

APLICACIÓN DE NANO-RECUBRIMIENTOS SÓLIDOS SOBRE MATERIALES TERMOPLÁSTICOS EMPLEANDO PLASMA ATMOSFÉRICO

Elisa Sainz-García

José Luis Gutiérrez-López

Fernando Alba-Elías

Ana González-Marcos

Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad de La Rioja

Abstract

Thermoplastic elastomers (TPE) are relatively easy to use in manufacturing by extrusion and injection molding due to its characteristics, such as mechanical resistance, elasticity, fabricability, thermal stability, low weight and low cost. The objective of the present study is to explore the characteristics of coating films that are based on 3-aminopropyltriethoxysilano (APTES) over a TPE substrate with a view to improving the properties and performance of the elastomer's surface. The atmospheric pressure plasma jet system (APPJ) has been the deposition process since TPE is a heat-sensitive material. Coatings are based on silicon compounds; its characteristics have been studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier-Transform Infrared with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and tribological tests. Such studies show a clear relationship between the operating parameters of the deposition process and the film's morphology. A low friction coating is achieved with a particular combination of both power and APTES flow rate at which the greatest decomposition occurs. In view of simplicity and suitability of the process, it could be a proposal to implement large-scale coating.

Keywords: *Solid nano-coating; Thermoplastics; Atmospheric plasma*

Resumen

Los elastómeros termoplásticos (TPE) tienen muchas aplicaciones en la fabricación mediante extrusión o moldeo por inyección, debido a sus características, tales como resistencia mecánica, elasticidad, fácil procesamiento, estabilidad térmica, bajo peso y bajo coste. El objetivo del presente artículo es el estudio de las características de un recubrimiento basado en 3-aminopropiltrióxosilano (APTES) sobre un sustrato de TPE con vistas a mejorar las propiedades y el rendimiento de la superficie del elastómero. El sistema de deposición utilizado ha sido la deposición de plasma atmosférico (APPJ) debido a la sensibilidad al calor del TPE. Los recubrimientos están basados en compuestos del silicio. Las características del mismo han sido estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía Infrarroja FTIR-ATR, Espectroscopía Foelectrónica de rayos-X (XPS) y ensayos tribológicos. Dichos estudios muestran una clara relación entre los parámetros de operación del proceso de deposición (grado de descomposición del precursor) y la morfología del recubrimiento. El punto óptimo de descomposición tiene lugar a una potencia y flujo de APTES determinados consiguiendo un recubrimiento caracterizado por un bajo coeficiente de fricción. En vista de la simplicidad

e idoneidad del método, podría ser una propuesta para la aplicación recubrimientos industriales a gran escala.

Palabras clave: Nano-recubrimientos sólidos; Materiales termoplásticos; Plasma atmosférico

1. Introducción

El TPE (Elastómero Termoplástico) tiene un comportamiento elástico, resistencia al ozono, bajo peso, buenas propiedades mecánicas, bajo coste y es fácil de fabricar en diferentes tipos de formas y moldeados. Por ello, los TPE son cada vez más utilizados como materiales a granel en aplicaciones tecnológicas. El presente trabajo se centra en el estudio de los parámetros de plasma polimerización de recubrimientos de APTES (aminopropiltrióxido de silicio) sobre sustrato TPE con el objeto de reducir la fricción superficial.

La deposición de recubrimientos basados en los óxidos de silicio (SiO₂) mediante técnicas como, por ejemplo la *Chemical Vapour Deposition* (CVD), han sido bien estudiadas, documentadas y ampliamente utilizadas en el ámbito tanto académico como industrial. (Sawada et al., 1996; Raupp et al., 1992; Yasuda et al., 1997). Sin embargo, estos métodos de recubrimiento tienen algunas limitaciones e inconvenientes (Huang et al., 2009). Por ejemplo, las elevadas temperaturas (normalmente por encima de 400 °C) alcanzadas en estos métodos no son adecuadas para materiales sensibles al calor, tales como los polímeros TPE.

Un método alternativo para la producción de recubrimientos de SiO₂ a baja temperatura es la deposición química de vapor activada por plasma a presión atmosférica (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*, PE-CVD). Este método presenta la característica de que la temperatura alcanzada durante la deposición es considerablemente más baja que en otros métodos (Babayán et al., 1998). Sin embargo, a pesar de la eficiencia del recubrimiento, los actuales métodos de recubrimiento tienen limitaciones importantes, entre las que se incluye un volumen de reactor de plasma limitado, la necesidad de uno o varios ciclos químicos y una ambiente con presión de vacío.

En el presente trabajo se ha escogido la novedosa técnica del *plasma atmosférico* (*Atmospheric Pressure Plasma Jet*, APPJ) (Huang et al., 2009) ya que permite una deposición del recubrimiento empleando bajas temperaturas (<80 °C) que no comprometen la integridad del sustrato de base, además es posible obtener una estructura del recubrimiento relativamente constante.

