

ANTI-FRICTION COATINGS OVER TPE USING ATMOSPHERIC PLASMA

Sainz García, E.; Martínez Martínez, L.; Alba Elías, F.; González Marcos, A.

Universidad de La Rioja

This work analyzes the characteristics of coating films that are based on aminopropyltriethoxysilane (APTES) over a thermoplastic elastomer (TPE) substrate with an objective of reducing the superficial friction coefficient of TPE. An atmospheric-pressure plasma jet system (APPJ) with a dielectric barrier discharge (DBD) was used in this study. The coated samples were analyzed by Fourier-Transform Infrared with Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (FTIR-ATR) and tribological tests (friction coefficient and wear rate). The sample analyzed that experienced the highest degree of decomposition at a specific plasma power of 550 W and an APTES flow rate of 1.5 slm had the highest values of SiOSi and NH₂ peak intensity and the lowest average friction coefficient. The studies showed that the coated samples that contain a higher amount of forms of silicon and amines have lower friction coefficients. The results of this research permit one to conclude that APPJ with a DBD is a promising technique to use in coating SiO_x layers on polymeric materials.

Keywords: *Friction Coefficient; Plasma-polymerization; Thermoplastic elastomers*

APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ANTI-FRICCIÓN SOBRE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS EMPLEANDO PLASMA ATMOSFÉRICO

La presente comunicación analiza las características de recubrimientos basados en aminopropiltriétoxosilano (APTES) sobre sustrato un elastómero termoplástico (TPE) con el objetivo de reducir el coeficiente de fricción superficial del TPE. En este estudio fue utilizado un sistema de chorro por plasma atmosférico (APPJ) con una descarga de barrera dieléctrica (DBD). Las muestras recubiertas fueron analizadas mediante FTIR-ATR y ensayos tribológicos (coeficiente de fricción y tasa de desgaste). La muestra analizada que mostró el mayor grado de descomposición, recubierta con una potencia plasma de 550 W y con un flujo de APTES de 1,5 slm, posee las mayores intensidades de los picos de SiOSi y NH₂, y el menor coeficiente de fricción. Así, el estudio expone que las muestras recubiertas que contienen una mayor cantidad de formas de silicio y aminas poseen menores coeficientes de fricción. Los resultados de esta investigación permiten concluir que el uso del sistema APPJ con DBD se muestra como una técnica prometedora para recubrimientos de SiO_x sobre materiales poliméricos.

Palabras clave: *Coeficiente de fricción; Plasma-polimerización; Elastómeros termoplásticos*

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

1. Introducción

El uso de materiales basados en elastómeros ha aumentado debido a su alto rendimiento y a su relativo bajo coste [Bismarck et al. 1971]. Los elastómeros termoplásticos (TPE) son materiales poliméricos multifuncionales que combinan la procesabilidad de los termoplásticos y la elasticidad del caucho vulcanizado. Son materiales bifásicos que [a] poseen propiedades de los termoplásticos cristalinos o semicristalinos y de los elastómeros blandos y [b] permiten a los materiales de caucho ser procesados como termoplásticos [Spontak y Patel 2000; G. Holden 2011; Luzinov et al. 2000; Elleuch et al. 2007]. Los TPEs están caracterizados por su moderado coste, excelentes propiedades mecánicas (alta elasticidad, buena flexibilidad, dureza, etc.), alta resistencia a la tracción, oxidación y humectabilidad [Elleuch et al. 2007]. Estos elastómeros son muy utilizados en la industria del sellado del automóvil para producir componentes para diferentes piezas del automóvil. La elasticidad y el alto coeficiente de fricción de estos elementos aseguran su resistencia frente al agua, polvo y ruido. Sin embargo, este alto coeficiente de fricción puede ser un problema en algunas partes del vehículo, tales como las juntas en contacto con las ventanillas del vehículo, las cuales, por ejemplo, son normalmente flockadas. El presente trabajo se centra en el análisis de la deposición de recubrimientos poliméricos mediante plasma basado en los óxidos de silicio (SiOx) mediante el uso de aminopropiltriétoxosilano (APTES) como precursor, con el objetivo de reducir el coeficiente de fricción de la superficie del elastómero. En la literatura [Verheyde et al. 2011; Sawada et al. 1995] se pueden encontrar algunos ejemplos de deposición de recubrimientos basados en siloxanos que utilizan APTES como precursor para mejorar las propiedades tribológicas del caucho nitrilo butadieno hidrogenado.

Los recubrimientos de SiOx depositados mediante el método de Deposición Química de Vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD), son conocidos por sus propiedades específicas, tales como, su estructura química y el carácter protector del recubrimiento [Sawada et al. 1995]. Sin embargo, estos métodos de recubrimiento no son adecuados para productos fabricados con materiales sensibles al calor, tales como TPEs, debido a sus altas temperaturas de procesamiento [Huang et al. 2009].

