

Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico

VICENT FOMBUENA BORRÀS

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

“Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico”

Vicent Fombuena Borràs



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Esta editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional.

© Vicent Fombuena Borràs

Primera edición, 2012

© de la presente edición:

Editorial Universitat Politècnica de València

www.editorial.upv.es

ISBN: 978-84-8363-914-6 (versión impresa)

Queda prohibida la reproducción, distribución, comercialización, transformación, y en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de todo o parte de los contenidos de esta obra sin autorización expresa y por escrito de sus autores.



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico”

Autor:

Vicent Fombuena Borràs

Dirigida por:

Dra. Lourdes Sánchez Nácher
Dr. David García Sanoguera

Fecha de presentación:

TRIBUNAL

Presidente

Secretario

Vocal 1

Vocal 2

Vocal 3

**Als meus pares, germans i nebots
A Ana**

Agradecimientos

Deseo agradecer a la Dra. Lourdes Sánchez Nácher y al Dr. David García Sanoguera por su magnífica labor como directores de este trabajo y por la infinita paciencia que han demostrado.

Al Dr. Rafael A. Balart Gimeno por sus indispensables consejos y amplios conocimientos.

A mis compañeros de laboratorio Jose Manuel, Mado, Paco, Octavio, Matías, Dani, Isabel, Marina, Jose Miguel y todos aquellos que en algún momento han pasado por allí, por la ayuda prestada, consejos y, sobretodo, por haberme soportado durante la realización de la tesis.

Al Dr. Juan López Martínez como persona y científico.

Al Dr. Alfonso Jiménez y a todo su personal de la Universidad de Alicante por sus consejos y por la utilización de sus instalaciones y equipos.

Y en general a todos aquellos que han hecho posible este trabajo.

“Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico”

RESUMEN

Actualmente el polietileno es uno de los termoplásticos de mayor consumo en el mundo, con una demanda anual estimada de 60 millones de toneladas. La alta demanda del polietileno ha estado directamente relacionada con su versatilidad, sus buenas propiedades físicas y la competitividad económica de sus procesos de producción, ya que, además, se considera el polímero más barato. Varios puntos fuertes lo confirman como material idóneo para muchas aplicaciones: baja densidad, buena resistencia química y mecánica, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua y buenas propiedades eléctricas. Debido a este equilibrio entre propiedades químicas, físicas y económicas, el polietileno lo podemos encontrar en multitud de sectores industriales tanto de elevado como de bajo contenido tecnológico.

No obstante, presenta ciertas limitaciones en su aplicabilidad debido a sus propias características intrínsecas. Una de las principales limitaciones del polietileno, es en sectores industriales demandantes de materiales de alta calidad y prestaciones, y de mayor contenido tecnológico, como el sector de la automoción, construcción, industria alimentaria, interiorismo o aplicaciones deportivas, que requieren de una mejora en las propiedades adhesivas, no sólo del polietileno sino de todo el conjunto de los materiales poliméricos en sí, que debido a su naturaleza química no posean buenas propiedades adhesivas. Debido a esta demanda en los sectores industriales se requiere una búsqueda en la mejora de las propiedades de humectabilidad del polietileno.

En el presente trabajo se ha empleado un proceso con plasma atmosférico para mejorar la humectabilidad y las propiedades adhesivas de las láminas de polietileno. La mejora en las propiedades adhesivas se ha estudiado a través de los cambios de energía superficial a través de la determinación del ángulo de contacto para diferentes condiciones de tratamiento en función de la velocidad de paso y de la distancia existente entre la tobera de plasma y el sustrato de polietileno. Para ello se estudian los mecanismos de actuación del plasma atmosférico, analizando tanto los cambios químicos como físicos. Por otra parte, se realiza un estudio sobre la fuerza máxima de pelado en "T" y de cizalla, para uniones polietileno/polietileno con un adhesivo y tratadas con plasma atmosférico en diferentes condiciones. Por último para establecer la durabilidad del proceso y contestar a una necesidad industrial real se estudia el efecto del tiempo de almacenamiento mediante un análisis de la recuperación hidrofóbica del sustrato.

Los resultados muestran que el tratamiento con plasma a bajas velocidades de paso y baja distancia tobera/sustrato mejora sustancialmente la humectabilidad de las láminas de polietileno. El mecanismo principal de actuación del plasma es la activación superficial por inserción de especies polares, como demuestra el estudio mediante XPS. Estas especies son altamente reactivas, lo que repercute en la pérdida de humectabilidad observada en el estudio de envejecimiento. Además también existen cambios físicos como demuestra el aumento de la rugosidad y la pérdida de masa, que contribuyen de forma positiva a la mejora de las propiedades adhesivas. De forma general, se puede concluir que el tratamiento con plasma es un método muy interesante desde el punto de vista económico y medioambiental, ya que es un proceso de fácil implantación en un proceso productivo y que no genera residuos.

“Investigació en els mecanismes de millora de l’adhesió superficial de polietilè mitjançant tècniques d’alt rendiment mediambiental basades en plasma atmosfèric”

RESUM

Actualment el polietilè és un dels termoplàstics de major consum mundial, amb una demanda anual de 60 milions de tones. L’alta demanda del polietilè ha estat directament relacionada amb la seua versatilitat, les seues bones propietats físiques i la competitivitat econòmica dels seus processos de producció, ja que, a més, es considera el polímer més barat. Diversos punts forts el confirmen com material idoni per a moltes aplicacions: baixa densitat, bona resistència química i mecànica, falta d’olor, no toxicitat, poca permeabilitat al vapor d’aigua, i bones propietats elèctriques. Degut a aquest equilibri entre propietats químiques, físiques i econòmiques, el polietilè el podem trobar a multitud de sectors industrials tant d’elevat com de baix contingut tecnològic.

No obstant, presenta certes limitacions en la seua aplicabilitat degut a les pròpies característiques intrínseques. Una de les principals limitacions del polietilè, és en sectors industrials demandants de materials d’alta qualitat i prestacions, i de major contingut tecnològic, com el sector de l’automoció, construcció, indústria alimentària, interiorisme o aplicacions esportives, que requereixen d’una millora en les propietats adhesives, no només del polietilè, sinó de tot el conjunt de materials polimèrics en si, que a causa, de la seua naturalesa química no posseeixen bones propietats adhesives. A causa d’aquesta demanda en els sectors industrials es requereix una cerca en la millora de la humectabilitat del polietilè.

En el present treball s’ha emprat un procés amb plasma atmosfèric per millorar la humectabilitat i les propietats adhesives de les làmines de polietilè. La millora en les propietats adhesives s’ha estudiat a través dels canvis d’energia superficial a través de la determinació de l’angle de contacte per a diferents condicions de tractament en funció de la velocitat de pas i de la distància existent entre la tovera de plasma i el substrat de polietilè. Per a això s’estudien els mecanismes d’actuació del plasma atmosfèric, analitzant tant els canvis químics com físics. D’altra banda, es realitza un estudi sobre la força màxima de pelat en "T" i de cisalla, per a unions polietilè/polietilè més un adhesiu i tractades amb plasma atmosfèric en diferents condicions. Finalment per establir la durabilitat del procés i contestar a una necessitat industrial real s’estudia l’efecte del temps d’emmagatzematge mitjançant una anàlisi de la recuperació hidrofòbica del substrat mitjançant el càlcul de l’energia superficial i assajos de cisalla.

Els resultats mostren que el tractament amb plasma a baixes velocitats de pas i baixa distància tovera/substrat millora substancialment la humectabilitat de les làmines de polietilè. El mecanisme principal d’actuació del plasma és l’activació superficial per inserció d’espècies polars, com demostra l’estudi mitjançant XPS. Aquestes espècies són altament reactives, la qual cosa repercuteix en la pèrdua de humectabilitat observada en l’estudi d’envelliment. A més també existeixen canvis físics com demostra l’augment de la rugositat i la pèrdua de massa, que contribueixen de forma positiva a la millora de les propietats adhesives. De forma general, es pot concloure que el tractament amb plasma és un mètode molt interessant des del punt de vista econòmic i mediambiental, ja que és un procés de fàcil implantació en un procés productiu i que no genera cap tipus de residu.

“Research on the mechanism to improve the surface adhesion of polyethylene by techniques of high environmental performance based on atmospheric plasma”

ABSTRACT

Currently, the polyethylene is one of the thermoplastics of higher consumption in the world with an estimated annual demand of 60 million tons. The high demand of polyethylene has been directly linked to its versatility, good physical properties and the economic competitiveness of their production processes. Furthermore the polyethylene is considered the cheapest polymer. Several strengths confirmed as a suitable material for many applications: its low density, good chemical and mechanical resistance, lack of odor, non-toxicity, low permeability to water vapor and good electrical properties. Due to this balance between chemical, physical and economic properties, polyethylene can be found in many industrial sectors of both high and low technology content.

However, it has certain limitations in its applicability due to its own properties. One of the major limitations of polyethylene is given in industrial sectors that demand high quality materials and performances, and, also a greater technological content, such as automotive sector, construction, food industry, interior or sports applications. The products for these sectors require an improved of the adhesive properties. But not only polyethylene but the whole of other polymeric materials, that, due to its chemical nature, does not have good adhesive properties. Due to this demand in industry a search is required to improve wettability properties of the polyethylene.

In this paper we have used an atmospheric plasma process to improve wettability and adhesive properties of polyethylene sheets. The improvement in adhesive properties was studied by changes in surface energy through the determination of contact angle. The measures were made for different treatment conditions depending on the rate treatment and the distance between the nozzle and the polyethylene substrate. The action of atmospheric plasma is analyzed by chemical and physical changes. The variation of physical properties is measured by the variation of morphological changes and roughness. On the other hand, a study of the maximum peel strength "T" and shear has been performed, for polyethylene/polyethylene joins previously treated under different conditions of atmospheric plasma. Finally, the effect of storage time has been studied to establish the durability of the process to give an answer to a real industrial need. The study has been made by analyzing the hydrophobic recovery substrate calculating the surface energy and the shear tests.

The results show that plasma treatment at a low treatment rate and a low distance between nozzle/substrate improves substantially the wettability of polyethylene sheeting. The main mechanism of action of the plasma surface activation is by insertion of polar species, as evidenced by XPS study. These species are highly reactive, which results in loss of wettability observed in the study of aging. In addition there are also physical changes as demonstrated by increased roughness and mass loss, which contribute positively to improving the adhesive properties. In general, we can conclude that the plasma treatment is a very interesting from the standpoint of economic and environmental, as it is a process easily implemented in a production process that does not generate waste.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	9
JUSTIFICACIÓN	21
I. INTRODUCCIÓN	23
1. POLIETILENO	25
1.1. HISTORIA DEL POLIETILENO	26
1.2. PRODUCCIÓN Y CONSUMO	27
1.3. ESTRUCTURA DEL POLIETILENO.....	28
1.4. PROPIEDADES DEL PE	30
1.5. APLICACIONES DEL POLIETILENO.....	32
2. TECNOLOGÍA DE PLASMA	35
2.1. INTRODUCCIÓN AL PLASMA.....	35
2.2. TIPOS DE MODIFICACIONES SUPERFICIALES GENERADAS POR PLASMA.....	36
2.3. TIPOS DE GENERACIÓN DE PLASMA	38
2.4. PLASMA ATMOSFÉRICO.....	41
3. TEORÍA DE LA ADHESIÓN	44
3.1. INTRODUCCIÓN.....	44
3.2. VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS.....	45
3.3. MODOS DE FALLO.....	45
3.4. FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA.....	46

3.5.	SOLICITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS	47
4.	ESTADO DEL ARTE.....	49
4.1.	FUENTES DE INFORMACIÓN CONSULTADAS	49
4.2.	ANÁLISIS DE LA DOCUMENTACIÓN	51
II.	OBJETIVOS	59
1.	OBJETIVOS	61
2.	PLANIFICACIÓN.....	62
2.1.	CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUSTRATO DE POLIETILENO	62
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	62
2.3.	CARACTERIZACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DE LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	62
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA SUPERFICIE DE POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	62
2.5.	CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	63
2.6.	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL POLIETILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	64
2.7.	ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS SUPERFICIE DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	64
III.	EXPERIMENTAL	67
1.	MATERIALES.....	69
1.1.	POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE).....	69

1.2.	LIQUÍDOS DE CONTACTO	69
1.3.	ADHESIVO	70
2.	MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS	72
2.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	72
2.2.	EQUIPO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	72
2.3.	MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO	75
2.4.	CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES	77
2.5.	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS	78
2.5.1.	ENSAYOS DE PELADO EN “T”.....	78
2.5.1.	ENSAYOS DE CIZALLA.....	80
2.6.	CARACTERIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA DE LAS MUESTRAS. ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO.....	80
3.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	81
3.1.	DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA POR ARRANQUE DE MATERIAL	81
3.2.	TÉCNICAS MICROSCÓPICAS	81
3.2.1.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	81
3.2.2.	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	83
3.3.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	84
3.4.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	85
3.5.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	86
3.6.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	87

3.7. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	88
---	----

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 91

1. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL POLIETILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO..... 93

1.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO DE POLIETILENO	93
--	----

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	96
---	----

1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DE LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	110
---	-----

1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LA TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	115
--	-----

1.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LDPE MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	115
--	-----

1.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DE LOS CAMBIOS EN LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	121
---	-----

1.5. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO	140
--	-----

1.5.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	140
--	-----

1.5.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XPS.....	142
--	-----

1.5.3. CARACTERIZACIÓN DE CAMBIOS DE ESTRUCTURA CRISTALINA.	156
--	-----

1.6. CONCLUSIONES PARCIALES.....	157
----------------------------------	-----

2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL POLIETILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	160
2.1. OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO DE POLIURETANO	161
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE PELADO EN “T”	164
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA.....	177
2.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	187
3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	188
3.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO	189
3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS	207
3.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	211
V. CONCLUSIONES	215
VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS	223
VII.REFERENCIAS	227
APÉNDICES.....	249
ÍNDICE DE TABLAS.....	251
ÍNDICE DE FIGURAS	258

JUSTIFICACIÓN

El polietileno es el polímero con mayor consumo mundial, alcanzando una demanda anual superior a las 60 millones de toneladas. Los diferentes tipos de polietileno se clasifican principalmente en base a su densidad. En concreto el polietileno de baja densidad (LDPE) se puede encontrar en multitud de sectores industriales, tanto de elevado como de bajo contenido tecnológico. Sectores como el del envase y embalaje, donde se encuentran productos como bolsas, films, recubrimientos, envases para fármacos, son los que mayor demanda de LDPE requieren. Además existe gran demanda en el sector agrícola donde se utiliza en embalaje de productos alimenticios, impermeabilización de terrenos, contenedores, films, etc. Otros sectores como el juguetero, el automovilístico o el sector eléctrico para recubrimientos aislantes, son los demandantes de gran cantidad de LDPE.

La gran versatilidad de sus aplicaciones se debe principalmente a una interacción entre buenas propiedades físicas y químicas y a un reducido precio. El LDPE posee buena resistencia química y buenas resistencias mecánicas a tracción, al rasgado o perforación e incluso al impacto a bajas temperaturas. Además es permeable al agua, aislante eléctrico y no posee ni toxicidad ni olores.

