pueden formar esporas resistentes y en otras cepas se necesitó mayor energía de la descarga corona. La actividad biocida del plasma de descarga corona puede ser un efecto adicional útil en la industria de empaquetamiento de alimentos.

#### 2.2.3.3. Ventajas y desventajas

Entre las principales ventajas de la modificación con descarga corona, por un lado, este tipo de tratamiento puede ser aplicado de manera continua, simple y con bajo costo.<sup>4,22</sup> Esto se relaciona con el hecho que no se aplica vacío, por lo que facilita su implementación comercial e industrial. Por otro lado, el desarrollo de dispositivos electrónicos digitales ha facilitado el control de los parámetros de operación del equipo de descarga corona (tiempo de exposición, potencia, distancia electrodo-sustrato).<sup>2</sup> Esto permite una optimización más fácil de los parámetros de la modificación para una aplicación específica.

Una de las desventajas de la modificación con descargas corona es que al no realizarse en vacío, la contaminación, la humedad y los cambios de temperatura ambiente pueden ser un

problema.<sup>4,22</sup> Además, se forma un amplio rango de grupos funcionales polares (no es específico) y los grupos polares formados son inestables, especialmente en poliolefinas.<sup>22</sup> La poca estabilidad de los grupos polares se debe a que originalmente las poliolefinas son hidrofóbicas, por lo que se puede dar la reorientación de los grupos polares formados disminuyendo la humectabilidad. Con el tiempo, el tratamiento excesivo puede formar capas débilmente unidas a la superficie del polímero, lo que afecta negativamente la capacidad de adhesión del polímero.<sup>48</sup> Por último, la modificación con descarga corona es difícil de implementar en objetos tridimensionales o en materiales fibrosos (telas tejidas y hebras), ya que la distancia del electrodo al sustrato requiere ser muy pequeña (2-3 mm).<sup>48</sup>

## 2.3 Modificación con flama

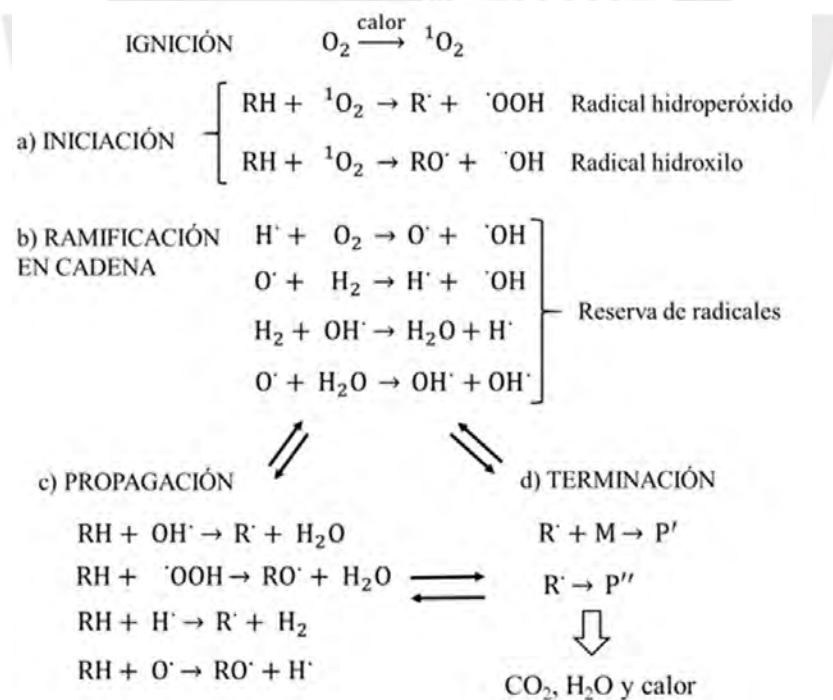
### 2.3.1. Aspectos generales

Junto con la modificación de descarga corona, la modificación con flama fue desarrollada en 1950 con el objetivo de mejorar las propiedades superficiales de humectabilidad, capacidad de impresión y adhesión de los polímeros.<sup>49</sup> Esta técnica consiste en la exposición de la superficie de un polímero a una flama, producida generalmente por la combustión de hidrocarburos, por un tiempo muy corto (usualmente  $<1$  s).<sup>50</sup> Este proceso genera grupos funcionales polares oxigenados en la superficie del polímero tales como grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo.<sup>51</sup> Las reacciones que se llevan a cabo en la flama durante el proceso de combustión generan las especies activas que modifican la superficie del polímero. Estas especies incluyen radicales libres, iones, radiación UV y moléculas de  $O_2$  de las cuales los iones y la radiación UV tienen un efecto despreciable y débil, respectivamente, en la modificación superficial.<sup>49</sup> El proceso de combustión en la flama es muy complejo e involucra un gran número de reacciones con radicales libres por lo que a continuación se explica brevemente la química de la flama y el perfil de flama laminar. Casi siempre se utilizan

hidrocarburos como combustible por lo que se explica en función a este combustible en particular.

### 2.3.2. Química de la flama

El proceso de combustión puede resumirse en cuatro etapas como se ve en la Figura 6 (el proceso de ignición que forma oxígeno excitado,  $O_2^*$ , es una etapa previa adicional).<sup>51</sup> En primer lugar, la iniciación implica la extracción de átomos de H del hidrocarburo por parte de  $O_2^*$  formando los radicales libres que se observan en la Figura 6a. En segundo lugar, la ramificación en cadena forma muchas especies radicales distintas agrupadas en la “reserva de radicales” (ver Figura 6b). La reacción entre  $H\cdot$  y  $O_2$  es la más importante de esta etapa, ya que forma los radicales  $O\cdot$  y  $OH\cdot$  que se utilizan en las otras reacciones de la reserva de radicales para formar más especies radicales. En tercer lugar, la propagación consiste en la extracción de átomos de H por parte de las especies de la reserva de radicales formando otros productos y nuevos radicales (ver Figura 6c). Este proceso degrada al hidrocarburo hasta productos

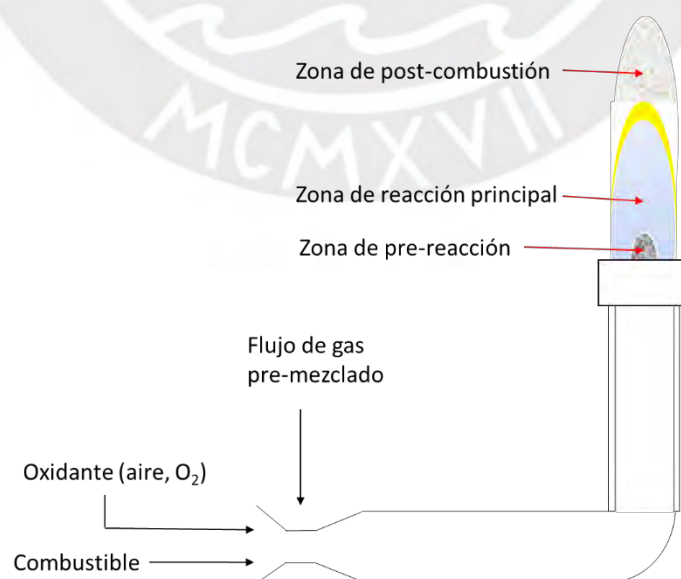


**Figura 6:** Proceso de combustión de una flama con las reacciones químicas de radicales libres en cada etapa. RH: hidrocarburo, M: especie de reserva de radicales, P' y P'': nuevas especies no radicales. Adaptado de Farris.<sup>51</sup>

radicales o neutros pequeños (metilo, etilo o eteno, entre otros). Finalmente, en la terminación se combinan dos especies radicales ( $R\cdot$  y  $M$ ) o una especie radical consigo misma ( $R\cdot$ ) generando nuevas especies no radicalarias ( $P'$  y  $P''$ ) como se observa en la Figura 6d. En esta etapa, la formación de CO y la oxidación de CO a  $CO_2$  son las principales reacciones que ocurren; además, es la etapa que más calor libera de todo el proceso de combustión.

### 2.3.3. Perfil de flama laminar

Una flama laminar consiste en la mezcla a fondo de un combustible y un oxidante antes del proceso de combustión y es el tipo de flama más utilizado en los sistemas de tratamiento con flama.<sup>51</sup> El perfil de este tipo de flama se compone de tres zonas, como se observa en la Figura 7, en las cuales hay un gradiente de temperatura y distinta composición de radicales. En primer lugar, la zona de pre-reacción o zona oscura tiene un color azulado y es la zona más fría de la flama. Allí, la especie radical más abundante es el átomo de H que reacciona rápidamente con hidrocarburos y oxígeno.<sup>51</sup> En esta zona ocurren los pasos de iniciación y ramificación en cadena del proceso de combustión.<sup>49</sup> En segundo lugar, la zona de reacción principal o zona luminosa tiene la más alta temperatura de la flama (de 1900 a 2000 °C para mezcla de combustibles a base de propano) y allí se forma la reserva de radicales por el consumo de los



**Figura 7:** Zonas principales de combustión en la flama. Adaptado de Farris.<sup>51</sup>

reactantes por lo que es la zona más oxidante para la modificación superficial de polímeros.<sup>51</sup> El color de la flama depende de la cantidad de combustible en la mezcla: violeta azulado cuando hay poco combustible, verde cuando hay considerable cantidad de combustible y amarillo cuando la cantidad de combustible aumenta mucho más. En esta zona ocurre la etapa de propagación del proceso de combustión.<sup>49</sup> Por último, la zona de post-combustión, la más grande de todas, mantiene una alta temperatura, ya que se dan las reacciones de terminación exotérmicas de la combustión (formación de CO y oxidación de CO a CO<sub>2</sub>).<sup>49,51</sup>

#### 2.3.4. Aplicaciones

Inicialmente, la modificación con flama se desarrolló para el tratamiento superficial de películas de polímero; no obstante, rápidamente fue implementado en la industria de papel, cartón (industria de empaquetamiento) o de poliolefinas gruesas (partes de automóviles o botellas de plástico).<sup>51</sup> Al inicio, no tuvo mucha aceptación como en el caso de la modificación de descarga corona (ampliamente empleada industrialmente) debido a consideraciones de seguridad por el manejo de combustibles y flamas. Sin embargo, desde la última década del siglo XX, se logró mejorar considerablemente las características de los instrumentos de modificación con flama en cuanto a seguridad, eficiencia, confiabilidad, facilidad de operación, entre otras, por lo que hubo un renovado interés en esta técnica.<sup>49</sup>

En el campo de la ingeniería, Holländer investigó la modificación superficial de películas de polietileno (PE) con microflamas a través de un capilar de acero inoxidable para la activación del polímero (mayor energía superficial).<sup>52</sup> Se formaron enlaces C-O (simples y dobles) que explican una mayor energía superficial o activación de PE. Usando un solo pulso de flama (un destello muy corto), se encontró hasta 26% de O atómico en la superficie de PE en regiones con un ancho mínimo de 2.8 mm logrando una modificación superficial localizada en un área muy pequeña. Esta investigación demuestra que se puede modificar regiones de



superficie muy pequeñas para ciertas aplicaciones en las que no conviene activar toda la superficie del polímero.

