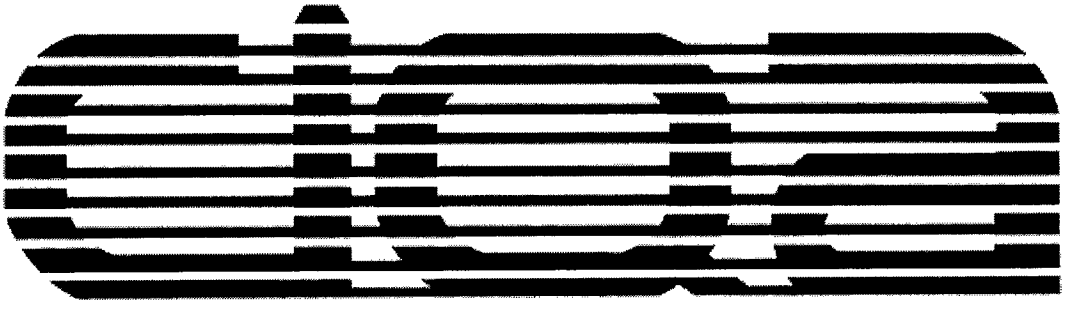
CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



"Aplicación de Recubrimientos Vía Plasma en Superficies Metálicas"

CASO DE ESTUDIO

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Por:

Elda Laura Castillo Garza

Asesor: Dra. María Guadalupe Neira Velázquez

Septiembre 2004

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Elda Laura Castillo Garza

"Aplicación de Recubrimientos Vía Plasma en Superficies Metálicas"

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

EVALUADORES:

Alfredo Rosales Jasso

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Saltillo Coahuila

Septiembre 2004

INDICE GENERAL i
INDICE DE FIGURAS iii
ABREVIACIONES Y SIMBOLOS iv
I. INTRODUCCION 1
OBJETIVO 2
II. PLASMA 3
2.1 Generalidades del plasma 3
2.1.1 El dominio del plasma 5
2.2 Propiedades del plasma 6
2.3 Aplicaciones del plasma 7
2.4 Plasma aplicado a polímeros 7
2.4.1 Modificación superficial por plasma 7
2.4.2 Injertos superficiales generados por plasma 8
2.4.3 Polimerización por plasma 8
2.5 Equipo de plasma 9
2.5.1 Reactores de electrodos internos 10
2.5.2 Reactor de electrodo externo 10
III. POLIMERIZACION POR PLASMA 12
3.1 Generalidades 12
3.2 Parámetros que afectan la polimerización 14
3.2.1 Efecto de la velocidad de polimerización 14
3.2.2 Efecto de la potencia del plasma 14
3.2.3 Efecto de la presión de monómero 14
3.2.4 Efecto de parámetros combinados 15
IV. RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR PLASMA 17
4.1 Aplicaciones 17
4.1.1 Industria textil 17
4.1.2 Industria médica 17
4.1.3 Industria electrónica 17
4.2 Recubrimientos anticorrosivos en metales 18
4.2.1 Control de la corrosión 18

4.2.2 Aplicación de recubrimientos poliméricos por plasma 19
4.2.3 Preparación de la superficie metálica a ser recubierta 23
V. TECNICAS DE CARACTERIZACION 24
5.1 Espectroscopía electrónica de rayos X 24
5.2 Espectroscopía infrarrojo 25
5.3 Espectroscopía de ion secundario 26
5.4 Angulo de contacto 26
5.5 Microscopia electrónica de barrido 27
5.6 Espectroscopia Resonancia de Electrones 27
5.7 Difracción de Rayos X 28
VI. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO 29
6.1 Recubimientos base silano 29
VII. CONCLUSIONES 42
VIII. BIBLIOGRAFIA 43

INDICE DE FIGURAS

1. Rango de temperaturas y densidades que abarcan los plasmas. 6
2. Equipo de plasma y sus componentes. 9
3. Polimerización convencional y por plasma. 13
4. Proceso de Polimerización por plasma sobre un sustrato. 13
5. Proceso de plasma de baja temperatura. 22
6. El fotón de rayos X provoca la excitación y emisión de fotoelectrones. 25
7 Proceso de SIMS. 26
8. Superficie hidrofílica e hidrofóbica. 27
9. Determinación de ángulo de contacto entre polímero y gota. 27
10. Reactor utilizado para aplicar recubrimientos de HDMS y HDMSO en sustratos de acero al carbono. 40
11. Muestras de acero al carbono sin recubrimiento expuestas en un ambiente corrosivo de NaCl al 5%. 40
12. Muestras de acero al carbono recubiertas con plasma de HDMSO expuestas en un ambiente corrosivo de NaCl al 5 41

Abreviaciones y Símbolos

PS	Poliestireno
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
PP	Polipropileno
VSL	Viniltrimetoxisilano
VTMS	Vinilmetilsilano
TMS	Trimetilsilano
HMDS	Hexametildisilano
TMDS	1.1.3.3 Thetrametildisiloxano
HMDSO	Hexametilendisiloxano
CMDSO	Tetrametil-1,3- bis clorometil-disilano
HBDSO	Tetrametil-1,3-bis hidroxibutil-disilano
APDSO	Tetrametil-1,3-bis (amino propil)-disilano
PMMA	Polimetilmetacrilato
MSL	3-metacriloxipropil trimetoxisilano
ESL	3- glicidoxipropil trimetoxisilano
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
SIMS	Espectroscopía de Masas de Ion Secundario
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
UV	Ultravioleta
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo
RF	Radio Frecuencia
s	segundos
Å	Angstroms
nm	nanómetros
min	minutos

I. INTRODUCCION

La palabra *plasma* se usa desde el siglo pasado dentro de la medicina para designar el componente líquido incoloro de la sangre, de la leche o de los tejidos vivos. En 1923 fue utilizada por primera vez para nombrar el estado singular de un gas ionizado, y a pesar de las protestas de los médicos para que esta palabra se utilizara sólo en su sentido biológico, el término plasma enraizó firmemente en la ciencia y en el lenguaje de los físicos y permaneció en forma oficial. Pero, aunque la palabra llegó a la física hace ya casi 70 años y su estudio formal se inició desde la primera década del siglo, la física de plasmas está muy poco difundida, aún en nuestros días e incluso entre los físicos, a pesar de que más de 99% de la materia del Universo se encuentra en estado de plasma.

Existen dos tipos de plasmas: los plasmas calientes y los plasmas fríos, estos últimos nos permiten llevar a cabo la modificación química o síntesis de polímeros a temperatura ambiente.

La tecnología de plasma en el procesamiento de polímeros ha estado presente desde hace cuatro décadas. El uso de esta tecnología nos permite modificar superficies y sintetizar nuevos productos. Los polímeros sintetizados por plasma presentan propiedades muy singulares que difieren grandemente de las propiedades de los polímeros obtenidos por síntesis convencionales. Mediante plasma se pueden preparar películas poliméricas ultra delgadas, con alto grado de entrecruzamiento, alta resistencia química, excelente permeabilidad a gases y con buena adhesión hacia el sustrato en el que se depositan.

La síntesis por plasma nos permite obtener películas muy delgadas con alto grado de entrecruzamiento que pueden ser utilizadas en un gran número de aplicaciones: recubrimientos barrera a la corrosión en metales, películas fotoconductoras, membranas semipermeables, películas aislantes de la electricidad, recubrimientos biocompatibles en lentes de contacto, etc.

La aplicación de polímeros por plasma para su uso como barreras anticorrosivas, tiene gran potencial de utilidad en cuanto a la posibilidad de generar recubrimientos poliméricos de alto desempeño gracias a sus características de baja porosidad, alto grado de adherencia y control

en el espesor de recubrimiento obtenido, además de la baja toxicidad del proceso, por lo que no se requiere control sobre la disposición de residuos peligrosos.

En el presente estudio se he recopilado una serie de información relacionada con la teoría de los plasmas, la síntesis de polímeros vía plasma y las aplicaciones de éstos polímeros como recubrimientos contra la corrosión en superficies metálicas.

OBJETIVO

El objetivo de éste trabajo es el de introducir al lector en el conocimiento de la tecnología de polimerización por plasma y en la preparación de recubrimientos aplicados por plasma sobre sustratos metálicos.

II. PLASMA

2.1 Generalidades del Plasma

Hasta hace sólo unas cuantas décadas imaginábamos que toda la materia del Universo era sólida, líquida o gaseosa, lo que llamamos *los tres estados* de la materia. Al descubrir el estado de plasma y empezar a estudiar su comportamiento tan singular, se decidió acuñar para éste el término *cuarto estado de la materia,* pues en conjunto corresponde a un estado de mayor energía que los tres anteriores.

Sabemos que los átomos, que suelen agruparse en moléculas, son los bloques que constituyen las sustancias ordinarias. Están compuestos de un *núcleo* cargado con electricidad positiva y un número equivalente de *electrones* cargados con electricidad negativa. Así, los átomos en su forma completa son eléctricamente neutros. Cuando se extraen del átomo uno o más de sus electrones, lo que queda tiene un exceso de carga positiva y constituye lo que se conoce como un *ion.* En un caso extremo, un ion puede ser simplemente un puro núcleo atómico al que se le han desprendido todos sus electrones circundantes. Una sustancia que contiene iones, a la vez que conserva los electrones, aunque ya libres del enlace atómico, es un *plasma.* Así pues, el plasma no es un material particular; sino cierto *estado específico* de la materia en el que, en conjunto, el material es eléctricamente neutro, pero que contiene iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente.

Se le ha llamado el cuarto estado de la materia porque, en general, equivale a un estado de mayor energía. Una sustancia suficientemente fría se presenta en estado *sólido,* es decir, tiene una forma específica e internamente se caracteriza por el hecho de que los átomos que la constituyen se encuentran firmemente unidos. Al calentar la sustancia la unión entre los átomos se hace más débil debido a la agitación térmica y la sustancia pasa a otro estado que conocemos como *líquido,* en el que ya no tiene una forma específica pero ocupa un volumen definido. Al seguir calentando la sustancia sus átomos pueden llegar a liberarse completamente de sus mutuos enlaces y entonces pasa a un estado de *gas,* en el que ya no tiene forma ni volumen fijos, sino que dependen de los del recipiente que la contiene. Si esta sustancia se calienta aún más se produce un nuevo cambio, ahora ya en el interior de los átomos, los cuales empiezan a desprenderse de sus electrones, esto es, se *ionizan* y se forma

un plasma. Conforme el material se calienta más, sus átomos se mueven con mayor rapidez y al chocar unos con otros en gran agitación puede originarse el desprendimiento de algunos de sus electrones orbitales, quedando así los átomos ionizados y algunos electrones libres. Por encima de los 10 000K, cualquier sustancia ya es un plasma.

Sin embargo, es importante destacar que el estado de plasma no implica necesariamente altas temperaturas; la ionización de un material puede producirse por diversos medios. Se pueden producir plasmas por *descargas eléctricas;* si a un gas ordinario se le aplica un campo eléctrico muy fuerte pueden desprenderse algunos de los electrones orbitales, quedando estos átomos ionizados y algunos de sus electrones libres. Estos electrones libres serán acelerados por el campo eléctrico y chocarán con otros átomos, desprendiendo algunos de sus electrones, y así el proceso continua como una avalancha. Esto es lo que se llama una descarga eléctrica, y un gas ionizado por una descarga eléctrica es un típico caso de un plasma. Tales plasmas se producen en forma natural con los relámpagos o en forma artificial en las lámparas fluorescentes y los tubos de neón, por ejemplo.

Otra forma de obtener un plasma es por medio de la absorción de fotones. Los fotones, que son las partículas de la luz, también desprenden electrones de los átomos cuando chocan con ellos; a este proceso se le llama *fotoionización.* La mayor parte del plasma que llena el espacio en el Universo ha sido producido por fotoionización, por la luz ultravioleta de las estrellas.

Así pues, cualquier sustancia puede encontrarse en estado de plasma siempre que se den las condiciones para que toda ella o sólo una parte se encuentre ionizada. En la naturaleza existen plasmas que tienen temperaturas tan altas como 1×10^9K o tan bajas como 100K.