No obstante el LDPE, al igual que el conjunto de las poliolefinas presentan ciertas limitaciones en aquellos productos finales donde se requiera una correcta adhesión, impregnación, aplicación de tintes y pinturas etc. Esta falta de interacción con otros componentes como adhesivos y pinturas se debe a la propia naturaleza química del LDPE. Su naturaleza apolar hace que interaccione muy poco con adhesivos, tintes y laminados de naturaleza polar. Esta limitación en su aplicabilidad limita su uso en sectores demandantes de productos de alta calidad y prestaciones, como son la industria automovilística, militar, aplicaciones deportivas, sector de la construcción y sector del mueble e interiorismo.

Actualmente se realizan una serie de tratamientos superficiales para modificar la baja interacción y conseguir mejores propiedades humectantes y adhesivas del polietileno. Estos procesos físicos y químicos tradicionales utilizan gran cantidad de energía y productos químicos como ácidos, y bases perjudiciales para el medio ambiente. Una alternativa a estos procesos tradicionales que ha generado gran interés en la comunidad científica durante los últimos años ha sido la tecnología de plasma. El tratamiento superficial mediante plasma es un proceso limpio desde el punto de vista medioambiental, ya que no emite ningún tipo de residuo y de fácil implementación.

Dentro de las diferentes tecnologías de plasma, el plasma bajo presión atmosférica presenta ciertas ventajas, ya que en comparación con el método en vacío, el proceso es más eficiente, ya que no requiere cámaras de vacío y permite trabajar en un proceso industrial en continuo. Además se pueden agregar sustancias al gas excitado de plasma para que sean dispersadas en la superficie del sustrato a tratar, para garantizar tratamientos anticorrosivos y aplicaciones de nanorecubrimientos y tintes. Además el tratamiento mediante plasma atmosférico destaca por su elevada flexibilidad, pudiendo variar la anchura del recubrimiento solamente con modificar la tobera generadora de plasma. Además este sistema garantiza la aplicación del plasma sin tener contacto con el sustrato tratado. Las distancias entre tobera generadora de plasma y velocidades de paso de las muestras se pueden ajustar en función de las necesidades a fin de obtener una modificación superficial deseada. Una vez aplicada la tecnología de plasma el producto está listo para procesos posteriores.

La tecnología de plasma atmosférico es el proceso que se utilizará en el presente estudio para tratar superficialmente los sustratos de LDPE, y mejorar sus propiedades de baja humectabilidad, y por tanto, sus propiedades adhesivas. El gas utilizado en el sistema de plasma atmosférico es aire a presión. No obstante, las variables del proceso deben ser optimizadas si se quieren aplicar a un proceso industrial real. En el presente trabajo se estudiará la influencia de la velocidad de paso y de la distancia entre la tobera generadora de plasma y la lámina de LDPE. Se analizarán los mecanismos de actuación del plasma, investigando los posibles cambios químicos y físicos llevados a cabo mediante el tratamiento con plasma atmosférico. Posteriormente se relacionarán estos cambios químicos y físicos con las propiedades adhesivas del LDPE, realizando un estudio sobre la influencia de las variables de proceso en la fuerza máxima de separación de una unión LDPE/LDPE en ensayos de pelado en "T" y en cizalla.

Finalmente, es conocido que el aumento de la hidrofiliadad provocado mediante el tratamiento con plasma atmosférico no es permanente. Debido a procesos de restructuración química y desaparición de especies químicas inestables, la superficie de LDPE tratada, tiende a recuperar su hidrofobicidad. Esta recuperación hidrofóbica debe ser cuantificada mediante un estudio de envejecimiento para poder ser aplicada a un proceso industrial. En concreto se estudia el envejecimiento durante 21 días de muestras tratadas a una temperatura de 25°C y 25% de humedad, simulando condiciones de almacenaje tradicionales. El estudio de la recuperación hidrofóbica se completa analizando la influencia del tiempo de envejecimiento de las muestras en la pérdida de propiedades adhesivas en ensayos de cizalla.

I. INTRODUCCIÓN

1. POLIETILENO

El polietileno (PE) es el polímero con mayor simplicidad química y estructural. Se representa con su unidad repetitiva $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Por su alta producción mundial, aproximadamente 95 millones de toneladas producidas anualmente, 2010, es uno de los polímeros más consumidos y con mayores aplicaciones, por lo que se denomina polímero de uso común o “commodity”. Es también el más barato y químicamente inerte. Se obtiene de la polimerización del etileno, de fórmula química $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ([1] CEP, 2010).

Mediante la polimerización por adición del etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental y en general tienen propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado. Este tipo de polímero se creó para usarlo como aislamiento eléctrico, pero después ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como film y para envases. Con el polietileno, se fabrican bolsas de los supermercados, frascos de champú, productos de uso doméstico y gran variedad de juguetes. Para ser un material tan versátil tiene la estructura más sencilla de todos los polímeros comerciales. La molécula puede representarse de manera esquemática como en la Figura 1 ([2] Juran, 1987) ([3] Domininghaus, 1992) ([4] Smith, 2009).

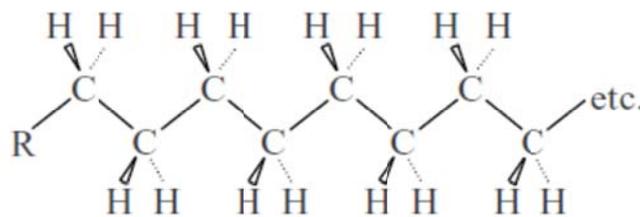


Figura 1. Estructura química del polietileno.

Las propiedades del polímero están relacionadas directamente con la longitud de la cadena de repetición monomérica y de la ramificación. Este factor hace que el polietileno tenga comportamientos y prestaciones muy distintas. En la Figura 2 podemos observar una representación gráfica de la estructura de polietileno con cadenas lineales, con zonas con un elevado ordenamiento estructural en sus cadenas, zona cristalina, y zonas con menor orden y una distribución de las cadenas menos uniformes denominadas zonas amorfas. La estructura del polietileno y su ordenamiento espacial se explicará ampliamente en los siguientes apartados ([5] Vasile and Pascu, 2005)

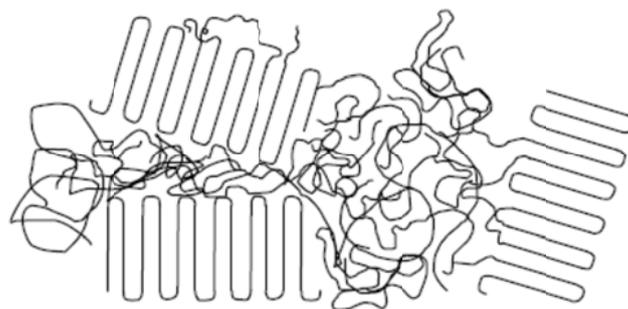


Figura 2. Estructura del polietileno con estructuras cristalinas y amorfas.

1.1. HISTORIA DEL POLIETILENO

En 1898 el químico alemán Hans von Pechmann sintetizó por casualidad el polietileno por primera vez. Posteriormente Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner analizaron químicamente la sustancia que Pechmann había descubierto casualmente. Descubrieron que contenía largas cadenas de $-CH_2-$ por lo que decidieron llamarle "polimetileno". Posteriormente, en 1933 el polietileno fue sintetizado como lo conocemos actualmente debido a que Reginald Gibson y Eric Fawcett estaban trabajando en un autoclave, cuando, debido a unos rastros de oxígeno del recipiente se sintetizó polietileno de forma casual. El proceso se consiguió aplicando una presión de unos 1400 bares y una temperatura de 170°C. En 1935 Michael Perrin ya desarrolló un proceso para la síntesis industrial del polietileno de baja densidad ([6] Morris, 2004) ([7] van der Vegt, 2006).

En un primer momento, el polietileno fue pensado para cubrir las necesidades de un material con buen recubrimiento eléctrico. En agosto de 1939, el comienzo de la segunda guerra mundial acaparó todo el consumo del polietileno realizado hasta el momento. Tras terminar la guerra, el polietileno fue usándose en nuevas aplicaciones debido a las propiedades versátiles del mismo. El siguiente paso fue el desarrollo de catalizadores que permitieron desarrollar la síntesis del polietileno a temperaturas y presiones inferiores ([6] Morris, 2004).

Los catalizadores tienen su propia historia: en 1951 el primer catalizador fue descubierto por Robert Banks y John Hogan. Era un catalizador de base de bióxido de cromo. Rápidamente, Karl Ziegler, desarrolló un sistema catalítico basado en compuestos de titanio y compuestos orgánicos de aluminio que conseguían trabajar en condiciones menos exigentes. Ambos sistemas se continuaron usando para la síntesis tanto del polietileno de baja densidad, LDPE, como el polietileno de alta densidad, HDPE ([2] Juran, 1987).

Los estudios sobre los catalizadores llevaron al alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta a conseguir el premio Nobel en 1963. Centraron sus investigaciones en conseguir catalizadores que realizaran la síntesis del polietileno en condiciones menos agresivas de presión y temperatura. Estos catalizadores desbancaron los catalizadores utilizados por Phillips que daban lugar a un polietileno de calidad heterogénea y por tanto un producto de bajas prestaciones.

En 1957, productos cotidianos como el "hula hoop", un juguete que consistía en un tubo circular de polietileno, consiguieron difundir el uso del polietileno sobretodo en Estados Unidos. No obstante, los estudios sobre catalizadores continuaron y en 1976 los alemanes Walter Kaminsky y Hansjörg Sinn descubrieron la síntesis por metallocenos. Estos catalizadores junto a la catálisis de Ziegler demostraron altas flexibilidades en las mezclas de olefinas y eteno, dando lugar a las bases que sirvieron para crear una alta gama de polietilenos de diferentes propiedades ([8] Harper, 2007) ([5] Vasile and Pascu, 2005).

1.2. PRODUCCIÓN Y CONSUMO

Los denominados plásticos de uso común o plásticos estándar, entre los que se encuentra el polietileno, constituyen el 75% de la producción total de plásticos a nivel nacional. Se aprecia un crecimiento sostenido en los últimos años, un promedio de un 10% anual, aunque en el año 2010 existe una ligera disminución de la producción a nivel nacional como consecuencia de la reducción de la actividad industrial durante todo el 2010 como consecuencia de la crisis económica por la que se atraviesa. El 2007 supuso el récord de producción y consumo en nuestro país con 3,9 y 4,7 millones de toneladas, respectivamente. Durante el periodo comprendido entre 2004 y 2010 los materiales que han experimentado mayores crecimientos en su consumo son el polietileno lineal de baja densidad, LLDPE, con un aumento del 75% respecto al anterior dato y un 17,5% anual y el policloruro de vinilo, PVC, que representa el 50% del aumento producido en este periodo de tiempo. El crecimiento viene impulsado fundamentalmente por los mercados del envase y la construcción ([1] CEP, 2010; [9] CEP, 2009).

En cuanto a la producción las tendencias son paralelas al consumo, con un crecimiento promedio del 5% anual en el periodo entre 2004 y 2010. España produce alrededor del 80% de los plásticos denominados “de uso común”, que consume, lo cual es una cifra importante y que conviene conservar. En los casos del polietileno de alta densidad, HDPE, polietileno de baja densidad, LDPE, y el año pasado el polietileno lineal de baja densidad, LLDPE, la producción ha crecido más que el consumo interno. El volumen de exportación supuso el 33% de la producción de plásticos de uso común. El mayor crecimiento de importación se da en el polietileno lineal de baja densidad, LLDPE con una subida del 80% en el periodo de tiempo estudiado ([10] Richardson, 2003).

En la Figura 3 se puede observar el consumo del polietileno de alta densidad, HDPE y del polietileno de baja densidad, LDPE ([1] CEP, 2010).

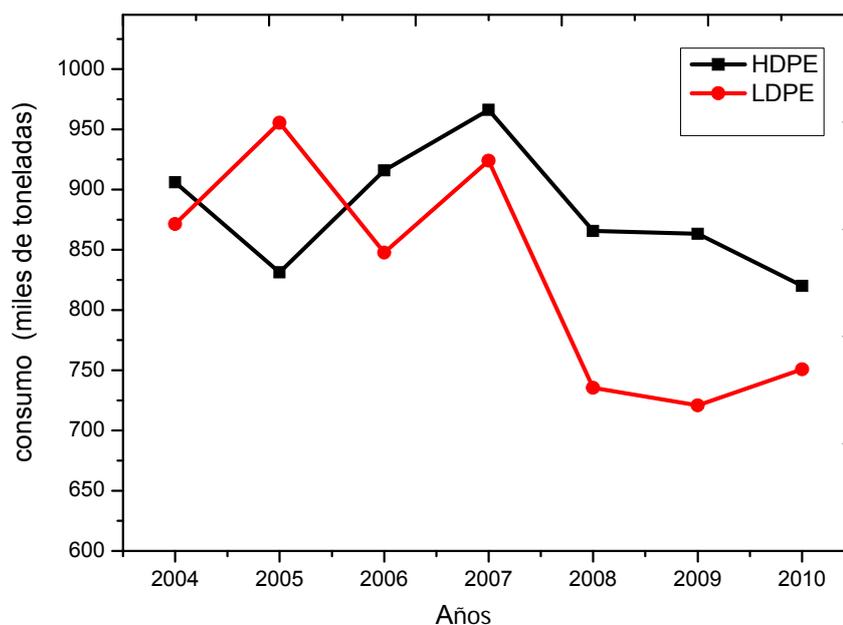


Figura 3. Consumo de HDPE y LDPE a nivel nacional entre los años 2004 y 2010.

La tendencia seguida por los dos tipos de polietileno en los siguientes años ha sido similar. Se observa como el LDPE y el HDPE sufrieron una bajada en su consumo nacional en el año 2006 pero que remonta debido al crecimiento de la actividad industrial en el año 2007, debido sobre todo al auge del sector de la construcción y el embalaje. Por último, a partir del año 2008 decrece el consumo como consecuencia de la recesión a nivel económico e industrial sufrida a nivel nacional.

1.3. ESTRUCTURA DEL POLIETILENO

Antes de describir las propiedades del polietileno examinemos con algún detalle la estructura química y física del polímero.

- **Estructura química**

La fórmula química del polietileno, tal y como se observa en la Figura 4, posee un análisis químico de un 85,7% de carbono y un 14,3% de hidrógeno. Este polietileno es resultante de un proceso de adición del etileno. La estructura de polietileno difiere de la de un alcano en las ramificaciones que sufren sus cadenas y el contenido de grupos olefínicos. Los grupos olefínicos son aquellos hidrocarburos caracterizados por tener al menos un doble enlace en su conformación. El polietileno puede poseer pequeñas trazas de otros materiales provenientes de los catalizadores utilizados, pero estos componentes no suelen superar el 0,1% en peso ([5] Vasile and Pascu, 2005) ([11] Abdel-Bary, 2003).

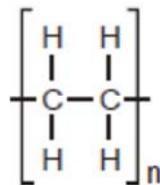


Figura 4. Unidad química repetida del polietileno.

El polietileno es clasificado según su densidad por convenio, por lo que los principales grupos son el polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) como se muestra en la Figura 5: ([4] Smith, 2009) ([11] Abdel-Bary, 2003)

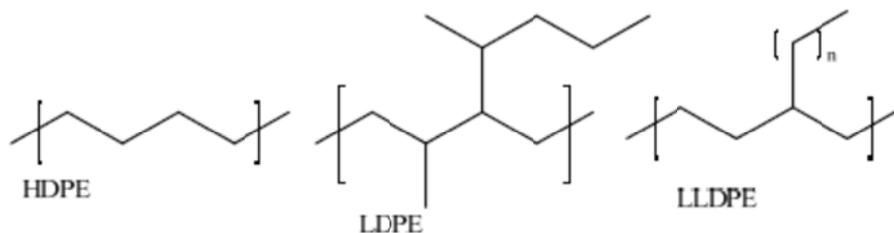


Figura 5. Estructura química de diferentes tipos de polietileno.