Tal y como han observado otros autores (Yasuda, 1985; Biederman y Osada, 1992), es evidente que la velocidad de deposición y la calidad de la película de plasma-polimerización se vea afectada, no sólo por el polímero utilizado, sino también por los parámetros empleados en el proceso, tales como la potencia de descarga, el flujo de monómero, la presión de descarga, la geometría del reactor y la temperatura. En este trabajo se estudian las variaciones de la potencia de descarga para un flujo determinado de APTES.

El presente estudio, muestra las relaciones entre: [a] el proceso de plasma-polimerización, [b] la estructura química del recubrimiento y [c] las propiedades funcionales del mismo. Los recubrimientos obtenidos fueron analizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía Infrarroja por Rayos-X (FTIR-ATR), Espectroscopía Electrónica de Rayos-X (XPS) y ensayos tribológicos (coeficiente de fricción). Los resultados de estos ensayos facilitaron la comprensión de los parámetros fundamentales de plasma-polimerización. Esto es esencial en el diseño de

aplicaciones industriales, en las que es de vital importancia conocer cómo deben ser producidos los recubrimientos de manera controlada y reproducible.

El resto del documento está estructurado de la siguiente manera. En la sección 2 se introduce el proceso de plasma-polimerización empleado y se describen los distintos análisis realizados a las muestras. Posteriormente, en la sección 3 se presentan y analizan los resultados obtenidos. El presente estudio finaliza con las conclusiones de la sección 4.

2. Proceso de plasma-polimerización y análisis realizados

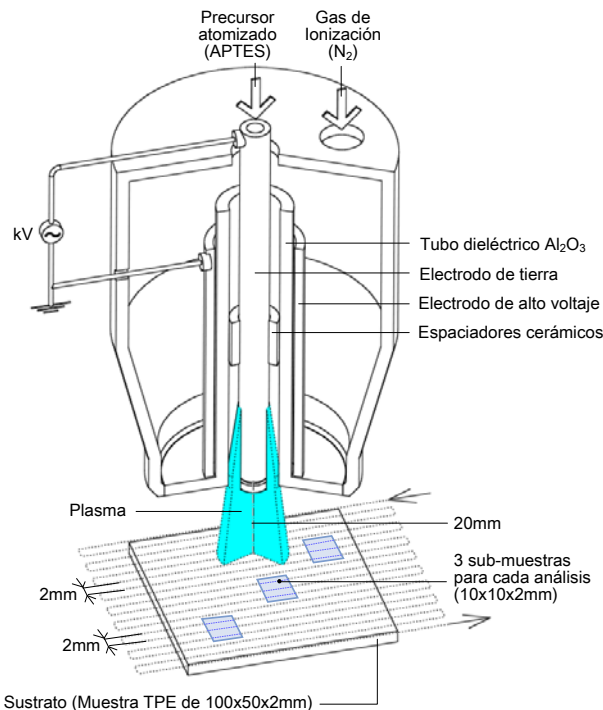
Tal y como se ha indicado anteriormente, para la aplicación de los recubrimientos realizados se empleó el sistema de plasma-polimerización APPJ, en la que se emplea un sistema de antorcha de plasma a presión atmosférica contenida en una pistola (Verheyde et al., 2009). Dicho dispositivo fue desplazado por la superficie del sustrato con un movimiento de barrido, con una velocidad de 3 m/min y un paso de 2 mm. En un primer paso la muestra fue tratada con plasma para activar la superficie del sustrato. Durante el proceso de activación, no se introdujo ningún precursor en la pistola. Inmediatamente después de la activación, la muestra fue recubierta durante un tiempo de 111 segundos en un proceso de tres pasadas, es decir, la pistola pasó 3 veces por la superficie del sustrato invirtiendo un tiempo de 37 segundos en cada pasada. Durante el proceso de activación y de recubrimiento, fueron utilizadas varias potencias de plasma a una frecuencia constante de 75 kHz (350 W, 450 W y 550 W). El gas de ionización utilizado fue nitrógeno (99.99 %) y se fijó a 80 slm. Este mismo gas se empleó para atomizar el precursor. El flujo del mismo fue de 2 slm y su flujo fue controlado para obtener un sobrepresión de 1 bar. El precursor empleado fue APTES. La distancia entre el chorro y el sustrato se mantuvo en 20 mm. La temperatura del sistema fue medida tras la descarga en modo estático mediante un sensor de temperatura óptico (I652 with STF02 temperature probe, Luxtron, USA). Dependiendo de las condiciones del proceso, la temperatura varía de 120 a 180 °C (Verheyde et al., 2011).

Las muestras de 100 mm x 50 mm x 2 mm fueron utilizadas como sustrato y limpiadas con isopropanol para eliminar la contaminación superficial previamente a la carga del sustrato en el sistema APPJ. Como ya se ha indicado, se realizaron diferentes recubrimientos modificando los parámetros del proceso de plasma-polimerización. Para obtener unos resultados convincentes, cada análisis fue realizado sobre 3 sub-muestras en diferentes localizaciones de la muestra de 100 x 50 x 2 mm.

Tabla 1. Parámetros con los que se han recubierto las muestras que se estudian

Muestra	Potencia de plasma (W)	Flujo de APTES (slm)
S _{2/350}	350	2
S _{2/450}	450	2
S _{2/550}	550	2

Figura 1. Pistola utilizada para la activación y deposición de los recubrimientos



2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se empleó un microscopio SEM JEOL JSM-840 para observar la superficie en 2 dimensiones de los recubrimientos de APTES. La superficie de las muestras fue recubierta con una capa de oro para hacerlas conductoras.