El método conocido como *plasma-enhanced chemical vapor deposition* (PE-CVD) está caracterizado porque la deposición se realiza a temperatura considerablemente más baja que las utilizadas en otros métodos [Babayán et al. 1998]. Sin embargo, a pesar de la excelente eficiencia del recubrimiento, el uso de estos métodos está limitado debido al volumen restringido del reactor de plasma, el requerimiento de uno o más ciclos químicos y la necesidad de un ambiente de vacío.

El sistema de chorro de plasma a presión atmosférica (*Atmospheric Pressure Plasma Jet*, APPJ) es bien conocido en la literatura y su uso en la industria ha aumentado [Laroussi y Akan, 2007]. La utilización de un plasma a baja temperatura y presión atmosférica para la deposición de recubrimientos sobre polímeros está convirtiéndose en común. El coste de dicho proceso se ha visto reducido ya que no es necesario un ambiente de vacío. Además, los recubrimientos utilizados para mejorar las propiedades tribológicas de los materiales únicamente actúan sobre las capas más exteriores del sustrato expuesto al plasma. Trabajos previos de los autores de la presente comunicación [Alba-Elías et al. 2011] demostraron la viabilidad de la reducción del coeficiente de fricción de sustratos de EPDM (Etileno Propileno Dieno Monómero) –otro material utilizado en la industria del automóvil– empleando un sistema APPJ (PlasmaPlus®, Plasmatrete GmbH, Germany) [Ihde et al. 2010], para depositar finas películas de óxidos de silicio empleando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor. En este estudio se ha utilizado un sistema APPJ diferente, diferentes parámetros del proceso (caudal, potencia del plasma, gas de ionización, número de

pasadas, etc.), sustrato (TPE) y precursor (APTES). Concretamente, el sistema APPJ empleado ha sido el Plasma Spot® de VITO (Bélgica), la cual consta de un soplete de plasma trabajando a presión atmosférica [Rego et al. 2006].

El objetivo de este trabajo es la presentación de la relaciones encontradas entre: [a] los parámetros del proceso de plasma-polimerización –potencia de plasma y flujo de precursor (APTES)-, [b] la estructura química del recubrimiento y [c] el coeficiente de fricción medio y la tasa de desgaste.

Para entender las relaciones entre los parámetros del proceso de plasma-polimerización y las características químicas y funcionales de los recubrimientos de APTES depositados en el sustrato TPE, dichas muestras fueron analizadas mediante FTIR-ATR y test tribológicos.

2. Procedimiento experimental

Como ya se ha mencionado anteriormente, las muestras fueron recubiertas usando el sistema APPJ con tecnología DBD (*Dielectric Barrier Discharge*). Dicho sistema emplea una antorcha de plasma a presión atmosférica contenida en una pistola [Alba-Elías et al. 2011]. Este dispositivo fue desplazado a través de la superficie de las muestras mediante un movimiento de escaneo. La velocidad de la pistola fue establecida en 6 m/min y el ancho del recorrido fue de 2 mm. Cada muestra fue tratada primero con plasma sin precursor para la activación de la superficie. Seguidamente tras la activación, la muestra fue recubierta mediante un proceso consistente en 3 pasos. Es decir, la pistola pasó sobre el sustrato 3 veces con una duración de 37 segundos en cada paso. Durante los procesos de activación y recubrimiento fueron utilizadas diferentes potencias de plasma a 75 kHz (350, 450 y 550 W). El gas de ionización utilizado fue nitrógeno con un flujo de 80 slm. También se utilizó nitrógeno como gas portador. En este caso se probaron 3 flujos diferentes (1, 1.5 y 2 slm) a una sobrepresión de 1 bar. El líquido precursor APTES fue nebulizado con un atomizador para producir un fino aerosol. El tamaño de las gotas obtenidas estaba distribuido en un rango de 10-300 nm con una concentración máxima de 50 nm [Verheyde et al. 2011]. El N₂ como gas portador del aerosol, fue inyectado directamente en el chorro de plasma por una abertura de 0.5 mm. De lo contrario, la deposición del recubrimiento se habría producido dentro de la pistola y habría causado problemas de obstrucciones. Dado que el N₂ utilizado para la atomización no circula a través del plasma, no aumentaron la cantidad de especies activas debidas al gas de atomización. La distancia entre el chorro de plasma y el sustrato se mantuvo en 6 mm. Durante el proceso de recubrimiento, la temperatura del sustrato no superó los 90 °C.

Tabla 1. Etiqueta de cada muestra de acuerdo con el flujo de precursor y potencia de plasma utilizado en su recubrimiento

Muestra	Flujo de APTES (slm)	Potencia de Plasma (W)
S _{1/350}	1	350
S _{1/450}	1	450
S _{1/550}	1	550
S _{1.5/350}	1.5	350
S _{1.5/450}	1.5	450
S _{1.5/550}	1.5	550
S _{2/350}	2	350
S _{2/450}	2	450
S _{2/550}	2	550
TPE	-	-

El material utilizado como sustrato fue producido a partir de pellets de Santorene™ 121-67W175. Esto significa que la fase elástica es EPDM y la fase plástica es polipropileno (PP). La materia prima fue proporcionada por Kaufil Sealing Technologies SA (Logroño, España). Los pellets fueron introducidos en un molde para producir láminas de 300 x 200 x 2 mm. Las muestras fueron preparadas cortando las láminas en trozos de 100 x 50 x 2 mm. La tabla 1 muestra las referencias de cada muestra analizada, así como el flujo de precursor y la potencia de plasma utilizada durante el proceso de deposición. Para cada tipo de muestra se realizaron tres réplicas.