El polietileno de alta densidad, HDPE, es definido como el polietileno con una densidad de al menos $0,941 \text{ g/cm}^3$. El HDPE es producido industrialmente usando catalizadores Phillips, Ziegler-Natta o metallocenos. Este tipo de polietileno tiende a tener poca ramificación y un alto peso molecular. Las cadenas de polímero son predominantemente lineales dando lugar a agrupamientos cristalinos para maximizar las interacciones de Van der Waals. Esta propiedad hace del mismo un polímero con una relativa alta temperatura de fusión y de transición vítrea y dureza ([12] Vettese, 2009).

El polietileno de baja densidad, LDPE, es altamente ramificado con pesos moleculares relativamente bajos. Industrialmente se produce el LDPE con un proceso de radicales libres. Es definido como un polietileno con una densidad entre $0,910$ y $0,940 \text{ g/cm}^3$. Las ramificaciones tienden a tener una longitud arbitraria lo que desfavorece el agrupamiento de las cadenas. Esta propiedad hace del LDPE un polímero con una carencia de cristalinidad que le proporciona una menor temperatura de fusión y de transición vítrea.

El polietileno lineal de baja densidad, LLDPE, es un polímero lineal aleatorio con un grado de ramificación controlado y una longitud de cadenas específicas. El LLDPE tiene una densidad entre $0,915$ - $0,925 \text{ g/cm}^3$. Es típicamente producido polimerizando un alqueno con un etileno, usando normalmente, una catálisis de metallocenos o de Ziegler-Natta. Se puede modificar la cristalinidad teniendo un control sobre la longitud de las cadenas formadas. Este polímero tiene una fuerza de cizalla y una flexibilidad mayores que el LDPE.

Como se ha explicado, la condición ramificada de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido. En consecuencia, las propiedades físicas se refieren no sólo a un intervalo de pesos moleculares, sino también a cierto tipo de polímeros de cadena ramificada. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios y producir gran número de tipos de polietileno.

- **Estructura física del sólido**

Una de las características más importantes del polietileno es su grado de cristalinidad. En función de su grado de cristalinidad variará, por ejemplo, su punto de fusión. Por tanto un polietileno no ramificado es casi completamente cristalino y, por tanto, tienen un punto de fusión definido. En cambio un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina y parcialmente amorfa por lo que su punto de fusión no está tan definido, simplemente se aumenta su fluidez a medida que aumenta la temperatura hasta el estado completamente amorfo y fundido. En función del grado de ramificación de la cadena puede variar la cristalinidad de la molécula ([13] Mills, 2005).

A continuación se muestra en la Tabla 1 la relación entre ramificación y densidad/cristalinidad:

Tabla 1. Relación entre densidad, cristalinidad y ramificación de las cadenas de polietileno.

Ramificación (CH ₃ por 100 CH ₂)	Densidad a 20°C	Cristalinidad (%)
0 (polietileno)	0,99	95
1	0,96	80
2	0,94	72
3	0,92	60
4	0,91	55

De la tabla anterior se deduce que al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y su grado de cristalinidad ya que el polímero resultante tiene mayores zonas amorfas que impiden una correcta ordenación de las moléculas, por tanto disminuye la densidad del mismo. Otras propiedades como la dureza o la temperatura de transición vítrea, T_g, se ven afectadas por el grado de cristalinidad del polietileno. Por otra parte, otras propiedades como la resistencia a la tracción o la flexibilidad se ven afectadas en función del peso molecular medio del polietileno. Debido a que existen grandes variaciones posibles en el peso molecular medio y en el grado de ramificación de un polietileno, existen gran variedad de tipos de polietileno ([14] Girón, 2005).

1.4. PROPIEDADES DEL PE

El polietileno de alto peso molecular solo llega a ser transparente en secciones delgadas. Lo normal es que tenga un aspecto blanco y translúcido. Posee unas buenas propiedades de tenacidad y flexibilidad a temperatura ambiente, además de poseer una dureza relativamente baja que permite ser rayado con facilidad a temperaturas ambientales. Si se aumenta la temperatura, el polietileno va haciéndose cada vez más blando hasta fundir en torno a los 110°C, cuando se transforma en un líquido transparente. Si por el contrario, reducimos la temperatura drásticamente, el polietileno se vuelve más duro y rígido llegando una temperatura en la que es imposible doblarlo sin romperlo ([15] Fisher, 1997).

El movimiento del polietileno líquido es no newtoniano, es decir, a medida que aumenta la presión, la velocidad disminuye. Esta es una característica muy importante ya que muchos polietilenos se manejan en procesos industriales en estado fundido, en procesos de extrusión, inyección o moldeo. Por tanto muchos polietilenos comerciales se clasifican en función de la viscosidad del producto ([16] Tucker et al., 2002).

A continuación vamos a mostrar la influencia del peso molecular en la viscosidad del producto. Por ejemplo, a un polietileno con un intervalo de 20.000 a 30.000 unidades de peso molecular, si se le aumenta un 10% este peso molecular, la viscosidad resultante es prácticamente el doble. Además cuando el material fluye por un orificio, como en un proceso de extrusión o de inyección, las moléculas sufren una orientación. Esta orientación permanece en el estado sólido si la pieza se enfría rápidamente. Este grado de orientación depende de la longitud media de las cadenas y del grado de ramificación. Como consecuencia de esto, un polietileno de alto peso molecular, tiene mayor orientación de sus cadenas que los polietilenos de bajo peso molecular. Esta orientación disminuye, como es lógico, a medida que se aumenta la temperatura ([17] Peacock, 2008).

En la Tabla 2 se muestran algunas de las propiedades típicas del polietileno sólido.

Existen, no obstante, propiedades que son relativamente independientes del peso molecular. Por ejemplo, la densidad, el punto de fusión o la dureza son independientes del peso molecular. En cambio, otras propiedades como la resistencia a la tracción, la resistencia al choque, la flexibilidad a bajas temperaturas o el alargamiento a tracción si dependen en mayor medida del peso molecular ([3] *Dominghaus, 1992*).

Las propiedades mecánicas del polietileno si se ven influenciadas mayoritariamente por la historia térmica del material. Si un polietileno, por ejemplo, es enfriado bruscamente cuando se encontraba fundido, éste poseerá una menor cristalinidad y densidad, dando lugar a un polietileno más blando y flexible, y consecuentemente con mayores resistencias al alargamiento y flexibilidad. Esto es debido, principalmente, a que los mecanismos de ordenación de las moléculas, no han tenido tiempo de actuar, dando como consecuencia, un polietileno con unas moléculas más desordenadas, amorfas ([18] *James, 2007*).

Por el lado contrario, un enfriamiento lento o un recocido del material, elimina tensiones internas y como consecuencia se obtiene un producto cristalino, más duro y menos tenaz. También es menos probable que tenga una menor variabilidad dimensional tras un proceso donde se eleve la temperatura.

Tabla 2. Propiedades típicas para un polietileno de peso molecular aproximado de 25000 u.

Peso molecular medio	25.000 u
Viscosidad intrínseca (en tetranidronaftaleno a 75°C) (dlts/gr)	1
Punto de Fusión (°C)	110
Densidad (gr/cm ³)	
a 20°C	0,92
a 50°C	0,9
a 80°C	0,87
a 110°C	0,81
Coefficiente de dilatación lineal entre 0 y 40°C, por °C	0,0002
Aumento de volumen por calentamiento desde 20 a 110 (°C)	14
Compresibilidad a 20°C por atm.	5,5 x 10 ⁻⁵
Calor específico (J/kg·K)	
a 20°C	0,55
a 50°C	0,7
a 80°C	0,9
Índice de refracción	1,52
Módulo de Young (0-5% de extensión), (Kg/cm ²)	1.600
Resistencia a la tracción a 20°C. (Kg/cm ²)	150
Resistencia al choque (barra con muesca de 0,5 plg.), (Kg)	2,07
Dureza Brinell (bola de 2 mm de diám.) 3 Kg	2
Conductividad térmica (cal/ (seg) (cm ²) (°C /cm))	0,0007

En cuanto a las propiedades que del polietileno podemos destacar, sobresale que es insoluble en agua y sólo absorbe ésta en un grado muy limitado. La absorción de agua aumenta con la temperatura. Una propiedad importante del polietileno es su pequeña permeabilidad al vapor de agua. Por otro lado, el polietileno tiene una permeabilidad elevada a los vapores orgánicos y al oxígeno. Esta permeabilidad aumenta con la temperatura.

Las propiedades eléctricas, debido a su composición química, el polietileno tiene una conductividad eléctrica pequeña, un factor de potencia bajo y una resistencia dieléctrica elevada. Las propiedades eléctricas no son especialmente sensibles a la humedad en virtud de la absorción muy pequeña de agua por el polietileno; pero el factor de potencia es probable que aumente si se somete el polietileno a la oxidación ([18] James, 2007).

Otro de los factores que ha ayudado al polietileno a ser uno de los polímeros más usados, es su estabilidad química y su comportamiento inerte, debido principalmente a su estructura parafínica.

Sin embargo posee ciertas limitaciones, que se intentará resolver con la realización de este estudio, debido a su naturaleza apolar que le otorga una baja humectabilidad y por tanto unas propiedades adhesivas mejorables ([14] Girón, 2005).

1.5. APLICACIONES DEL POLIETILENO

La característica del mercado de PE cada vez depende más de la aplicación a la que se destine el material ya que la demanda de PE para soplado o films está muy ajustada a la oferta, mientras que en los tipos para inyección la situación es menos complicada, con esperados aumentos de producción de material, especialmente desde las nuevas plantas de Oriente Medio. A continuación se representa la división mundial de plásticos en general en función de los mercados ([1] CEP, 2010).

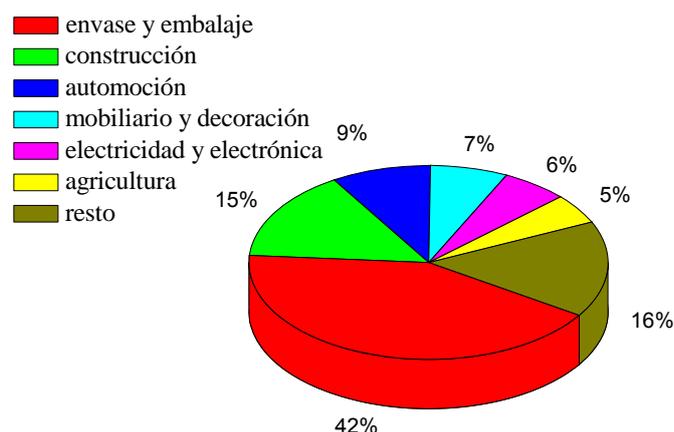


Figura 6. Consumo estimado de plásticos por mercados.

Las aplicaciones del polietileno son múltiples y variadas. Fácilmente se transforma en una película flexible por el procedimiento de extrusión soplado, la cual desempeña un papel dominante dentro del campo del envase y embalaje siendo éste uno de los sectores con mayor importancia con respecto al consumo mundial de polietileno.

Dentro de las diferentes variables que existen del polietileno, alta densidad, baja densidad o lineal de baja densidad, éste se puede utilizar tanto para envasado de productos alimentarios: legumbres, frutos secos, leche, aceites, etc., como productos no alimentarios: detergentes, jabones, productos farmacéuticos, pinturas, aceites de automoción, etc. Además se utiliza para realización de todo tipo de bolsas, así como recubrimientos de balsas, tuberías para gas, telefonía, agua potable, etc., fabricación de productos domésticos como recipientes y macetas, así como juguetes o productos de menaje ([19] Ashby, 2008) ([3] Domininghaus, 1992).

Además del sector de envase y embalaje, el polietileno tiene múltiples aplicaciones en sectores con mayor carácter tecnológico. Debido a su posible aplicación como espuma, el polietileno tiene buenas propiedades aislantes del sonido, del calor y con unas excelentes propiedades de absorción de los golpes. Este hecho provoca que se utilice en sectores de altas prestaciones como la construcción o la automoción, así como su utilización en de artículos para el ocio y la práctica deportiva ([20] Eyerer, 2010).

En el sector de la automoción el polietileno se utiliza en los interiores de los vehículos en el recubrimiento de salpicaderos, paneles de puertas, consolas, interiores de maleteros y asas. Los fabricantes de artículos para el ocio y la práctica deportiva utilizan el polietileno como protección contra lesiones, por ejemplo, los jugadores de jockey sobre hielo, los patinadores sobre hielo, sobre ruedas y los esquiadores, disfrutan de la comodidad de protectores de rodilla, barbilla, codo o cabeza realizados con polietileno. También se aplica para aislar las tuberías de los sistemas de calefacción. Por la misma razón, pero también para la absorción del ruido, se utilizan sobre suelos de cemento debajo de baldosas o parquet. Estas propiedades también permiten usarlas para aislar los tejados, una aplicación que se está popularizando en viviendas y oficinas ([21] Sanchis et al., 2008).

Seguidamente, la Figura 7 representa los sectores en los que se divide el consumo de HDPE y la Figura 8 muestra los consumos de LLDPE/LDPE a nivel nacional.

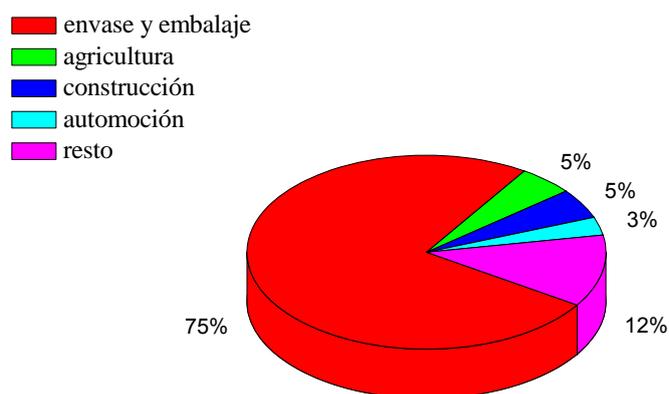


Figura 7. Consumo de HDPE a nivel nacional por mercados.

El sector del envase y embalaje consume prácticamente tres cuartas partes de la producción de HDPE seguido muy de lejos por la agricultura, con un 5%. Posteriormente entre la construcción y la automoción abarcan casi el 8% de la producción total. En cuanto al consumo de LLDPE/LDPE, continúa siendo el sector del embalaje el que consume el 70% de la producción mientras que la agricultura aumenta su porcentaje hasta un 15%.

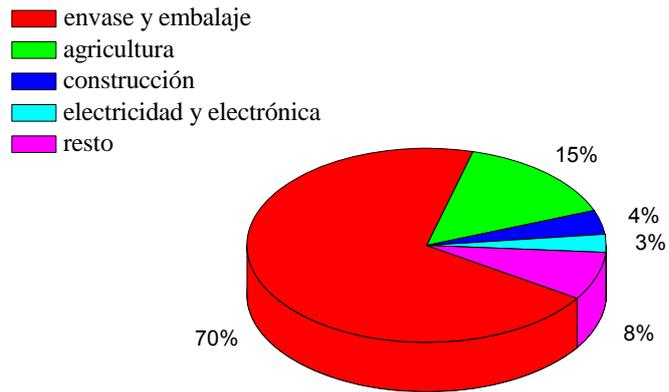


Figura 8. Consumo de LDPE y LLDPE a nivel nacional por mercados.