La densidad de los plasmas naturales también varía enormemente; los hay tan tenues que contienen menos de un par electrón-ion por centímetro cúbico y tan densos que llegan a tener del orden de 10^{25} pares electrón-ion por centímetro cúbico. La mayor parte del plasma en el Universo es hidrógeno, pues éste es, con mucho, el elemento más abundante. El núcleo del hidrógeno tiene una sola carga positiva, está constituido por un solo protón y por lo tanto tiene únicamente un electrón. En un plasma de hidrógeno totalmente ionizado se tienen, pues,

protones y electrones libres en una especie de sopa que, aunque eléctricamente neutra, no llega a constituirse en átomos.

2.1.1 El dominio del plasma

Aunque casi toda la materia del Universo se encuentra en forma de plasma, este estado no nos es familiar pues en nuestro entorno cercano es raro y efímero. Estamos rodeados de sólidos, líquidos y gases y sólo aparecen plasmas cerca de nosotros cuando, por ejemplo, un relámpago cruza la atmósfera y ioniza momentáneamente el aire, o mientras está encendida una lámpara fluorescente. También la atmósfera se convierte en un plasma cuando ocurre una *aurora,* ese fenómeno luminoso que se observa en el cielo cerca de los polos y que constituye el espectáculo natural más bello que podamos imaginar. Así mismo, constituyen un plasma los átomos ionizados y sus electrones libres en la estructura cristalina de un metal sólido, siendo estos últimos capaces de moverse con mucha facilidad para transportar una corriente eléctrica.

Pero conforme nos alejamos de la superficie de nuestro planeta nos vamos adentrando cada vez más en el dominio del plasma. La parte alta de nuestra atmósfera, la *ionosfera,* es un plasma, y el material que puebla nuestro entorno magnético, nuestra *magnetosfera,* también es un plasma. El medio interplanetario está lleno de plasma, el *viento solar;* y prácticamente todo nuestro sol es una esfera de plasma. Del mismo modo el plasma envuelve a todos los demás planetas, y todas las estrellas del Universo son cuerpos de plasma. Además de esto, el plasma llena también el medio interestelar y el espacio intergaláctico. Aristóteles tenía razón y la naturaleza le tiene horror al vacío: ha llenado todo el espacio de plasma.

En la Figura 1 se ve la gran diversidad de condiciones en que aparecen los plasmas y algunos de los lugares donde se encuentra cada uno de ellos.

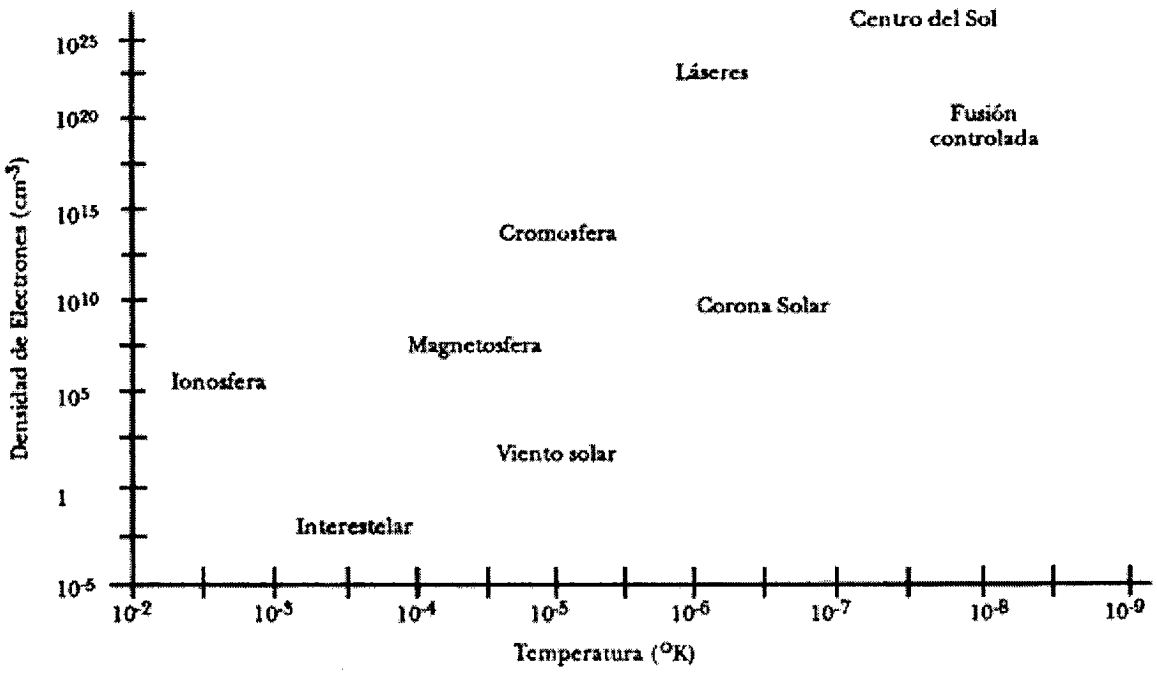


Figura 1. Rango de temperaturas y densidades que abarcan los plasmas.

En comparación, los sólidos, los líquidos y los gases sólo existen en rangos pequeños de temperaturas y presiones.

2.2 Propiedades del plasma

Existen dos clases de plasmas: plasmas calientes y plasmas fríos. Los gases que son totalmente ionizados son denominados plasmas calientes o plasmas de equilibrio. En este caso, la temperatura de las especies cargadas, y de los electrones es extremadamente alta. Por otra parte los plasmas fríos (descargas luminosas) son producidos en la materia con contenidos de energía mucho más bajos, los átomos, especies cargadas y especies neutras tienen bajas energías mientras que los electrones tienen energías relativamente altas estas descargas eléctricas son conocidas como plasmas fríos y son adecuados para modificar la materia orgánica.

Los plasmas fríos son producidos cuando los electrones libres de un ambiente gaseoso y baja presión son acelerados en campos eléctricos o magnéticos. Estos electrones acelerados presentan energías cinéticas capaces de excitar, ionizar y fragmentar moléculas. La masa de los electrones mucho más pequeña que de las moléculas o especies atómicas presentes, como

consecuencia sus velocidades y energías cinéticas son mucho más altas que la de los iones o radicales libres. La energía característica de los electrones en un plasma frió es de alrededor de 3-4 eV, equivalente a 34800-46400K sin embargo debido a la baja capacidad calorífica de los electrones y su masa tan pequeña esas energías no afectan significativamente la temperatura del plasma. Estos plasmas son caracterizados por la presencia simultanea de fotones, electrones, iones de ambas polaridades, átomos neutrales, moléculas de gas, etc. y pueden ser considerados como gases quasi-neutrales exhibiendo un comportamiento colectivo.

2.3 Aplicaciones del plasma

Los plasmas calientes son utilizados industrialmente en arcos y antorchas. Estos operan a temperaturas mayores de 1273K y son empleados para cortar, soldar o recubrir componentes metálicos. Los plasmas fríos presentan una combinación única de ultra alta reactividad y alto potencial para procesar a temperatura ambiente. Esta combinación es ideal para procesar una amplia variedad de materiales sensibles a la temperatura, tales como semiconductores, polímeros, textiles. El proceso de plasma frío modifica solamente las propiedades superficiales de los materiales, sin afectar o degradar las propiedades en masa. El plasma puede ser empleado para limpiar una superficie, para remover o erosionar material de la superficie o para depositar una película delgada. Tradicionalmente, la tecnología de plasma requiere de equipo de vacío y ha sido aplicada exitosamente en la industria microelectrónica, donde se emplea el proceso de vacío para producir componentes de alto valor agregado para circuitos integrados.

2.4 Plasma aplicado a polímeros

En general se puede decir que el plasma incide con los polímeros principalmente en las siguientes tres categorías. 1) Modificación superficial por plasma 2) Injertos superficiales generados por plasma 3) Polimerización por plasma.

2.4.1 Modificación superficial por plasma

Consiste en la alteración de las características superficiales por la sustitución de grupos químicos por grupos normalmente presentes en la cadena polimérica modificada. El mecanismo asumido es la creación de radicales libres y acoplamiento de esos radicales libres

con especies activas del ambiente de plasma. Dependiendo del gas seleccionado una gran variedad de grupos químicos pueden ser incorporados en la superficie. Estos grupos pueden ser hidroxilos, carbonilo, ácido carboxílico, aminos, grupos peroxil etc. Con esa técnica la energía y la reactividad química de la superficie del polímero puede ser completamente alterada sin afectar las propiedades en masa del polímero. Por ejemplo, si una película de polietileno es tratada en un plasma de argón por algunos segundos se obtendrá una superficie altamente hidrofílica.[1]

2.4.2 Injertos superficiales generados por plasma

Por otro lado la técnica de injerto generado por plasma permite también la modificación de una superficie polimérica. Por ejemplo si un gas noble es utilizado, un gran número de radicales libres son creados a lo largo de la cadena polimérica. Si el plasma es extinguido pero antes de la introducción de aire, un monómero insaturado tal como alcohol alílico es introducido en la cámara de reacción, este puede reaccionar con los radicales libres produciendo así un polímero injertado. El rango de sitios reactivos y funcionales incorporado dentro de una superficie es incrementado significativamente con esta técnica. Este proceso difiere del proceso de modificación en que en lugar de modificación por grupos funcionales en la superficie, material es añadido a la cadena polimérica.

2.4.3 Polimerización por plasma

La tercera categoría por procesamiento por plasma, denominada polimerización por plasma o depositación por plasma, utiliza gases o vapores que se fraccionan y experimentan polimerización bajo la influencia de energía de radio frecuencia. Por ejemplo el metano bajo la influencia de plasma puede depositarse como un hidrocarburo con una densidad de 1.6 g/cm^3. Cualquier material que pueda ser introducido como vapor dentro de la cámara de procesamiento es un candidato potencial para llevar a cabo la polimerización por plasma. En el capítulo III de este trabajo, se abunda ampliamente en el tema de polimerización por plasma.

2.5 Equipo de plasma

Los principales componentes del reactor de plasma son:1) cámara de vació, 2) sistema de bombeo para alto vacío 3) generador de potencia. Otros componentes secundarios pueden incluir trampas de nitrógeno liquido, medidores de presión, válvula de control de flujo de gases. Además diversos equipos de diagnostico de plasma pueden ser acoplados a la cámara de vacío tales equipos pueden ser: espectrómetro de masas, sonda de Langmuir, reflectometro para proporcionar información de las propiedades químicas y físicas del plasma. En la Figura 2 se presenta un equipo de plasma a nivel laboratorio con sus diferentes componentes.

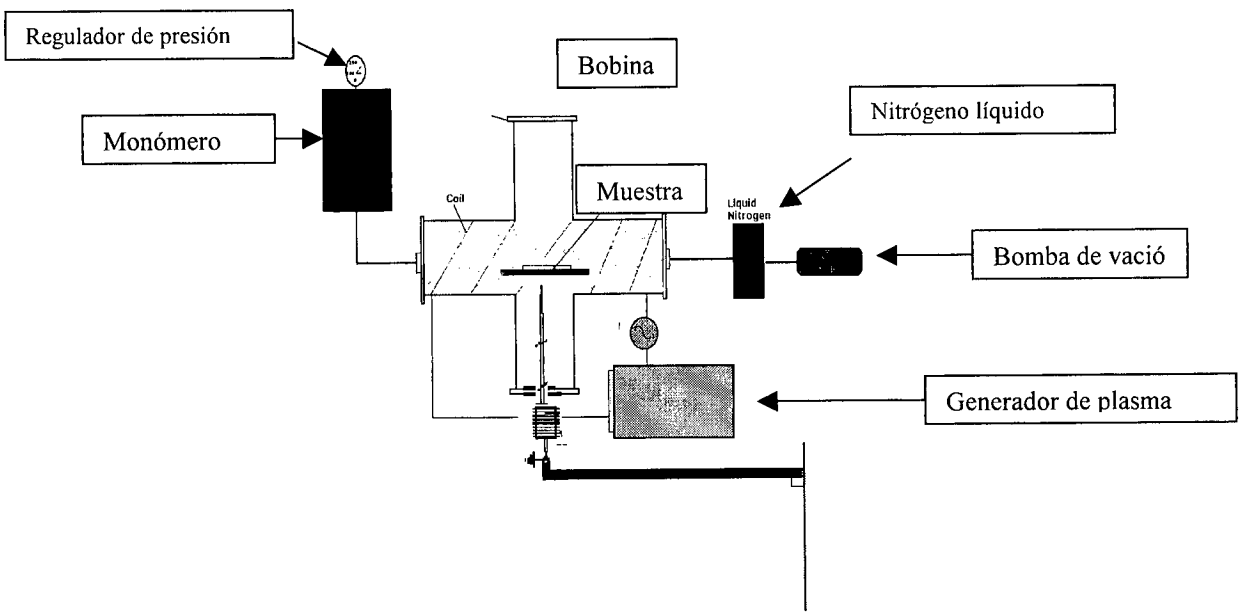


Figura 2. Equipo de plasma y sus componentes.