2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para los estudios AFM fue utilizado un microscopio Veeco Instruments Multimode AFM con un controlador Nanoscope V. Las muestras fueron medidas en modo tapping usando una sonda de silicio con fósforo (RTESP). Se han llevado a cabo varios análisis en diferentes partes de las muestras para comprobar la uniformidad de la superficie. Las imágenes finales han sido medidas en un área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, con una frecuencia de escaneo de 0,50 Hz. Los valores de rugosidad fueron calculados como la raíz cuadrada media de los valores obtenidos (RMS).

2.3. Espectroscopía Infrarroja por Rayos-X con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Los espectros FTIR-ATR de las muestras analizadas fueron obtenidos mediante un equipo marca BRUKER IFS 66 con el accesorio Specac Golden Gate ATR basado en un prisma de diamante de rebote único. Para cada espectro se tomaron 64 medidas con una resolución de $2\ \text{cm}^{-1}$.

2.4. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X (XPS)

Los espectros XPS fueron obtenidos con un espectrómetro VG-Microtech Multilab 3000 equipado con un analizador hemisférico de electrones y una fuente de rayos X $\text{Mg/K}/\alpha/(\hbar)=1253.6\ \text{eV}$, $1\ \text{eV} = 1.6302 \cdot 10^{-9}\ \text{J}$ de 300 W. Las muestras fueron montadas en

un portamuestras sin adhesivos y permanecieron toda una noche en alto vacío en la cámara de introducción de muestras a una presión de $5 \cdot 10^{-10}$ N·m² antes de su transferencia a la cámara de análisis. Los espectros se obtuvieron a una energía de paso de 50 eV. Las intensidades se estimaron mediante el cálculo de la integral de cada pico. La energía de enlace del pico de carbono C1s a 284.6 eV se tomó como patrón estándar. La precisión de los valores de energía de enlace es de ± 0.2 eV.

2.5. Ensayos tribológicos

Los ensayos de Ball-on-Disk seco (sin lubricante) se realizaron mediante un tribómetro de tipo Pin-on-Disk. Como elemento de fricción se utilizaron esferas de \varnothing 6 mm de acero 100Cr6 de una dureza HRC 60-62. Se escogió un test lineal de 0.5 mm de amplitud, aplicando una fuerza de 0.25 N a 2 cm/s. La distancia total de deslizamiento fue de 10 m. todos los ensayos se llevaron a cabo a una humedad de 40 ± 1 %, manteniéndose constante mediante un regulador de humedad y a temperatura ambiente de 23 °C.

3. Resultados y discusión

3.1. Morfología superficial de recubrimiento

La morfología superficial de los recubrimientos se observa mediante SEM y AFM. La Figura 2 muestra el efecto del aumento de la potencia para un flujo de precursor (APTES) constante de 2 slm. Las imágenes SEM se muestran con un aumento de x2000 y son representativas de la superficie de los recubrimientos.

Las características morfológicas del recubrimiento cambian significativamente con la potencia del sistema de plasma-polimerización. Un aumento en la potencia de plasma da lugar a un aumento de la rugosidad de la superficie del sustrato recubierto (ver Tabla 2). La baja rugosidad de la muestra recubierta con una potencia de 350 W ($0.382 \mu\text{m}$) sugiere que la plasma-polimerización ocurre principalmente en la superficie del sustrato. Por otra parte, el aumento de rugosidad de la muestra recubierta con una potencia de 550 W ($0.415 \mu\text{m}$) sugiere que la plasma-polimerización ocurre principalmente en la fase gas del plasma. Por tanto, un incremento de potencia aumenta la tendencia a que la polimerización ocurra en la fase gas, en oposición a la polimerización en la superficie del sustrato (Sandrin et al., 2001). Además, en la muestra de mayor potencia ($S_{2/550}$) se aprecia una textura fibrosa que puede ser debida al aumento del entrelazado de las especies depositadas en la superficie al estar sometidas a una mayor energía del plasma (Bae et al., 2008).

Figura 2. Imágenes SEM del sustrato de TPE son recubrir y de las muestras $S_{2/350}$ y $S_{2/550}$

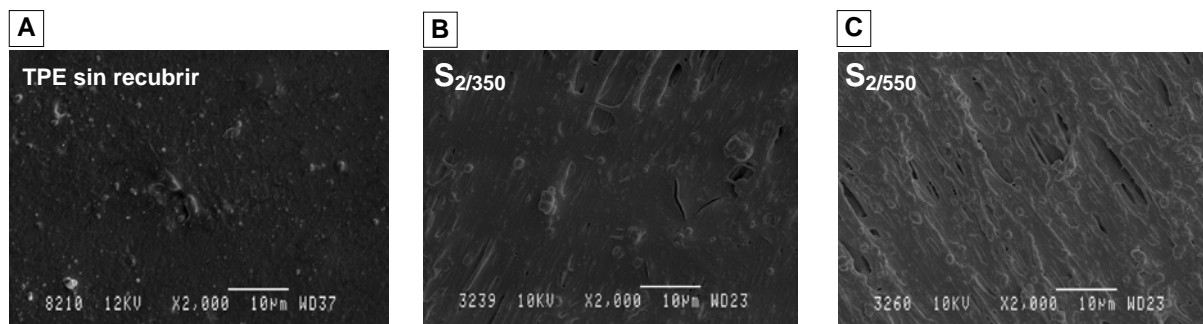


Tabla 2. Valores de rugosidad y coeficiente de fricción medio del del sustrato TPE sin recubrir y de las muestras $S_{2/350}$ y $S_{2/550}$.