### 2.3.5. Ventajas y desventajas

Por un lado, el equipo necesario para la modificación de flama, un quemador y un tanque de combustible, es fácil de construir y de manejar. Dependiendo de la geometría del polímero, se puede utilizar uno o más quemadores: para polímeros delgados en dos dimensiones un quemador es suficiente; mientras que para polímeros gruesos con formas tridimensionales, al menos dos quemadores son necesarios.<sup>50</sup> Por otro lado, la modificación con flama es muy rápida, simple de aplicar y no es muy costosa. Por ello, se utiliza extensamente en la industria de empaquetamiento.<sup>50</sup> Otra ventaja es que la mejora en la humectabilidad no se pierde significativamente con el paso del tiempo (proceso de envejecimiento). Esto se debe a que el peso molecular del polímero en la región superficial no decrece tanto como en otros tratamientos superficiales como con la descarga corona, por lo que la reorientación de los grupos polares, relacionada al proceso de envejecimiento, es más lenta.<sup>53</sup> Por último, la modificación con flama no produce ozono, un compuesto tóxico y corrosivo comúnmente generado en la descarga corona.<sup>49</sup>

Entre las principales desventajas de la modificación con flama, en primer lugar, se puede mencionar que el tratamiento con flama afecta la claridad óptica del polímero, volviéndolo más opaco y menos transparente que el polímero original.<sup>4</sup> En segundo lugar, son muchos los parámetros que necesitan modularse en este tipo de modificación: temperatura de flama, tiempo de contacto, velocidad de flujo de gas, distancia a la flama, entre otros.<sup>4,50</sup> Finalmente, se debe tener extremo cuidado para no contaminar el polímero con residuos químicos del proceso de combustión. Además, se debe tener cuidado de no exponer excesivamente a la flama, ya que el polímero se podría quemar o fundir.<sup>50</sup>



## 2.4 Modificación con radiación UV

### 2.4.1. Aspectos generales

La modificación con radiación UV es una técnica sin contacto, efectiva, económica y eficiente de modificación superficial de polímeros.<sup>2,54</sup> Este tipo de modificación consiste en irradiar la superficie del polímero con una lámpara UV con distintos propósitos: crear sitios reactivos que generen grupos funcionales al exponerse a un gas, iniciar una polimerización de injerto en presencia de un fotoiniciador<sup>2,22</sup> o realizar el curado de fotopolímeros (polímeros sensibles a la luz) formando redes de entrecruzamiento.<sup>2</sup> El alcance de la modificación UV a través de la superficie del polímero está en el orden de magnitud de decenas de micrones. De hecho, las condiciones del tratamiento UV (intensidad, longitud de onda, tiempo) son las que determinan qué tan profunda se puede dar la modificación superficial.<sup>2</sup>

### 2.4.2. Principales procesos

En la Tabla 3, se observan los principales procesos que se pueden realizar para modificar las propiedades superficiales de los polímeros en diversas aplicaciones.

**Tabla 3:** Principales procesos de modificación UV y las características observadas en distintas aplicaciones

Proceso	Polímero	Efecto en propiedades	Aplicaciones	Referencia
Curado UV	Uretano-acrilatos	Brillo superficial Protección de tintes	Recubrimiento protector	Jančovičová <sup>55</sup>
	Resinas acrilato	Endurecimiento	Recubrimiento protector, tinte de impresión	Studer <sup>56</sup>
Oxidación UV (UVO)	Polietileno Poliéter éter cetona	Mayor humectabilidad Mayor adhesión	Materiales compuestos	Mathieson <sup>57</sup>
	Poliuretano	Mayor hidrofiliidad Mayor energía superficial	Ciencia de materiales	Kuang <sup>58</sup>
Polimerización de injerto UV	Polisulfona Poliestireno Polipropileno Poliuretano	Más hidrofílico (monómero ácido acrílico) Más hidrofóbico (monómero trimetoxipropilsilano)	Adhesión celular Impresión Pinturas antisuciedad	Rajajeyaganthan <sup>59</sup>
	Polipropileno	Actividad antibacteriana Inserción de un complejo de polivinilpirrolidina-iodo	Materiales antibacterianos	Xing <sup>60</sup>

El curado UV es un proceso rápido, libre de solvente y que se realiza a baja temperatura (temperatura ambiente). Este proceso comienza cuando los fotones emitidos por una fuente generan una reacción fotoquímica entre monómeros y oligómeros. Durante el proceso, se entrecruzan las cadenas de polímero formando una red con propiedades químicas y estructurales distintas al polímero inicial. Como resultado, las propiedades superficiales tales como humectabilidad y adhesión no son las mismas. Es importante mencionar que este proceso tiene como objetivo principal endurecer el material más no cambiar sus propiedades superficiales.<sup>2</sup> En otras palabras, el cambio de las propiedades superficiales es un efecto secundario del curado UV. Por ejemplo, Jančovičová y colaboradores estudiaron el curado UV de uretano acrilatos usando como iniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona.<sup>55</sup> En esta investigación, el brillo final que adquirieron las superficies de las muestras curadas dependía de la intensidad de la luz UV utilizada durante el proceso. Esta propiedad superficial no discutida u obtenida con las anteriores técnicas es importante en la estética del material.<sup>55</sup>

La oxidación UV u oxidación UV-ozono (UVO) es un proceso que forma radicales libres (por la radiación UV) en la superficie del polímero que luego reaccionan con O<sub>2</sub> atmosférico u ozono para formar grupos polares hidrofílicos.<sup>57</sup> Los grupos funcionales oxidados mejoran la humectabilidad y la adhesión del polímero. Por ejemplo, Mathieson y colaboradores modificaron superficialmente polietileno (PE) y poliéter éter cetona (PEEK) con oxidación ozono-UV para mejorar la humectabilidad y la adhesión, propiedades útiles para la fabricación de materiales compuestos.<sup>57</sup>

La polimerización de injerto UV es un proceso que puede formar una gran variedad de grupos funcionales dependiendo del monómero covalentemente unido a la superficie del polímero que se desea modificar. El proceso comienza por la formación de radicales libres en

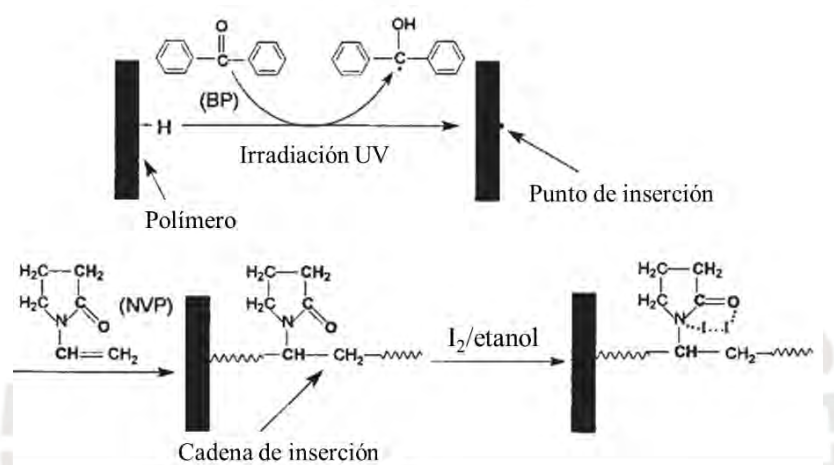
la superficie inducidos por la radiación UV usualmente utilizando un foto-iniciador como benzofenona o derivados (también puede realizarse sin foto iniciador).<sup>61</sup> Luego, se burbujea el monómero a través de la solución o se puede tener disuelto en caso sea soluble para la polimerización tipo injerto del monómero añadido en la superficie del polímero activado (los radicales libres formados en la superficie). De esta manera, se puede hacer más hidrofóbica o más hidrofílica una superficie simplemente eligiendo el monómero adecuado.<sup>54</sup> En este sentido, Rajajeyaganthan y colaboradores estudiaron la polimerización de injerto UV de poliestireno (PS), poliuretano (PU), polisulfona (PSU) y polipropileno (PP) usando ácido acrílico (AA) gaseoso como monómero. Adicionalmente, por separado se realizó el mismo procedimiento de modificación UV de PU y PSU pero esta vez usando el monómero trimetoxipropilsilano (TMPSi).<sup>59</sup> Con el monómero AA se aumentó considerablemente la hidrofiliidad superficial; mientras que con el monómero TMPSi aumentó la hidrofobicidad de los polímeros analizados.