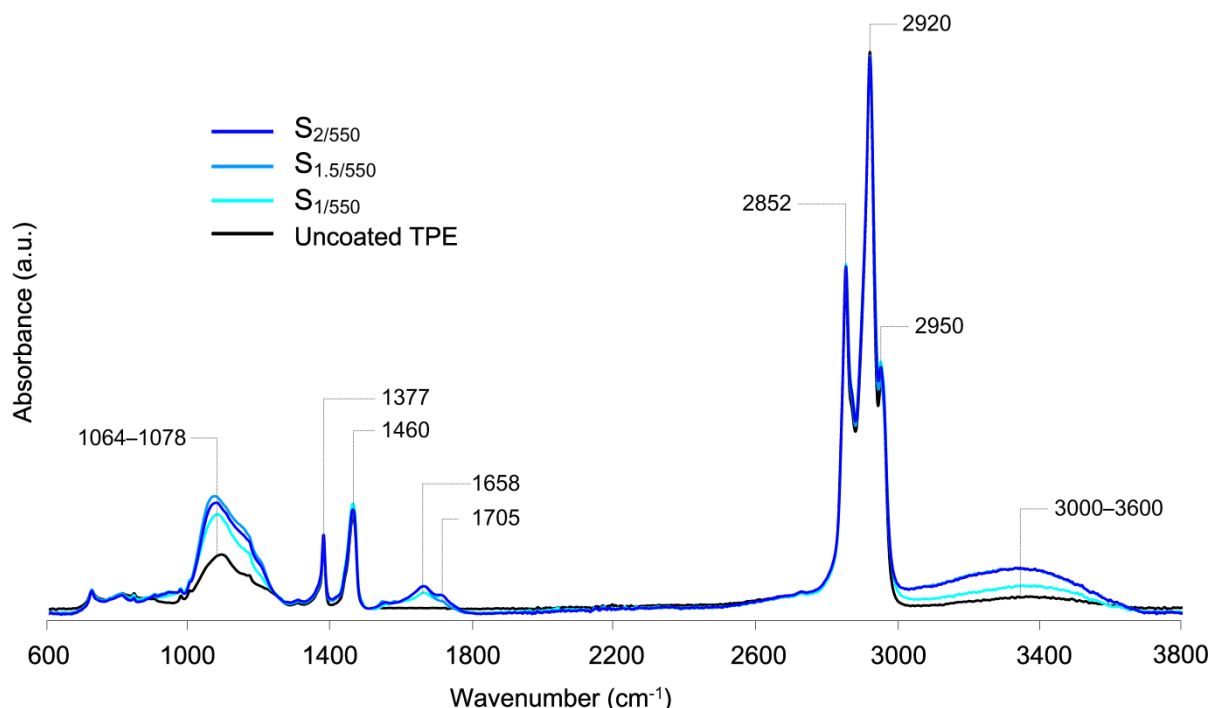
El siguiente equipamiento fue utilizado para la realización de los test necesario para el estudio del comportamiento de las muestras recubiertas. Para registrar el espectro FTIR-ATR se utilizó un espectrómetro BRUKER IFS 66. Un tribómetro *ball-on-disk* (CSM Instruments, Suiza) con una bola de acero 100 Cr6 de Ø6 mm y dureza HRC 60–62 fueron utilizadas para los tests tribológicos. La amplitud del test linear fue 6 mm, la carga normal 0.25 N, la velocidad 2 cm/s y la distancia total recorrida 10 m. La tasa de desgaste fue calculada mediante la medición del área de la sección transversal de la huella de desgaste por profilometría (perfilómetro ConScan, CSM Instruments). De cada muestra se obtuvieron 3 perfiles de la huella de desgaste, uno en el centro y dos a los lados de la huella, de los cuales se calculó el área media de la sección transversal.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis FTIR-ATR