Un gran numero de reactores son empleados para la depositación de polímeros de plasma. Reactores de vidrio/cuarzo o cámaras de aluminio con electrodos de metal paralelo son los que predominan en la literatura, aunque varios investigadores han utilizado sistemas acoplados inductiva o capacitivamente con electrodos externos. La radio frecuencia (RF) de excitación usada por varios compañías manufactureras de equipo para plasma puede ser tan baja como 2 KHz o más usualmente de 13.56 MHz. Los sistemas de plasma de microondas también son utilizados para la depositación de polímeros por plasma. La selección de equipo utilizada en polimerización por plasma es dictada por la velocidad de depositación deseada, las

propiedades de la película y otras consideraciones practicas tales como tamaño de las partes al ser tratadas).

Los reactores mas ampliamente utilizados pueden ser divididos en tres clases

a) Reactor de electrodos internos, b) reactor de electrodos externos

2.5.1 Reactor de electrodos internos

Tienen diferentes nombres, por ejemplo, de platos paralelos, planares, diodos etc. sus principales características son suministro de potencia, sistema de acoplamiento, cámara de vacío, electrodo aterrizado y porta muestras. El suministro de potencia de radiofrecuencia esta acoplado al sistema por medio de un capacitor (acoplamiento capacitivo) o acoplamiento directo. En el primer caso el potencial electrodo de referencia oscila alrededor del potencial del cátodo en el cual puede ser muy negativo. Con este sistema debe tenerse cuidado con las condiciones de trabajo y la geometría del equipo, ya que ellos pueden influir significativamente en el bombardeo de iones hacia el sustrato así como a la distribución de energía de electrones y la producción de especies activas. Entre los arreglos de electrodo interno el reactor tipo jarra, con electrodos metálicos de platos paralelos es el más frecuentemente utilizado. Las cámaras de vacío pueden ser hechas ya sean de vidrio o materiales conductores, tales como metal. En el caso de los reactores de jarra no se pone particular atención a el electrodo aterrizado a parte de su área. Por el contrario, el diseño y arreglo del cátodo requiere de especial atención: una protección metálica alrededor del electrodo mejora grandemente el confinamiento de la descarga dentro del espacio entre electrodos; el material de los electrodos y el área afectan de manera importante la cantidad de material erosionado.

2.5.2 Reactor de electrodos externos

Los reactores de electrodos externos pueden ser acoplados de forma inductiva o capacitiva; la potencia es transmitida desde un suministro de potencia al gas por un capacitor y un alambre enrollado respectivamente. Los reactores tubulares aislados son generalmente utilizados (pueden ser de vidrio o de cuarzo o alúmina. Los reactores tubulares acoplados inductivamente, cuando son operados a baja presión (presión << 133 Pa), no son

uniformemente acoplados al suministro de potencia; sin embargo la uniformidad del acoplamiento se incrementa con la presión de trabajo.

Muchos arreglos experimentales han sido reportados; cada uno difiere básicamente en las potencias suministradas, geometría del reactor y posición de la muestra. Las frecuencias de trabajo más comúnmente utilizadas varían de 13.56 a 35 MHz. Las posiciones de la muestra o el flujo de gas pueden variar para obtener diferentes propiedades del polímero.

III. POLIMERIZACION POR PLASMA

3.1 Generalidades

El proceso de polimerización por plasma es un método en el cual el monómero gaseoso excitado por el plasma se polimeriza y precipita sobre un sustrato. El polímero obtenido es en forma de película y esta altamente entrecruzado. El grado de entrecruzamiento puede ser controlado mediante los parámetros del proceso, tales como presión, flujo de gas y potencia eléctrica.

En ese tipo de polimerización se requieren altas energías para la disociación de enlaces insaturados y para la formación de radicales libres de un número pequeño de átomos. Debido a esto los polímeros obtenidos por plasma presentan estructuras generalmente caracterizadas por instauración y con arquitecturas ramificadas y entrecruzadas como se observa en la Figura 3.

Los gases en plasma experimentan polimerización generalmente vía radicales libres. Cuando un gas es ionizado por la energía de radiofrecuencia, el plasma resultante contiene electrones libres, iones así como especies meta-estables y radiación UV. Cuando el gas de proceso está formado por un monómero los radicales libres son los sitios en el cual el proceso de polimerización es iniciado. A medida que el peso molecular el polímero se incrementa, éste se deposita sobre el sustrato colocado en la cámara de plasma. Debido a la fragmentación del monómero alimentado se generan radicales libres que inician el proceso de polimerización así un gas tal como el metano, el cual tiene una funcionalidad cero pueden ser empelados para formar polímeros de plasma. Además de metano otros hidrocarburos tales como etileno y propileno han sido utilizados para producir polímeros mediante la técnica de plasma. Debido a la naturaleza compleja del proceso de fragmentación la estructura del polímero resultante es muy diferente a la estructura obtenida mediante proceso de polimerización convencionales. El nivel de fragmentación depende del nivel de energía suministrada. Además la estructura de los polímeros de plasma puede ser variada cambiando las condiciones de reacción incluyendo el uso de co-monómeros o la introducción de oxigeno, nitrógeno o amonio dentro de la cámara de reacción durante el proceso de polimerización. En la Figura 3 se observan las estructuras de un polímero obtenido por síntesis convencional y de un polímero obtenido por plasma y en la Figura 4 se presenta la preparación de un recubrimiento aplicado por plasma.

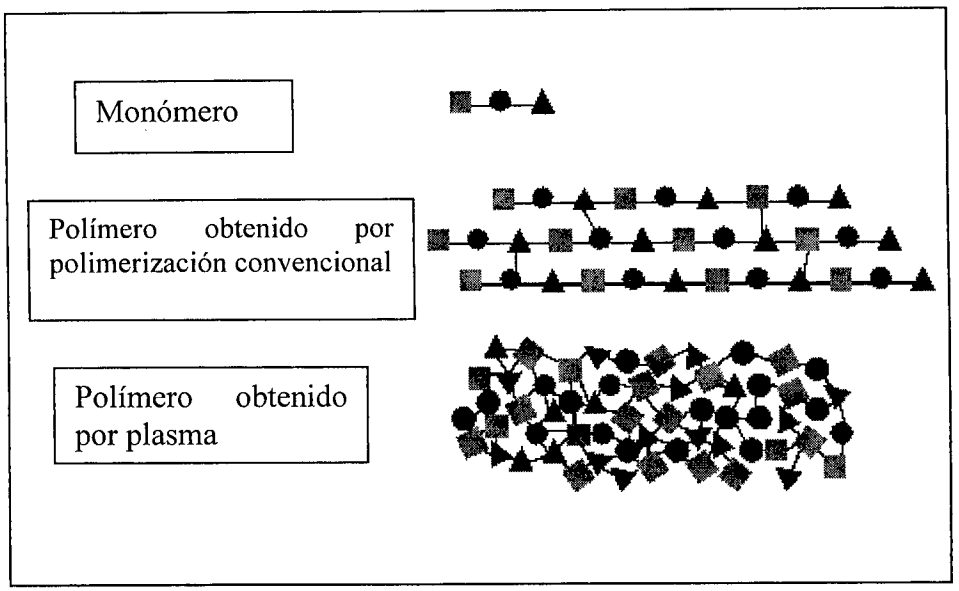


Figura 3. Polimerización convencional y por plasma.

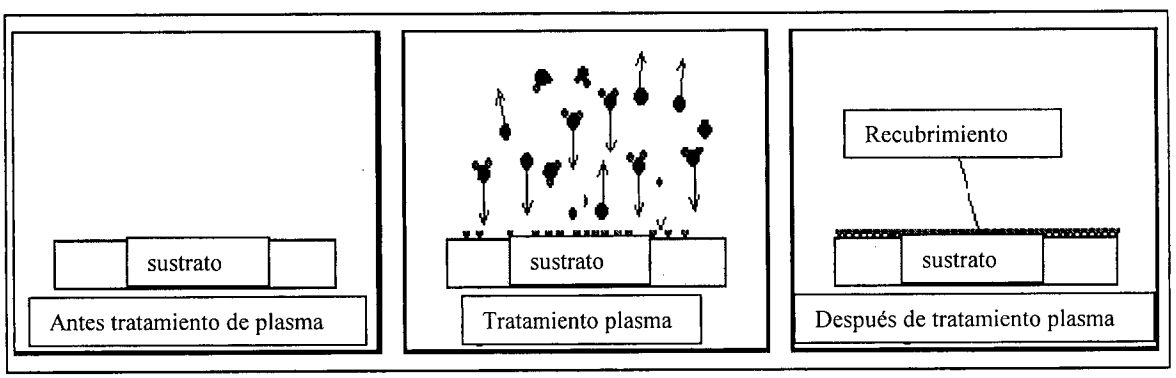


Figura 4. Proceso de Polimerización por plasma sobre un sustrato.

3.2 Parámetros que afectan la polimerización

Durante la polimerización por plasma diversos parámetros pueden afectar la estructura química del polímero y la velocidad de polimerización, entre estos parámetros podemos mencionar: geometría del reactor, presión, potencia, flujo de gases, temperatura del sustrato, posición del sustrato, tipo de monómero, tiempo de polimerización, potencia de la excitación etc. La manipulación adecuada de los parámetros nos permitirá obtener el polímero adecuado para cada aplicación. Diversos autores han discutido estos parámetros en el pasado.[2-6]

3.2.1 Efecto de la velocidad de polimerización

Generalmente, cuando los otros parámetros se mantienen constantes (potencia, presión, etc.), la velocidad de recubrimiento de polímero se incrementa como función de la velocidad de flujo, al principio debido a que la velocidad de depositacion esta limitada por el suministro de gases de depositacion frescos. A velocidades de flujo de monómero mayores, la velocidad de depositación disminuye debido a que el tiempo de residencia de los gases alimentados disminuye y las especies activadas no logran alcanzar al sustrato ya que son bombeadas hacia fuera del reactor. Un máximo de polimerización ocurre cuando los procesos son balanceados.

3.2.2 Efecto de la potencia del plasma

Un incremento en la potencia da como resultado un incremento en la densidad de los electrones y iones energéticos. Cuando la presión y la velocidad de flujo permanecen constantes, la velocidad de polimerización se incrementa con la potencia al principio, pero después se hace independiente de la potencia a valores de potencia altos.[6]

3.2.3 Efecto de la presión de monómero

Los efectos de la presión en polimerización por plasma incluyen:

a) el efecto del tiempo de residencia; el tiempo de residencia incrementa al incrementar la presión

b) el efecto de la energía promedio de los electrones;

c) el efecto de el camino medio libre; el camino medio libre de una molécula en un gas puede ser expresada como :

$$\lambda=1/4\ \pi r^2 D$$

Donde ;

λ es el camino medio libre de una molécula

r es el radio de la molécula

D es la densidad del gas.

La presión puede afectar el camino medio libre ya que afecta la densidad del gas.