#### 2.4.3. Aplicaciones

Kuang y colaboradores investigaron la modificación de poliuretano (PU) con modificación UVO.<sup>58</sup> Se aumentó la hidrofiliidad y la energía libre superficial como resultado del aumento de especies hidrofílicas (enlaces  $-C-O$  y  $-C=O$ ) creadas por el tratamiento UVO. Adicionalmente, se observó que PU sintetizado en un molde de rejilla de una sola capa mostraba naturaleza superhidrofóbica. Sin embargo, luego del tratamiento UVO, una gota de agua fue completamente absorbida debido a la mayor humectabilidad producida. En esta investigación, la presencia de oxígeno molecular en los alrededores de la lámpara UV genera oxígeno atómico excitado y ozono que le dan el carácter oxidante al tratamiento UVO para la formación de grupos funcionales polares en la superficie del polímero.

En el área de biomedicina y materiales para empaquetamiento de alimentos, Xing y colaboradores estudiaron la modificación superficial de películas de polipropileno (PP) con la inserción de un complejo de polivinilpirrolidona-yodo (PVP-I) mediante polimerización de

injerto UV.<sup>60</sup> En la Figura 8, se muestra el esquema de reacción de esta modificación superficial. La inserción exitosa del complejo PVP-I le confirió las propiedades bactericidas de este último al PP luego de la modificación de injerto. Esto se comprobó al observar la actividad celular con tres tipos de microorganismos (dos bacterias y un hongo). En esta investigación, se mostró que la polimerización de injerto UV puede conferir propiedades superficiales ajenas al polímero empleando el monómero de inserción adecuado.



**Figura 8:** Esquema de reacción de la polimerización de injerto de PP con el complejo PVP-I. Adaptado de Xing.<sup>60</sup>

#### 2.4.4. Ventajas y desventajas

La modificación con radiación UV es un método simple, limpio y de menor costo energético a comparación de otras técnicas de radiación ionizante (como plasmas o flamas).<sup>61</sup> De hecho, se pueden obtener grandes concentraciones de sitios reactivos para polimerización de injerto que luego pueden conferir propiedades superficiales ajenas al polímero al emplear el monómero adecuado. Además, se puede realizar a gran escala y es amigable con el medio ambiente. Por otro lado, la modificación UVO en conjunto con otros tratamientos UV aumenta la velocidad de reacción para la remoción de contaminantes de la superficie del polímero. Asimismo, la modificación UVO genera un efecto más controlado en las propiedades, ya que es de menor energía y menor velocidad de reacción que, por ejemplo, la modificación con

plasmas.<sup>2</sup> Finalmente, el tratamiento de curado UV puede conferir una apariencia brillante a la superficie del polímero que no puede lograrse con otros métodos de modificación superficial.<sup>2,55</sup>

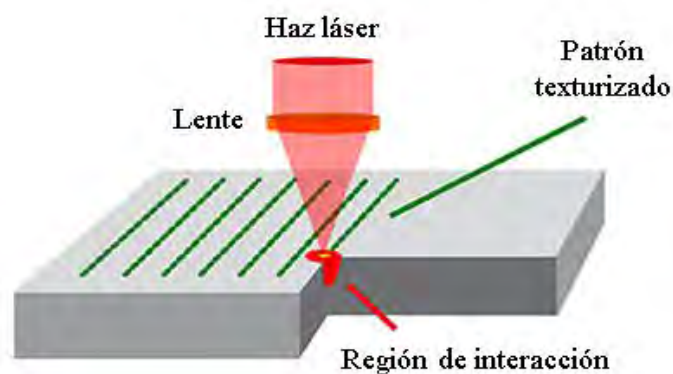
Para realizar la modificación superficial, el polímero debe ser fotoactivo de tal manera que pueda absorber radiación UV cualquiera sea el tipo de tratamiento UV utilizado (curado, UVO o injerto). En segundo lugar, la radiación UV puede ser bloqueada por partículas contaminantes (restos de la manufactura del polímero) afectando la uniformidad y reduciendo la densidad de funcionalización del tratamiento.<sup>4,22</sup> Asimismo, la radiación UV puede afectar las propiedades ópticas del polímero, ya que las modificaciones producidas pueden cambiar el color o hacerlo más opaco.<sup>22</sup> En tercer lugar, al igual que en las modificaciones por plasma, los polímeros tratados con radiación UV pueden recuperar su naturaleza hidrofóbica luego de cierto tiempo mediante el proceso conocido como envejecimiento. Finalmente, la modificación UV puede llegar a degradar la superficie del polímero por fotorreacciones de oxidación. Tanto polímeros naturales como sintéticos se decoloran por el tratamiento UV y adquieren un tono amarillento luego de la modificación, debido a reacciones foto-oxidativas por radiación UV.<sup>2</sup>

## 2.5 Modificación con láser

### 2.5.1. Aspectos generales

La modificación con láser es una técnica de modificación simple, precisa y limpia.<sup>62</sup> Este tipo de modificación consiste en irradiar la superficie del polímero con luz monocromática, intensa y enfocada (láser) para mejorar sus propiedades superficiales. En general, los polímeros con superficies más rugosas absorben más energía del haz láser; mientras que superficies más suaves absorben menos energía y de forma más uniforme.<sup>62</sup> La energía absorbida por la superficie del polímero puede generar calor en la capa superficial hasta su fusión o incluso evaporación (proceso de grabado).<sup>2</sup> Si los fotones del láser tienen suficiente energía se puede

producir el rompimiento de enlaces químicos formando radicales que reaccionan con el gas de los alrededores (atmósfera o gas reactivo) generando grupos funcionales en la superficie del polímero.<sup>5</sup> De hecho, la energía de los fotones depende de la longitud de onda generada por la fuente del láser. Además, la modificación con láser se puede realizar en modo continuo o en pulsos cortos. En la Figura 9, se ilustra este tipo de modificación para la generación de un patrón superficial texturizado en el polímero.<sup>63</sup>



**Figura 9:** Esquema de la modificación con láser en la formación de un patrón texturizado en la superficie del polímero. Adaptado de Riveiro.<sup>63</sup>

### 2.5.2. Tipos de láseres

La longitud de onda del láser determina el tipo de modificación que se genera en la superficie del polímero. Si los fotones tienen longitudes de onda en el rango infrarrojo, los procesos térmicos y físicos predominan en la superficie; mientras que a longitudes de onda en el rango UV, los procesos fotoquímicos predominan. Los láseres de CO<sub>2</sub>, diodos, Nd: YAG y *excimer* son las fuentes más comúnmente usadas para la modificación superficial de polímeros.<sup>64</sup> En la Tabla 4, se observan las longitudes de onda, la potencia y la interacción con los polímeros de estos láseres.



**Tabla 4:** Características de los tipos de láser comúnmente usados en modificación superficial de polímeros<sup>64</sup>

Láser	Longitud de onda (nm)	Máxima potencia (W)	Interacción con polímeros y profundidad
CO <sub>2</sub>	10 600	45 000	Absorción completa en superficie; <0.5 mm
Nd: YAG	1060	6000	Transmisión y calentamiento interno; 0.1 – 10 mm
Diodo	800 – 1000	6000	Transmisión y calentamiento interno; 0.1 – 10 mm
Excimer	150 – 350	1000	Rotura de enlace químico en superficie; <0.01 mm

Los láseres de CO<sub>2</sub>, diodos y Nd: YAG irradian fotones en el rango infrarrojo. Son los láseres más potentes (en especial de CO<sub>2</sub>) pero no tienen fotones con la energía suficiente para romper enlaces químicos.<sup>62</sup> En realidad, la modificación consiste en la disociación de moléculas por procesos térmicos que pueden causar fusión, combustión o carbonización de la superficie del polímero. Para evitar este tipo de modificación térmica excesiva, estos láseres se suelen utilizar en modo de pulsos cortos. Por ejemplo, Dabdin modificó la superficie de polietileno de baja densidad (LDPE) con un láser de CO<sub>2</sub> en modo de pulsos aumentando su humectabilidad.<sup>65</sup> Se formaron grupos hidroxilo (-OH) y carbonilo (-C=O) como resultado de la modificación en función al número de pulsos irradiados.

El láser *excimer* irradia fotones en el rango UV. Este tipo de láser presenta potencias promedio de 1 kW con fotones de energía suficiente para romper enlaces químicos por un proceso fotoquímico cambiando las propiedades superficiales del polímero sin causar daño térmico, lo cual es especialmente útil para polímeros de bajo punto de fusión.<sup>62</sup> Dado que generalmente no ocasiona daño térmico al polímero, es el tipo de láser más apropiado y utilizado en la modificación superficial de polímeros. En presencia del gas atmosférico u otro gas reactivo, se pueden formar grupos funcionales en la superficie del polímero. Asimismo, el láser *excimer* se puede generar en pulsos cortos para evitar la difusión de la gran cantidad de

energía transferida. Por ejemplo, Ursu y colaboradores estudiaron la modificación de poli(tereftalato de etileno) con láseres *excimer* de KrF (248 nm) y XeCl (308 nm).<sup>66</sup> Se formaron patrones estructurales (mayor rugosidad) y disminuyó la proporción de O/C (menor cantidad de grupos oxigenados) para valores de fluencia láser (energía por unidad de área) menor a un valor umbral. Con fluencia láser mayor al valor umbral, se generó daño térmico considerable en la superficie del polímero tanto por descomposición como carbonización.