Las Figuras 1 y 2 representan el espectro FTIR-ATR del sustrato TPE sin recubrir y de las muestras recubiertas a diferentes flujos de precursor (1, 1.5 y 2 slm) a una potencia de plasma de 550 W en la región de 600-3800 cm^{-1} . El espectro del sustrato TPE sin recubrir (Figuras 1 y 2) está caracterizado por varias bandas principales. En el rango de 600-1000 cm^{-1} , los picos pequeños corresponden a diferentes contribuciones de grupos funcionales. Los picos localizados a 721, 808, y 840 cm^{-1} están caracterizados por la vibración de balanceo del CH_2 , mientras que los picos localizados a 896, 973 y 998 cm^{-1} están caracterizados por la vibración de estiramiento asimétrico del C-C y balanceo asimétrico de CH_3 . Hay una gran banda de absorción a 1088 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del C-O, la cual es causada probablemente por una oxidación térmica que tiene lugar durante la transformación de los pellets en láminas. El pico a 1164 cm^{-1} está relacionado con el balanceo asimétrico del CH_3 , las vibraciones de C-H y el estiramiento asimétrico del C-C [Hong y Liao 1995; Ku et al. 2013]. El pico localizado a 1303 cm^{-1} es característico de la vibración *wagging* del CH_2 [Kim et al. 2009]. El pico localizado a 1377 cm^{-1} está relacionado con el modo de estiramiento asimétrico de $-\text{CH}_3$, mientras que el pico a 1460 cm^{-1} es atribuido a la vibración *scissoring* del $-\text{CH}_2$ [Alba-Elías et al. 2011]. Finalmente, se observan 3 picos relacionados con hidrocarburos saturados (CH_x) en la región de 2852-2950 cm^{-1} [Hong y Liao 1995; Bulou et al. 2011].

Figura 1. Espectro FTIR-ATR ($600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) de una muestra de TPE sin recubrir y muestras plasma-polimerizadas con una potencia de plasma de 550 W y un flujo de APTES de 1, 1.5 and 2 slm



Las mismas bandas que son observadas en el espectro característico del TPE, son también identificadas en las muestras recubiertas, sin embargo, las muestras recubiertas muestran un incremento notable en algunos de los picos del espectro de TPE, así como algunas bandas nuevas. Primero, es posible observar un incremento significativo en la intensidad del pico localizado en la región $980\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. El incremento de esta banda corresponde al solapamiento de los siguientes grupos: vibración de estiramiento de SiOSi [Lo et al. 2009, Kim et al. 2009], SiOC [Navamathavan y Choi 2007, Dubreuil et al. 2011] y OCH_2CH_3 [Kim et al. 2009] todos ellos relacionados con la fragmentación y, en algunos casos, el posterior reordenación de los grupos $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ del precursor. Segundo, aparece una nueva banda de absorción en la región $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ debido al solapamiento de los grupos amino (NH_2) [Dubreuil et al. 2011; Essafti et al. 2005] y la vibración de estiramiento del $\text{C}=\text{O}$ [Guenther et al. 2001]. Tercero, la banda localizada a 1571 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del enlace $\text{C}-\text{N}$ y a la flexión de las amidas secundarias NH [Dubreuil et al. 2011; Nazarpour et al. 2012]. Finalmente, la banda ancha localizada alrededor de $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ es debida al modo de vibración de estiramiento del grupo funcional OH . La intensidad de esta banda aumenta con el incremento en el flujo de precursor para una potencia de plasma dada. La intensidad de esta banda es mayor que la que se observa en el sustrato sin recubrir. Además, esta banda también aumenta con el incremento del flujo de precursor. Esta banda justifica la existencia del modo de vibración de estiramiento del grupo funcional OH en el recubrimiento. La presencia de este grupo es debida a la absorción de agua producida cuando las muestras son expuestas al aire tras su tratamiento, esto es, de la humedad del recubrimiento [Essafti et al. 2005; Durrant et al. 2008] y también de la existencia de amina primarias (modos de estiramiento simétrico y asimétrico del NH_2) que provienen del precursor APTES [Dubreuil et al. 2011; Volcke et al. 2005].

Se observa, para todas las muestras recubiertas, que el comportamiento de los picos relacionados con estas nuevas bandas depende en gran medida de los parámetros del proceso de plasma-polimerización. Para entender estas relaciones, se realiza a continuación

un análisis más profundo de la variación de la intensidad de estas bandas con el incremento de la potencia de plasma y flujo de precursor.

Figura 2. Espectros FTIR-ATR (900-1800 cm^{-1}), de la muestra de TPE sin recubrir y de las muestras recubiertas a [a] 1 slm, [b] 1.5 slm and [c] 2 slm a varias portencias de plasma desde 2350 a 550 W