2. TECNOLOGÍA DE PLASMA

2.1. INTRODUCCIÓN AL PLASMA

El plasma es un gas ionizado que se caracteriza por su alta energía e inestabilidad y está compuesto de electrones, iones, fotones, átomos y moléculas de gas en cualquier estado de excitación. El nivel energético define el estado físico sólido, líquido o gaseoso. El estado del plasma, también denominado cuarto estado de la materia, constituye más del 99% del universo y presenta una carga eléctrica neta nula. Esto quiere decir que, en el plasma, existen idéntico número de componentes con carga positiva y con carga negativa. Los plasmas se crean por aplicación de energía en el gas constituido por estructuras electrónicas ordenadas y organizadas de las especies (átomos, moléculas), produciéndose así especies e iones excitados. Esta energía puede ser térmica, por corrientes eléctricas o por radiaciones electromagnéticas. Los componentes reactivos que contiene el plasma (iones, neutrones y radicales libres) se forman a partir de procesos de ionización, fragmentación y/o excitación producidos debido a colisiones de los electrones acelerados por el campo eléctrico con otros componentes presentes en el plasma. Durante el estado de plasma tienen lugar una gran variedad de reacciones de disociación y de recombinación, incluso para compuestos químicos sencillos ([22] *Claire Tendero a, 2005*) ([23] *Norihiro Inagaki, 1996*).

El creciente interés por esta tecnología se debe a que se trata de una técnica de fácil implantación en los procesos industriales y a que no genera ningún tipo de sustancia nociva para el medio ambiente. Actualmente se está utilizando el plasma para modificar superficialmente cualquier tipo de sustrato, ya que la energía que transporta el gas activado es suficientemente potente para producir una serie de efectos sobre la superficie del mismo que lo modifican y que a continuación explicaremos con más detalle. En el caso que nos ocupa en este estudio; las poliolefinas cuya apolaridad superficial dificulta sus propiedades adhesivas, se está utilizando tecnología de plasma para modificar superficialmente los sustratos poliméricos y así aumentar la humectabilidad y crear una mejora en las propiedades adhesivas ([21] *Sanchis et al., 2008*).

La aplicación de la tecnología de plasma en la industria fue expuesta por primera vez en 1956 por Paul Kassenbek del Instituto Textil de Francia, sometiendo la lana a la técnica de plasma por descarga corona. Al mismo tiempo, en la antigua Unión Soviética también empezaban a desarrollarse trabajos del mismo tipo. A partir de entonces, empieza a tomar protagonismo lentamente en Europa y Estados Unidos hasta que en la década de los 80 comienzan a implantarse los primeros procedimientos de utilización a nivel industrial. Todo sin dejar de lado los trabajos de investigación en este campo puesto que, desde entonces y hasta la actualidad, siguen siendo estudiados muchos aspectos relacionados con esta tecnología. ([24] *Hossain, 2006*), ([25] *Lii, 2002*)

El creciente interés por estas tecnologías puede explicarse por los dos factores siguientes:

- Las restricciones medioambientales impuestas por las legislaciones de varios países que dificultan los tratamientos químicos con productos altamente contaminantes. Existen tratamientos químicos para la modificación superficial que utilizan ácidos fuertes o incluso arenas para producir una abrasión con el inconveniente de generar un residuo en el proceso de producción nocivo para el medio ambiente ([26] *Park et al., 2003*).

- Mejor conocimiento de los procesos de plasma y de nuevos recursos para producirlo (tecnologías de vacío, alta frecuencia, microondas...) ([27] Brzezinski *et al.*, 2009).

2.2. TIPOS DE MODIFICACIONES SUPERFICIALES GENERADAS POR PLASMA.

El tipo de modificación o reacción depende de la naturaleza de los gases del plasma, el nivel de energía y de la naturaleza del sustrato. Los principales efectos fisicoquímicos que tienen lugar al tratar una superficie sólida ya sea textil, plástica, metálica, etc., mediante el plasma, son la pulverización (sputtering), el microarranque de material (etching), polimerización física o química y la modificación superficial, como se puede ver en la Figura 9 ([28] Chung *et al.*, 2004).

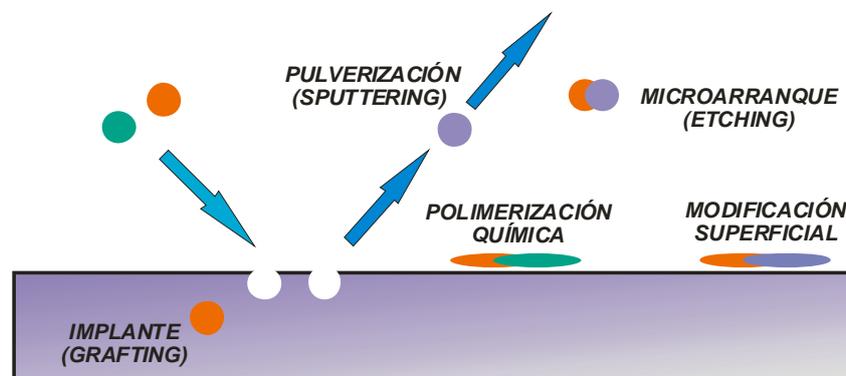


Figura 9. Efectos de modificación superficial del plasma.

La pulverización o “sputtering” se basa en el bombardeo intenso de un material o gas, ionizado gracias a las descargas eléctricas producidas entre dos electrodos, donde se pulverizan átomos en cascada que colisionan en la superficie del sustrato y que arrancan átomos de uno de los electrodos creando una capa con una rugosidad determinada. La técnica de pulverización se emplea asimismo para depositar recubrimientos delgados. Con la acción de una diferencia de potencial el gas ionizado se lanza contra el cátodo (llamado también blanco o target). El plasma generado al impactar con el cátodo lo erosiona arrancándole átomos y/o iones. Por la acción de una diferencia de potencial, el material ionizado es llevado hacia el ánodo, donde se deposita sobre un sustrato determinado, en condiciones específicas. En la superficie del material ocurren fenómenos que conducen la condensación del material ionizado, formándose de esta manera un material en configuración de películas delgadas ([29] Bozaci *et al.*, 2009) ([23] Norihiro Inagaki, 1996) ([28] Chung *et al.*, 2004) ([30] Martin, 2010).

El microarranque de material, conocido en inglés como “etching” se caracteriza por la existencia de un bombardeo menos intenso que en la pulverización o “sputtering”. Debido al bombardeo se forman cráteres que aumentan la rugosidad y que depende fundamentalmente de la masa de los átomos proyectados y de la energía de proyección, siendo variable el efecto de microarranque sobre el material. En materiales metálicos se eliminan los contaminantes orgánicos de la superficie del sustrato realizando en la misma una limpieza ([31] Ogata and Terashima, 2009). En el caso de polímeros, al ser enlaces más débiles, se produce la ruptura de enlaces covalentes presentes en las cadenas poliméricas de la superficie. Una de las aplicaciones del microarranque de material o “etching” consiste en el desengrasado o en la limpieza

para eliminar la capa superficial. Se utiliza para la quitar contaminantes orgánicos de la superficie del sustrato con el denominado "micro-etching". Esta degradación de la superficie se manifiesta, además con una pérdida de peso ([22] *Claire Tendero a, 2005*) ([32] *Gao et al., 2009*) ([33] *Gao et al., 2009*).

La plasmapolimerización consiste en depositar una fina capa de espesor inferior a una micra en la superficie. Este proceso puede utilizar cualquier gas monómero o vapor que contenga carbono o silicio. El plasmapolímero se formará a partir de fragmentos que son resultantes de la fragmentación del monómero bajo la influencia del plasma. La variedad de capas de plasmapolímero producidas puede aumentarse si mezclamos el monómero con gases que se utilizan normalmente en procesos de modificación. El resultado será una superficie que combina las ventajas principales del plasmapolímero con la funcionalidad de la superficie modificada por el plasma ([34] *Mitchel Shen, 1979*) ([35] *Tran et al., 2005*) ([23] *Norihiro Inagaki, 1996*) ([36] *Odian, 2010*).

En la activación o funcionalización el proceso cambia la estructura del polímero y su composición elemental en las primeras capas superficiales, permitiendo el anclaje de diferentes grupos funcionales en la superficie, dependiendo del tipo de gas empleado en la generación del plasma y de las condiciones generales del proceso. Los gases que normalmente se utilizan se muestran en la Tabla 3. Estos grupos insertados, ya que modifican la estructura superficial del sustrato, se pueden utilizar para incrementar la adhesión, la humectación, la biocompatibilidad o las propiedades inertes a la superficie. En el caso de la activación se reemplazan a escala superficial átomos por grupos altamente reactivos, cambiando la estructura del polímero y su composición elemental en las primeras capas moleculares. La implantación de grupos funcionales es el proceso más importante del tratamiento con plasma. Las especies presentes en el plasma interactúan con los grupos químicos de la superficie del sustrato, creando grupos hidroxil (-OH), carbonil (-CO), carboxil (-COOH), amino (-NH₂) y amido (-NHCO), etc, que modifican las propiedades de la superficie de polímeros de hidrofóbica a hidrofílica, incrementan la adhesión, la humectabilidad y la biocompatibilidad, fenómenos difícilmente aplicables por métodos convencionales. Además, la funcionalización se consigue con tratamientos medioambientalmente eficaces y con nula generación de residuos ([37] *Liu et al., 2003*) ([38] *Gancarz, 2003*) ([39] *Hollander and Kropke, 2009*)

Tabla 3. Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma.

GAS	APLICACIÓN
Oxígeno	Modificación de polímeros, limpieza, desengrasado, e hidofilización
Hidrógeno	Limpieza de metales, reducción de capas oxidadas
Gases nobles	Activación y desengrasado.
Nitrógeno	Activación de polímeros
Hidrocarburos, Etileno Etano, Acetileno, Metano	Polimerización
Fluorocarbono	Hidofilización, polimerización
Si-reactivos orgánicos	Polimerización

2.3. TIPOS DE GENERACIÓN DE PLASMA

Hay diferentes formas de inducir la ionización de los gases en función de la tecnología aplicada:

Descarga luminiscente o en inglés “glow discharge” (Figura 10): La tecnología de descarga luminiscente o “glow discharge” se lleva a cabo a presiones reducidas, 0,1 a 1 Mbar, siendo este el método que asegura la mayor y mejor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad de todos los sistemas conocidos en la actualidad debido principalmente a la abundancia de especies reactivas como el oxígeno o el nitrógeno presentes en el aire ([40] Wang et al., 2009). Estas especies reactivas inducen a la formación de radicales en las cadenas poliméricas que actúan como puente a la inserción de ciertos grupos en la superficie del polímero. El plasma se forma aplicando una corriente de baja frecuencia, 50 Hz, de radiofrecuencia entre 40 kHz a 13,56 MHz o incluso microondas, GHz, sobre un par de electrodos o sobre series de electrodos. Uno de los inconvenientes del plasma por descarga luminiscente es que se debe trabajar en cámaras con presión reducida, lo que es un inconveniente para poder aplicar esta tecnología a procesos de producción en series. Además se limita el tamaño de pieza a tratar en función del tamaño de cámara de vacío ([41] Drachev, 2005) ([42] Walsh et al.) ([43] Pandiyaraj et al., 2008) ([44] Reichen et al., 2009) ([45] Ma et al., 1999).

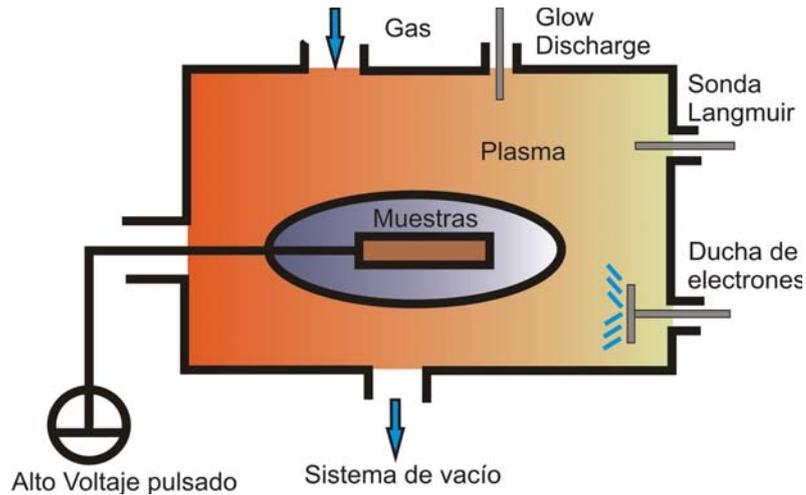


Figura 10. Principio de funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o "glow discharge."

Descarga corona (Figura 11): Se genera a presiones de gas ligeramente superiores o iguales a la presión atmosférica, aplicando alto voltaje a baja frecuencia en forma de pulsos sobre un par de electrodos cuya configuración puede ser de diversos tipos. Lo más común es encontrar electrodos de diversos tamaños y su tratamiento consiste en una serie de pequeñas descargas de tipo luminoso. Su no homogeneidad y sus elevados niveles de energía en zonas puntuales hacen de su empleo una cuestión problemática en la mayoría de los casos ya que produce una degradación sobre la superficie tratada. Además los efectos conseguidos con este tipo de plasma, como puede ser la activación superficial o el aumento de la humectabilidad en la superficie de los polímeros no es tan duradero como en otros procesos de plasma. Cuando un alto voltaje negativo es aplicado a uno de los electrodos, la descarga es una corona negativa y los iones positivos son acelerados a través del electrodo donde, los electrones secundarios son emitidos y acelerados dentro del plasma. Este movimiento de electrones se conoce como corriente. Colisiones inelásticas ocurren entre estos electrones de alta energía y las partículas pesadas, lo que induce a la creación de especies reactivas químicas. Los tiempos de duración son tan cortos como el tiempo necesario para crear el arco: cuando cada pulso termina, la descarga se extingue ([22] Claire Tendero a, 2005) ([46] Lynch, 1999) ([47] Yang and Gupta, 2004) ([48] Zenkiewicz et al., 2009) ([49] Sapieha et al., 1993).

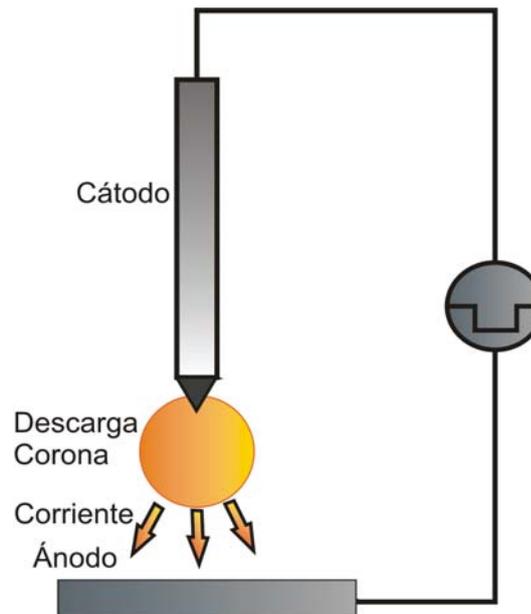


Figura 11. Principio de funcionamiento de un sistema de descarga corona.