### 2.5.3. Mecanismo de modificación

Básicamente existen dos tipos de mecanismos de modificación con láser: mecanismo térmico o mecanismo fotoquímico. La intensidad, la longitud de onda y el modo de operación del láser determinan cuál de ellos predomina (ambos pueden ocurrir simultáneamente).<sup>48,62</sup>

A grandes rasgos, Ozdemir y Sadikoglu explicaron ambos mecanismos de modificación con láser.<sup>62</sup> Por un lado, el mecanismo térmico predomina en los láseres de longitud de onda en rango infrarrojo (CO<sub>2</sub>, diodos, Nd: YAG), ya que los fotones no tienen suficiente energía para romper los enlaces. Además, si se usa en modo continuo el efecto térmico es más pronunciado que en modo de pulsos cortos. La energía térmica absorbida por la superficie del polímero puede generar reacciones o fundir/evaporar moléculas del polímero cambiando las propiedades superficiales. Por otro lado, el mecanismo fotoquímico predomina en los láseres de longitud de onda en el rango UV (*excimer*), ya que los fotones tienen energía suficiente para romper enlaces químicos en el polímero. Al contrario que en el caso anterior, si se usa en modo de pulsos cortos el efecto fotoquímico es más pronunciado que en modo continuo.

### 2.5.4. Aplicaciones

En el campo de biomateriales y microdispositivos, Pfleging y colaboradores investigaron la modificación superficial de poliestireno (PS) con láser *excimer* de 193 nm y 248 nm para mejorar su humectabilidad y adhesión celular.<sup>67</sup> Se observó que a menores valores de fluencia

del láser no se producía un cambio significativo en la rugosidad; mientras que a valores de fluencia por encima del valor umbral, se obtuvieron valores pequeños de rugosidad. Se formaron grupos ácido carboxílico (-COOH) en atmósfera de O<sub>2</sub> o He con valores de fluencia pequeños (menores al valor umbral) aumentando la humectabilidad del polímero. La mayor rugosidad y humectabilidad después de la modificación con láser permitió una mejor adhesión celular en función del número de pulsos usados o valores de fluencia adecuados. Esta investigación demuestra la importancia de la optimización de los parámetros de operación de la modificación láser para mejorar las propiedades superficiales de los polímeros en determinada aplicación.

#### 2.5.5. Ventajas y desventajas

La modificación con láser es una técnica precisa, simple, amigable con el medio ambiente y fácil de manipular.<sup>2,62</sup> La forma y el tamaño de la modificación superficial pueden controlarse con gran precisión en áreas pequeñas. Por otra parte, a nivel industrial, la modificación de la rugosidad y la química superficial no hace uso de compuestos tóxicos ni genera muchos residuos a diferencia de la modificación química. Por último, es una técnica con alta confiabilidad y reproducibilidad dado que se pueden controlar con gran precisión los parámetros de operación del láser (movimiento, potencia, modo de operación, etc).<sup>2</sup>

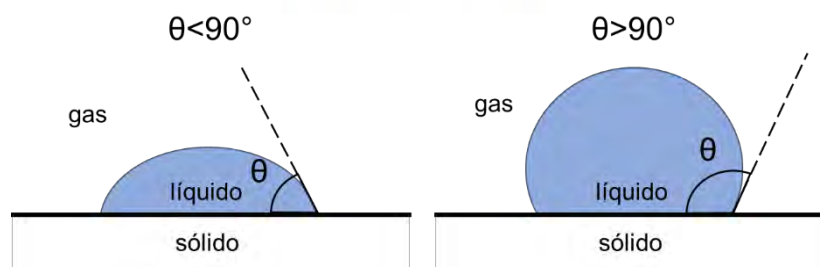
La principal desventaja de esta técnica es el alto costo de inversión del equipamiento necesario y el costo operacional asociado a este (adquisición de gas para la fuente láser, costo alto de energía). Por ello, la modificación con láser se suele usar en las áreas de electrónica, aeroespacial o industria automotriz en las cuales la gran precisión de la modificación compensa el alto costo de implementación de esta técnica.<sup>62</sup>

### 3. Modificación de propiedades superficiales

Las propiedades superficiales dependen básicamente de los grupos funcionales y la morfología o rugosidad del polímero. En base a estas propiedades, se puede evaluar el desempeño del polímero en otras aplicaciones en las que la adhesión y la biocompatibilidad superficial son importantes. A continuación, se explican brevemente estas propiedades y algunos de los métodos analíticos que se emplean en la superficie del polímero.

#### 3.1 Humectabilidad

En general, la humectabilidad se puede definir como la capacidad o afinidad de una superficie sólida de estar en contacto con un líquido, ambos rodeados por un fluido (gas o líquido). Generalmente, se analiza la humectabilidad respecto al agua, ya que es una molécula muy polar y común por lo que se pueden comparar las interacciones intermoleculares del agua con la superficie del polímero. Según su humectabilidad, la superficie de un polímero puede ser de dos tipos: hidrofílica si es afín al agua o hidrofóbica si repele al agua. En los tratamientos de modificación superficial, los diferentes grupos funcionales generados y el cambio de la morfología superficial (rugosidad, discutida en el siguiente ítem) afectan la humectabilidad del polímero.<sup>68</sup> Es decir, siempre que se quiere comparar la hidrofiliidad superficial de un polímero con otro, se debe tener en cuenta la rugosidad de la superficie evitando así interpretaciones erróneas.



**Figura 10:** Ángulo de contacto de superficies hidrofílicas (izquierda) y superficies hidrofóbicas (derecha).

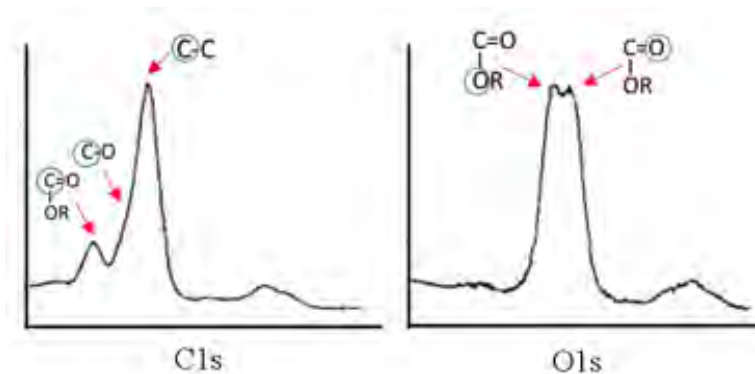
El método más común para medir la humectabilidad consiste en medir el ángulo de contacto de agua con la superficie del polímero. El ángulo de contacto determina la afinidad del polímero con el agua. Convencionalmente, valores de ángulo de contacto menores a  $90^\circ$  se relacionan con una superficie afín al agua o hidrofílica; mientras que valores de ángulo de contacto mayores a  $90^\circ$  se relacionan con una superficie repelente al agua o hidrofóbica.<sup>68</sup> En una superficie hidrofílica (Figura 10, izquierda), la gota de agua se extiende o “desparrama” en una mayor área superficial que en una superficie hidrofóbica (Figura 10, derecha) por lo que el ángulo de contacto es menor. Es decir, cuanto más pequeño sea el ángulo de contacto con agua, más hidrofílica será la superficie del polímero.

La medición del ángulo de contacto se puede realizar de manera estática o dinámica. Por un lado, el ángulo de contacto estático se mide luego de agregar una gota de agua de volumen definido a la superficie del polímero con una jeringa. Por otro lado, el ángulo de contacto dinámico puede ser de avance o de retroceso. El ángulo de contacto de avance se mide cuando el frente de la gota está avanzando. Esto se logra agregando lentamente agua a la gota con una jeringa. El ángulo de contacto de retroceso se mide cuando el frente de la gota de agua está retrocediendo. Esto se logra retirando lentamente agua de la gota con una jeringa.<sup>22</sup>

Uno de los procesos de modificación superficial que afectan la humectabilidad es la formación de grupos funcionales en la superficie del polímero. La técnica analítica más utilizada para analizar la composición química de la superficie es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), puesto que es muy sensible a la superficie con una profundidad en el orden de 5 a 10 nm.<sup>69</sup> XPS consiste en la expulsión de electrones de capas internas o de bandas de valencia excitadas al irradiar la muestra con rayos X.<sup>70</sup> Luego, el espectrómetro mide el número de fotoelectrones expulsados de la superficie del polímero de acuerdo a su energía. De esta manera, el espectro formado está determinado por la composición elemental y la energía de enlace de los átomos de la superficie. Por ejemplo, en la Figura 11 se



asigna cada banda del espectro XPS de politereftalato de etileno a un átomo central enlazado a otro átomo vecino (diferentes energías de enlace).<sup>71</sup>



**Figura 11:** Espectro XPS de politereftalato de etileno para átomos de C y átomos de O. Adaptado de Gillberg.<sup>71</sup>

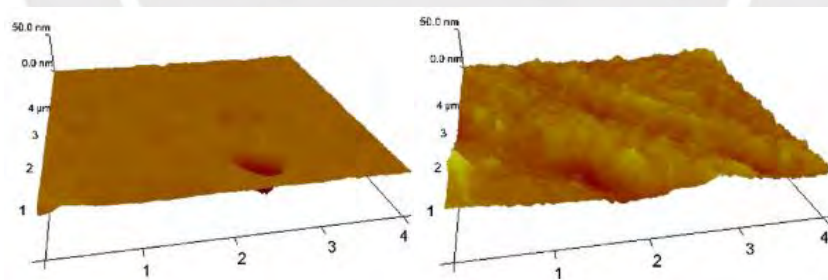
### 3.2 Rugosidad

La rugosidad superficial es el grado de desigualdad que existe en la superficie de un sólido a menor escala que el tamaño de sus formas u ondulaciones, pero a mayor escala que las irregularidades de su estructura cristalina.<sup>72</sup> La rugosidad superficial de polímeros está relacionada con la morfología o la topografía superficial de la superficie. Como se mencionó antes, la rugosidad afecta el ángulo de contacto en la superficie del polímero, lo que se puede explicar en dos tipos de superficie. Por un lado, si una superficie suave o no rugosa es humectable (ángulo de contacto  $< 90^\circ$ ), entonces una superficie rugosa del mismo polímero será incluso más humectable, dado que la gota de agua va a estar en contacto con mayor área superficial que en la superficie suave. Por otro lado, si una superficie suave no es humectable (ángulo de contacto  $> 90^\circ$ ), entonces una superficie rugosa del mismo polímero será incluso menos humectable, ya que la gota de agua va a estar en contacto con mayor área superficial que en la superficie suave.