Los requerimientos para la formación de polímero por plasma son el camino medio libre pequeño, tiempo de residencia largos y energía de los electrones relativamente altas. Por lo tanto, la polimerización por plasma puede ocurrir más fácilmente a presiones altas. sin embargo, un incremento en presión también puede dar como resultado inhomogeneidad en la distribución en la velocidad de depositación. La mayoría de la operaciones de polimerización por plasma son llevadas a cabo a presiones menores de 133 Pa. con la finalidad de obtener películas más homogéneas y para incrementar la interacción del plasma con la superficie. Ha sido observado experimentalmente que la velocidad de depositación se incrementa al principio en función de la presión y luego tiende a alcanzar el equilibrio.[6]

3.2.4 Efecto de parámetros combinados

Yasuda[7] introdujo un parámetro compuesto: W/FM para monitorear el proceso de depositación, donde W es la potencia del plasma, F es la velocidad de flujo y M masa molecular del monómero. Ha sido observado que la velocidad de depositacion del polímero en un plasma de baja temperatura se incrementa con el valor de W/FM. La velocidad de polimerización depende fuertemente de la estructura química de los gases alimentados, mientras que a altos valores de componente W/FM la estructura de los gases alimentados tiene muy poca influencia en la velocidad de depositación de polímero.[7,8]

Los autores Akovali y Dilsiz[9,10] reportaron los efectos de ciertos parámetros tales como tipo de electrodo (Cu, Zn, Ni, Al) y la temperatura del sustrato sobre la estructura química y velocidad de depositacion del polímero obtenido. Ellos encontraron que diferentes tipos de electrodos producen estructuras químicas similares y también velocidades de depositación similares.

Sadhir[11] y colaboradores reportaron el efecto de la temperatura del sustrato en la conductividad eléctrica de películas poliméricas obtenidas por plasma. Ellos observaron que con un incremento de temperatura en el sustrato de 25 a 150°C bajo condiciones de polimerización de plasma similares, la conductividad de las películas de tertametil germanio incrementaba por cuatro ordenes de magnitud. Las películas depositadas a 150°C mostraban un comportamiento típico de los semiconductores, pero la conductividad de las películas era muy baja si eran depositadas a una temperatura de sustrato de 25°C.

En adición, es bien conocido que en algunos otros factores pueden tener un efecto dominante en las propiedades finales del producto. Como conclusión las reacciones ocurridas en el plasma dependen fuertemente de los parámetros mencionados.

IV. RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR PLASMA

4.1 Aplicaciones

4.1.1 Industria textil

Es una de las aplicaciones más obvias del proceso de polimerización por plasma, el uso de la tecnología para el recubrimiento de telas. Los recubrimientos aplicados por plasma son extremadamente repelente a los líquidos, su energía superficial puede alcanzar una tercera parte de la energía superficial del teflón, además los recubrimientos pueden ser aplicados a cualquier tipo de fibra y debido a que el recubrimiento es muy delgado no se afecta la respirabilidad de la tela. Una gran ventaja es que prendas completas pueden ser recubiertas, sobre todo prendas deportivas. Algunas compañías de ropa deportiva exclusiva están interesadas en la tecnología porque quieren diseñar una nueva generación de ropa repelente al agua y a las manchas. Un recubrimiento de este tipo facilitaría la lavada de las prendas ya que existiría una barrera entre la mancha y la tela.

4.1.2 Industria médica

Una gran variedad de artículos de aplicación médica pueden ser recubiertos mediante esta técnica, se pueden fabricar recubrimientos biocompatibles y este tipo de recubrimientos incrementan la adhesión de células y proteínas a la superficie recubierta, estas superficies recubiertas son ideales para el cultivo de células y la técnica se puede emplear para el recubrimiento de cajas Petri. Dos compañías en Inglaterra: Plasso y Celltran[12] estan produciendo vendas recubiertas con polímeros aplicados por plasma, estos polímeros depositados son biocompatibles con la piel humana y se ha encontrado que cuando las vendas son aplicadas a pacientes con quemaduras graves o úlceras el proceso de sanación de la piel es acelerado.

4.1.3 Industria electrónica

Desde teléfonos personales, computadoras, cámaras, circuitos y chips electrónicos y una amplia variedad de artículos electrónicos pueden ser recubiertos. El recubrimiento puede formar una barrera contra el agua y de esta forma proteger las partes que se dañan por éste líquido.

4.2 Recubrimientos anticorrosivos en metales

4.2.1 Control de la corrosión

Una de las áreas de mayor interés dentro del campo de los materiales es el control de la corrosión y degradación de los mismos, ya que debido a estos fenómenos, los materiales sometidos a un ambiente corrosivo no cumplen con su tiempo de vida útil calculada, causado por una disminución en sus propiedades químicas, físicas y mecánicas hasta el punto de ocasionar la falla de un equipo o componente. Es por esto que el desarrollo de técnicas para control y prevención de la corrosión ha cobrado gran relevancia.

Entre los métodos mas utilizados para la prevención de la corrosión destaca la aplicación de recubrimientos, cuya finalidad es retardar o inhibir en lo posible la cinética de ataque de un sustrato metálico determinado, ya que constituyen una barrera que impiden el libre tránsito de especies agresivas a la superficie, retardando su degradación. Existe una amplia gama de recubrimientos tanto orgánicos como inorgánicos, así como una gran variedad de técnicas de aplicación tales como dispersión, inmersión, electrodepositación, plasma, etc.[13] Para seleccionar un recubrimiento es importarte considerar la susceptibilidad de cada recubrimiento a ser degradado por ciertas especies, en función de su afinidad con el medio, así como de sus características propias. Otro aspecto no menos importante, es que en algunos casos, la aplicación de ciertos tipos de recubrimientos, como el caso de los fosfatados y cromados, es la alta cantidad de desechos tóxicos que se generan durante el proceso, por lo cual el desarrollo procesos de aplicación de recubrimientos que tengan un desempeño eficaz como barrera anticorrosiva y que sean ambientalmente seguros ha cobrado mayor importancia.

La aplicación de polímeros por plasma para su uso como barreras anticorrosivas, tiene gran potencial de utilidad en cuanto a la posibilidad de generar recubrimientos poliméricos de alto desempeño gracias a sus características de baja porosidad, alto grado de adherencia y control en el espesor de recubrimiento obtenido[13,14], además de la baja toxicidad del proceso, ausencia de contaminantes en el ambiente, por lo que no se requiere control sobre la disposición de residuos peligrosos.

La finalidad de la aplicación de recubrimientos anticorrosivos es crear una barrera que separe al sustrato metálico susceptible a sufrir daño, del medio corrosivo que lo rodea. Por lo tanto, un recubrimiento eficaz, debe tener ciertas características importantes, tales como buena adherencia al sustrato, formar una película continua sobre la superficie, y presentar resistencia química al medio corrosivo, en primera instancia, aunque también es importante considerar aspectos tales como la apariencia final del recubrimiento, facilidad de aplicación, costo, etc.

Los recubrimientos pueden ser inorgánicos, a base de metales tales como el galvanizado, cromado, niquelado etc., y orgánicos a base de compuestos poliméricos tales como resinas fenólicas, epóxicas, uretanos, poliésteres, poliamidas, etc.

Un recubrimiento orgánico es un sistema compuesto por varios componentes donde cada uno de ellos tiene una función específica, así, la capa primaria o *primer* es la encargada de promover la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, y es donde se llevan a cabo las reacciones interfaciales que definirán la compatibilidad entre un recubrimiento y el sustrato. La capa intermedia proporciona resistencia al recubrimiento, mientras facilita la unión entre el *primer* y la capa exterior, que es la que estará en contacto con el medio agresivo, y es la encargada de proporcionar la resistencia química al sistema.

4.2.2 Aplicación de recubrimientos poliméricos por plasma

Las tecnologías modernas consideran el uso películas poliméricas ultradelgadas y promotoras de adhesión como nuevos métodos para la protección de la corrosión en sustratos de acero. El objetivo es disminuir la delaminación macroscópica del recubrimiento mediante la modificación de la estructura superficial. El camino para mejorar el sistema se basa en el conocimiento del mecanismo del proceso de laminación. Por lo tanto, se debe poner mucha atención a la estructura química de la interfase así como los fundamentos de electroquímica y reacciones químicas que dan lugar a los procesos corrosivos.

Una nueva y prometedora forma de depositar películas ultradelgadas en sustratos de acero es el proceso de polimerización por plasma. En el cual una descarga luminosa es formada mediante la exposición de un monómero gaseoso a un campo eléctrico. El monómero es fragmentado a la descarga y el reactivo intermedio generado polimeriza sobre un sustrato. Las

propiedades de las películas obtenidas dependerán de tipo de monómero utilizado y de los parámetros de procesamiento tales como potencia de plasma , tiempo de procesamiento, flujo de monómero, etc.

Los polímeros libres de poros pueden proveer una excelente protección contra la corrosión debido a la baja solubilidad de iones dentro del polímero. Si una parte del polímero es destruido o removido mecánicamente, el electrolito tiene acceso directo al sustrato mecánico. El oxígeno puede ser reducido abajo del recubrimiento. Con razonables velocidades. Desde que las cinéticas de disolución de metal son muy lentas, el potencial de circuito abierto cambia a valores muy anódicos y la reducción de oxigeno es controlada cinéticamente y por lo tanto disminuida. Acoplamiento galvánico entre el defecto activo y el recubrimiento pasivo del polímero da lugar al proceso de delaminación.[14]

Se a comprobado que el área delaminada actúa como un cátodo local, mientras que el ánodo es localizado en defecto. El oxígeno es reducido a oxido de fierro en la interfase de polímero como consecuencia de la reducción de oxigeno, un pH altamente alcalino es formado en la interfase. Este electrolito alcalino pasiva la superficie de hierro y de esta forma se estabiliza el elemento galvánico. Los cationes migran a lo largo del gradiente de potencial desde el defecto hasta el bordo de delaminación mientras que los aniones permanecen en el defecto. Se asume que el electrolito alcalino da lugar a la degradación del polímero en la interfase. sin embargo, mediciones electroquímicas recientes revelan que el intermedio en la reducción de oxígeno ha electrolito alcalino tiene suficiente de vida media para ser el responsable de la degradación oxidativa.

El proceso clásico de fosfatado remueve el oxido de hierro semiconductor y lo sustituye por una capa no conductora impermeable de fosfato y de esta forma disminuye la reducción de oxigeno. El intento de reemplazar recubrimientos inorgánicos gruesos por recubrimientos poliméricos delgados los cuales son generalmente permeables a oxígeno y agua no es un proceso directo. La película polimérica que sustituye al proceso de fosfatado debe tener una densidad muy alta para bloquear la absorción de oxígeno. Además el polímero debe estar

estable a valores de pH y resistir la oxidación. También la velocidad de depositación debe ser suficientemente alta para que el proceso pueda ser aplicado en línea.

Estudios recientes revelan que los polímeros base silicio sintetizados mediante plasma presentan buenas propiedades de protección contra la corrosión en sustratos de acero y además menciona la influencia crucial de los pretratamientos al sustrato en la estabilidad de la interfase resultante. El pretratamiento consiste en un paso oxidativo (plasma de O_2) para remover contaminaciones orgánicas del sustrato y segundo de un paso reductivo (plasma de Argón/ Hidrógeno) para remover la capa de oxido metálica. El llevar a cabo los dos pasos mencionados proporciona una mejor protección contra la corrosión en muestras de acero. Sin embargo, la reducción oxidativa con plasma de hidrógeno requiere alta energía y tiempo de tratamiento mayores que los tratamientos con puro oxígeno.

La aplicación de recubrimientos por plasma se estudia básicamente para la obtención de recubrimientos de alto desempeño y puede llevarse a cabo utilizando tanto plasma de alta como de baja temperatura. En el plasma de baja temperatura en el cual se expone un monómero gaseoso a baja presión (50 Pa) a un campo eléctrico, formando especies reactivas que polimerizan sobre el sustrato[15]. Con este tipo de procesos es posible aplicar recubrimientos base silano, resinas epóxicas, etc. En la Figura 5 se presenta el proceso general por plasma de baja temperatura.