Descarga de barrera dieléctrica (Figura 12): En este caso el plasma se forma aplicando un voltaje en forma de pulsos sobre un par de electrodos en los que al menos uno de ellos está cubierto por un material dieléctrico. Aunque también se crean descargas luminosas, estas suponen un avance en cuanto a la uniformidad obtenida con respecto a la generación de plasma mediante descarga corona. También éste es un proceso que se realiza a presión atmosférica. Por otra parte el salto que tiene que realizar el plasma entre los dos electrodos está limitado a unos pocos milímetros. El plasma gas fluye en este salto entre electrodos. La descarga es iniciada por una fuente de energía senoidal o pulsada ([22] Claire Tendero a, 2005) ([50] Teodoru et al., 2009; [51] Stohr et al., 2010).

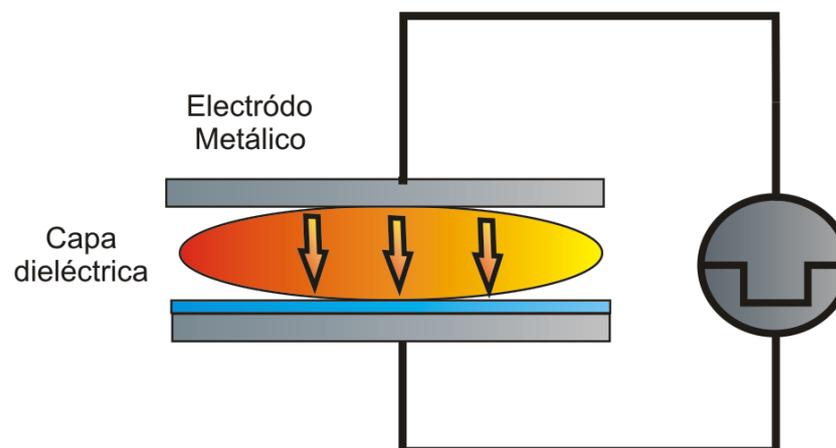


Figura 12. Principio de funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica.

Plasma atmosférico (Figura 13): El plasma a presión atmosférica trabaja como el de descarga corona, aunque en este caso, los dos electrodos están internos en la boquilla y el plasma se acelera mediante una tobera, hasta llegar a contactar con la pieza. El sistema consiste en dos electrodos concéntricos a través de los cuales el gas fluye. Por aplicación de un alto voltaje, entre 100 y 150 V, el gas es activado. La ionización del gas existe a partir de que la velocidad del gas es superior a los 12 m/s. La baja

fuerza inyectada al gas produce una descarga estable y un arco de transición. Este método produce una descarga con una superficie de acción entre 1,62 mm de anchura entre los dos electrodos concéntricos de aluminio ([22] Claire Tendero a, 2005) ([52] Urushihara and Nishino, 2009) ([53] Lachmann et al., 2009).

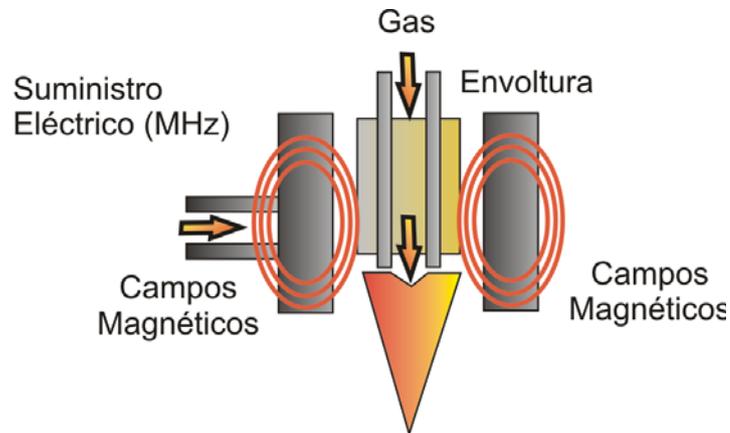


Figura 13. Principio de funcionamiento de una boquilla de un sistema de plasma atmosférico.

Estas cuatro técnicas se pueden dividir en dos tipos de sistemas de aplicación del plasma en superficies, según la presión existente en la zona donde se genera el plasma: plasma a baja presión y plasma a presión atmosférica.

En el primer caso, se realizan descargas a baja presión, en el que se puede introducir gases como nitrógeno u oxígeno para limpiar o activar las superficies. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que requieren potencias de mantenimiento también bajas. Normalmente, primero se realiza el vacío del sistema y posteriormente se introduce el flujo de gases deseado en la cámara de reacción. Existen máquinas de plasma de vacío de grandes dimensiones para la aplicación industrial, con el inconveniente de tratarse de un tratamiento en discontinuo en el que la producción se ralentiza ([54] Saxena et al., 2009) ([55] Ko and Cooper, 1993).

Por otro lado, el plasma a presión atmosférica, produce descargas eléctricas a presión atmosférica o superior, donde se encuentran gran cantidad de componentes que desarrollan procesos de recombinación proporcionales a las colisiones entre moléculas. Debido a que no es necesario realizar el proceso dentro de una cámara de vacío, el proceso es fácilmente implantable en un proceso productivo ya que permite el trabajo en continuo y una rápida funcionalización de la superficie tratada ([56] Keidar and Beilis, 2009) ([57] Tang et al., 2006) ([58] Chen et al., 2009).

En todo caso, sólo se han descrito las técnicas más utilizadas a nivel industrial, siendo el sistema a presión atmosférica objeto de estudio en este trabajo de investigación, por la fácil adaptación de la técnica a los procesos industriales actuales. Es por esto que se va a detallar en mayor profundidad la técnica de plasma por descarga a presión atmosférica.

2.4. PLASMA ATMOSFÉRICO

Los plasmas atmosféricos, habitualmente, son generados por energía eléctrica. El campo eléctrico transmite energía a la nube electrónica del gas activado, creándose un mayor movimiento de las especies cargadas. Esta energía existente en las especies de la nube electrónica se transmite a otras especies neutras del gas debido a

las colisiones producidas. Estas colisiones siguen una ley de probabilidad y pueden dividirse en colisiones elásticas e inelásticas. En el primer tipo, no existe intercambio de energía interna con las especies neutras, pero aumenta ligeramente la energía cinética. En el segundo tipo, la energía electrónica es suficientemente alta para que las colisiones modifiquen las estructuras electrónicas de las especies neutras y el resultado de la creación de especies o iones excitados, debido a las colisiones, es ligeramente energético ([22] *Claire Tendero a, 2005*) ([59] *Gonzalez and Hicks, 2010*).

La mayor parte de las especies excitadas tienen un tiempo de vida corto, emitiendo fotones hasta llegar al estado fundamental pero existen especies “metaestables”, que además de estar en estado excitado, tienen un largo tiempo de vida, porque su descomposición en forma de radiación, no permite que salga de este respectivo estado, descomposición que solo puede ocurrir si existe una transferencia de energía debida a las colisiones. Estas especies “metaestables” son aquellas que chocan contra la superficie del sustrato y lo activan superficialmente ([60] *Huang et al., 2010*) ([61] *Yamada et al., 2003*).

El sistema mecánico consiste en hacer pasar el sustrato por la boquilla a una velocidad y distancia determinada. Dentro de la tobera se produce una descarga eléctrica controlada. Mediante un chorro de aire dirigido a la descarga se separan los componentes reactivos del arco voltaico y salen fuera mediante la tobera. La alta tensión necesaria para la generación del plasma permanece en el interior de la tobera ([62] *Duan et al., 2007*) ([38] *Gancarz, 2003*).



Figura 14. Tratamiento de plasma a presión atmosférica.

El tratamiento de plasma en general dota a las piezas de una estabilidad química mayor que otros tratamientos de modificación superficial, ya que las piezas tratadas con plasma pueden ser almacenadas durante una semana o más en desecadores. Esto es debido a que la recuperación hidrofóbica no se realiza tan rápidamente en los tratamientos de plasma como en otros procesos químicos o fotopolimerizaciones. El objetivo es producir la activación de la superficie del material con el fin de hacerlo más receptivo a tintas, adhesivos, capas protectoras y otros, y así estos podrán penetrar mejor en la superficie de la capa activada. Es un equipo barato, limpio y fácilmente adaptable a procesos en línea ([23] *Norihiro Inagaki, 1996*).

Esta técnica se utiliza en sectores como el del juguete, donde el polietileno y otros materiales poliméricos tratados con plasma utilizan sistemas de coloración que son ecológicos, no tóxicos, evitando disolventes y metales pesados, utilizando para ello tintas a base de agua. El sector del envase también utiliza este tipo de tratamiento para la impresión en tapones, así como la industria médica lo utiliza para la impresión en materiales transparentes, como pueden ser, jeringuillas, tubos de ensayo, vasos de precipitados y otros utensilios médicos utilizados en laboratorios de investigación. En el sector de la electrónica encuentra una de sus mayores aplicaciones en planchas,

realizando microlimpiezas y activación de circuitos impresos antes de la aplicación del recubrimiento de conformación, así como, muchas otras aplicaciones como el tratamiento de DVD y CD para mejorar la adherencia de la capa ([63] *Bonizzoni and Vassallo, 2002*) ([64] *Ionita et al., 2009*).

Otras aplicaciones de la técnica son el desengrasado de las láminas de aluminio, producto de las grandes laminadoras de aluminio. La estuchería o cajas plegables de calidad es otra gran aplicación dentro del mundo del tratamiento por plasma, aunque se lleva el número uno el sector del automóvil, donde se tratan desde parachoques, salpicaderos, piezas del habitáculo, pegado de faros, hasta gomas de estanqueidad. ([65] *Bewilogua, 2009*) ([66] *Kan and Yuen, 2009*).

Al fin y al cabo, el pretratamiento se aplica a todo aquel proceso de pegado entre materiales de distinta naturaleza como pueda ser polimérico-metálico, polimérico-polimérico, cerámico-polimérico, etc. y limpieza de superficies, del tipo que sean. Es destacable la aplicación del tratamiento a materiales poliméricos, materiales altamente consumibles, como las poliolefinas, y en concreto el polietileno. Este material se utiliza cada vez más en el sector del automóvil gracias a la mejora que aporta el tratamiento a la adhesión de este con otros materiales poliméricos utilizados en el sector ([67] *Gisbert, 2006*).

3. TEORÍA DE LA ADHESIÓN

3.1. INTRODUCCIÓN

Un adhesivo se puede definir como una sustancia capaz de sujetar dos cuerpos mediante la unión de sus superficies. La junta de unión formada, parecida a un film o película, puede ser resistente a la tracción mecánica y a la agresión química y ser estable frente a la acción atmosférica, temperatura y tiempos de uso. Se llaman substratos o adherentes a los materiales que se pretende unir por mediación del adhesivo ([68] *Martín Martínez and Orgilés Barceló, 2005*).

Se denomina adhesión al conjunto de interacciones físicas o químicas que tienen lugar en la interfase adhesivo/adherente que dan lugar a la unión. La interfase es una región de grosor finito, normalmente menor de 0,1 μm , formada entre dos fases diferentes y en la cual tanto la composición como la energía varían continuamente desde el seno de una fase al de la otra ([46] *Lynch, 1999*).

La energía libre de superficie o energía superficial de un sólido permite determinar las interacciones físicas entre el mismo y otros sólidos, líquidos o gases. La energía libre de superficie ayuda a interpretar fenómenos como son la mojabilidad y adhesión entre otros, los cuales se encuentran íntimamente relacionados con las interacciones intermoleculares que pueden establecerse en la interfase entre la superficie del material y el medio que le rodea. Al contrario de lo que sucede con los líquidos, en un sólido no es posible la determinación directa de su energía de superficie debido a la falta de movilidad de sus moléculas, por lo cual se debe recurrir a evaluar las interacciones entre el sólido y diversos líquidos para realizar una estimación de dicha energía superficial ([69] *O'Connell et al., 2009*).

Una descripción termodinámica de los fenómenos de mojabilidad de los sólidos puede realizarse mediante la evaluación de la energía de superficie a partir de medidas de ángulos de contacto. Existe un campo de fuerzas, también denominada presión, en la zona interfacial no homogénea, en forma de gradiente perpendicular al plano de la interfase. Por otra parte, en el seno de cada fase, la presión es homogénea e isotrópica. Como consecuencia de ello, se crea una interfase debido al transporte de materia desde el seno de una fase a la zona interfacial. Al trabajo reversible necesario para crear una unidad de área interfacial se le denomina tensión superficial. Por lo tanto, la interfase se considera como un sistema termodinámico abierto que puede intercambiar con el medio, tanto materia como energía ([70] *Albella, 2004*) ([71] *Allen, 1992*).

En la fuerza de unión en la interfase de contacto, tienen una especial relevancia las fuerzas físicas de atracción y adsorción o fuerzas de van der Waals. Dichas fuerzas son tanto mayores cuanto más íntimo sea el contacto del adhesivo con las zonas a unir, es decir, cuanto mayor sea la mojabilidad. Por lo tanto, la resistencia de la unión adhesiva depende en gran parte del ángulo de contacto y de la capacidad adhesiva de la superficie ([72] *Dunn, 2003*).

El grado de mojado es un factor determinante a la hora de seleccionar el adhesivo idóneo para una aplicación, ya que determina la tendencia de un sustrato a ser unido a otro. Se considera que un adhesivo mojará a un sólido cuando la tensión superficial de éste sea mayor que la de sólido, es decir, cuando el ángulo de contacto (θ) que forma una gota de adhesivo sobre el sólido es menor de 90° ([68] *Martín Martínez and Orgilés Barceló, 2005*) ([73] *Martinez, 2001*).

La medida del ángulo de contacto puede ser de tipo estático o dinámico. En este caso se va a estudiar la medida de tipo estático. Por lo tanto el sistema formado por un sólido y un líquido, se encuentra en reposo o en estado estacionario. A su vez, un sistema en reposo puede estar en equilibrio estable, en su estado de mínima energía, o en un equilibrio metaestable, separado del estado de equilibrio por barreras energéticas ([74] Bilurbina, 2006).

3.2. VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS

Si se habla de las ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas, uno de los beneficios esenciales es que no se distorsionan los componentes, como sucede al soldar. Otras ventajas de la adhesión estructural es que la unión adhesiva ofrece anclajes de mayor rigidez en comparación con fijaciones mecánicas o soldadura por puntos, porque produce una unión continua en vez de hacerlo en un punto localizado, provocando una distribución tensional más uniforme sobre una superficie mayor. Además una unión bien diseñada tendrá una gran capacidad de absorción de energía de choque, así como buenas propiedades de amortiguamiento de vibraciones y de ruido. La unión adhesiva ha sido considerada como un proceso de bajo coste en términos de equipamiento. Los adhesivos actúan muchas veces como selladores, por lo que son utilizados para hacer estancas otras uniones mecánicas. Una unión adhesiva permite la unión de metales de diferentes propiedades electroquímicas, evitando fenómenos como la corrosión galvánica bimetálica. Por efecto ocupacional, también evitan la entrada de agentes corrosivos como la humedad y el aire ([75] Ebnesajjad, 2011) ([72] Dunn, 2003).