Entre los métodos analíticos más comunes para analizar la rugosidad, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) permiten observar la



superficie a escala micro/nanométrica y cuantificar la rugosidad superficial. Por un lado, SEM permite observar la microestructura física con una gran resolución (escala nanométrica).<sup>8</sup> El principio de SEM consiste en dirigir un haz de electrones en la superficie del polímero generando electrones dispersados y secundarios que se usan para formar una imagen. Por otro lado, AFM es una técnica de formación de imágenes de alta resolución (escala nanométrica) que se suele usar para calcular la rugosidad de superficies. El principio de AFM consiste en escanear el área seleccionada con una sonda de punta muy afilada sostenida en un voladizo (soporte).<sup>22,73</sup> Las fuerzas interatómicas entre la sonda y la superficie de la muestra desvían la sonda al cambiar la topografía mientras una luz láser mide esta desviación. Por ejemplo, en la Figura 12 se observa las imágenes AFM de polidimetilsiloxano (PDMS) antes y después del tratamiento plasma con funcionalización de polietilenglicol metil metacrilato (PEGMA) en su superficie (se forma un copolímero tipo injerto).<sup>6</sup> PDMS sin modificar superficialmente presentó una superficie suave, pero luego del tratamiento plasma y funcionalización con PEGMA se observó mayor rugosidad en la superficie.



**Figura 12:** Izquierda, imagen AFM de PDMS sin modificar. Derecha, imagen AFM de PDMS tratado con plasma y funcionalizado con PEGMA. Adaptado de Pinto.<sup>6</sup>

### 3.3 Adhesión

La adhesión es una propiedad superficial que se puede definir como la resistencia a la división o separación de dos materiales enlazados. En general, la humectabilidad y la rugosidad afectan la adhesión que un polímero pueda presentar frente a otra superficie. De hecho, la forma más simple de aumentar la adhesión superficial consiste en generar mayor rugosidad por métodos físicos o mecánicos que permitan una mayor área de contacto y mejor entrelazamiento superficial.<sup>7</sup> Sin embargo, la modificación mecánica es limitada por lo que los métodos de modificación química y física han sido importantes en mejorar la adhesión de los polímeros.

La capacidad de adhesión de una superficie de polímero se puede calcular de forma directa o indirecta. De manera indirecta, la medición del ángulo de contacto de agua y de otros líquidos estándar permite calcular la energía superficial del polímero y relacionarla con el trabajo de adhesión definido en la ecuación de Dupré:  $W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta)$ .<sup>69,74</sup> En esta ecuación,  $W_a$  es el trabajo de adhesión,  $\gamma_L$  es la tensión superficial de la interfase líquido/gas y  $\theta$  es el ángulo de contacto. Tanto  $\gamma_L$  como  $\theta$  se pueden obtener de la medición del ángulo de contacto con líquidos estándar y así determinar la capacidad de adhesión del polímero modificado.

De manera directa, la adhesión se puede calcular por métodos tales como la prueba de arranque o tirón (*pull off test*) o la prueba de pelado (*peel test*).<sup>69</sup> Por un lado, la prueba de arranque se puede realizar según la norma ASTM D5179.<sup>75</sup> En esta norma, primero se coloca una pieza metálica con adhesivo en la superficie de un polímero cubierto con una capa de tinta o pintura. Luego, cuando la pieza metálica se encuentra adherida al polímero recubierto, se aplica una fuerza perpendicular a la superficie del polímero hasta el punto de romper el enlace entre el recubrimiento y el polímero. Por otro lado, la prueba de arranque se puede realizar según la norma ASTM D1876.<sup>76</sup> En esta norma, primero se coloca una lámina de adhesivo (cinta adhesiva) en la superficie de un polímero de dimensiones adecuadas, pero se debe dejar

doblado un extremo del polímero sin pegar a la cinta adhesiva. Luego, los extremos sin pegar del polímero y de la cinta adhesiva se sostienen en las empuñaduras de un equipo de medición de tensión. Finalmente, el equipo retira la cinta adhesiva pegada al polímero a una velocidad constante (longitud de pelado por minuto) y se grafica la fuerza de tensión aplicada versus la distancia de pelado de la cinta adhesiva. Con esta gráfica se puede calcular un valor promedio de fuerza de tensión por distancia pelada. En ambas pruebas, una mayor fuerza aplicada implica que la superficie del polímero presenta una mayor capacidad de adhesión.

La adhesión superficial de un polímero no puede ser completamente entendida por mediciones de adhesión directas, ya que estas no se relacionan con las propiedades superficiales físicas o químicas del polímero modificado. Por ello, técnicas analíticas adicionales como XPS o mediciones de ángulo de contacto son necesarias para una mayor comprensión del proceso de adhesión.<sup>69</sup>

### 3.4 Biocompatibilidad

En los campos de medicina, biomateriales y farmacéutica, la superficie del polímero debe poseer características específicas y requerimientos especiales. No hay un consenso respecto a la definición de biocompatibilidad, pero de forma simple puede definirse como la capacidad de un material para inducir una respuesta biológica apropiada de acuerdo a la aplicación específica.<sup>64,77</sup> En el caso de implantes médicos, la biocompatibilidad se relaciona con la capacidad del material utilizado para promover el crecimiento celular y, en el caso del contacto con sangre, ésta se entiende como la no formación de coágulos por el polímero usado. Las aplicaciones pueden ser de corto o largo plazo, por lo que la biocompatibilidad también tiene un distinto significado en cada caso: a corto plazo, se entiende como la capacidad del dispositivo de cumplir su función con una mínima afectación a la sangre o los tejidos del cuerpo; a largo plazo, se entiende como la capacidad del implante de cumplir su función con una adecuada incorporación en el anfitrión y sin generar algún efecto adverso con el cuerpo.<sup>64</sup>

La humectabilidad y la rugosidad influyen en la biocompatibilidad de la superficie de las células con el polímero en una aplicación determinada. Sin embargo, la forma en la que lo hacen depende de la aplicación. Existen diversas pruebas para evaluar la biocompatibilidad de un polímero tales como pruebas *in vitro* (en vidrio, fuera de un organismo vivo), *in vivo* (en un organismo vivo) o clínicas, pero las más comunes en este tipo de investigaciones son las pruebas *in vitro*.<sup>78</sup> Entre las respuestas biológicas que se pueden probar *in vitro*, se puede analizar la citotoxicidad y la compatibilidad sanguínea del polímero.<sup>77</sup> La citotoxicidad se puede examinar midiendo el crecimiento y la proliferación de una línea celular en particular sobre la superficie del polímero luego de un tiempo determinado.<sup>78</sup> Otra forma de analizar la citotoxicidad consiste en observar la morfología y el número de células adheridas a la superficie del polímero por SEM. Por otro lado, la compatibilidad sanguínea se puede evaluar observando, también por SEM, la morfología y el número de plaquetas adheridas a la superficie del polímero. Las imágenes por SEM se comparan antes y después del tratamiento del polímero.<sup>41</sup>

Las pruebas de biocompatibilidad son complementarias al análisis de humectabilidad o rugosidad que determinan las propiedades superficiales físicas y químicas del polímero. En base a los resultados del análisis de humectabilidad y de rugosidad superficial, se puede explicar una mejor o menor biocompatibilidad de la superficie del polímero modificado. Por ejemplo, en un estudio realizado por Gomathi, la mayor hidrofiliidad y rugosidad de polipropileno modificado con plasma de N<sub>2</sub> puede explicar su mayor compatibilidad sanguínea.<sup>41</sup> En esta investigación, se observó una considerable disminución de plaquetas adheridas a la superficie de polipropileno después del tratamiento con plasma de N<sub>2</sub>.

## 4. Comparación de las distintas técnicas de modificación

En la Tabla 5, se presentan las principales ventajas y desventajas de cada uno de los tratamientos superficiales de polímeros que se han explicado en este trabajo.

**Tabla 5:** Principales ventajas y desventajas de los tratamientos de modificación superficial de polímeros

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
<b>Químico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Modifica polímeros con formas 3D</li> <li>Penetra al interior de polímeros porosos</li> <li>Usa equipos simples y baratos</li> <li>Es fácil de implementar industrialmente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Debe manejarse cuidadosamente las condiciones y los reactivos</li> <li>No es específico (grupos funcionales)</li> <li>Genera residuos peligrosos</li> <li>Daña las propiedades intrínsecas (grabado)</li> <li>Es lento (horas)</li> </ul>
<b>Plasma de descarga luminiscente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Genera menor degradación superficial (rugosidad)</li> <li>Modifican casi cualquier polímero</li> <li>Es específico (grupos funcionales)</li> <li>Es limpio, sin residuos de solventes</li> <li>Es rápido (minutos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Es más costoso (baja presión)</li> <li>Es difícil de implementar industrialmente</li> <li>Difícil reproducibilidad en distintos sistemas</li> <li>Puede ocurrir recuperación hidrofóbica</li> </ul>
<b>Plasma de descarga corona</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Proceso simple, continuo y bajo costo (<math>P_{atm}</math>)</li> <li>Mejor control de parámetros (dispositivos lógicos)</li> <li>Fácil de implementar industrialmente</li> <li>Es rápido (minutos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Debe controlarse humedad, contaminantes (<math>O_3</math>) y la temperatura ambiente</li> <li>No específico (grupos funcionales)</li> <li>Puede ocurrir recuperación hidrofóbica</li> <li>Difícilmente modifica objetos 3D o telas</li> </ul>
<b>Flama</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Usa un equipo simple, fácil de manejar y de bajo costo</li> <li>Es fácil de implementar industrialmente</li> <li>Puede ocurrir recuperación hidrofóbica en menor grado</li> <li>Es muy rápido (segundos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Afecta claridad óptica del polímero</li> <li>Presenta muchos parámetros de optimización</li> <li>Debe cuidarse para no contaminar o quemar el polímero</li> <li>Difícilmente modifica polímeros con formas 3D</li> </ul>
<b>UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Es simple, limpio y de bajo costo energético</li> <li>Es fácil de implementar industrialmente</li> <li>Presenta un efecto más controlado</li> <li>Es rápido (minutos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Requiere un polímero o aditivo fotoactivo</li> <li>Afecta propiedades ópticas</li> <li>Puede ocurrir recuperación hidrofóbica</li> </ul>
<b>Láser</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Es limpio, manipulable y de gran precisión (área pequeña)</li> <li>Presenta gran confiabilidad y reproducibilidad (control del láser)</li> <li>Es rápido (minutos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Requiere un polímero aditivo o fotoactivo</li> <li>Alto costo del equipo y de operación</li> </ul>