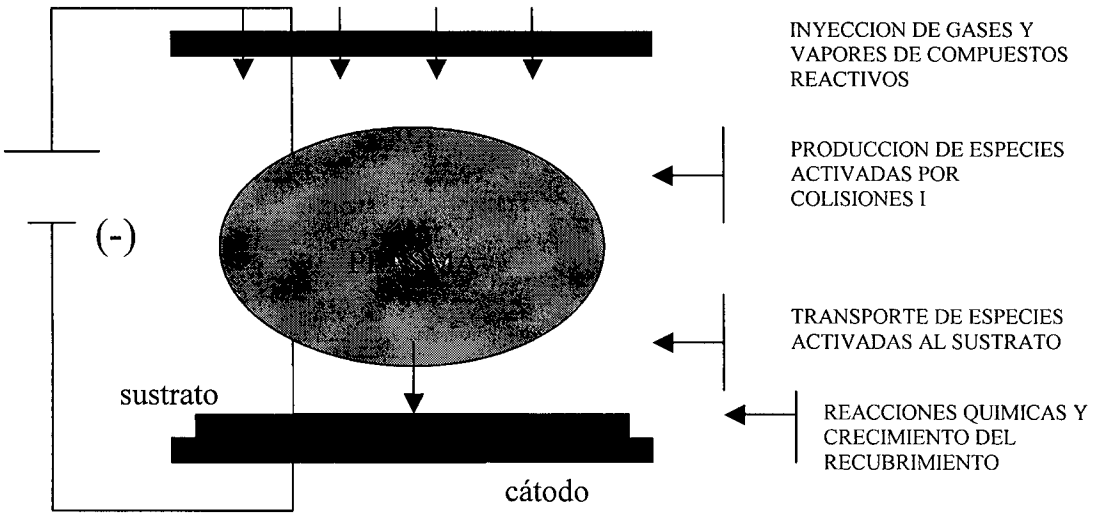


Figura 5. Proceso de plasma de baja temperatura.

El plasma de baja temperatura se utiliza para la aplicación recubrimientos poliméricos ultradelgados (a nivel nanométrico). Se ha estudiado la aplicación de este tipo de recubrimientos tanto como barrera anticorrosiva, así como interfase (*primer*) entre el sustrato metálico y un recubrimiento convencional obteniendo resultados favorables, esto es porque las películas obtenidas por esta técnica están constituidas por polímeros ramificados, altamente entrecruzados, insolubles, libres de poros y con buena adherencia en la mayoría de los sustratos.[16] Tal es el caso de Grundmeier y colaboradores[15] quienes evaluaron recubrimientos ultradelgados (d> 10 nm) depositados por plasma en cupones de hierro. El polímero sirve como capa interfacial entre la superficie pasivada del cupón y la capa primaria. Los polímeros depositados provinieron de una mezcla de hexametildisilano y argón.

El plasma de baja temperatura también es utilizado como método de pre-tratamiento, previo a la aplicación del recubrimiento[15,16], donde se lleva a cabo una primera etapa de oxidación del sustrato (plasma de O_2) como proceso de limpieza para remover contaminantes orgánicos de la superficie a tratar, seguida de una etapa de reducción (Plasma de Ar/H_2) para remover la capa oxidada. Se ha encontrado que el proceso de oxidación previo, disminuye la velocidad de delaminación del recubrimiento polimérico ya que la presencia de carbono en la superficie es la que impide que haya buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

La tecnología de plasma nos permite obtener películas muy delgadas altamente entrecruzadas y con excelentes propiedades de impermeabilización. Desde hace algunos años a sido reportado el uso de recubrimientos poliméricos aplicados por plasma sobre superficies metálicas. Los recubrimientos aplicadas por plasma en metales impide el paso de agentes oxidantes o corrosivos hacia el metal y al mismo tiempo no interfiere en las propiedades físicas y mecánicas del mismo.

4.2.3 Preparación de la superficie metálica a ser recubierta

Otro aspecto de vital importancia en la aplicación de recubrimientos orgánicos es la preparación del sustrato, ya que de ella dependerá la adhesión del recubrimiento, así como las condiciones de aplicación del recubrimiento, y que pueden afectar su buen desempeño. Los recubrimientos utilizados para una finalidad particular se seleccionan en la premisa de que el sustrato debe de ser receptivo al recubrimiento, o compatible con el mismo. Cuando los recubrimientos no cumplen con los requerimientos esperados de durabilidad y protección, se debe en gran medida a las condiciones poco adecuadas del sustrato. Entre las variables que presentan un efecto marcado sobre la eficiencia de los sistemas sustrato-recubrimiento, destacan la composición superficial, preparación, y pretratamientos.

Es necesario limpiar la superficie metálica antes de aplicar el recubrimiento, con la finalidad de eliminar contaminantes que afecten la adhesión entre el recubrimiento y la parte metálica. Existen diversas técnicas que permiten la limpieza de superficies metálicas, entre las que podemos mencionar limpieza con disolventes, con ácidos, agentes oxidantes, plasma. Este ultimo tiene la ventaja de no afectar el medio ambiente. La limpieza con plasma se realiza utilizando gases tales como oxígeno o argón. En éste caso las piezas a recubrir se introducen en el reactor y previo a la aplicación del recubrimiento son dejadas en un plasma de oxígeno o argón durante un par de minutos. El plasma gaseoso además de limpiar la superficie también le imparte cierta rugosidad, la cual es buena para el anclaje del recubrimiento. una vez que la superficie ha sido preparada un recubrimiento aplicado por plasma se adhiere bien a la superficie.

V. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Las películas de polímeros producidos por plasma son generalmente amorfas. La composición química y la naturaleza de los enlaces internos de los polímeros de plasma generalmente difiere de los polímeros convencionales basados en los mismos componentes. Los polímeros de plasma pueden tener un alto grado de entrecruzamiento y además contener enlaces insaturados. En la mayoría de los experimentos por plasma se producen muy pequeñas cantidades del polímero, típicamente del orden de miligramos. Además, estos polímeros son generalmente insolubles en solventes orgánicos debido a su alto grado de entrecruzamiento y estos factores afectan la caracterización de los polímeros de plasma. Por esta razón, técnicas mas sofisticadas deben ser utilizadas en lugar de los métodos convencionales utilizados para el análisis de polímeros en general.

La estructura de polímeros por plasma ha sido estudiada por numerosas técnicas analíticas modernas las cuales incluyen; infrarrojo (FTIR), espectroscopía ultravioleta(UV), espectroscopía electroluminiscente, espectroscopía electrónica de Auger (AES), espectroscopía electrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de ion secundario (SIMS), espectroscopía de dispersión de iones, resonancia magnética nuclear de sólidos (NMR), cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopía de absorción atómica, análisis de activación de neutrones, análisis elemental (EA), espectroscopía de resonancia de electrones (SR), difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM). De las técnicas mencionadas la de FTIR y XPS son las más utilizadas para investigar la estructura química de los polímeros de plasma.

5.1 Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

Técnica muy importante para el análisis de superficies de películas poliméricas obtenidas por plasma, estas películas son extremadamente delgadas y XPS es adecuado para la determinación de las propiedades químicas de esas películas, como por ejemplo análisis elemental semicuantitativo, identificación de grupos funcionales y análisis de profundidad. En la técnica de XPS los electrones cercanos al núcleo del átomo son expulsados debido a rayos X incidentes. Estos electrones expulsados se denominan fotoelectrones; la energía a la

cual éstos fotoelectrones estan enlazados al átomo, así como el número de fotoelectrones expulsados de la superficie de la muestra son medidos; cada elemento químico de la tabla periódica tiene una energía de enlace característico y en el espectro de XPS se grafica energía de enlace contra número de electrones. La profundidad de análisis es alrededor de 100 nm. Esta técnica de análisis también proporciona información de los grupos funcionales presentes en la superficie del polímero.

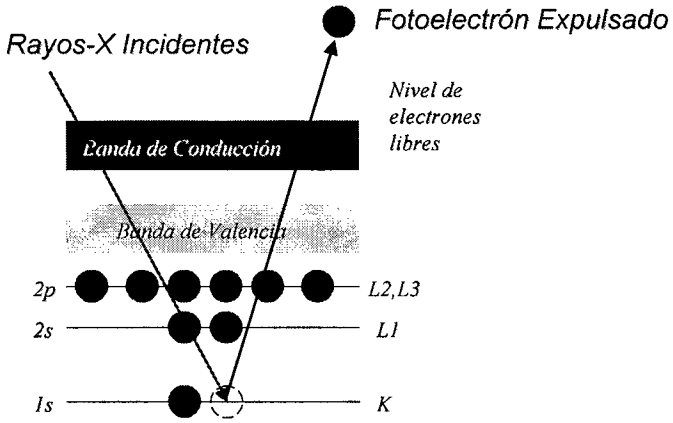


Figura 6. El fotón de rayos X provoca la excitación y emisión de fotoelectrones.

5.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de FTIR es utilizada para la investigación de grupos funcionales en los polímeros de plasma. Aunque principalmente se utiliza como técnica de análisis cualitativo, también ha sido empleada para medir cuantitativamente las concentraciones de grupos funcionales y la densidad de entrecruzamiento de los polímeros. La espectroscopía de infrarrojo también puede ser utilizada para incrementar la utilidad del XPS; FTIR puede indicar la presencia de grupos funcionales cualitativamente y XPS nos proporciona una medida semicuantitativa de su concentración. El espectro de infrarrojo puede ser obtenido depositando el polímero de plasma sobre un sustrato transparente como bromuro de potasio (KBr). Los polímeros también pueden depositarse en diferentes tipos de sustratos y analizarse por FTIR, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

5.3 Espectroscopía de ion secundario (SIMS)

La técnica proporciona información de los elementos y grupos químicos presentes en las superficies de un material. La técnica consiste en bombardear con iones primarios la superficie del material a analizar, este bombardeo provoca que iones secundarios sean expulsados de la superficie, los iones expulsados son analizados por espectroscopía de masas, obteniéndose así información de los pesos moleculares de los iones expulsados y la información puede ser correlacionada con la estructura química de la superficie analizada. La técnica es muy utilizada para obtener la estructura química de los polímeros de plasma.

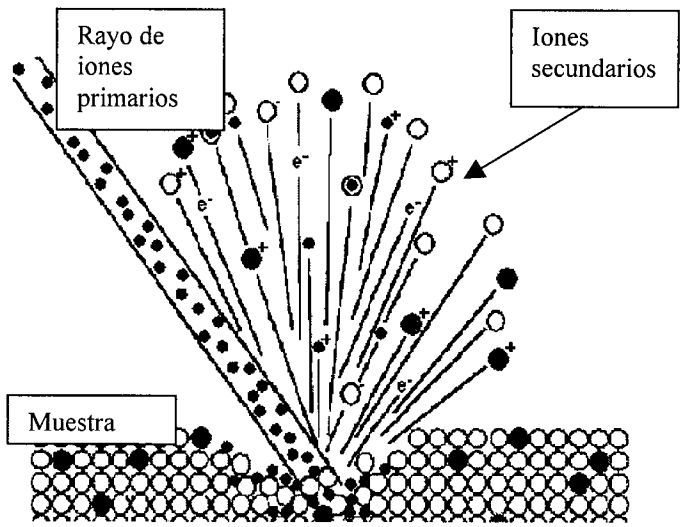


Figura 7 Proceso de SIMS.

5.4 Angulo de contacto

La medición de ángulo de contacto es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie y nos proporciona información indirecta de la energía superficial. Esta técnica es muy utilizada para medir el grado de hidroficilidad o hidrofobicidad de un recubrimiento polímerico aplicado por plasma. Mediante la técnica también se puede obtener la energía superficial del recubrimiento, utilizando diferentes líquidos para obtener el ángulo de contacto. En la Figura 8 se presenta el ángulo de contacto que puede ser obtenido midiendo el ángulo formado entre el sólido y la tangente a la superficie de la gota.

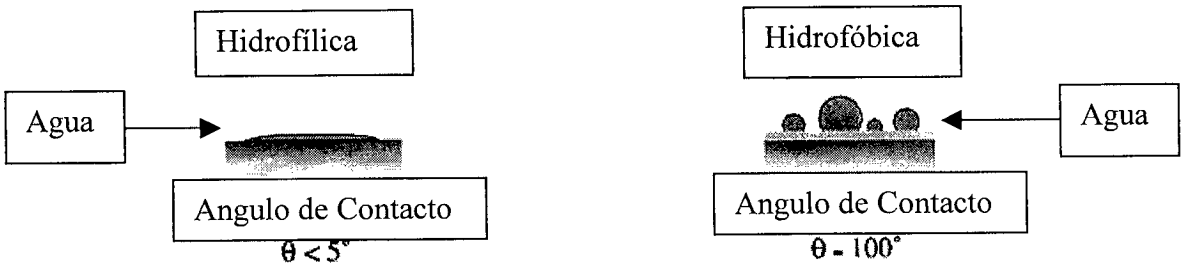


Figura 8. Superficie hidrofílica e hidrofóbica.