Sin embargo, estas uniones tampoco están exentas de problemas, existiendo algunas limitaciones en el proceso de adhesión como que los actuales adhesivos de altas prestaciones son epoxys o sistemas basados en disolventes. Estos últimos pueden provocar problemas medioambientales ([76] Vannessa Goodship, 2010). También requieren en muchos casos una preparación superficial para obtener buenos resultados y también tiempos de curado por calor prolongados con el fin de lograr la resistencia a la manipulación y funcional. Además si se trata de polímeros, los adhesivos presentan unas resistencias mecánica y térmica limitadas. Y por último las uniones adhesivas son difíciles de desmontar. Además no existen ensayos no destructivos que garanticen la resistencia de la unión adhesiva ([70] Albella, 2004; [71] Allen, 1992; [77] IHC, 1990).

3.3. MODOS DE FALLO

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. El mecanismo de unión depende de diversos factores como son la propia fuerza de unión de las interfases de contacto de los dos materiales y la cohesión, que es la fuerza que prevalece entre las moléculas dentro del adhesivo, manteniendo el material unido y que incluye fuerzas de Van der Waals y enlaces entre las propias moléculas del polímero ([71] Allen, 1992).

Algunos autores establecen la adhesión entre un sustrato y un adhesivo como la unión de eslabones, donde la unión rompe por el eslabón más débil Figura 15 ([78] Nihlstrand et al., 1997).

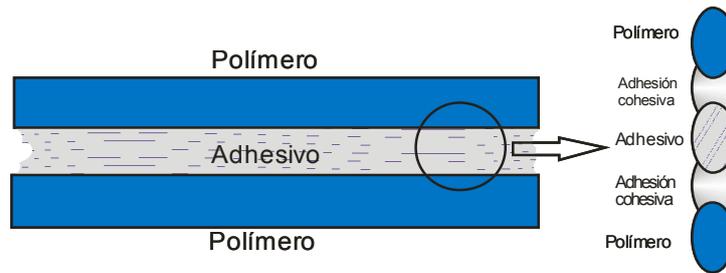


Figura 15. Fuerzas de cohesión y adhesión.

La adhesión de dos sustratos puede evaluarse simplemente realizando un ensayo de rotura de la unión adhesiva. Así, el fallo de una unión adhesiva puede ocurrir según tres posibles modos. El primer caso es una separación por adhesión, que ocurre cuando la separación se produce en la interfase sustrato/adhesivo. La separación cohesiva significa que la rotura se produce en el adhesivo. Y por último se puede producir la rotura del sustrato, que tiene lugar cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato/adhesivo ([79] Troughton, 2008).

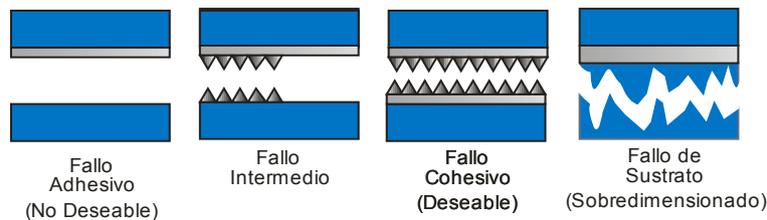


Figura 16. Modos de fallo de una unión adhesiva.

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva, Figura 16, es decir, que la separación nunca se produzca en la interfase sustrato/adhesivo. Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión depende de un gran número de factores que rara vez son controlables en su totalidad. Por el contrario, sí se pueden conocer las características mecánicas del adhesivo y, por tanto, se pueden predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de esfuerzos ([73] Martínez, 2001) ([19] Ashby, 2008).

3.4. FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA

Es importante conocer en detalle el proceso de formación de la unión adhesiva. Básicamente, los adhesivos y selladores químicos deben ser sustancias con propiedades muy específicas antes y después de realizar el ensamblaje. Antes del ensamblaje el adhesivo/sellador debe ser capaz de copiar la superficie de los materiales a unir o sellar entrando en íntimo contacto con ellas, es decir, debe cubrir incluso las microcavidades para mojar toda la superficie sobre la que se aplique ([11] Abdel-Bary, 2003).

Tras el ensamblaje el adhesivo/sellador debe mantener los sustratos unidos y/o funcionar como barrera químico-física para prevenir el ingreso o la fuga de líquidos, gases o contaminantes. Antes del ensamblaje, es decir, antes de que el adhesivo cure, existen determinados fenómenos que tienen un efecto directo sobre las interfases

adhesivas de la unión. La adhesión es un fenómeno superficial que precisa un contacto íntimo entre las fases involucradas. Los factores que entran en juego en esta fase preliminar son la relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato y las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar ([75] *Ebnesajjad, 2011*).

En cuanto a las propiedades reológicas, se sabe que dependiendo de la viscosidad o fluidez del adhesivo, tendremos una mayor o menor velocidad de penetración del mismo en las cavidades de la superficie del sólido, como puedan ser, picos y valles, poros o capilaridades e incluso rugosidades uniformes formadas por baños de ácido, chorreadora de arena, plasmas u otros procesos de modificación superficial ([73] *Martinez, 2001*).

La tensión superficial del sustrato tiene que ser mayor que la del adhesivo para que haya una buena mojabilidad entre las superficies a unir. Hay superficies poco polares como puede ser la superficie de un polietileno o polipropileno que se tratan superficialmente para aumentar sus propiedades polares y así mejorar su energía superficial. El proceso de curado de los adhesivos tiene lugar según mecanismos físicos y/o mecanismos químicos.

Los mecanismos físicos suceden en los denominados adhesivos prepolimerizados no reactivos, que son aquellos cuyo polímero ya existía antes de ser aplicado sobre la unión. Los pasos para el proceso de curado son la evaporación de un solvente que emulsiona o disuelve la base del adhesivo y el paso desde un estado fluido a temperaturas elevadas a un estado sólido a temperatura ambiente ([72] *Dunn, 2003*).

Los mecanismos químicos ocurren con los adhesivos reactivos o de polimerización durante la unión adhesiva. En éstos, el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc, se halla constituido por monómeros o cadenas oligoméricas que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando el adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Este mecanismo afecta fundamentalmente a las características cohesivas del material adhesivo ([80] *Press, 1998*) ([81] *Encinas, 2009*).

3.5. SOLICITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS

Los fallos más frecuentes cuando se emplean adhesivos son debidos al desconocimiento de los esfuerzos a los que va a estar sometido el ensamblaje. De hecho, dentro de ciertos límites, es viable proceder mediante determinadas reglas empíricas para diseñar y obtener adhesiones correctas. Aún así, cuando los esfuerzos son complejos es indispensable tener en cuenta todos los factores que puedan influir. En la práctica, esto quiere decir que la naturaleza y la magnitud de las tensiones que se esperan durante el servicio del ensamblaje deben conocerse antes de decidir el tipo de adhesivo que se debe emplear ([13] *Mills, 2005*).

Los esfuerzos mecánicos actúan sobre los conjuntos ensamblados como esfuerzos de tracción, de compresión, de flexión, de torsión y de cortadura, provocando así las tensiones. Incluso así, las tensiones no aparecen únicamente como consecuencia directa de transmitir fuerzas o energías, sino que también se pueden dar por la aparición de fenómenos secundarios que acompañan a los cambios de temperatura. Esquemáticamente, podemos hablar de cuatro tipos de solicitaciones sobre las uniones adhesivas: esfuerzos normales de tracción y compresión, esfuerzos de cortadura o cizalla, esfuerzos de desgarro y esfuerzos de pelado.

En los esfuerzos normales de tracción y de compresión las fuerzas son perpendiculares al plano de la junta adhesiva y están distribuidas uniformemente sobre toda el área, es decir, no existe ninguna zona de la unión que esté más cargada que otra. En los esfuerzos de cortadura o cizalla las tensiones son paralelas al plano de unión y también están uniformemente distribuidas sobre la unión adhesiva. En las muestras sometidas a esfuerzos de desgarro la fuerza no está distribuida uniformemente a lo largo de la unión y además no todo el adhesivo está trabajando al mismo tiempo y finalmente en los esfuerzos de pelado la tensión está localizada en una línea muy fina en el borde de la junta adhesiva. Este tipo de esfuerzos generalmente aparece cuando uno o los dos substratos son flexibles ([2] Juran, 1987) ([79] Troughton, 2008) ([30] Martin, 2010).

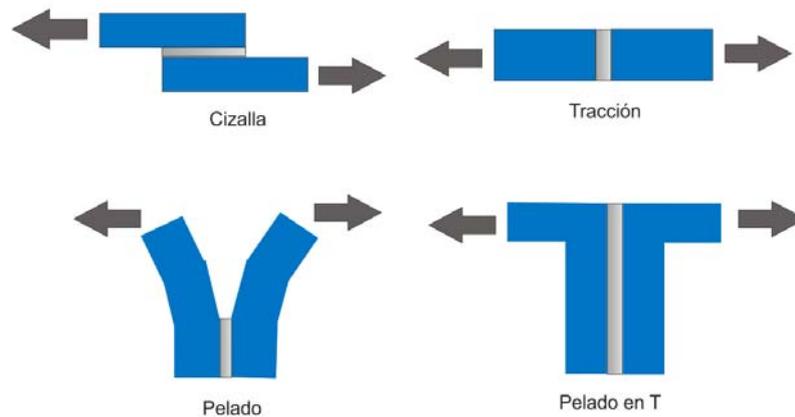


Figura 17. Principales sollicitaciones de las uniones adhesivas.

Para conseguir ensamblajes adheridos correctos hay que plantear durante la etapa de diseño un trazado que evite en lo posible esfuerzos que no sean de tracción o de cortadura en las uniones adhesivas ([82] Bin Lee and Kim, 2009).

Otro parámetro según el cual se pueden clasificar los esfuerzos mecánicos es según su duración y valor. Existen los esfuerzos transitorios que son consecuencia de un incremento único del esfuerzo hasta una carga máxima. Se emplean por los diseñadores para calcular la resistencia nominal de los adhesivos pero aparecen rara vez en la práctica. Los esfuerzos estáticos o permanentes son esfuerzos constantes que se prolongan a lo largo del tiempo, que si actúa en una dirección durante un periodo suficientemente largo, pueden provocar fenómenos de fluencia. En lo referente a los esfuerzos dinámicos, debemos distinguir entre los ciclos de esfuerzos regulares (vibratorios), en el que el adhesivo tiene que ser capaz de absorber la energía de deformación, lo que puede provocar la fatiga del material o irregulares (por golpes), en los que las consecuencias sobre una determinada unión adhesiva dependen de forma directa de la naturaleza de los substratos. No obstante la mayor parte de los esfuerzos son esfuerzos combinados. Por ejemplo, el esfuerzo mecánico está generalmente unido a una o varias influencias climatológicas, normalmente sin consecuencias, salvo en casos extremos. A largo plazo, tales influencias contribuyen al envejecimiento del ensamblaje, el cual engloba todos los procesos físicos, químicos y mecánicos al margen de las cargas propiamente dichas. El conjunto de estos fenómenos conduce a modificaciones e incluso a la destrucción de la capa de adhesivo. Para concluir, podemos decir que los esfuerzos transitorios, los esfuerzos estáticos y los esfuerzos cíclicos permiten cálculos de resistencia simples que pueden solucionarse mediante un buen diseño ([77] IHC, 1990) ([75] Ebnesajjad, 2011).

4. ESTADO DEL ARTE

Como base de partida de cualquier trabajo de investigación, es de vital importancia considerar la documentación previa referida al tema de estudio como un elemento decisivo a la hora de plantear la viabilidad del mismo y establecer las vías oportunas para alcanzar los objetivos planteados. Por este motivo, se ha realizado en el presente trabajo, como paso previo al estudio posterior, una revisión bibliográfica referente al estado de la tecnología del plasma y sus actuales usos y aplicaciones, con el fin de establecer una base sólida de documentación que sirva de apoyo al estudio posterior.

4.1. FUENTES DE INFORMACIÓN CONSULTADAS

En la actualidad, el uso de internet se ha convertido en la fuente principal de búsqueda de bases de datos y artículos relacionados con la temática de estudio. El uso de la red como vehículo de búsqueda permite realizar la búsqueda de una forma sencilla así como facilitar el acceso e implementar facilidades en el tratamiento de la información.

De las diversa bases de datos destacan por su volumen de datos las bases integradas en los "Citation Index", comprendida en tres series de bases de datos multidisciplinares que abarcan todas las ramas de la ciencia, las ciencias sociales, las humanidades y la artes. En la actualidad todas las series de los "Citation Index" están integradas dentro de la denominada "Web of Science". A su vez esta base de datos está englobada en una plataforma denominada "Web of Knowledge", esta plataforma permite la consulta internacional de las siguientes bases de datos:

- "Web of Science": Bases de datos que permite la búsqueda de artículos científicos, dispone de un índice de citas desde 1945.
- "Journal Citation Report on the Web": Ofrece información de una gran cantidad de publicaciones, factor de impacto de las publicaciones por año, citas referidas,...
- "Derwent Innovation Index": Amplia base de datos de patentes.
- "ISI proceedings": Base de datos de actas en congresos.
- "Current Contents Connect": Boletín de sumarios multidisciplinar.

Para la búsqueda realizada en español cabe mencionar la poca profundidad de búsqueda encontrada y su enorme limitación en bases de datos en lengua española. Tan solo destacar que existe una base de datos bibliográfica denominada "ICYT", elaborada por el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología. Analiza revistas, informes, congresos, libros electrónicos, etc. publicados desde 1979 hasta la actualidad. Existe también una base de datos dedicada a patentes españolas, denominada "esp@cenet". Además hay una base de datos de tesis doctorales denominada "Teseo", gestionada por el Ministerio de Ciencia Educación y Cultura donde se permite tener acceso a la información de las tesis doctorales leídas y consideradas aptas en las universidades españolas desde 1976 ([83] Sanoguera-García, 2004).

Debido a la poca profundidad de la búsqueda en bases de datos de lengua española, y a la facilidad de uso y enorme cantidad de citas recogidas, la plataforma "Web of Knowledge" es la herramienta fundamental que se ha utilizado para realizar la búsqueda. Para ello se han utilizado campos de búsqueda para obtener información referente al uso y estudio del plasma como técnica para modificar superficialmente diferentes substratos con diversos fines.

Se han realizado diferentes búsquedas para poder abarcar la mayoría de trabajos. Escogemos diferentes palabras claves de búsqueda, realizando posteriormente una revisión de todos los resultados obtenidos para su clasificación y su posterior estudio pormenorizado. Para realizar la búsqueda y tratamiento de la información se ha realizado la búsqueda principalmente en lengua inglesa dada su estandarización en el mundo científico.

Como ejemplo, para obtener información sobre el uso y aplicaciones de plasma se emplea como funciones de búsqueda las siguientes palabras: "plasma atmospheric", "plasma atmospheric polyolefines", "plasma treatment polyolefine", "modification superficial plasma", "cold plasma polymer" y "surface modification plasma treatment". Por otra parte, se han introducido parámetros de búsqueda para obtener artículos directamente relacionados con las mejoras de las propiedades adhesivas tras un tratamiento mediante cualquier tipo de plasma. Para obtener dichos artículos se han introducido términos como: "adhesion plasma", "adhesión plasma polymers", o "plasma atmospheric adhesión polymers".