Acerca de las propiedades superficiales, estas se ven afectadas por la formación de nuevos grupos funcionales en la superficie del polímero: afectan la humectabilidad. Las modificaciones con flama y con plasma de descarga corona prácticamente no son específicas en cuanto a los grupos funcionales que pueden generar en la superficie del polímero que mayormente son grupos polares oxidados (grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, etc.). En el caso de las modificaciones con plasma de descarga luminiscente, con radiación UV y con láser, en cierta medida se puede controlar el tipo de grupos funcionales que se pueden generar escogiendo adecuadamente el gas reactivo o incluso modificaciones más específicas si se utiliza un monómero distinto para formar un copolímero tipo injerto en la superficie del polímero base. Si bien la modificación de descarga corona también puede usar un gas reactivo, como generalmente se utiliza aire, entonces lo más común es la formación de grupos funcionales oxidados. Por último, la modificación química es no específica en el sentido que usualmente se forman un amplio rango de grupos funcionales oxidados en la superficie del polímero.

Las propiedades superficiales también se ven afectadas por la morfología, la topografía o la rugosidad superficial del polímero. La modificación química en fase líquida suele generar una mayor rugosidad del polímero hasta el punto de afectar sus propiedades intrínsecas. El grado de modificación química también depende de las propiedades del polímero (porosidad, hidrofiliidad) y de los reactivos usados. En cambio, los demás métodos de modificación usan equipos más especializados con sistemas que permiten un mejor control de los parámetros. Comparando más a detalle, las modificaciones con plasma de descarga luminiscente y con radiación UV no generan un gran cambio en la rugosidad superficial del polímero. Por otra parte, la modificación con descarga corona y con flama pueden llegar a modificar en mayor grado la rugosidad. Por último, la modificación láser es más energética al ser un haz enfocado por lo que puede afectar en gran medida la superficie formando patrones superficiales en el



polímero aumentando la rugosidad. Es importante considerar que los parámetros de operación también determinan qué tanto se modifica la morfología superficial. Por ejemplo, si se usa una potencia elevada o largos tiempos de exposición, el tratamiento de descarga corona puede generar modificaciones morfológicas considerables al grado de afectar las propiedades intrínsecas o incluso fundir el polímero.

La permanencia de la modificación puede afectarse por la recuperación hidrofóbica o envejecimiento que se observa sobre todo en las modificaciones con plasmas de descarga luminiscente, de descarga corona y con radiación UV. Este fenómeno es importante sobre todo en polímeros cuya naturaleza superficial original es predominantemente hidrofóbica. En la industria esto es particularmente crucial, ya que la mayoría de polímeros que se utilizan son de naturaleza hidrofóbica (por ejemplo, las poliolefinas: polietileno, polipropileno, entre otros). Justamente, la naturaleza original hidrofóbica podría ser la que cause este fenómeno al inducir la reorientación de los grupos funcionales polares generados por la modificación superficial. Por ello, lo ideal sería utilizar el polímero modificado inmediatamente después del tratamiento superficial.

Desde el aspecto industrial, la modificación con flama y con descarga corona han sido los tratamientos que más se han implementado. Si bien la modificación química en fase líquida es más simple y no requiere equipos especializados, el uso industrial de este tipo de modificación ha disminuido, dado que se generan residuos contaminantes (solventes y reactivos) que afectan el medioambiente y que implican un costo adicional para su tratamiento. De hecho, a diferencia de la modificación química, los demás métodos de modificación son limpios, porque generan una cantidad mínima de contaminantes. En cuanto a las demás técnicas, la modificación UV no está tan extendida como las modificaciones con flama o descarga corona, pero una de las ventajas es que no genera residuos y es fácil de implementar. Por otra parte, la modificación de descarga luminiscente no se aplica tanto a escala industrial

por el costo adicional de generar presiones bajas para la formación del plasma y lo difícil de implementar un proceso continuo. Por último, la modificación con láser a menudo no se utiliza a escala industrial por el alto costo que implica; por ello, suele emplearse en sectores en los que la precisión del tratamiento es fundamental (microelectrónica por ejemplo).



## 5. Conclusiones

La modificación de las características y propiedades superficiales de los polímeros puede realizarse mediante tratamientos físicos o químicos.

- La modificación química en fase líquida generalmente se realiza con agentes oxidantes y ácidos fuertes. Ésta es útil cuando se requiere mejorar moderadamente las propiedades superficiales, pero puede generar un leve cambio de las propiedades intrínsecas del material.
- La modificación con plasmas es, probablemente, de los métodos más comunes de modificación superficial de polímeros a nivel industrial. Las especies reactivas en el plasma son importantes para la generación de grupos funcionales específicos en la superficie de los polímeros. La modificación con plasma, de descarga corona o descarga luminiscente, amplía las posibilidades de modificación superficial de los polímeros y le da mayor versatilidad en el tipo de funcionalización requerida. Esta técnica es de fase gaseosa, rápido, limpio y requiere poca cantidad de gas reactivo
- La modificación con flama es simple, rápida con tiempos de exposición menor a un segundo. Además, se puede modificar superficies de áreas muy pequeñas. Esta técnica se ve poco afectada por el fenómeno de recuperación hidrofóbica, dado que es más oxidativa que modificación con plasmas.
- La modificación con radiación UV permite conferir propiedades superficiales ajenas al polímero mediante la formación de un copolímero de injerto o de grupos funcionales oxidados.
- La modificación láser puede utilizar fuentes de radiación infrarroja ( $\text{CO}_2$ , Nd: YAG y diodos) o ultravioleta (*excimer*). En esta técnica es muy importante optimizar los parámetros de operación, fluencia láser por ejemplo, para mejorar las propiedades superficiales.

La modificación de las propiedades superficiales depende básicamente de los grupos funcionales generados y el cambio en la morfología o rugosidad de la superficie del polímero. El análisis experimental de la humectabilidad, la rugosidad y la composición química –tipo de grupos funcionales– en la superficie del polímero permiten evaluar el tipo y la extensión de la modificación producida por las distintas técnicas. Las principales herramientas experimentales que permiten este análisis incluyen la medición del ángulo de contacto que forma una gota de un líquido sobre la superficie, la microscopía electrónica de barrido (SEM) o la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las técnicas de modificación superficial se pueden comparar según los grupos funcionales que generan, el cambio en la rugosidad y la factibilidad de su implementación a escala industrial.

- Los tratamientos químicos, con plasma de descarga corona y con flama no son tan específicos en el tipo de grupo funcional que introduce; mientras que los tratamientos con plasma de descarga luminiscente, radiación UV y láser emplean un gas reactivo o monómero por lo que son más específicos.
- El cambio de rugosidad es más pronunciado en el tratamiento químico, seguido de los tratamientos con plasma de descarga corona y con flama, que al utilizar procesos continuos pueden controlarse mejor; mientras que el cambio de rugosidad es más leve en los tratamientos con plasma de descarga luminiscente, radiación UV y láser. Los parámetros de operación del tratamiento determinan el grado de modificación superficial en cualquiera de las técnicas.
- Los tratamientos que más se han implementado a escala industrial son las modificaciones con flama y con descarga corona por ser más simples y de menor costo que las demás técnicas. La modificación química se emplea cada vez menos por los residuos que genera y el costo adicional que implica su tratamiento y

eliminación. Las modificaciones con radiación UV, con plasma de descarga luminiscente y láser no están tan extendidas en la industria, salvo en campos de aplicación que requieren de cambios superficiales más específicos que las demás técnicas de modificación no pueden lograr.

El mecanismo de los tratamientos físicos es complejo, ya que se forman especies reactivas de distinto tipo, energía y concentración por lo que se deben optimizar una gran cantidad de variables de operación. En la literatura, se encuentran pocos estudios de comparación entre los distintos tratamientos físicos y que analicen los mecanismos por los cuales operan al modificar las propiedades superficiales físicas y químicas del polímero.