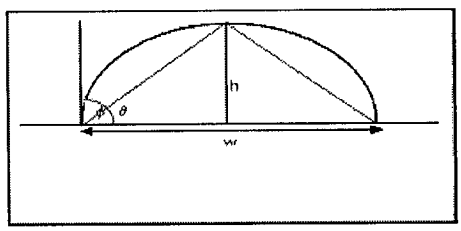


Figura 9. Determinación de ángulo de contacto entre polímero y gota.

5.5 Microscopía electrónica de barrido

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) son las dos técnicas utilizadas para obtener información morfológica de las películas obtenidas por plasma. Estas técnicas han sido usadas para determinar el tamaño de partícula de polvo o para demostrar la presencia de partículas de polvo sobre películas delgadas. La homogeneidad de las superficies y el grado de rugosidad de las películas también es evaluado por esta técnica. La producción de películas lisas libre de defectos ha sido demostrada por SEM.[17,18]

5.6 Espectroscopía de resonancia de electrones (SR)

La espectroscopía de resonancia es una técnica de caracterización que puede detectar radicales libres en el polímero. La amplitud de la señal obtenida por SR es función de la naturaleza y ambiente de los radicales libres en algunos casos se puede identificar la naturaleza química de esos radicales.

5.7 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) ha sido ampliamente utilizado para la detección de inhomogeneidades en polímeros. Esta técnica se complementa con la microscopía electrónica por que entre mas pequeña es la dimensión de la inhomogeneidad más fácil es detectado por SAXS en el rango de 15-4000 Å. La técnica ha sido utilizado para detectar defectos en películas poliméricas de estireno y etileno obtenidas por plasma.

VI. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

En el presente capítulo se presenta el trabajo en el área de recubrimientos aplicados por plasma realizado por diversos autores en los últimos años. En este capítulo se resalta el uso de monómeros de silano como recubrimientos de superficies metálicas.

Shi[19] presenta en este trabajo una revisión extensa de las características básicas de polimerización por plasma de películas delgadas. El efecto de las condiciones de polimerización por plasma en la estructura y propiedades de las película se discute brevemente. Además se presenta una lista de las diferentes y modernas técnicas analíticas empleadas en la caracterización de películas polimerizadas por plasma. Las propiedades físicas, incluyendo las propiedades de superficies, permeabilidad y propiedades eléctricas y ópticas son descritas de manera concisa en los estudios realizados en la literatura durante el periodo de los 1990s. Algunas de las aplicaciones de estas películas en la industria mecánica, eléctrica y óptica son presentadas.

6.1 Recubrimientos base silano

La depositación de películas delgadas en sustratos sólidos por el proceso llamado polimerización por plasma tiene alrededor de 30 años. Las películas polimerizadas por plasma de monómeros orgánicos, tales como hidrocarburos o silanos son muy adherentes, altamente entrecruzadas, libres de hoyos, y química y térmicamente muy estables; además, las películas de plasma pueden ser preparadas a partir de monómeros no polimerizables por las técnicas convencionales, ejemplo de estos son los hidrocarburos saturados tales como metano y etano.

Esta técnica ha sido empleada casi exclusivamente en sustratos poliméricos y semiconductores sin embargo, en los últimos años se ha realizado depositación de películas por plasma en sustratos metálicos para mejorar la compatibilidad con los polímeros o para mejorar la durabilidad de los sustratos metálicos en ambientes corrosivos. Se ha sugerido inclusive que la películas aplicadas por plasma podrían reemplazar los pre-tratamientos metálicos tales como cromado o fosfatado. El tratamiento de las superficies metálicas mediante técnicas de plasma posee diversos aspectos atractivos, por ejemplo antes de la depositación, el metal puede recibir

limpieza superficial *in situ* en el mismo reactor mediante erosión de la superficie utilizando un gas reactivo no polimerizable, (oxígeno) o gas inerte, tal como argón, nitrógeno.

Existe un gran número de monómeros que puede ser procesado por plasma, sin embargo los monómeros base de silano han sido los mas utilizados para fabricar recubrimientos en metales. Los monómeros de silano tienen bajo costo, baja temperatura de ebullición, son benévolos al medio ambiente y por esta razón son preferidos para fabricar recubrimientos. Se ha encontrado que los polímeros obtenidos con este tipo de monómeros adhieren bien al sustrato y le infieren buena protección contra la corrosión.

De los numerosos polímeros orgánicos que han sido obtenidos por la técnica de polimerización por plasma, los producidos a partir de organosilanos tienen propiedades únicas y atractivas para varias aplicaciones prácticas, las películas delgadas de organosilanos presentan excelente resistencia química, térmica y excelentes propiedades eléctricas, ópticas y biomédicas y se pueden aplicar en muchas ramas de la tecnología moderna, por ejemplo como recubrimientos protectores y encapsuladores, como dieléctricos en microelectrónica y recubrimientos antireflejantes en óptica convencional. Otra aplicación importante es en el área de medicina para obtener materiales altamente biocompatibles.

Entre los monómeros de silano mas utilizados para hacer recubrimientos por plasma se encuentra el hexadimetildisiloxano, hexadimetildisilano, trimetilsilano, tetrametildisiloxano, tetrametoxisilano, dimetilsiloxano.

Van Ooij y colaboradores[20] han realizado estudios para evaluar recubrimientos aplicados por plasmas de hexametildisiloxano (HMDS) en sustratos metálicos de acero rolado en frío y en acero electrogalvanizado. Las películas depositadas son ultradelgadas (cientos de Angstroms en espesor) y son capaces de proteger a los sustratos en aire húmedo y seco, según los resultados de exposición obtenidos en cámaras de intemperismo. También se encontró que el recubrimiento permanece adherido al metal aún después de la deformación mecánica de las probetas.

También se ha trabajado en la aplicación de recubrimientos a base de trimetilsilano (TMS) que funcionen como *primers* en la superficie de acero rolado en frio.[21] Se encontró que la naturaleza de los enlaces formados en la interfase acero/polímero depende de la presencia o ausencia de óxidos en la superficie antes de la aplicación del recubrimiento. Los mejores resultados como barrera anticorrosiva se obtuvieron para el sistema recubrimiento electroquímico/TMS/acero libre de óxidos.

Por otra parte, la depositación por plasma de una delgada capa de organosilano en sustratos de cobre se ha llevado a cabo con la finalidad de evaluar la efectividad de esta película como recubrimiento anticorrosivo.[22] Los análisis de espectroscopía de rayos X e infrarroja mostraron que los polímeros depositados son del tipo organisiloxanos. El proceso de corrosión en las muestras de cobre recubiertas se disminuyó notablemente, gracias a la aplicación de los recubrimientos.

La depositación de películas de HMDSO en plasmas de microondas y radiofrecuencias fue reportada por Wrobel y colaboradores.[23] Ellos caracterizaron las películas por espectroscopia de infrarrojo y mediciones de densidad. La apariencia de las películas consistía principalmente de una fase densa altamente entrecruzada. Los autores encontraron que las descargas de microondas tienden a producir mayores niveles de entrecruzamiento que las descargas de radiofrecuencia. Las velocidades depositacion y densidades del polímero tienden a incrementar con temperatura de sustrato y potencia de descarga altas.

En otro estudio[24] el tratamiento por plasma fue utilizado para recubrir piezas de acero automotrices. En el proceso de plasma, las muestras de acero se limpiaron superficialmente utilizando un plasma de argón/hidrógeno, con la finalidad de remover contaminantes superficiales y la capa de oxido que se forma generalmente en los metales. Posteriormente una capa muy delgada (50 –100nm) de polímero de trimetilsilano fue depositada por plasma. La caracterización química del polímero fue llevada a cabo por XPS y análisis infrarrojo (FTIR/ATR). Las pruebas de corrosión fueron realizadas colocando las muestras de acero en una solución de cloruro de sodio al 5% durante 15 minutos, seguido por una exposición en cámara de humedad (85%) a 60°C. Las muestras fueron examinadas visualmente. Además también se realizaron pruebas de adhesión de las películas sobre el sustrato.

Los autores observaron que las muestras recubiertas por plasma pueden ser dejadas por un periodo de dos años en el medio ambiente sin que experimenten corrosión. Las muestras sin recubrir se oxidaban a los pocos días de exposición al medio ambiente. Los análisis de XPS y FTIR mostraron que las estructuras químicas presentes en la película depositada fueron C-Si, C-C, C-O y C=O. La estructura química de la película depositada fue del tipo carburo de sílice. La adhesión de las películas sobre el sustrato fue bastante buena. Los autores proponen que existe reacción química entre el recubrimiento y el acero y que se forman enlaces tipo Fe-C y Fe-O-Si entre la interfase entre ambos materiales y como consecuencia la adhesión entre ambos es buena.

Van Ooij [25] y colaboradores aplicaron recubrimientos de películas de plasma en muestras metálicas. Las Películas delgadas (< 1000 Å) de hexametildisiloxano (HMDS) y etileno fueron depositadas por polimerización sobre sustratos de acero laminado en frío, acero electro galvanizado y sustratos de zinc. Antes del depósito los metales fueron limpiados en un plasma reactivo (oxígeno) o en un plasma no-reactivo (argón) en el mismo reactor. Las películas fueron caracterizadas por varias técnicas analíticas (FTIR, SIMS, XPS y AES). Todas las películas preparadas por plasma fueron altamente entrecruzadas e insolubles en solventes orgánicos. Las películas de etileno mostraron un alto grado de aromaticidad e instauración. Ambos tipos de películas presentaron una excelente resistencia a la corrosión en pruebas de humedad (85%) a temperaturas elevadas. Las películas eran estables en aire a temperaturas de hasta por lo menos 175°C. La resistencia a la corrosión de la película depositada en los substratos del zinc fue generalmente mejor que la de las mismas películas depositadas en acero laminado en frío. También se encontró que las características de las superficies de películas de plasma se pueden modificar mediante post-tratamientos en un plasma reactivo de oxígeno; esto puede ser útil para optimizar las características de la superficie. Con este método se puede incrementar la energía superficial de la película de plasma y mejorar la vinculación posterior con pintura o adhesivo.

El análisis de AES mostró que las composiciones de la interfase polímero-metal para estos dos materiales fueron diferentes. Se concluyo que esas diferencias podrían estar relacionadas con las superficies de los sustratos.

Películas delgadas de trimetilsilano, dimetilsilano y hexametildisiloxano fueron polimerizadas en una descarga luminosa de plasma de corriente directa (DC).[26] Las películas fueron depositadas en substratos de acero laminado en frío. La protección de la corrosión fue evaluada por espectroscopia electroquímica de impidencia (EIS). la resistencia contra la corrosión de las películas era determinado después de aplicar un sistema catódico automotor estándar del galvanizado sobre las películas del plasma. Se encontró que las películas de no más de 100 nm de espesor pueden proporcionar aproximadamente el mismo funcionamiento contra la corrosión que un sistema estándar con recubrimiento a base de fosfato. El parámetro más importante del proceso fue la eficiencia del procedimiento de limpieza de la superficie del sustrato antes de la depositación de la película del plasma, el cuál fue realizado *in situ* usando un plasma de oxígeno, hidrógeno y argón. Los mejores resultados fueron obtenidos con la limpieza *in situ* de los sustratos durante 10 minutos con una mezcla de hidrógeno y argón seguido por una erosión de plasma de oxígeno durante 10 minutos. Los autores sugieren que el mecanismo de protección contra la corrosión de las películas hacia el sustrato fue una pasivación del metal en lugar de una protección barrera.

En el trabajo realizado por Bonnar y colaboradores[27] se depositaron películas delgadas de viniltrimetilsilano (VTMS) en sustratos de silicón y sustratos metálicos. Estos recubrimientos son hidrofóbicos y ayudan a que el vapor de agua proveniente de condensadores metálicos se condense en forma de gotas. A las películas obtenidas se les midió el espesor, el ángulo de contacto que forman con el agua, también se les realizó análisis elemental por XPS y contenido de CH_x.