La utilización de búsquedas con caracteres muy genéricos, proporcionan miles de resultados de diferentes especialidades, no sólo relacionados con el campo de materiales e ingeniería, sino relacionados con el campo de la física, medicina, astronomía, etc. Por ello, la búsqueda, por ejemplo, con las palabras "plasma atmospheric", genera más de 8922 artículos relacionados, mientras que la búsqueda con los parámetros "Surface modification plasma treatment" genera otros 2592 artículos. Lo mismo ocurre con los caracteres "Adhesion plasma" que genera más de 18700 artículos y "Adhesion plasma polymer" que nos da más de 1800 artículos. Debido a la gran cantidad de resultados obtenidos y su poca representatividad con el tema de estudio se han despreciado estos resultados centrandolo en caracteres más restringidos en cuanto al número de resultados.

De los más de 450 artículos obtenidos tras la búsqueda, después de un estudio de cada uno de ellos, tan solo 121 tienen relación directa con el plasma, las poliolefinas, la modificación superficial de sustratos y la mejora de las propiedades adhesivas. Es vital para la organización de la información realizar una revisión con más profundidad de los resultados obtenidos. A modo de referencia, en la Tabla 4, se observa el número de artículos obtenidos como resultado de cada uno de las búsquedas.

Tabla 4. Número de artículos encontrados y seleccionados en función de la búsqueda realizada.

	"WEB OF SCIENCE"				
	FUNCIONES DE BÚSQUEDA				
	plasma atm. polyolefine	plasma treat. polyolefine	modification supef. Plasma	Cold plasma polymer	Plasma atm. adhes. polym.
Result. obtenidos	12	42	43	233	124
Result. seleccionados	11	30	13	26	41

4.2. ANÁLISIS DE LA DOCUMENTACIÓN

Una vez realizada la búsqueda de trabajos acerca de la utilización de la técnica de plasma y la modificación superficial que proporciona a los sustratos, se analizan los resultados y se obtiene abundante información relacionada con este tema. Tal como se comentó en el apartado anterior, los resultados son diferentes dependiendo de la función de búsqueda utilizada.

Para realizar una búsqueda, se ha utilizado la introducción de diferentes palabras clave. Utilizando como fijo el término “plasma”, se han añadido diferentes palabras relacionadas con el campo de investigación que pretendemos estudiar. Por lo tanto se han utilizado las siguientes funciones de búsqueda: “plasma atmospheric polyolefines”, “plasma treatment polyolefine”, “modification superficial plasma”, “Cold plasma polymer”, obteniendo así 330 resultados. Por otro lado, para relacionar estos resultados con las mejoras adhesivas conseguidas, se han introducido los caracteres “plasma atmospheric adhesión polymers”. En la Figura 18 se puede observar los trabajos obtenidos en función del criterio de búsqueda utilizado.

Tan sólo 121, el 26,8%, de los artículos están relacionados directamente con el tratamiento de plasma y la mejora de las propiedades adhesivas para la modificación superficial de sustrato. Existen un número abundante de artículos repetidos en cada una de las búsquedas, por lo que el número de artículos finales se ve reducido considerablemente. La búsqueda realizada con la función “plasma atmospheric polyolefine” es la más efectiva, ya que de los 12 artículos encontrados, 11 (91,6%) están relacionados directamente con el objetivo de nuestro estudio.

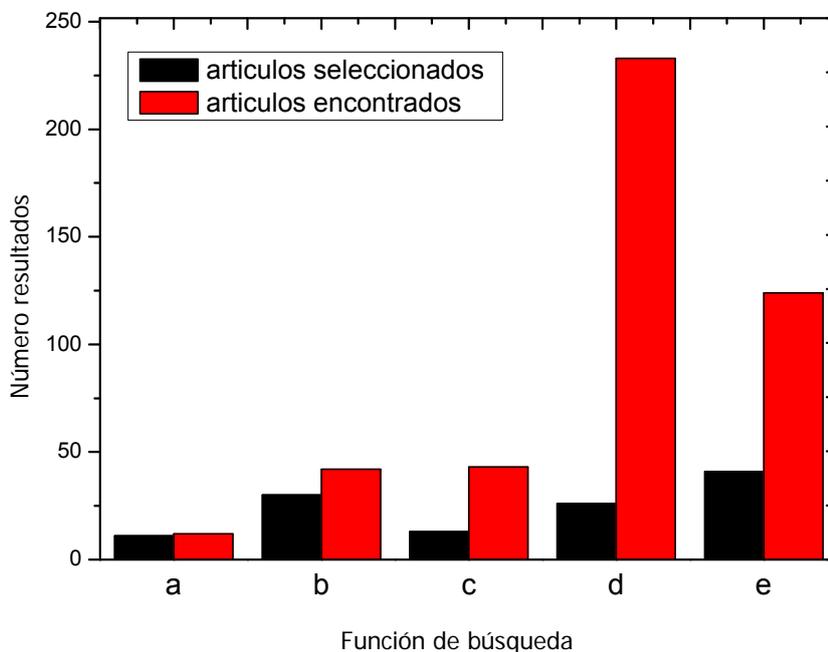


Figura 18. Representación del número de artículos encontrados y seleccionados en función del patrón de búsqueda: a) Plasma atmosfpheric polyolefine, b) Plasma treatment polyolefine, c) Modification superficial plasma, d) Cold plasma polymer, e) Plasma atmopheric adhesión polymers.

4.2.1. ESTUDIO ESTADÍSTICO POR AÑO DE PUBLICACIÓN

Un dato significativo que muestra la evolución del interés de los tratamientos superficiales mediante las técnicas que incluyen las diferentes variables del plasma, es el año en que se publica el artículo. El año de publicación nos ayuda a conocer la tendencia respecto al particular interés sobre un tema durante un periodo y así prever una posible tendencia en los próximos años. Referente a este punto, la Figura 19 muestra el número de artículos referentes a los tratamientos superficiales de distintos sustratos mediante técnicas de plasma.

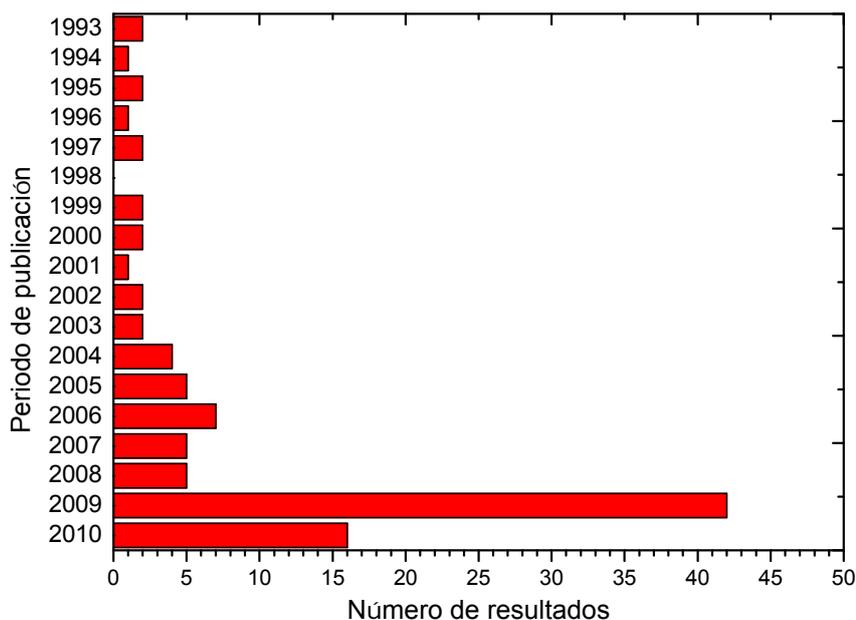


Figura 19. Número de artículos seleccionados en función del año de publicación.

Como se puede observar el número de artículos permanece prácticamente constante en los últimos años. En el periodo comprendido entre el año 1997 y 2008, siendo el número de artículos entre 2 y 11. No obstante, existen una mayor cantidad de artículos por año pero la anterior gráfica solo se representan los específicos para este estudio. El gran incremento de artículos relacionados con la materia en el año 2009, indica el gran interés que está despertando actualmente toda la temática del tratamiento superficial por medio del plasma. En el año 2009 se han registrado 42 artículos, lo que supone una cifra superior al 42% de los artículos estudiados. En el año 2010, continúa existiendo un gran interés en los artículos relacionados con el plasma. No obstante, muchos artículos todavía no se encuentran disponibles, por eso el número de publicaciones de este año todavía es inferior.

4.2.2. ESTUDIO ESTADÍSTICO POR TIPO DE PUBLICACIÓN

Existen diversas publicaciones que tratan el estudio del plasma y sus posibles aplicaciones tanto en polímeros, como en medicina o fibras textiles. De entre todas las publicaciones destacan algunas por su elevado número de publicaciones que se encuentra en ellas. La Figura 20 muestra las principales publicaciones en el campo de los tratamientos superficiales con plasma, así como el número de artículos publicados.

Tal como se puede observar, la publicación con mayor número de artículos relacionados con la temática de estudio es “Plasma Processes and Polymers”, de hecho el 14.8% de los artículos escogidos pertenecen a esta revista. En segundo lugar se encuentran la publicación “Journal of Polymers Science” y “Surface and Coatings Technology” que constan con casi el 10% de los artículos cada una.

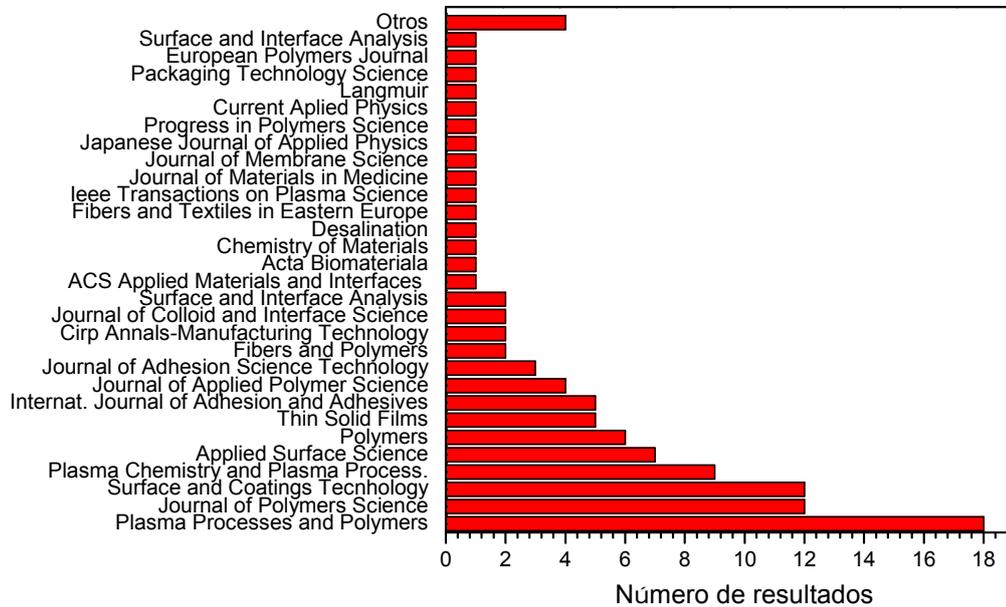


Figura 20. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos relacionados a los tratamientos mediante técnicas de plasma.

La Tabla 5 muestra el factor de impacto de las principales publicaciones con mayor número de artículos en el campo de la investigación sobre las aplicaciones en la tecnología del plasma.

La mayoría de los artículos encontrados que están en directa relación con nuestro objeto de estudio se encuentran en revistas de carácter multidisciplinar como son por ejemplo “Plasma Processes and Polymers” o “Journal of Polymers Science”. En este tipo de revistas podemos encontrar múltiples aplicaciones y variantes en la tecnología del plasma o cualquier estudio relativo a los materiales poliméricos. Como interés particular a nuestro estudio podemos citar que existe una publicación que se centra en los estudios de del plasma sobre materiales poliméricos “Plasma Processes and Polymers” ya que los polímeros son prácticamente el principal material de estudio en la reciente tecnología del plasma.

Hay que tener en cuenta que los artículos estudiados no solo provienen del mundo de los polímeros y publicaciones relacionadas con plasma, sino que se pueden encontrar artículos pertenecientes a publicaciones relacionadas con la medicina, las membranas, publicaciones de aplicaciones físicas, e incluso publicaciones relacionadas con la desalinización.

Tabla 5. Factor de impacto de las principales revista en el campo de los tratamientos con plasma.

Publicación	País	Factor de impacto
Plasma Processes and Polymers	Alemania	4,037
Journal of Polymers Science	EEUU	1,187
Surface and Coatings Tecnology	Suiza	1,793
Plasma Chemistry and Plasma Processing Polymers	EEUU	2,039
Polymers	Reino Unido	3,331
Applied Surface Science	Holanda	1,616
Thin Solid Films	Holanda	1,727
Surface and Interface Analysis	Reino Unido	0,998
International Journal of Adhesion and Adhesives	Reino Unido	1,853
Fibers and Polymers	Corea del Sur	0,531
Cirp Annals-Manufacturing Technology	Suiza	1,123
ACS Applied Materials and Interfaces	EEUU	5,493
Acta Biomateriala	Reino Unido	3,727
Chemistry of Materials	EEUU	5,046
Desalination	Holanda	1,155
Fibers and Textiles in Eastern Europe	Polonia	0,439
Ieee Transactions on Plasma Science	EEUU	1,447
Journal of Materials in Medicine	Holanda	1,507
Langmuir	EEUU	3,989
Current Applied Physics	Holanda	1,585
Packaging Technology and Science	EEUU	1,013
Journal of Colloid and Interface Science	Rusia	0,588
European Polymers Journal	Reino Unido	2,310
Surface and Interface Analysis	Reino Unido	0,998
Journal of Adhesion Science Technology	Holanda	1,175
Journal of Applied Polymer Science	EEUU	1,203
Journal of Membrane Science	Holanda	3,247
Japanese Journal of Applied Physics	Japón	1,309
Progress in Polymers Science	EEUU	23,753

4.2.3. PRINCIPALES GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

En cuanto a los grupos de investigación que se han encontrado a la hora de hacer este estudio, para mencionar un poco en que se centra su trabajo, nos centraremos en el grupo de investigación al que pertenecen y se ordenará alfabéticamente según el primer nombre que aparezca en la investigación. Los siguientes grupos son los más significativos:

Awaja, F. et col: Grupo de investigación perteneciente al Departamento de Innovación en Fibras de la Universidad de Deakin en Geelong, Australia. Este grupo centra sus investigaciones en la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros y los mecanismos que actúan sobre este hecho.

Gao, S. et col: Perteneciente al grupo de investigación del Departamento de Física, e Ingeniería Mecánica y Eléctrica de Sanming en la República Popular China. Actualmente, este grupo de trabajo centra sus estudios en el desarrollo de técnicas

mediante plasma para incrementar la hidrofiliidad de la goma de silicona. Para ello estudian el “etching” producido sobre la superficie con la utilización de técnicas como la medida del ángulo de contacto o la espectroscopía de rayos X (XPS)

Guimond, S. et col: Grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Física de la Escuela Politécnica del Montreal, Canadá. Actualmente dentro del grupo de investigación de “Couches Mincees”, se encuentran investigando sobre la degradación superficial de polipropileno orientado biaxialmente y del polietileno de baja densidad, por medio de dos técnicas, el plasma corona y el nitrógeno atmosférico.