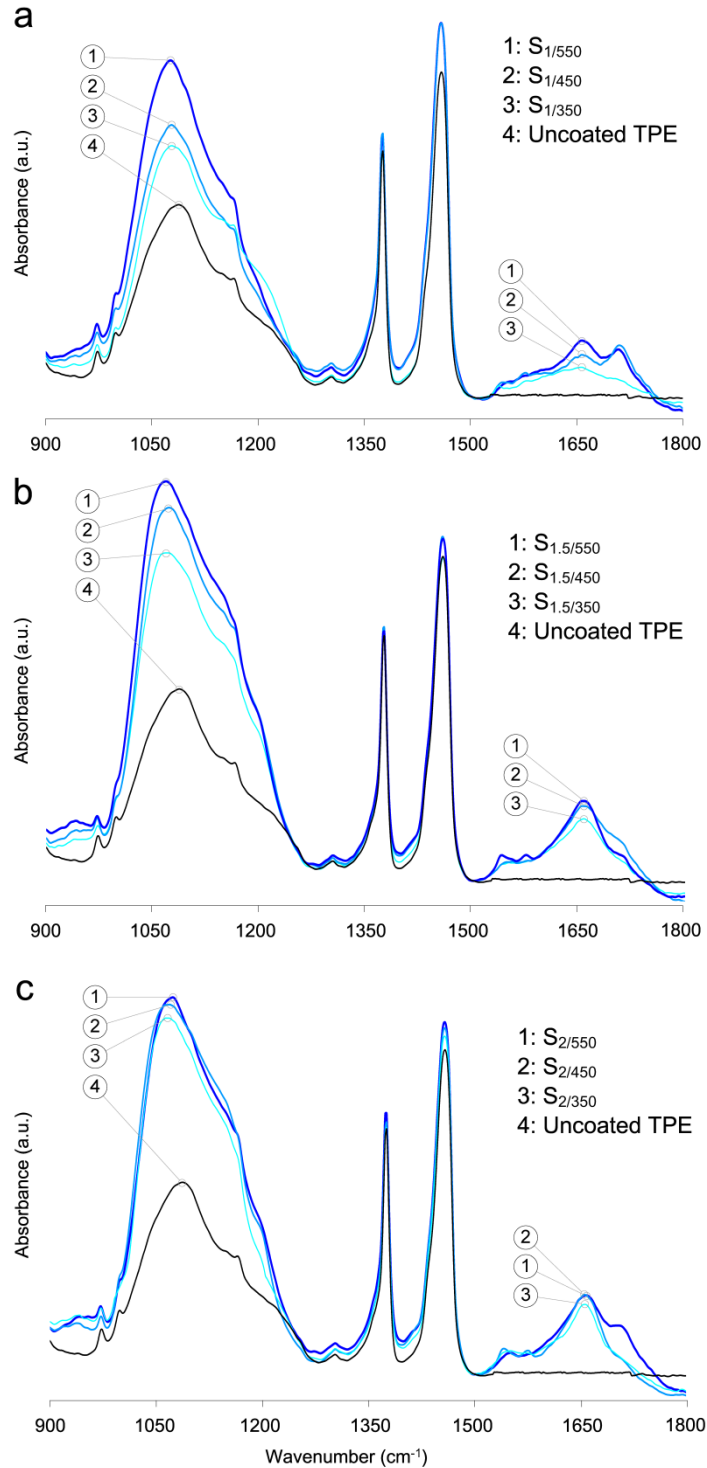
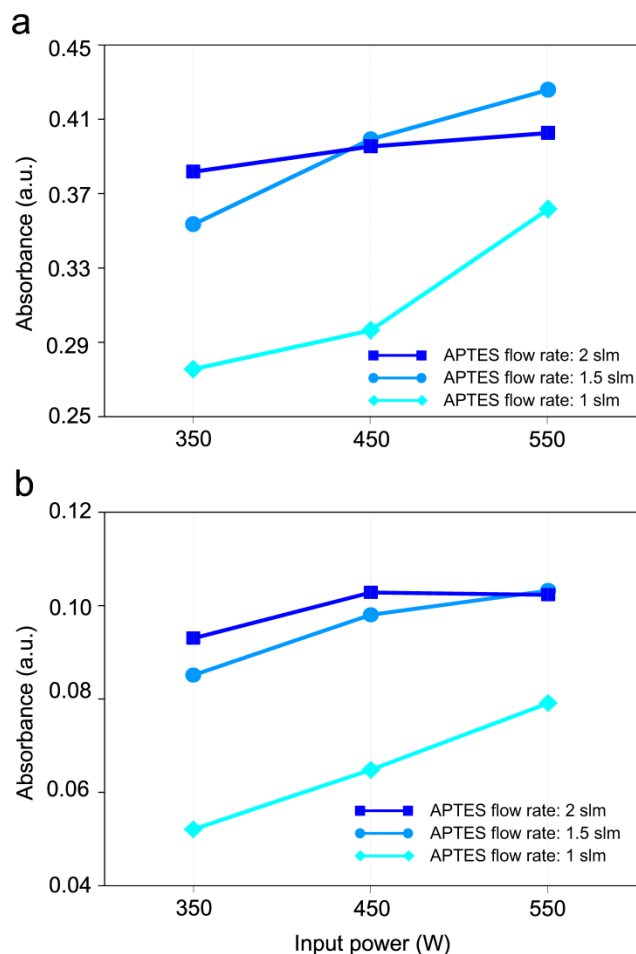


Figura 3. Absorbancia de los picos: [a] SiOSi, SiOC y OCH₂CH₃ (~1035 cm⁻¹) and [b] NH₂ y C=O (~1712 cm⁻¹) de las muestras recubiertas con un flujo de precursor de 1, 1,5 y 2 slm y una potencia de plasma de 350, 450 y 550 W.



La Figura 3 ilustra las absorbancias de los picos de estos grupos. En esta figura, se observa que, para cualquier flujo de APTES, un incremento de la potencia de plasma conduce a un incremento de la intensidad de estas bandas (980-1250 y 1600-1750 cm⁻¹) [Lo et al. 2009]. Con un flujo de APTES de 1 y 1.5 slm, un incremento en la potencia de plasma (de 350 a 550 W), se traduce en un incremento de la intensidad de estas bandas. Con un flujo de APTES de 2 slm, se produce también un incremento de la intensidad de las bandas, pero no es tan evidente con los mencionados para los otros flujos.