La velocidad de polimerización y la mojabilidad de las superficies fueron función de la potencia del plasma, temperatura del sustrato, presión de monómero y la velocidad de flujo de monómero. Se encontró que la composición elemental de la superficie no variaba de manera importante en función de los parámetros de polimerización. Los autores concluyeron que para

obtener recubrimientos hidrofóbicos durables era necesario depositar la película lentamente sobre los sustratos calientes, los recubrimientos preparados de esta manera presentaron ángulos de contacto altos y contenidos de grupos CH_x también altos. Además también se observaron porcentajes de oxígeno menores en las películas preparadas de esta forma.

La polimerización de hexametildisiloxano (HMDS) en aluminio fue llevada a cabo por Hasirci.[28] El efecto de la frecuencia aplicada, potencia y duración de la descarga sobre el tiempo de polimerización fue investigada. La adherencia de la película se relacionó directamente con la frecuencia aplicada y la potencia. Los polímeros fueron caracterizados por SEM y ATR y también se les midió el ángulo de contacto. Se encontró que la estructura química del recubrimiento fue afectada por la densidad de energía aplicada durante la preparación del recubrimiento. Muchos de los recubrimientos preparados presentaron mala adhesión hacia el sustrato, pero una película muy uniforme con buena adhesión hacia el sustrato se obtuvo cuando la frecuencia, potencia y tiempo de polimerización fueron 125 kHZ, 100 W y 5 min respectivamente.

En un trabajo realizado por van Ooij y colaboradores;[29] las condiciones de preparación, estructura y propiedades de recubrimientos de organosilanos aplicados por plasma sobre sustratos metálicos fueron evaluados. Las velocidades de depositación fueron determinadas usando métodos gravimétricos. Se encontró que el espesor de las películas variaba linealmente con el tiempo de recubrimiento. La estructura química de las película fue caracterizada usando espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (RAIR). El espectro obtenido indicó que la estructura química de las películas de organosilicón puede ser manipulada por las condiciones de depositación (potencia, pulsación del voltaje, y la posición del sustrato). Las muestras también fueron analizadas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y los resultados indicaron que la película puede proporcionar excelente control a la corrosión. Las diferencias observadas en corrosión pueden estar relacionadas con el proceso de limpieza, el cual puede mejorar la adherencia entre el recubrimiento del organosilicon y los substratos de metal. Las pruebas de adhesión con recubrimientos industriales de pintura sobre el acero recubierto con el polímero de organosilicón mostraron una eficiencia superior en adhesión que piezas industriales automotrices fosfatadas. La energía

superficial de los polímeros fue medida con respecto al tiempo y tipo de post-tratamiento usado. Un post-tratamiento con oxígeno incrementa la energía superficial inicialmente, pero posteriormente los recubrimientos experimentan una recuperación hidrofóbica.

La polimerización por plasma de hexametildisiloxano sobre superficies sólidas es estudiada por FTIR.[30] Un plasma de RF acoplado inductivamente fue utilizado para producir los recubrimientos delgados de polímero. El análisis químico del polímero del plasma muestra estructuras de cadena larga del polisiloxano como resultado de la eliminación de grupos metilo de la cadena del monómero. Cuando la potencia del plasma se incrementa de 30 a 100 W también se incrementa la longitud de las cadenas del polímero resultante como se mostró a través del estrechamiento de los grupos Si-O en los espectros de infrarrojo. El. envejecimiento térmico del polímero a 120°C por 1 hora en vacío y a 410°C por 30 min. en atmósfera de nitrógeno mostró la eliminación de algunos grupos metilo de la estructura polimérica. También se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) en aire de los polímeros y los análisis mostraron que el polímero retiene alrededor de 65% de su peso a 1000°C. El residuo que queda después de los análisis de TGA presenta contenidos orgánico muy pequeños con posibles estructuras tipo silicato en forma de red. La mojabilidad con agua de las superficies se obtuvo midiendo el ángulo de contacto. Se obtuvieron ángulos de contacto > 100° para los recubrimientos. Los polímeros también fueron analizados por SEM y se obtuvieron superficies muy lisas y homogéneas.

El estudio del envejecimiento en medio ambiente de películas de organosilano preparadas por plasma fue realizado por Wrobel.[23] Los monómeros utilizados para producir los recubrimientos fueron metilsilano, metilsilazano y metilsiloxano. Los recubrimientos de plasma fueron depositados sobre muestras de acero inoxidable. El envejecimiento de los recubrimientos fue evaluado por análisis infrarrojo (ATR). El análisis de infrarrojo mostró la formación de grupos –OH, C=O, Si-O-Si y Si-O-C en la superficie de los polímeros expuestos a envejecimiento en el medio ambiente. Los mecanismos que contribuyen al de proceso del envejecimiento fueron discutidos. Los estudios indicaron que el proceso de envejecimiento es controlado por la difusión del oxígeno atmosférico y el agua dentro de las películas. También se realizaron medidas de ángulos de contacto en los polímeros de plasma, para las mediciones

se utilizaron dos líquidos: agua y Ioduro de metileno. Los resultados mostraron que el proceso de envejecimiento provoca diferentes cambios en los componentes polar y dispersivo de la energía superficial de las películas: el componente dispersivo se incrementaba, mientras que el componente polar disminuía. Esta tendencia fue consistente con los cambios estructurales observados para las películas envejecidas.

Recubrimientos de silicón fueron preparados sobre muestras de acero.[31] Se utilizó una mezcla de hexametildisiloxano-oxígeno (80:20). Los tratamientos se realizaron en un reactor de microondas. La composición del plasma, la estructura y las propiedades barrera de los recubrimientos fueron estudiados en función de una radiofrecuencia dirigida. La técnica de espectroscopía de emisión óptica (OES) fue utilizada para identificar las especies excitadas en el plasma. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante FTIR, SEM y gravimetría. Las propiedades barrera de las películas fueron evaluadas con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados de OES no indicaron efecto de la radiofrecuencia dirigida sobre la disociación del monómero, sin embargo si se observaron cambios en las reacciones químicas de recombinación. Los análisis sobre los recubrimientos mostraron que la radiofrecuencia dirigida producía altos grados de entrecruzamiento asociados con modificaciones en su morfología y composición química. Los análisis de corrosión obtenidos por EIS indicaron que los mejores recubrimientos se obtuvieron cuando estos eran depositados con valores de radiofrecuencia dirigida altos.

Coopes y Griesser[32] prepararon recubrimientos a base de HDMSO. Los recubrimientos fueron aplicados en sustratos metálicos empleando dos rangos de presión 1) 84 a 117 Pa y 2) 48 a 58 Pa. Los recubrimientos fueron analizados por FTIR. Se detecto que para ambos rangos de presión la estructura química del monómero se mantenía. Los espectros de FTIR de los recubrimientos depositados a presiones más altas mostraron una disminución en la banda correspondiente a los metilos, también se observó la formación de grupos Si-O-Si debidos al entrecruzamiento experimentado durante la polimerización. A bajas presiones de procesamiento se observo formación de grupos Si-O. Los espectros de infrarrojo para el monómero, el recubrimiento y una resina de silicón altamente entrecruzada fueron comparados con la finalidad de explicar porque las estructuras químicas de los recubrimientos

variaban durante el proceso de polimerización y entrecruzamiento. Las diferentes estructuras químicas obtenidas para los recubrimientos indican que las estructuras pueden ser potencialmente variadas en función de los parámetros de polimerización.

La preparación de recubrimientos de disiloxanos conteniendo varios grupos funcionales: Hexametildisiloxano (HDMSO), tetrametil-1,3-bis(clorometil)-disiloxano (CMDSO), tetrametil-1,3-bis (hidroxibutil)- disiloxano (HBDSO) y tetrametil-1,3-bis(amino propil))-disiloxano (APDSO) fue llevada a cabo utilizando una descarga de plasma acoplada inductivamente[33] Las cinéticas de polimerización del monómero y la distribución de las especies químicas depositadas mostraron que la reactividad del monómero variaba para los diferentes siloxanos. Los monómeros de APDSO y CMDSO poseen velocidades de polimerización mayores. Las estructuras químicas de los polímeros fueron analizadas mediante análisis infrarrojo y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los espectros obtenidos por ambas técnicas indican que las estructuras químicas de los polímeros de HDMSO, HBDSO y CMDSO son muy semejantes a la del polidimetilsiloxano entrecruzado. También se observó que los grupos de hidróxilo y de cloro presentes en los monómeros de HBDSO y CMDSO no se presentaron en los recubrimientos poliméricos hechos a base de dichos monómeros. Por el contrario las películas de plasma hechas a base del monómero APDSO si retuvieron los grupos amino característicos del monómero.

Los recubrimientos aplicados por plasma también han sido utilizados para disminuir la permeabilidad a gases de los polímeros. Los polímeros obtenidos por plasma ofrecen una excelente barrera a gases debido a sus estructuras tridimensionales entrecruzadas. Agres y colaboradores[34] prepararon recubrimientos barrera a oxígeno en superficies de polipropileno. La polimerización por plasma fue realizada en un reactor de baja frecuencia y se empleo como monómero mezclas de hexametildisiloxano/oxígeno. El objetivo del trabajo fue evaluar las propiedades barrera a oxígeno de las películas y entender los factores que controlan el efecto barrera. La estructura y la composición de las películas fueron analizadas por análisis infrarrojo y medidas de densidad. Las pruebas de permeabilidad a oxígeno en las películas se realizaron a temperatura ambiente.

La incorporación del oxígeno molecular en la fase gaseosa produce películas inorgánicas y densas. Se encontró que la densidad de la película es el principal factor que controla el paso de oxígeno. Dependiendo de los parámetros del plasma se obtuvieron películas de diferente densidad y composición. Los recubrimientos de 5 nm de espesor proporcionan una buena barrera a oxígeno.

El polietileno de alta densidad fue recubierto con una película delgada de polímero entrecruzado.[35] El monómero utilizado para llevar a cabo la polimerización fue una mezcla de acetileno-hidrógeno-silano (CH_2-H_2-SiH_4). El recubrimiento fue aplicado con la finalidad de mejorar la resistencia al desgaste del polietileno. Las películas fueron evaluadas mediante las técnicas de FTIR y XPS. Las películas depositadas formaron enlaces químicos con la superficie del polietileno. La presencia de hidrógeno durante la polimerización ayudo a mejorar la adhesión entre las dos superficies. La resistencia al desgaste del polímero también se mejoro de manera notable y esto fue adjudicado a la presencia del silano en el recubrimiento. Los análisis químicos mostraron que los principales grupos químicos en el recubrimiento son C=O, O-H, C-Si y Si-O. La estructura del recubrimiento obtenido es en parte orgánica y en parte inorgánica.

Grundmeier y colaboradores[36] utilizaron el monómero hexametildisilano para preparar recubrimientos polímericos en superficies de acero. La electroquímica de la delaminación de los recubrimientos fue medida *in situ* . La composición química del área delaminada fue caracterizada mediante fotoespectroscopía de electrones sin necesidad de separar el recubrimiento del metal. La eficiencia de los recubrimientos ultradelgados aplicados mediante esta técnica se compara con la eficiencia de recubrimientos gruesos aplicados por otras técnicas. Se encontró que los organosilanos incrementan la estabilidad a la oxidación de la interfase fierro-polímero debido a la alta resistencia a la oxidación de los grupos siloxano presentes en el polímero.

La polimerización por plasma es un método útil para depositar películas delgadas en sustratos. En un estudio llevado a cabo por Zuri[37] se aplicaron películas delgadas de hexametildisiloxano. La influencia de la potencia y la velocidad de flujo de monómero sobre

el nivel de polimerización del HDMSO fueron investigadas. Se encontró que la velocidad de polimerización se incrementa de manera importante en función de la velocidad de flujo de HDMSO. Un incremento en la potencia provoca una rápida caída en la velocidad de depositación. El polímero obtenido esta formado por una red entrecruzada rica en silicio y oxígeno. Generalmente, el polímero es una red de oxígeno-silicon con cadenas de hidrocarburo cortas, las cuales pueden incluir grupos hidróxilo y grupos carbonilo unidos a la cadena de silicón. La naturaleza inorgánica de los polímeros fue reflejada en la baja energía superficial reportada para el polímero.