## 6. Bibliografia

- (1) Powers, V. A National Historic Chemical Landmark The Bakelizer. *Am. Chem. Soc. Natl. Hist. Chem. Landmarks* **1993**, 1–2.
- (2) Nemani, S. K.; Annavarapu, R. K.; Mohammadian, B.; Raiyan, A.; Heil, J.; Haque, M. A.; Abdelaal, A.; Sojoudi, H. Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (24), 1801247. <https://doi.org/10.1002/admi.201801247>.
- (3) Chan, C.-M.; Ko, T.-M.; Hiraoka, H. Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons. *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24* (1–2), 1–54. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(96\)80003-3](https://doi.org/10.1016/0167-5729(96)80003-3).
- (4) Sengupta, P.; Prasad, B. L. V. Surface Modification of Polymeric Scaffolds for Tissue Engineering Applications. *Regen. Eng. Transl. Med.* **2018**, *4* (2), 75–91. <https://doi.org/10.1007/s40883-018-0050-6>.
- (5) Nedela, O.; Slepicka, P.; Švorčík, V. Surface Modification of Polymer Substrates for Biomedical Applications. *Materials* **2017**, *10* (10), 1115. <https://doi.org/10.3390/ma10101115>.
- (6) Pinto, S.; Alves, P.; Matos, C. M.; Santos, A. C.; Rodrigues, L. R.; Teixeira, J. A.; Gil, M. H. Poly(Dimethyl Siloxane) Surface Modification by Low Pressure Plasma to Improve Its Characteristics towards Biomedical Applications. *Colloids Surf. B* **2010**, *81* (1), 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.06.014>.
- (7) Liston, E. M.; Martinu, L.; Wertheimer, M. R. Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion: A Critical Review. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1993**, *7* (10), 1091–1127. <https://doi.org/10.1163/156856193X00600>.
- (8) Penn, L. S.; Wang, H. Chemical Modification of Polymer Surfaces: A Review. *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5* (12), 809–817. <https://doi.org/10.1002/pat.1994.220051207>.
- (9) Blais, P.; Carlsson, D. J.; Csullog, G. W.; Wiles, D. M. The Chromic Acid Etching of Polyolefin Surfaces, and Adhesive Bonding. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47* (3), 636–649. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90241-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90241-0).
- (10) Regis, S.; Jassal, M.; Mukherjee, N.; Bayon, Y.; Scarborough, N.; Bhowmick, S. Altering Surface Characteristics of Polypropylene Mesh via Sodium Hydroxide Treatment. *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2012**, *100 A* (5), 1160–1167. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34057>.
- (11) Hoek, I.; Tho, F.; Arnold, W. M. Sodium Hydroxide Treatment of PDMS Based Microfluidic Devices. *Lab Chip* **2010**, *10* (17), 2283. <https://doi.org/10.1039/c004769d>.
- (12) Ma, P.; Huang, J.; Huang, J.; Xu, W. Improving the Adhesive Property of Polyester Fabric with Sodium Hydroxide and Corona Discharge Treatment. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2011**, *25* (14), 1647–1657. <https://doi.org/10.1163/016942410X537161>.
- (13) Bulut, Y.; Aksit, A. A Comparative Study on Chemical Treatment of Jute Fiber: Potassium Dichromate, Potassium Permanganate and Sodium Perborate Trihydrate. *Cellulose* **2013**, *20* (6), 3155–3164. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0049-6>.



- (14) Li, W.; Feng, M.; Liu, X.; Huang, M.; Ma, R. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers/Epoxy Composites: Effect of Fiber Treatment on Properties. *Fibers Polym.* **2019**, *20* (2), 421–427. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8704-7>.
- (15) Seidel, C.; Damm, C.; Muenstedt, H. Surface Modification of Films of Various High Temperature Resistant Thermoplastics. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2007**, *21* (5–6), 423–439. <https://doi.org/10.1163/156856107780474966>.
- (16) Li, W.; Huang, M.; Ma, R. Improved Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced with Surface-Treated UHMWPE Fibers. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29* (4), 1287–1293. <https://doi.org/10.1002/pat.4240>.
- (17) Kamaz, M.; Sengupta, A.; Gutierrez, A.; Chiao, Y.-H.; Wickramasinghe, R. Surface Modification of PVDF Membranes for Treating Produced Waters by Direct Contact Membrane Distillation. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, *16* (5), 685. <https://doi.org/10.3390/ijerph16050685>.
- (18) Li, W.; Ma, R.; Huang, M.; Meng, L.; Pan, Q. Surface Treatment of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers Using Potassium Permanganate and Mechanical Properties of Its Composites. *Surf. Interface Anal.* **2018**, *50* (1), 65–72. <https://doi.org/10.1002/sia.6336>.
- (19) Rezaei, M.; Ebrahimi, N. G.; Kontopoulou, M. Surface Modification of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene. I. Characterization and Sintering Studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99* (5), 2344–2351. <https://doi.org/10.1002/app.22683>.
- (20) Siau, S.; Vervaeet, A.; Schacht, E.; Van Calster, A. Influence of Chemical Pretreatment of Epoxy Polymers on the Adhesion Strength of Electrochemically Deposited Cu for Use in Electronic Interconnections. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (2), C133. <https://doi.org/10.1149/1.1639159>.
- (21) Croll, T. I.; O'Connor, A. J.; Stevens, G. W.; Cooper-White, J. J. Controllable Surface Modification of Poly(Lactic-Co-Glycolic Acid) (PLGA) by Hydrolysis or Aminolysis I: Physical, Chemical, and Theoretical Aspects. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (2), 463–473. <https://doi.org/10.1021/bm0343040>.
- (22) Goddard, J. M.; Hotchkiss, J. H. Polymer Surface Modification for the Attachment of Bioactive Compounds. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (7), 698–725. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.04.002>.
- (23) Liu, X.; Ma, P. X. Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Ann. Biomed. Eng.* **2004**, *32* (3), 477–486. <https://doi.org/10.1023/B:ABME.0000017544.36001.8e>.
- (24) Denes, F. S.; Manolache, S. Macromolecular Plasma-Chemistry: An Emerging Field of Polymer Science. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29* (8), 815–885. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.05.001>.
- (25) Alemán, C.; Fabregat, G.; Armelin, E.; Buendía, J. J.; Llorca, J. Plasma Surface Modification of Polymers for Sensor Applications. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6* (41), 6515–6533. <https://doi.org/10.1039/c8tb01553h>.
- (26) Yoshida, S.; Hagiwara, K.; Hasebe, T.; Hotta, A. Surface Modification of Polymers by Plasma Treatments for the Enhancement of Biocompatibility and Controlled Drug Release. *Surf. Coatings Technol.* **2013**, *233*, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>.

- (27) Li, R.; Deng, J.; Liu, F. Surface Modification of the Polyethersulfone Membrane by Low Pressure Argon Plasma Treatment. *Appl. Mech. Mater.* **2013**, 268–270, 510. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.268-270.510>.
- (28) Wanichapichart, P.; Sungkum, R.; Taweepreda, W.; Nisoa, M. Characteristics of Chitosan Membranes Modified by Argon Plasmas. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, 203 (17–18), 2531–2535. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.069>.
- (29) Hassan, Z.; Atalay, O.; Kalaoglu, F. Investigation the Surface Modification of Polyamide Fabrics Using Low-Pressure Plasma Technique. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 460, 012051/1. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/460/1/012051>.
- (30) Masaeli, E.; Morshed, M.; Tavanai, H. Study of the Wettability Properties of Polypropylene Nonwoven Mats by Low-Pressure Oxygen Plasma Treatment. *Surf. Interface Anal.* **2007**, 39 (9), 770–774. <https://doi.org/10.1002/sia.2587>.
- (31) Ghoranneviss, M.; Shahidi, S.; Wiener, J. Surface Modification of Poly Vinyl Chloride (PVC) Using Low Pressure Argon and Oxygen Plasma. *Plasma Sci. Technol.* **2010**, 12 (2), 204–207. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/12/2/14>.
- (32) Gomathi, N.; Neogi, S. Investigation on Argon-Oxygen Plasma Induced Blood Compatibility of Polycarbonate and Polypropylene. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2009**, 23 (13–14), 1811–1826. <https://doi.org/10.1163/016942409x12459095670476>.
- (33) Shahidi, S.; Ghoranneviss, M. Comparison between Oxygen and Nitrogen Plasma Treatment on Adhesion Properties and Antibacterial Activity of Metal Coated Polypropylene Fabrics. *Fibers Polym.* **2012**, 13 (8), 971–978. <https://doi.org/10.1007/s12221-012-0971-5>.
- (34) Jung, J.-S.; Myung, S.-W.; Choi, H. S. Surface Modification of Polypropylene by Nitrogen-Containing Plasma. *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, 25 (5), 1190–1194. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0196-x>.
- (35) Chappell, P. J. C.; Brown, J. R.; George, G. A.; Willis, H. A. Surface Modification of Extended Chain Polyethylene Fibers to Improve Adhesion to Epoxy and Unsaturated Polyester Resins. *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17 (3), 143. <https://doi.org/10.1002/sia.740170305>.
- (36) Sarapirom, S.; Yu, L. D.; Boonyawan, D.; Chaiwong, C. Effect of Surface Modification of Poly(Lactic Acid) by Low-Pressure Ammonia Plasma on Adsorption of Human Serum Albumin. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 310, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.141>.
- (37) Shen, H.; Hu, X.; Bei, J.; Wang, S. The Immobilization of Basic Fibroblast Growth Factor on Plasma-Treated Poly(Lactide-Co-Glycolide). *Biomaterials* **2008**, 29 (15), 2388–2399. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.02.008>.
- (38) Yu, H. Y.; Tang, Z. Q.; Huang, L.; Cheng, G.; Li, W.; Zhou, J.; Yan, M. G.; Gu, J. S.; Wei, X. W. Surface Modification of Polypropylene Macroporous Membrane to Improve Its Antifouling Characteristics in a Submerged Membrane-Bioreactor: H<sub>2</sub>O Plasma Treatment. *Water Res.* **2008**, 42 (16), 4341–4347. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.028>.
- (39) Yan, Y. H.; Chan-Park, M. B.; Yue, C. Y. CF<sub>4</sub> Plasma Treatment of Poly(Dimethylsiloxane): Effect of Fillers and Its Application to High-Aspect-Ratio