En la Figura 3, se puede ver que, cuando el flujo de precursor aumenta para una potencia de plasma dada, la absorbancia del pico de los grupos analizados (SiOSi y NH₂) también aumenta para la mayoría de las muestras. La relación entre el incremento de estos grupos y la potencia de plasma puede ser debido al incremento del grado de descomposición del precursor y, en algunos casos, a la posterior reorganización de las estructuras de enlace en el recubrimiento [Navamathavan et al. 2012]. Las absorbancias obtenidas con un flujo de precursor de 1 slm son menores que las obtenidas con mayor flujos de APTES (1.5 y 2 slm). Esto es probablemente debido a la menor cantidad de precursor disponible para depositar sobre el sustrato TPE.

Es posible identificar en la Figura 3 que la muestra S_{1.5/550} posee la máxima absorbancia para los dos grupos previamente mencionados. Además, se encuentra en dicha muestra la combinación óptima de potencia de plasma y flujo de APTES que proporciona el mejor grado de descomposición del precursor. Esta combinación específica no se da

necesariamente para el mayor valor de flujo de precursor utilizado (2 slm) [Alba-Elías et al. 2011].

El comportamiento de estos grupos que se observa en la Figura 3 es probablemente debido a la saturación del plasma con el precursor. Es decir, para una potencia de plasma dada, un incremento en el flujo de precursor reducirá las oportunidades de las especies activas para reaccionar con el precursor. Esto se traduce en una estabilización del número de grupos en estas bandas. Por lo tanto, se puede decir que, para una potencia específica de plasma, un incremento en el flujo de precursor, no tiene que traducirse necesariamente en un incremento de los grupos localizados en las regiones de 980-1250 y 1600-1750 cm^{-1} .

3.3 Ensayos tribológicos

Esta sección estudia las relaciones entre los parámetros del proceso de plasma-polimerización (flujo de precursor y potencia de plasma), las características químicas y el comportamiento tribológico (coeficiente de fricción y tasa de desgaste) de los recubrimientos de APTES. La Tabla 3 presenta las medidas del coeficiente de fricción medio y la tasa de desgaste del sustrato TPE y de las muestras que han sido recubiertas con diferentes combinaciones de flujo de APTES (1, 1.5 y 2 slm) y potencias de plasma (350, 450 y 550 W). Estas muestras fueron ensayadas aplicando 0.25 N a 2 cm/s durante una distancia de 10 m. En la Figura 6, que ilustra la variación del coeficiente de fricción de las muestras analizadas, se puede ver la estabilización del coeficiente de fricción al final de los ensayos. La Tabla 3 muestra sólo la tasa de desgaste de la muestra sin recubrir y de las muestras recubiertas con un flujo de precursor de 1 slm. Esto es porque la tasa de desgaste del resto de muestras (recubiertas con flujos de precursor de 1.5 y 2 slm) no pudieron ser determinadas, ya que no fue posible encontrar la huella de desgaste (*wear track*). Probablemente, la carga normal (0.25 N) aplicada durante la distancia de deslizamiento (10 m) no fue lo suficientemente importante como para producir una huella de desgaste que pudiera ser distinguida de las propias irregularidades de las muestras.

En vista de los resultados que aparecen en la Tabla 3 y Figura 6, las muestras recubiertas con un flujo de precursor de 1.5 y 2 slm tienen coeficientes de fricción menores que el sustrato TPE sin recubrir.

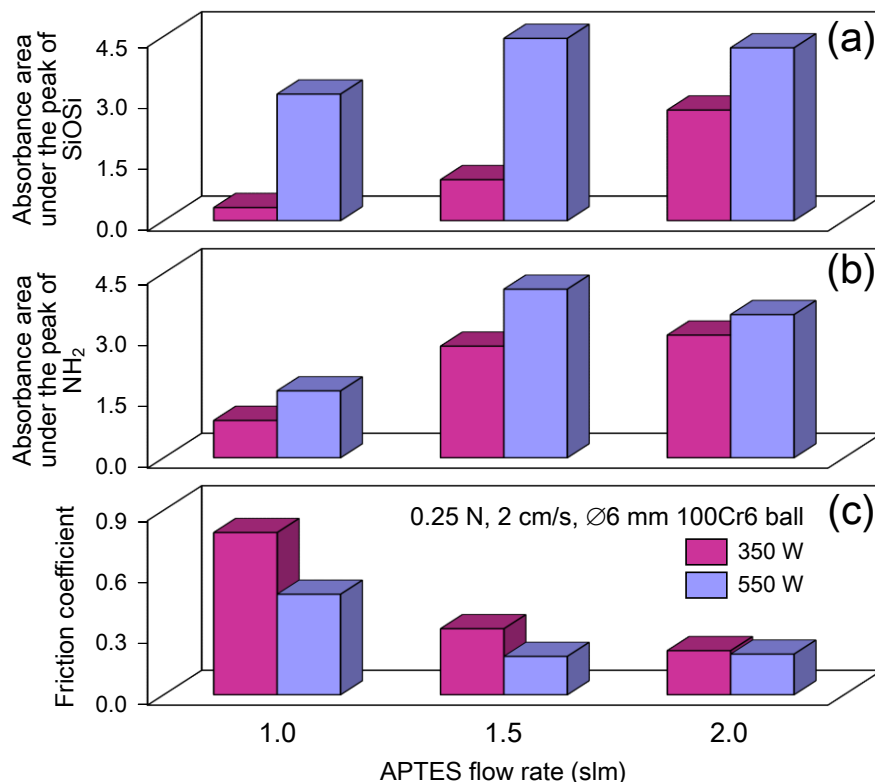
Tabla 3. Coeficiente de fricción medio y la tasa de desgaste del sustrato TPE y de las muestras que han sido recubiertas con diferentes combinaciones de flujo de APTES (1, 1.5 y 2 slm) y potencias de plasma (350, 450 y 550 W)