	Rugosidad RMS (μm)	Coefficiente de fricción (CoF)
$S_{2/350}$	0.382 ± 0.023	0.215 ± 0.012
$S_{2/550}$	0.451 ± 0.011	0.198 ± 0.012
S_{TPE}	0.324 ± 0.014	0.843 ± 0.028

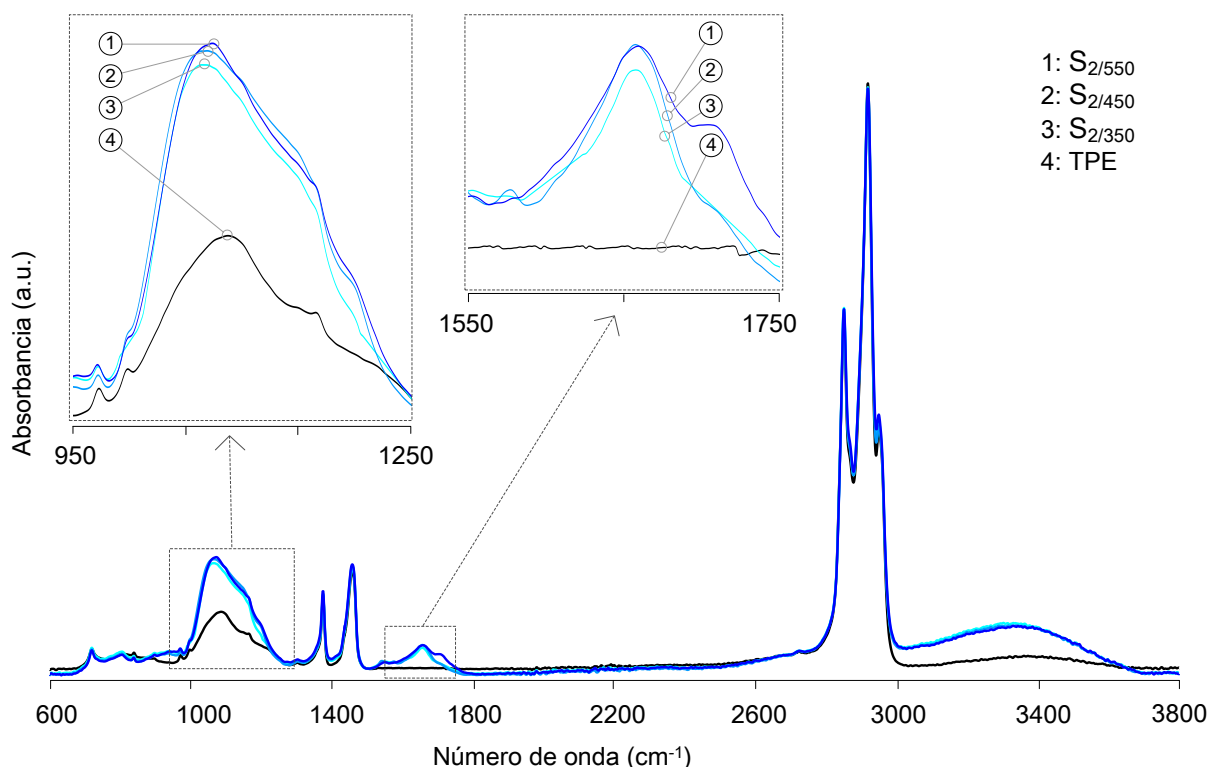
3.2. Análisis de la estructura química del recubrimiento

El ensayo FTIR-ATR se utilizó para verificar la influencia de los parámetros del proceso en la estructura química y los modos de enlace de las capas del recubrimiento obtenido. La Figura 3 muestra el espectro FTIR-ATR del sustrato TPE sin recubrir y de las muestras de TPE plasma-polimerizadas a diferentes valores de potencia de plasma (350 W, 450 W, 550 W) para un flujo de precursor de 2 slm.