- UV Embossing. *Langmuir* **2005**, *21* (19), 8905–8912.  
<https://doi.org/10.1021/la051580m>.
- (40) Sanchis, M. R.; Calvo, O.; Fenollar, O.; Garcia, D.; Balart, R. Surface Modification of a Polyurethane Film by Low Pressure Glow Discharge Oxygen Plasma Treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105* (3), 1077–1085. <https://doi.org/10.1002/app.26250>.
- (41) Gomathi, N.; Rajasekar, R.; Babu, R. R.; Mishra, D.; Neogi, S. Development of Bio/Blood Compatible Polypropylene through Low Pressure Nitrogen Plasma Surface Modification. *Mater. Sci. Eng. C* **2012**, *32* (7), 1767–1778.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.034>.
- (42) Médard, N.; Soutif, J. C.; Poncin-Epaillard, F. Characterization of CO<sub>2</sub> Plasma-Treated Polyethylene Surface Bearing Carboxylic Groups. *Surf. Coatings Technol.* **2002**, *160* (2–3), 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00407-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00407-3).
- (43) Kim, Y. J.; Kang, I. K.; Huh, M. W.; Yoon, S. C. Surface Characterization and in Vitro Blood Compatibility of Poly(Ethylene Terephthalate) Immobilized with Insulin and/or Heparin Using Plasma Glow Discharge. *Biomaterials* **2000**, *21* (2), 121–130.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00137-4).
- (44) Ellinas, K.; Pujari, S. P.; Dragatogiannis, D. A.; Charitidis, C. A.; Tserepi, A.; Zuilhof, H.; Gogolides, E. Plasma Micro-Nanotextured, Scratch, Water and Hexadecane Resistant, Superhydrophobic, and Superamphiphobic Polymeric Surfaces with Perfluorinated Monolayers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (9), 6510–6524.  
<https://doi.org/10.1021/am5000432>.
- (45) Nakamatsu, J.; Delgado-Aparicio, L. F.; Da Silva, R.; Soberon, F. Ageing of Plasma-Treated Poly(Tetrafluoroethylene) Surfaces. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1999**, *13* (7), 753–761. <https://doi.org/10.1163/156856199X00983>.
- (46) Stepczyńska, M. Research of Biocidal Effect of Corona Discharges on Poly(Lactic Acid) Packaging Films. *J. Food Eng.* **2014**, *126*, 56–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.038>.
- (47) Martínez-García, A.; Sánchez-Reche, A.; Gisbert-Soler, S.; Cepeda-Jiménez, C. M.; Torregrosa-Maciá, R.; Martín-Martínez, J. M. Corona Discharge Treatment of EVAs with Different Vinyl Acetate Contents. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2007**, *21* (5–6), 441–463. <https://doi.org/10.1163/156856107780474902>.
- (48) Fabbri, P.; Messori, M. Surface Modification of Polymers. In *Modification of Polymer Properties*; Jasso-Gastinel, C. F., Kenny, J. M., Eds.; Elsevier, 2017; pp 109–130.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00005-1>.
- (49) Strobel, M.; Branch, M. C.; Ulsh, M.; Kapaun, R. S.; Kirk, S.; Lyons, C. S. Flame Surface Modification of Polypropylene Film. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1996**, *10* (6), 515–539. <https://doi.org/10.1163/156856196X00562>.
- (50) Ozdemir, M.; Yurteri, C. U.; Sadikoglu, H. Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging Polymers. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1999**, *30* (5), 457–477. <https://doi.org/10.1080/10408699991279240>.
- (51) Farris, S.; Pozzoli, S.; Biagioni, P.; Duó, L.; Mancinelli, S.; Piergiovanni, L. The Fundamentals of Flame Treatment for the Surface Activation of Polyolefin Polymers - A Review. *Polymer* **2010**, *51* (16), 3591–3605.



- <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.036>.
- (52) Holländer, A. Microflames for the Surface Treatment of Polymers. *Plasma Process. Polym.* **2019**, *16* (11), 1900096. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900096>.
- (53) Strobel, M.; Jones, V.; Lyons, C. S.; Ulsh, M.; Kushner, M. J.; Dorai, R.; Branch, M. C. A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films. *Plasmas Polym.* **2003**, *8* (1), 61–95. <https://doi.org/10.1023/A:1022817909276>.
- (54) Jaganathan, S. K.; Balaji, A.; Vellayappan, M. V.; Subramanian, A. P.; John, A. A.; Asokan, M. K.; Supriyanto, E. Review: Radiation-Induced Surface Modification of Polymers for Biomaterial Application. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (5), 2007–2018. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8718-x>.
- (55) Jančovičová, V.; Mikula, M.; Havlínová, B.; Jakubíková, Z. Influence of UV-Curing Conditions on Polymerization Kinetics and Gloss of Urethane Acrylate Coatings. *Prog. Org. Coatings* **2013**, *76* (2–3), 432–438. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.010>.
- (56) Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R. Overcoming Oxygen Inhibition in UV-Curing of Acrylate Coatings by Carbon Dioxide Inerting, Part I. *Prog. Org. Coatings* **2003**, *48* (1), 92–100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00120-6).
- (57) Mathieson, I.; Bradley, R. H. Improved Adhesion to Polymers by UV/Ozone Surface Oxidation. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**, *16* (1), 29–31. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(96\)88482-X](https://doi.org/10.1016/0143-7496(96)88482-X).
- (58) Kuang, P.; Lee, J.-H.; Kim, C.-H.; Ho, K.-M.; Constant, K. Improved Surface Wettability of Polyurethane Films by Ultraviolet Ozone Treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118* (5), 3024–3033. <https://doi.org/10.1002/app.32712>.
- (59) Rajajeyaganthan, R.; Kessler, F.; De Mour Leal, P. H.; Kühn, S.; Weibel, D. E. Surface Modification of Synthetic Polymers Using UV Photochemistry in the Presence of Reactive Vapours. *Macromol. Symp.* **2011**, *299–300* (1), 175–182. <https://doi.org/10.1002/masy.200900128>.
- (60) Xing, C. M.; Deng, J. P.; Yang, W. T. Synthesis of Antibacterial Polypropylene Film with Surface Immobilized Polyvinylpyrrolidone-Iodine Complex. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97* (5), 2026–2031. <https://doi.org/10.1002/app.21853>.
- (61) Uyama, Y.; Kato, K.; Ikada, Y. Surface Modification of Polymers by Grafting. In *Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling*; Galina, H., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1998; Vol. 137, pp 1–39. [https://doi.org/10.1007/3-540-69685-7\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-69685-7_1).
- (62) Ozdemir, M.; Sadikoglu, H. A New and Emerging Technology: Laser-Induced Surface Modification of Polymers. *Trends Food Sci. Technol.* **1998**, *9* (4), 159–167. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(98\)00035-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(98)00035-1).
- (63) Riveiro, A.; Maçon, A. L. B.; del Val, J.; Comesaña, R.; Pou, J. Laser Surface Texturing of Polymers for Biomedical Applications. *Front. Phys.* **2018**, *6*. <https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00016>.
- (64) Tavakoli, M. Surface Modification of Polymers to Enhance Biocompatibility. In *Surfaces and Interfaces for Biomaterials*; Elsevier, 2005; pp 719–744. <https://doi.org/10.1533/9781845690809.5.719>.

- (65) Dadbin, S. Surface Modification of LDPE Film by CO<sub>2</sub> Pulsed Laser Irradiation. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38 (12), 2489–2495. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00134-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00134-9).
- (66) Ursu, C.; Bordianu, I.; Dobromir, M.; Drobota, M.; Cotofana, C.; Olaru, M.; Simionescu, B. C. Excimer Laser-Induced Surface Modification of Poly(Ethylene Terephthalate). *Rev. Roum. Chim.* **2012**, 57 (4–5), 501–506.
- (67) Pflöging, W.; Bruns, M.; Welle, A.; Wilson, S. Laser-Assisted Modification of Polystyrene Surfaces for Cell Culture Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253 (23), 9177–9184. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.047>.
- (68) Laurén, S. Contact Angle- What Is It and How Do You Measure It? [https://www.bioline-science.com/hubfs/Content Offer/Attention/EN/WP Contact angle What is it and how do you measure it.pdf?hsLang=en](https://www.bioline-science.com/hubfs/Content%20Offer/Attention/EN/WP%20Contact%20angle%20What%20is%20it%20and%20how%20do%20you%20measure%20it.pdf?hsLang=en) (consultado Jul 20, 2020).
- (69) Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J. Adhesion of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34 (9), 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
- (70) Stamm, M. Polymer Surface and Interface Characterization Techniques. In *Polymer Surfaces and Interfaces*; Stamm, M., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 1–16. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-73865-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-73865-7_1).
- (71) Gillberg, G. Polymer Surface Characterization: An Overview. *J. Adhes.* **1987**, 21 (2), 129–154. <https://doi.org/10.1080/00218468708074963>.
- (72) KRÜSS. Surface Roughness <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/surface-roughness/> (consultado Jul 21, 2020).
- (73) Materials Evaluation and Engineering. Atomic Force Microscopy (AFM) <https://www.mee-inc.com/hamm/atomic-force-microscopy-afm/> (consultado Jul 21, 2020).
- (74) KRÜSS. Adhesion on polymers <https://www.kruss-scientific.com/applications/adhesion-on-polymers/> (consultado Jul 20, 2020).
- (75) ASTM International. Standard Test Method for Measuring Adhesion of Organic Coatings in the Laboratory by Direct Tensile Method. *ASTM Int.* **2016**, 75 (10), 1–7. <https://doi.org/10.1520/D5179-16.2>.
- (76) ASTM D1876-08. Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). *ASTM B. Stand.* **2015**, 15.06 (May), 5–7. <https://doi.org/10.1520/D1876-08R15E01>. Copyright.
- (77) Oehr, C. Plasma Surface Modification of Polymers for Biomedical Use. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2003**, 208 (1–4), 40–47. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00650-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00650-5).
- (78) de Moraes Porto, I. C. C. Polymer Biocompatibility. In *Polymerization*; De Souza Gomes, A., Ed.; InTech, 2012; pp 47–62. <https://doi.org/10.5772/47786>.