Muestra	Coeficiente de fricción medio	Tasa de desgaste ($10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
S _{1/350}	0.791 ± 0.040	3.82
S _{1/550}	0.490 ± 0.048	3.41
S _{1.5/350}	0.322 ± 0.036	-
S _{1.5/550}	0.187 ± 0.022	-
S _{2/350}	0.215 ± 0.012	-
S _{2/550}	0.198 ± 0.012	-
TPE	0.843 ± 0.028	12.63

Tal y como se ha mencionado en el ensayo FTIR, el especial comportamiento de la muestra S_{1.5/550} debe ser mencionado. Esta muestra (S_{1.5/550}) posee el menor coeficiente de fricción (0.187), aunque no se haya utilizado el flujo de precursor más alto. Los resultados obtenidos para el coeficiente de fricción están en consonancia con los obtenidos para la tasa de desgaste, ya que las muestras recubiertas con un flujo de precursor de 1 slm poseen el mayor coeficiente de fricción y fueron las únicas en las que se pudo identificar la huella de desgaste.

Para la determinación de la relaciones entre: [a] los parámetros del proceso de plasma-polimerización –potencia de plasma y flujo de precursor (APTES)-, [b] estructura química del recubrimiento y [c] coeficiente de fricción medio y tasa de desgaste, se muestran en la Figura 4 los resultados obtenidos en los ensayos FTIR-ATR, el espesor y análisis tribológicos de las muestras recubiertas con diferentes flujos de APTES (1, 1.5 y 2 slm) y diferentes potencias de plasma (350 y 550 W).

Figura 4. Absorbancia de los picos correspondientes a: [a] SiOSi, SiOC y OCH₂CH₃ (~1035 cm⁻¹) y [b] NH₂ y C=O (~1712 cm⁻¹), y [c] coeficiente de fricción de las muestras que han sido recubiertas con diferentes combinaciones de flujo de APTES (1, 1.5 y 2 slm) y potencias de plasma (350 y 550 W)



En relación al análisis FTIR-ATR, las Figuras 4 (a) y (b) muestran que valores de absorción de los picos de los grupos de SiOSi, SiOC y OCH₂CH₃ y NH₂ y C=O está inversamente relacionado con el coeficiente de fricción. Todas estas relaciones son coherentes con los resultados previos [Alba-Elías et al. 2011; Navamathavan et al. 2012], en los que un incremento de los grupos mencionados anteriormente permite obtener un menor coeficiente de fricción.

Los resultados de los ensayos tribológicos confirman que el coeficiente de fricción promedio está relacionado con los parámetros del proceso (flujo de precursor y potencia de plasma) en la misma medida que éstos últimos están relacionado con las principales características químicas de los recubrimientos que fueron identificados en los análisis FTIR-ATR.

La muestra S_{1.5/550} posee los valores más altos identificados en las Figuras 4 (a) y (b). Estas características químicas parecen justificar el que posea el menor coeficiente de fricción (0.187) dicha muestra (Figura 4 (c)).