Saucedo y colaboradores[38] han recubierto las superficies de muestras de acero al carbono. Las muestras han sido pulidas a grado espejo. Las muestras fueron recubiertas en un plasma de radiofrecuencia de 13.56 MHz. Los monómeros empleados fueron HDMSO y HMSO. Los recubrimientos se aplicaron a potencias de 100 y 150W y tiempos de aplicación del recubrimiento de 1 hora. En la Figura 10 se observa el reactor empleado en este trabajo. Las muestras recubiertas fueron expuestas a ambientes corrosivos de cloruro de sodio al 5%. En la Figura 11 se aprecian las fotografías de las superficies de las muestras sin recubrir y expuestas a un medio corrosivo de cloruro de sodio al 5% y en la Figura 12 se presentan las fotografías de las muestras recubiertas en un plasma de HDMS. Las muestras que no fueron recubiertas se degradaron rápidamente, en un par de horas ya se observaba un recubrimiento de oxido de fierro, mientras que las muestras recubiertas por HDMS (Figura 12) apenas dieron signos de degradación después de 48 horas de haber sido expuestas al ambiente corrosivo.

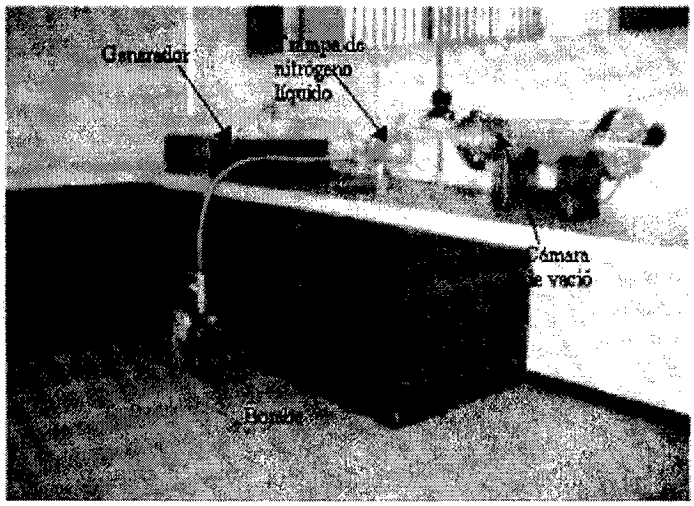


Figura 10 Reactor utilizado para aplicar recubrimientos de HDMS y HDMSO en sustratos de acero al carbono.

Figura 11 Muestras de acero al carbono sin recubrimiento expuestas en un ambiente corrosivo de NaCl al 5%.

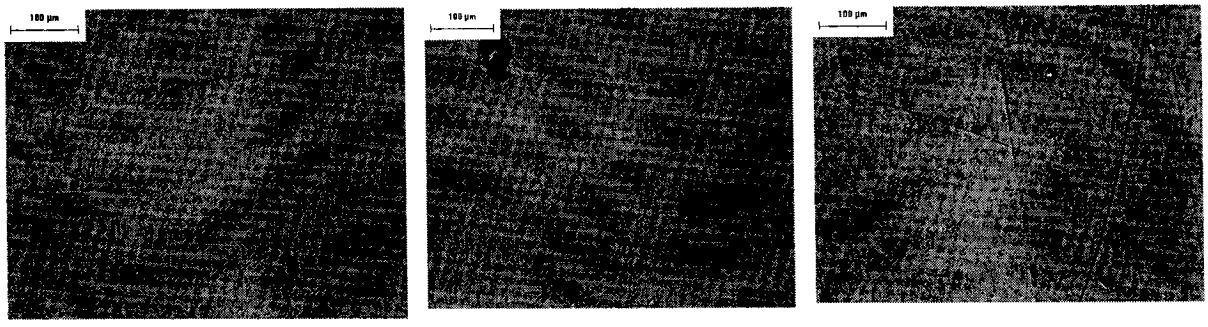


Figura 12 Muestras de acero al carbono recubiertas con plasma de HDMSO expuestas en un ambiente corrosivo de NaCl al 5%.

Algunos otros autores también han preparado polímeros vía plasma con la finalidad de utilizarlos como barrera a la corrosión en diferentes componentes metálicos.[39-52]

VII. CONCLUSIONES

1.- La tecnología de plasma permite preparar películas ultradelgadas con propiedades excelentes, que pueden ser aplicadas como recubrimientos en metales. Los recubrimientos aplicados por plasma se adhieren muy bien y protegen a los sustratos metálicos.

2.- En el presente estudio se ha explicado ampliamente la teoría del proceso de polimerización por plasma y películas delgadas y se ha recopilado una serie de información relacionada con recubrimientos aplicados sobre superficies metálicas. La base de datos generada en este estudio servirá como base para las tesis relacionadas con la preparación de recubrimientos poliméricos aplicados por plasma en metales que se realizarán en el futuro en el CIQA.

3.- Las películas de plasma presentan propiedades únicas que las hacen ideales como recubrimientos o *primers* para metales. Algunas de esas propiedades son: ausencia de pequeños poros, excelente adhesión a diferentes tipos de sustratos, resistencia química, baja permeabilidad a gases y iones, alta densidad de entrecruzamiento. En adición, las películas de plasma son depositadas con alta eficiencia y con poco efecto negativo hacia el medio ambiente.

4.- En la literatura se reporta ampliamente el uso de monómeros de organosilano para elaborar recubrimientos contra la corrosión, pero existen muy pocos reportes relacionados con el uso de mezclas de monómeros de organosilanos para producir recubrimientos delgados de copolímeros, por lo cual finalmente concluimos que el uso de mezclas de monómeros para fabricar copolímeros es un área de oportunidad.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1.- M.G. Neira-Velázquez, Tesis de doctorado, Capítulo 4, University of Sheffield.

2-.R. d'Agostino, F.Cramarossa, F. Fracassi and F.Illuzzi, and R. d'Agostino, *Academic Press.*, (1990).

3.- R. Hollahan and A.T. Bell, *Wiley, New York*, (1974).

4.- A.T. Bell and M. Shen , *American Chemistry Society*, (1979).

5.- N. Morosoff, and R. d'Agostino, *Academic Press.*, (1990).

6.- H. Biederman, *Vaccuum., 37*, (1987), 367.

7.- H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 16*, (1981) 199.

8.- G. Czeremuszkin, A.M. Wrobel and M. Kryszewski, *J. Appl. Polym. Sci., 44,* (1992) 883.

9.- G. Akovali and N. Dilsiz, *Polym. Eng. Sci., 30,* (1990) 485.

10.- G Akovali, *J. Appl. Polym. Sci., 32*, (1986) 4027.

11.- R.K. Sadhir, H.E. Saunders and W.A. Byers, *Polym. Eng. Sci., 33,* (1993) 645.

12.- R. D. Short, http://www.whiteroseseedcorn.com/plasso.html.

13.-Y. Bao, D.T. Gawne, D. Vesely , and M.J. Bevis, *Surface engineering*, 10(4), 1994, 307.

14.- D. T. Gawne, *Surface engineering* volume III: Process Technology and surface analysis.

15.- G. Grundmeier; and M. Stratman, *Materials and corrosion*, 49, (1998) 150.

16.- C. Vautrin U-I, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, and R. Messina *Progress in organic coatings* , 30 (2000) 9.

17.- R. Liepins, M. Campbell, J.S. Clements, J. Hammond and R.J. Fries, *J.Vac. Sci. Technol., 18* (1981) 1218.

18.- S.A. Letts, D.W. Meyers and L.A. Witt, *J. Vac. Sci. Technol.,19* (1981) 739.

19.- F. F. Shi, *Surface Coatings Technology.*, 82, (1996) 1.

20.- W. J.Van Ooij; A Sabata, A.B Zek., C.E Taylor, F.J Boerio, and S.J Clarson. *American society for Testing and Materials*, (1995), 33

21.- H. Yasuda, Tinghao F.W, D.L. Cho, T.j. Lin. J.A. Antonelli, *Progress in organic coatings* 30 (1997) 31.

22.- S. Qiushi, and H. Siaohua "Plasma polymerized organosilanos as protective coating on metal.".

23.- A.M.Wrobel, *J. Macromol. Sci-Chem, 22*, (1985), 1089.

24.- R. Hora and C. Wohlrab, Balzers Ltd., Balzers and Liechtenstein, *Society of Vacuum Coaters.,* 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993), 51.

25.- W.J. van Ooij., A. Sabata, D.B. Sheik, C.E. Taylor, F.J. Boerio, and S.J. Clarson, *Journal of Testing and Evaluation., 23*, (1995), 33.

26.- W.J. van Ooij and K.D. Conners, *Proc. Electrochem. Soc.,* (1995), 229.

27.-M. P. Bonnar, B. M. Burnside, J. Christie, E. J. Sceal, C. E. Troupe, and J. I. B. Wilson., *Chemical Vapor Deposition.*, 5, (1999), 117.

28 -N. Hasirci, *Journal of Applied Polymer Science.,34*, (1987), 1135.

29.- W.J. van Ooij, K.D. Conners, P.J. Barto, and N. Tang, *Antec '95.*, 2854.

30.- V. Krishnamurthy and I. L. Kamel., *Journal of Applied Polymer Scienc.e, 38,* (1989), 605.

31.- Ch. Vautrin-UI, F. Roux, C. Boisse-Laporte, J. L. Pastol and A. Chausse, *Journal de Materials Chemistry.*, *12*, (2002), 2318.

32.- I.H. Coopes and H.J. Grisser, *Journal of Applied Polymer Science., 37*, (1989), 3413.

33.- S. Cai, J. Fang and X. Yu, *Journal of Applied Polymer Scienc.e, 44*, (1992), 135.

34.- L. Agres, Y. Ségui, R.Delsol, and P.Raynaud, *Journal of Applied Polymer Science., 61*, (1996), 2015.

35.- X. Zou, X. Yi, and Z. Fang, *Journal of Applied Polymer Science., 70*, (1998), 1561-1566.

36.-G. Grundmeier, C. Reianartz, M. Rohweder and M. Stratmann, *Electrochimica Acta., 43,* (1997), 165.

37.- L. Zuri, M.S. Silverstein, and M. Narkis, *Journal of Applied Polymer Science., 62*, (1996), 2147-2154.

38.- E. Saucedo-Salazar, M.G. Neira-Velazquez, A.Martinez-Villafañe., *Protocolo de tesis de doctorado.,* CIMAV., Chihuahua. Méx.

39.- Y.Lin and H. Yasuda, *Journal of Applied PolymerScience., 60*, (1996), 543.

40.- F. Callebert, Ph. Supiot, K.Asfardjani, O. Dessaux, P. Goudmand, P. Dhamelincourt, and J. Laureyns, *Journal of Applied Science., 52*, (1994), 1595.

41.-H. Biederman, L.Martinú, D.Slavínská and I.Chudáček, *Pure& Appl.Chem., 60*, (1988), 607.

42.- H.K.Yasuda, Q.S Yu, C.M.Reddy, C.E.Moffitt, and D.M.Wieliczka, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, (2002), 1387.

43.-S. K.Varshney and C.L. Beatty, *Organic Coatings and Appl. Polym., 45*, (1982), 127.

44.- T.J. Lin, J.A. Antonelli, D.J. Yang, H.K. Yasuda, F.T., Wang *Progress in Organic Coatings.,* 31 (1997) 351.

45.-Y.S. Lin and H.K. Yasuda, *Journal of Applied Polymer Science*,66, (1997), 1653.

46.-R.F. Wielonski and H.A. Beale, *Thin Solid Films., 84*, (1981), 425.

47.-H. Yamazaki and Y. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys., 21*, (1982), 673.

48.-Y. Takeoka and N. Yasuda, Proc. ISIAT 83 and IPAT 83., (1983) 993.

49.-S. Morita and S. Hattori, *Pure Appl. Chem., 57*, (1985), 1277.

50.-Ch. Weissmantel, E. Ackerman, K. Bewilogua, G. Hecht, H. Kupfer and B.Rau, *J. Vac.Sci.Technol. A., 4*, (1986), 2892.

51.- P.Laoharojanaphand, T.J.Lin, and J.O.Stoffer, *Journal of Polymer Science, 40*, (1990), 369.

52.- T.G. Gol'bina, V.N. Lyasnikov, TI Lyuvimenko, and YU.M. Novak, S.A. Filimov. *"Plasma Spraying protective polymer coatings".*