El espectro de TPE sin recubrir se caracteriza por varias bandas principales. Existe una fuerte banda de absorción centrada en 1088 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del Si-O-Si (Alba-Elías et al., 2011; Ramamoorthy et al., 2008; Tran et al., 2005; Lo et al., 2009; Jung et al., 2004; Ma et al., 2011), y al grupo Si-O-C (Dubreuil et al., 2011; Kim et al., 2009); la existencia de silicio en el sustrato se debe a que el TPE contiene trazas de silicio en su composición. El pico localizado a 1377 cm^{-1} está relacionado con el modo de flexión asimétrica del $-\text{CH}_3$ y el pico a 1460 cm^{-1} con la vibración scissoring del $-\text{CH}_2$. Se observan tres picos en la región entre $2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a diferentes formas de hidrocarburos saturados (CHx) (Alba-Elías et al., 2011; Bulou et al., 2011; Smirnova et al., 2003; Bulou et al., 2011; Majumdar et al., 2007; Ramamoorthy et al., 2008; Peng et al., 2010) y finalmente, la banda ancha alrededor de $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ es probable que corresponda al modo de vibración de estiramiento del grupo funcional OH.

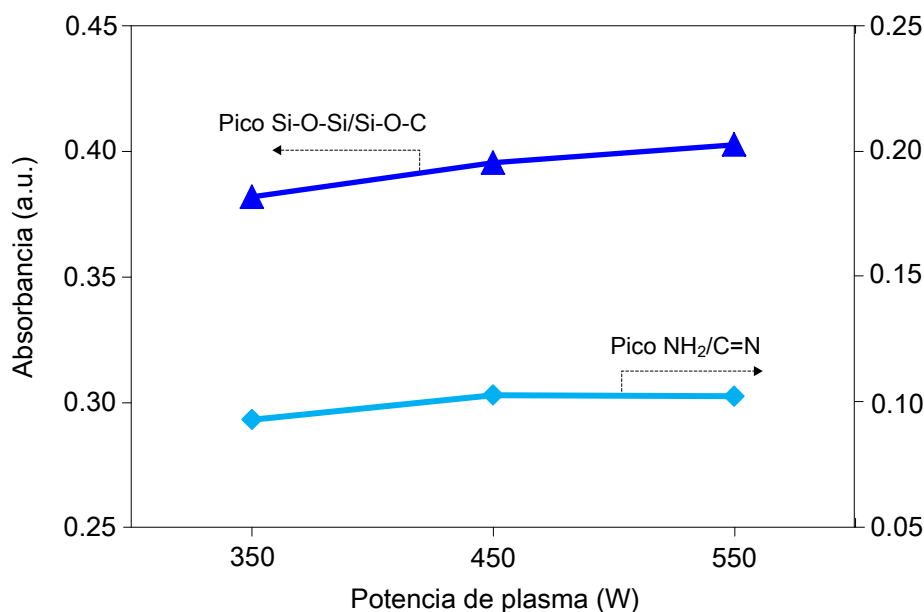
En las muestras recubiertas con APTES, además del espectro característico del TPE, se observa un aumento significativo en algunos de los picos ya existentes, así como la aparición de algunas bandas nuevas. En primer lugar, se observa un aumento significativo en la intensidad del pico encontrado en la región $1064\text{-}1074 \text{ cm}^{-1}$, dicho pico es probable que corresponda a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si, así como al grupo Si-O-C de los grupos $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ probablemente debido a una hidrólisis incompleta del APTES. La banda en la región $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ refleja un aumento con respecto a la intensidad observada en el espectro del sustrato sin recubrir; como ya se ha comentado esta banda justifica la existencia del modo de vibración de estiramiento del grupo funcional OH en el recubrimiento probablemente debido a la absorción de agua tras la exposición de las muestras al aire (Essafti et al., 2005; Durrant et al., 2008; Deshmukh et al., 2007; Yin et al., 2009), además de la existencia de aminas primarias (modos de estiramiento simétrico y asimétrico de $-\text{NH}_2$) procedentes del precursor APTES (Dubreuil et al., 2011; Volcke et al., 2010; Essafti et al., 2005; Bulou et al., 2011). Finalmente, aparecen dos nuevas bandas de absorción, la primera situada a 1700 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del C=O (Bakker et al., 2007; Guenther et al., 2001) y la segunda está centrada en la frecuencia de 1658 cm^{-1} . Dicha banda puede corresponder tanto a la existencia de grupos amino (NH_2) (Kafrouni et al., 2009; Dubreuil et al., 2011, Essafti et al., 2005; Kim et al., 2009) como a la existencia del grupo C=N (Majumdar et al., 2007; Kim et al., 2009, Cuong et al., 2005; Kulisch et al., 2006; Zhou et al., 2010).

Figura 3. Espectro FTIR del sustrato de TPE son recubrir y de las muestras $S_{2/350}$, $S_{2/450}$ y $S_{2/550}$



En la Figura 3, se observa que las principales características encontradas en el espectro FTIR de las muestras analizadas corresponden a los picos de Si-O-Si/Si-O-C ($1064-1074\text{ cm}^{-1}$) y al pico en el que se solapan los grupos amino (NH_2) y C=N, situado a un frecuencia de 1658 cm^{-1} . Tal y como se aprecia en la Figura 4, la variación de los valores de dichos picos no es muy significativa aunque se intuye un ligero crecimiento de los mismos con el incremento de la potencia. Esto puede ser debido a que se ha llegado a la saturación del plasma, por la cual, por más potencia de plasma que se aplique, no se descompondrá una mayor cantidad de especies Si-O-Si/Si-O-C y $\text{NH}_2/\text{C}=\text{N}$ del precursor APTES (Alba-Elías et al., 2011). Por tanto, se puede decir que, para mayores potencias, los valores de las intensidades de dichos picos serán prácticamente constantes independientemente de los parámetros utilizados en el proceso de plasma-polimerización.