4. Conclusiones

Un sistema de chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) fue utilizado para la deposición de recubrimiento de SiOx sobre sustrato TPE para la mejora de las propiedades tribológicas. Estudios específicos se han tenido en cuenta para el estudio del efecto de diferentes parámetros del mecanismo de plasma-polimerización sobre la estructura química, el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste del recubrimiento. De esos estudios y análisis, fue obtenida una clara relación entre el coeficiente de fricción promedio, la intensidad de los picos de los grupos SiOSi. Se ha identificado una saturación del plasma del proceso en los análisis FTIR. Es decir, aunque se observe un incremento en la intensidad de los picos de los grupos SiOSi y NH₂ con el incremento de la potencia de plasma para las muestras recubiertas con un flujo de precursor de 1 y 1.5 slm, existe una estabilización de la intensidad de los valores de los picos para las muestras recubiertas con un flujo de 2 slm. Parece que, para la misma potencia de plasma, un incremento en el flujo de precursor reduce las oportunidades de las especies activas de reaccionar con el precursor. Por lo tanto, se puede decir que, para una potencia de plasma específica, un incremento en el flujo de precursor no conduce necesariamente a un incremento en la intensidad de dichos picos. Esto puede estar relacionado con el grado de descomposición [Alba-Elías et al. 2011] de las muestras analizadas, ya que la que posee el mayor grado de descomposición ($S_{1.5/550}$) es aquella que muestra los valores de intensidad más altos de los grupos SiOSi y NH₂ y el menor coeficiente de fricción (0.187). Vale la pena mencionar que se ha alcanzado una reducción del 77.8 % del coeficiente de fricción con respecto al sustrato TPE sin recubrir (0.843). Así, el procedimiento de recubrimiento usado en este trabajo, que está basado en la aplicación de óxidos de silicio (SiOx), ha demostrado ser más eficaz que el utilizado en trabajos previos de estos autores [Alba-Elías et al. 2011]. En este último, sólo se aplicaron óxidos de silicio (SiOx). El resultado fue que el coeficiente de fricción de los sustratos EPDM que fueron recubiertos con una película de TEOS plasma polimerizado (el cual no contiene grupos amina) fue reducido un 60 %. En resumen, este trabajo ha mostrado un procedimiento prometedor para la reducción del coeficiente de fricción superficial del TPE a través de capas de SiOx a baja temperatura y presión atmosférica, especialmente considerando su simplicidad y conveniencia para el recubrimiento de sustratos a gran escala para necesidades industriales.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

- Alba-Elías, J. Ordieres-Meré, A. González-Marcos. *Surface & Coatings Technology*, 206 (2011) 234.
- Babayán, J.Y. Jeong, V.J. Tu, J. Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks. *Plasma Sources*
- Bismarck, W. Brostow, R. Chiu, H.E.H. Lobland, K.K.C. Ho. *Polymer Engineering and Science*, 48 (2008) 1971.
- Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Pouques, R. Hugon, M. Belmahi, J. Bougdira. *Thin Solid Films*, 520 (2011) 245.
- Dubreuil, E.M. Bongaers, P.F.A. Lens. *Surface & Coatings Technology*, 206 (2011) 1439.
- Durrant, F.P.M. Rouxinol, R.V. Gelamo, C.B. Trasferetti, C.U. Davanzo, M.A. Bica de Moraes. *Thin Solid Films*, 516 (2008) 803.

- Elleuch, K. Elleuch, B. Salah, H. Zahouani. *Materials and Design*, 28 (2007) 824.
- Essafti, E. Ech-chamikh, J.L.G. Fierro. *Diamond & Related Materials*, 14 (2005) 1663.
- Guenther, K. Sahte, G. Suchaneck, G. Gerlach, K.J. Eichhorn. *Surface & Coatings Technology*, 142/144 (2001) 482.
- Holden. *Applied Plastics Engineering Handbook*, (2011) 77.
- Hong, C.M. Liao. *Polymer Degradation and Stability*, 49 (1995) 437.
- Huang, C.-H. Liu, C.-H. Su, W.-T. Hsu, S.-Y. Wu. *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5141. *Science and Technology*, 7 (1998) 286.
- Ihde, R. Wilken, J. Degenhardt, A. Knospe, C. Buske, WO Patent No. 042459, 6 Oct. 2010.
- Kim, P. Seidler, L.S. Wan, C. Fill. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 114.
- Ku, I.H. Jung, K.Y. Rhee, S.J. Park. *Composites: Part B: Engineering*, 45 (2013) 1282.
- Laroussi, T. Akan. *Plasma Processes and Polymers*, 4 (2007) 777.
- Lo, W.S. Hung, S.H. Huang, M.D. Guzman, V. Rouessac, K.R. Lee, J.Y. Lai. *Journal of Membrane Science*, 329 (2009) 138.
- Luzinov, D. Julthongpiput, V.V. Tsukruk. *Macromolecules*, 33 (2000) 7629.
- Navamathavan, C. K. Choi. *Thin Solid Films* 515 (2007) 5040.
- Navamathavan, R. Nirmala, C.Y. Kim, C.-R. Lee, C.K. Choi. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73 (2012) 641.
- Nazarpoor, M. Shuguo, P.T. Fanson, O.S. Alexeev, M.D. Amiridis. *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 439.
- Rego, D. Havermans, J.J. Cools, WO Patent No. 081637, 6 Feb. 2006.
- Sawada, S. Ogawa, M. Kogoma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28 (1995) 1661.
- Spontak, N.P. Patel. *Current Opinions in Colloid & Interface Science*, 5 (2000) 334.
- Verheyde, D. Havermans, A. Vanhulsel. *Plasma Processes and Polymers*, 8 (2011) 755.
- Volcke, R.P. Gandhiraman, V. Gubala, J. Raj, Th. Cummins, G. Fonder, R.I. Nooney, Z. Mekhalif, G. Herzog, S. Daniels, D.W.M. Arrigan, A.A. Cafolla, D.E. Williams. *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (2010) 1875.