Figura 4. Absorbancia de los picos Si-O-Si/Si-O-C ($1064-1074\text{ cm}^{-1}$) y $\text{NH}_2/\text{C}=\text{N}$ (1658 cm^{-1}) de las muestras $\text{S}_{2/350}$, $\text{S}_{2/450}$ y $\text{S}_{2/550}$



El análisis XPS fue utilizado para identificar la composición y los porcentajes atómicos de la superficie de los recubrimientos depositados sobre el sustrato TPE. La composición elemental superficial de los recubrimientos se muestra en la Tabla 3.

En relación a la composición atómica de los recubrimientos, la Tabla 3 muestra que las muestras recubiertas contienen una cantidad menor de carbono y mayor de silicio y oxígeno que el sustrato TPE sin recubrir. Además, la Tabla 3 ilustra cómo, al aumentar la potencia del plasma, el porcentaje atómico de carbono disminuye, probablemente debido a la descomposición de los grupos etoxi ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) (Jung et al., 2004) y los porcentajes atómicos de silicio y oxígeno aumentan. En cuanto al nitrógeno, su porcentaje no es muy significativo, pero se puede considerar constante con la potencia.

En relación a los ratios C/Si, C/O y O/Si de los porcentajes atómicos totales de los recubrimientos, se observa que los ratios C/Si y C/O disminuyen con la potencia y el ratio O/Si se mantiene prácticamente constante. Un incremento en la potencia utilizada en el proceso de plasma-polimerización, da lugar a un aumento del contenido de silicio en el recubrimiento, así como a una disminución del contenido de carbono; es decir, el ratio C/Si disminuye con la potencia. Esto implica que una potencia mayor facilita una mayor disociación de enlaces Si-O y Si-C (Yang et al., 2000; Shim et al., 2008; Jung et al., 2004). Por otra parte, el ratio atómico O/Si de 2 indica que la superficie del recubrimiento depositado tiene una estructura química similar a la del SiO_2 (Jung et al., 2004).

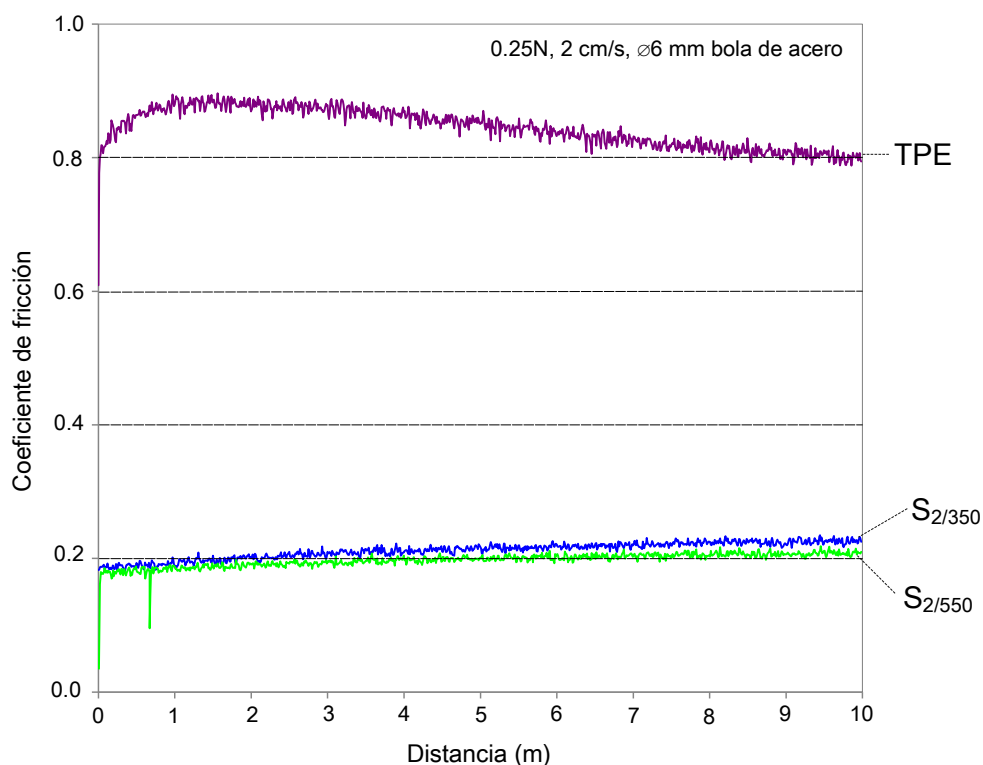
Tabla 3. Composición elemental de los recubrimientos y del sustrato TPE sin recubrir y de las muestras S_{2/350}, S_{2/450} y S_{2/550} y ratios C/Si, C/O y O/Si

Muestra	Composición elemental (%)				Ratios		
	C1s	Si2p	O1s	N1s	C/Si	C/O	O/Si
S _{2/350}	64.95	10.65	21.46	2.94	6.10	3.03	2.02
S _{2/450}	59.49	12.30	24.69	3.53	4.84	2.41	2.01
S _{2/550}	59.59	12.14	25.06	3.21	4.91	2.38	2.06
S _{TPE}	94.13	1.77	4.1	0	53.18	22.96	2.32

3.3. Propiedades mecánicas del recubrimiento

La Tabla 2 muestra los valores del coeficiente de fricción, tanto del sustrato sin recubrir como de las muestras recubiertas con un flujo de APTES de 2 slm y diferentes potencias de plasma (350 W y 550 W) y la Figura 5 muestra las gráficas de dichos coeficientes de fricción. Se observa una disminución apreciable de los valores de los coeficientes de fricción de las muestras recubiertas con respecto al sustrato TPE sin recubrir.

Figura 5. Gráficas de los coeficientes de fricción del sustrato de TPE son recubrir y de las muestras S_{2/350} y S_{2/550}



A partir de los resultados de los análisis tribológicos, se puede afirmar que las propiedades mecánicas del recubrimiento (coeficiente de fricción) están directamente relacionadas con la potencia de plasma utilizada en el proceso de deposición, así como con las principales características químicas y morfológicas de los recubrimientos identificados anteriormente en

los análisis SEM, AFM, FTIR y XPS. Así, el menor coeficiente de fricción (0.198) se consigue con la máxima potencia de plasma (550 W).

Respecto a la relación entre la morfología superficial del recubrimiento y el coeficiente de fricción se observa que a medida que aumenta la potencia del plasma, para un mismo flujo de precursor, aumenta el entrecruzamiento de los enlaces Si-O de la superficie, generando un recubrimiento más denso, con la consiguiente disminución del coeficiente de fricción (Bae et al., 2008 y Wu et al., 2008)

En relación al espectro FTIR, tal y como se ha indicado anteriormente, un aumento de la potencia supone un aumento de la intensidad del pico Si-O-Si/Si-O-C ($1064-1074\text{ cm}^{-1}$). En consonancia con trabajos anteriores (Alba-Elías et al., 2011) el aumento de este pico se traduce en una reducción del coeficiente de fricción.

4. Conclusiones

En la presente comunicación se describe un nuevo tipo de proceso de deposición de plasma a presión atmosférica para la producción de recubrimientos de SiOx sobre un sustrato polimérico (TPE). Se han llevado a cabo estudios específicos para analizar el efecto de la potencia utilizada en el proceso de plasma-polimerización en la morfología del recubrimiento y en las propiedades químicas y mecánicas para un flujo de precursor de 2 slm. De los estudios y análisis se observó una clara relación entre [a] las propiedades mecánicas del recubrimiento (coeficiente de fricción), [b] la morfología superficial del recubrimiento y [c] la intensidad de los picos principales Si-O-Si/Si-O-C y $\text{NH}_2/\text{C}=\text{N}$.

Se ha comprobado que la descomposición del precursor en la fase gaseosa del plasma es decisiva para la explicación de los resultados obtenidos. Entre las muestras analizadas la que posee el mayor grado de descomposición del precursor ($S_{2/550}$) tiene [a] alto grado de entrecruzamiento de los enlaces Si-O, [b] la mayor intensidad de los picos Si-O-Si/Si-O-C y $\text{NH}_2/\text{C}=\text{N}$ y [c] el menor coeficiente de fricción. Los conocimientos adquiridos sobre estas relaciones permitirán la aplicación de recubrimientos con más y mejores propiedades en futuros trabajos.

Para concluir, el mecanismo de aplicación de recubrimientos funcionales empleando plasma a presión atmosférica (APPJ) ha demostrado ser una técnica prometedora para la deposición de capas de SiOx sobre materiales poliméricos. Su simplicidad es especialmente valorada en la aplicación de recubrimientos a gran escala.

Aunque este trabajo ha sido llevado a cabo para estudiar las propiedades de los recubrimientos de APTES depositados sobre TPE, está previsto que estas propiedades particulares sean objeto de estudio en otros ámbitos de aplicación.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo de CSM Instruments (Suiza) y al Plan Riojano de I+D de la Comunidad Autónoma de La Rioja, a través del proyecto FOMENTA 2010/02.

6. Referencias

- Alba-Elías, F., Ordieres-Meré, J., González-Marcos, A. (2011). *Surface & Coating Technology*. 206, 234-242
- Babayán, S.E., Jeong, J.Y., Tu, V.J., Park, J., Selwyn, G.S., Hicks, R.F. (1998). *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7, 286-288

- Bae, I.S., Cho, S.J., Choi, H.J., Cho H.J., Hong, B., Jeong, H.D., Boo, J.H. (2008) *Prog. Org. Coat.* 61, 245-248
- Bakker, R., Verlaan, V., Van der Werf, C.H.M., Rath, J.K., Gleason, K.K., Schropp, R.E.I. (2007). *Surface & Coatings Technology.* 201, 9422-9425
- Biederman, H., Osada, Y. (1992). *Plasma Polymerization Processes, Elsevier, New York*
- Bulou, S., Le Brizoual, L., Miska, P., Poucques, L., Hugon, R., Belmahi, M., Bougdira, J. (2011). *Thin Solid Films.* 520, 245-250
- Bulou, S., Le Brizoual, L., Miska, P., Poucques, L., Hugon, R., Belmahi, M., Bougdira, J. (2011). *Surface & Coatings Technology.* 205, S214-S217
- Cuong, N.K., Tahara, M., Yamauchi, N., Sone, T. (2005). *Surface & Coatings Technology.* 193, 283-287
- Dubreuil, M.F.S., Bongaers, E.M., Lens, P.F.A. (2011). *Surface & Coatings Technology.* 206, 1439-1448
- Durrant, S.F., Rouxinol, F.P.M., Gelamo, R.V., Trasferetti, C.B., Davanzo, C.U., Bica de Moraes, M.A. (2008). *Thin Solid Films* 516, 803-806
- Essafti, A., Ech-Chamikh, E., Fierro, J.L.G. (2005). *Diamond & Related Materials.* 14, 1663-1668
- Guenther, M., Sahte, K., Suchaneck, G., Gerlach, G., Eichhorn, K.J. (2001). *Surface & Coatings Technology.* 142-144, 482-488
- Huang, C., Liu, C-H., Su, C-H., Hsu, W-T., Wu, S-Y. (2009). *Thin Solid Films.* 517, 5141-5145
- Jung, S.H., Park, S.M., Park, S.H., Kim, S.D. (2004). *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5483-5488
- Kim, J., Seidler, P., Wan, L.S., Fill, C. (2009). *Journal of Colloid and Interface Science.* 329, 114-119
- Kulisch, W., Popov, C., Boycheva, S., Jelinek, M., Gibson, P.N., Vorlicek, V. (2006). *Surface & Coatings Technology.* 200, 4731-4736
- Ma, Z., Zhou, J., Chen, Z., Xie, E. (2011). *Diamond & Related Materials.* 20, 475-479
- Majumdar, A., Schäfer, J., Mishra, P., Chose, D., Meichsner, J., Hippler, R. (2007). *Surface & Coatings Technology.* 201, 6437-6444
- Peng, Y., Zhou, J., Zhang, Z., Zhao, B., Tan, X. (2010). *Applied Surface Science.* 256, 2189-2192.
- Ramamoorthy, A., Rahman, M., Mooney, D.A., Don MacElroy, J.M., Dowling, D.P. (2008). *Surface & Coatings Technology.* 202, 4130-4136.
- Raupp, G.B., Shemansky, F.A., Cale, T.S. (1992). *J. Vac. Sci. Technol. B,* 10, 2422
- Sandrin, L., Silverstein, M.S., Sacher, E. (2001). *Polymer.* 42, 3761-3769
- Sawada, Y., Orgawa, S., Kogoma, M. (1995). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, 1661-1669
- Shim, J., Yoon, H.G., Na, S.H., Kim, I., Kwak, S. (2008). *Surface & Coatings Technology.* 202, 2844-2849
- Smirnova, T.P., Badalian, A.M., Yakovkina, L.V., Kaichev, V.V., Bukhtiyarov, V.I., Shmakov, A.N., Asanov, I.P., Rachlin, V.I., Fomina, A.N. (2003). *Thin Solid Films.* 429, 144-151
- Tran, N.D., Choudhury, N.R., Dutta, N.K. (2005) *Polymer International.* 54, 513-525

- Verheyde, B., Rombouts, M., Vanhulsel, A., Havermans, D., Meneve, J., Wangenheim, M. (2009). *Wear*. 266, 468-475
- Verheyde, B., Havermans, D., Vanhulsel, A. (2011). *Plasma Processes and Polymers*. 8, 755-762
- Volcke, C., Gandhiraman, R.P., Gubala, V., Raj, J., Cummins, Th., Fonder, G., Nooney, R.I., Mekhalif, Z., Herzog, G., Daniels, S., Arrigan, D.W.M., Cafolla, A.A., Williams, D.E. (2010). *Biosensors and Bioelectronics*. 25, 1875-1880
- Wu, L.Y.L., Chwa, E., Chen, Z., Zeng, X.T. (2008). *Thin Solid Films*. 516, 1056-1062
- Yang, M.R., Chen, K.S., Hsu, S.T., Wu, T.Z. (2000). *Surface & Coatings Technology*. 123, 204-209
- Yasuda, H. (1985), *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York
- Yasuda, N., Takagi, S-I., Toriumi, A. (1997). *Appl. Surf. Sci.* 216, 117-118
- Yin, Y., Liu, D., Li, D., Gu, J., Feng, Z., Niu, J., Benstetter, G., Zhang, S. (2009). *Applied Surface Science* 255, 7708-7712
- Zhou, F., Yue, B., Wang, X., Wu, X., Zhuge, L. (2010). *Journal of Alloys and Compounds*. 492, 269-276

Correspondencia (Para más información contacte con):

Fernando Alba-Elías.
Área de Proyectos de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica.
Universidad de La Rioja
C/ Luis de Ulloa 20, 26004 Logroño, La Rioja (España).
Phone: +34 941 299 276
E-mail: fernando.alba@unirioja.es