Keen, I. et col: Colaborador del grupo de investigación de la Universidad Tecnológica de Queensland, Brisbane, en Australia, se encuentran investigando sobre los efectos del plasma como tratamiento previo para generar radicales libres y grupos oxigenados para realizar posteriores injertos poliméricos.

Lee, K. et col: pertenecientes a la Universidad de Kangnung, situada en Gangwon, Corea del Sur. Han publicado artículos sobre la frecuencia óptima de trabajo del plasma con oxígeno para tratar LDPE o PP. Técnicas como el XPS o FTIR-ATR, son utilizadas para obtener valores de la modificación superficial realizada con distintas frecuencias de trabajo.

Liu Y. et col: Investigador integrado dentro del grupo de investigación del Instituto Tecnológico de Chiavi, en Taiwan. Han publicado varios artículos explicando las mejoras acontecidas en la adhesión en films de PP tratados por medio de plasma acoplado inductivamente.

Martinez-Martinez M: Investigador principal del grupo de adhesión y adhesivos de la Universidad de Alicante, España. Sus investigaciones se centran sobre todo en el estudio de la naturaleza de la adhesión y de las características de los adhesivos. Han realizado estudios sobre la mejora de las propiedades adhesivas de cauchos tratados con plasma atmosférico.

Wang, J. et col: Grupo de investigación perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Chungnam en Corea del Sur. Este grupo fundamenta sus estudios en el estudio de la inserción de moléculas de monómeros sobre una superficie de film de polietilén tereftalato (PET) previamente tratado con plasma a presión atmosférica. Estudian los efectos del tiempo de reacción, la concentración del monómero y la temperatura de reacción entre otros.

4.2.4. TEMÁTICA REFERIDA

Los artículos relacionados con los tratamientos mediante la técnica de plasma, permiten ser recopilados en una clasificación en función de su temática de estudio. Así en la Figura 21, se establece una clasificación de los artículos agrupados en función de la temática que se trate.

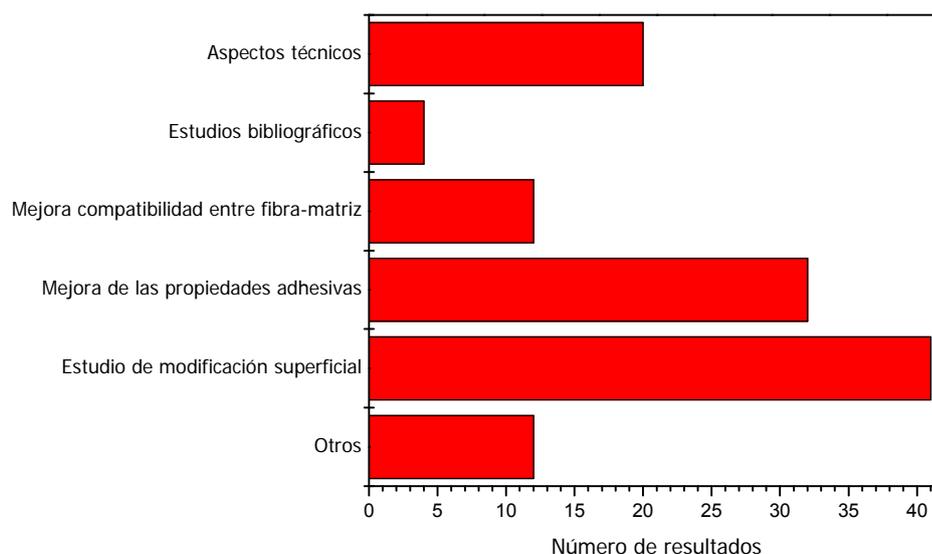


Figura 21. Clasificación de artículos según la temática tratada sobre los tratamientos de plasma.

A continuación se tratará con más detalle las temáticas en las que se han clasificado los artículos estudiados:

Aspectos técnicos: Muchos artículos, sobre un 16,5% del total de los estudiados, hablan sobre los numerosos aspectos técnicos que intervienen en el proceso de tratamiento mediante plasma. Existe abundancia de documentos que plantean nuevas tecnologías para la aplicación del proceso mediante plasma. Se han encontrado documentos que hablan sobre nuevos aspectos técnicos referentes a los electrodos de las toberas, o incluso, otros, proponen nuevos métodos con múltiples electrodos para crear la energía necesaria para activar el gas. Otros aspectos técnicos estudiados con frecuencia son la utilización de diversas radiofrecuencias (Hz) para estudiar sus efectos sobre los sustratos. No obstante, la gran mayoría de aspectos técnicos de los artículos no se basan en mejoras mecánicas o físicas sino en la utilización de diferentes gases como medio transportador de energía en el plasma y su posterior estudio de sus efectos.

Estudios de la modificación superficial: Casi un 34% de los artículos analizados, centra sus observaciones en el estudio de la modificación superficial producida en el sustrato tras ser sometido a un proceso mediante cualquier variable de técnica de plasma. En este tipo de documentos se analiza la modificación sufrida por infinidad de sustratos, entre los que se encuentran el polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), polietilén tereftalato (PTFE), poliamida (PA), o polimetil metacrilato (PMMA), como materiales poliméricos o incluso fibras de origen natural como fibras de yute, o fibras textiles. Tras la modificación superficial la mayoría de sustratos son analizados y comparados con materiales sin tratamiento mediante la medida de ángulos de contacto, técnicas como espectroscopía de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopía electrónica de barrido (SEM). También existen algunos documentos que centran sus estudios en la modificación superficial producida en sustratos poliméricos tras ser injertados en ellos un monómero en forma de gas mediante una técnica de tratamiento de plasma.

Mejora de las propiedades adhesivas: El principal objetivo de muchos estudios realizados mediante tecnología de plasma, el 26,4% de los documentos analizados, es

la mejora final de las propiedades hidrófobas, para ello, la metodología de trabajo es similar a la llevada a cabo en la modificación superficial de los sustratos, pero aparte de ello, amplían sus estudios con ensayos realizados para comprobar la mejora de las propiedades adhesivas. Para llevar a cabo este tipo de estudios se emplean multitud de variantes en la tecnología de plasma como puede ser, el plasma corona, o el plasma en frío o utilización de diversos gases.

Compatibilidad entre fibra y matriz: La mejora de la compatibilidad entre fibra y matriz mediante la utilización de tecnología de plasma abarca casi el 11% de los documentos revisados. Estos documentos buscan mejorar la interfase producida en el creciente sector de los materiales compuestos. Se han revisado documentos en el que la tecnología de plasma, se utiliza para modificar fibras de yute, fibras utilizadas en materiales textiles o incluso la utilización de fibras de PP o PET para su posterior aplicación en "composites". Posteriormente muchos de estos documentos, aplican a sus estudios fotografías realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Estudios bibliográficos: Algunos artículos estudiados, un 3,3%, realizan estudios bibliográficos sobre determinadas técnicas o incluso determinados sectores. Se han encontrado documentos que realizan revisiones bibliográficas sobre una técnica en concreto de plasma como es el plasma en frío. Existen documentos cuyos análisis se debe a un sector industrial, en concreto al sector de la automoción. En este tipo de artículos se realizan estudios sobre posibles aplicaciones futuras de la tecnología del plasma en el sector de la automoción e incluso realiza estudios económicos sobre la posible solvencia económica de la técnica.

Otros: Por último destacar que existen otro tipo de estudios relacionados con el tratamiento de sustratos en plasma que no se pueden colocar dentro de las categorías anteriores. Existen un 10% de los documentos cuya temática de estudio es diferente. Se han encontrado estudios sobre la evolución hidrodinámica de membranas para filtración tratadas previamente con plasma. Estudios en los que se plantea la utilización de técnicas de plasma para crear nuevos materiales en algunos se estudia el efecto del plasma sobre metales para otorgar al sustrato metálico de mayor poder antioxidante o incluso realizar polimerizaciones que modifiquen el sustrato químicamente.

El análisis de la temática concluye con las marcadas tendencias que existen actualmente en el mundo de la investigación sobre la tecnología del plasma. Hay varias vías de estudios, como son los aspectos técnicos, referidos sobre todos a avances tecnológicos y a la utilización de diferentes gases como medio transportador de la energía del plasma. Además se utilizan los estudios de plasma para cuantificar la modificación superficial de los sustratos así como sus posibles mejoras de las propiedades adhesivas. También se estudia la compatibilidad entre fibra-matriz en los materiales compuestos así como existen diversos estudios que centran sus investigaciones en utilizar la técnica de plasma como modo de aumentar rendimientos en membranas para filtración o la utilización para crear nuevos materiales.

II. OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es la utilización de plasma atmosférico para llevar a cabo la modificación de la superficie de polietileno de baja densidad (LDPE) con el objetivo de mejorar sus propiedades humectantes. Además se estudian los mecanismos de actuación del plasma atmosférico sobre sustratos de LDPE, a través del empleo de diversas técnicas de caracterización de superficies.

La utilización de la tecnología de plasma en el campo de los materiales poliméricos responde por una parte a la necesidad de mejorar las propiedades de éstos modificándolos superficialmente y a la necesidad de la utilización de técnicas que no generen residuos químicos cuyo posterior tratamiento encarece el proceso. Con el plasma atmosférico se pretende sustituir procesos altamente contaminantes, como son los tratamientos químicos de superficies, por otro mucho menos agresivo, poco contaminante, ya que es una tecnología que no genera ningún tipo de residuo químico nocivo y en el que se pueden utilizar multitud de sustratos distintos, bien sean de naturaleza polimérica, como sustratos textiles o metálicos. Además su fácil implantación en procesos industriales hace que halla una creciente demanda dentro de la industria y del mundo de la investigación.

Por tanto, la consecución de este trabajo servirá para desarrollar una puesta a punto sobre la técnica antes de implementarla en cualquier proceso industrial y obtener los parámetros óptimos de trabajo sobre los cuales se consigue una elevada modificación superficial.

Para conseguir el objetivo general, se han planteado una serie de objetivos parciales:

- 1 Optimizar las condiciones del tratamiento. Para ello se estudiarán dos variables distintas, la velocidad de pasada de la muestra bajo la acción del plasma, y la distancia existente entre la muestra y la tobera generadora de plasma.
- 2 Identificar los mecanismos físicos y químicos de actuación del plasma atmosférico y que favorecen el aumento de la humectabilidad del LDPE.
- 3 Cuantificar la mejora de las propiedades adhesivas de uniones polietileno/polietileno en ensayos de pelado en "T" y de cizalla con el objetivo de relacionar directamente la mejora de la humectabilidad con la mejora de las propiedades adhesivas.
- 4 Evaluar la durabilidad conseguida con el proceso mediante un estudio de envejecimiento o "aging" para poder obtener posibles tiempos de almacenamiento en caso de aplicar la tecnología de plasma atmosférico a un proceso industrial.

2. PLANIFICACIÓN

2.1. CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUSTRATO DE POLIETILENO

Es necesario realizar una caracterización previa del LDPE utilizado. Para ello se lleva a cabo un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante termogravimetría (TGA). Mediante el análisis DSC se obtiene información sobre las diferentes transiciones típicas del material polimérico, mientras que el análisis TGA, es especialmente adecuado para estudiar procesos de degradación. Los resultados del análisis térmico se unen a las características físicas y químicas del polietileno. Además se ha analizado la estructura química superficial mediante reflectancia total atenuada (ATR).

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

En primer lugar se llevará a cabo un estudio preliminar para optimizar las variables del proceso de tratamiento con plasma atmosférico. En concreto se evaluará la distancia entre la tobera generadora de plasma y el sustrato de polietileno en forma de plancha inyectada y la velocidad de paso de la muestra bajo la acción del plasma atmosférico. Se llevan a cabo tratamientos a distancias de 6, 10, 14 y 20 mm y a velocidades de paso comprendidas entre 100 y 1000 mm/s a intervalos de 100 mm/s.

Con el fin de cuantificar la modificación superficial llevada a cabo sobre los sustratos de LDEPE, se mide el ángulo de contacto de distintos líquidos en las diversas condiciones de velocidad y distancia. Mediante el ángulo de contacto se determina la energía superficial del sólido.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DE LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Se llevará a cabo un estudio de la pérdida de masa de muestras tratadas mediante plasma atmosférico en diversas condiciones de tratamiento. De este modo se pretende realizar una cuantificación del microarranque de material que produce el tratamiento con plasma atmosférico por bombardeo de especies reactivas sobre la superficie del polímero ([84] Zhang et al., 2009). La medida de la masa antes y después del tratamiento se lleva a cabo en las cuatro distancias estudiadas, 6, 10, 14 y 20 mm y a las velocidades de 100, 300, 500, 700 y 1000 mm/s, para poder evaluar, de este modo, la influencia de dichos parámetros sobre el arranque superficial de material.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA SUPERFICIE DE POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Teniendo en cuenta que el plasma atmosférico tiene un efecto microabrasivo sobre la superficie, se llevará a cabo la caracterización de la topografía superficial de las muestras tratadas para posteriormente evaluar la extensión de los fenómenos de microarranque de material provocados por el tratamiento con plasma. Las muestras tratadas a cuatro diferentes distancias entre tobera y sustrato y a las velocidades de

100, 300, 700 y 1000 mm/s, se caracterizan superficialmente mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) que permite observar la superficie del material y poder evaluar la influencia del tratamiento con plasma sobre la misma.

Para reforzar esta caracterización se utiliza la microscopía de fuerza atómica (AFM), que aportará datos cuantitativos sobre la rugosidad superficial del material generada por acción del plasma y permite obtener el perfil topográfico de la superficie del material. Se han analizado mediante AFM muestras tratadas a las cuatro distancias descritas y a velocidades de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

En primer lugar se lleva a cabo una caracterización química mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en concreto con la técnica reflectancia total atenuada (ATR), ya que se trabaja con láminas opacas a la luz. De este modo se pretende realizar una evaluación que nos permita determinar que estructuras químicas se encuentran en la superficie del LDPE. El estudio previo consiste en realizar análisis sobre tres muestras diferentes. Una de ellas se trata de una lámina de LDPE sin tratamiento, la siguiente es una muestra tratada en las condiciones más agresivas, 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso. Por último, la tercera muestra evaluada, se trata de una lámina tratada en las condiciones de mayor distancia y velocidad de paso, 20 mm y 1000 mm/s. De esta forma, se obtendrán tres diagramas donde se podrá comparar si el tratamiento con plasma afecta a las estructuras químicas presentes en la superficie de las láminas de LDPE.

Posteriormente, se realizará un análisis químico de la superficie mediante la técnica de espectroscopía electrónica de rayos X (XPS), para identificar los tipos de especies que se generan durante el tratamiento con plasma atmosférico. En concreto se han evaluado las cuatro distancias descritas anteriormente: 6, 10, 14 y 20 mm y cuatro velocidades: 100, 300, 700 y 1000 mm/s. Estos resultados permitirán apoyar los valores obtenidos y discutidos previamente sobre los ángulos de contacto y energía superficial y caracterización topográfica. La técnica de XPS nos permite conocer posibles especies producidas por el tratamiento del plasma en la superficie del sustrato y obtener una cuantificación de las mismas.

Además se realiza un análisis mediante difracción de Rayos X (DRX), con el fin de contrastar si el tratamiento con plasma atmosférico de sustratos de LDPE modifica de alguna manera su estructura cristalina. Para ello se realiza un estudio previo de tres muestras diferentes: un sustrato de LDPE sin tratamiento, para obtener un espectro de referencia, un sustrato de LDPE tratado a la mínima velocidad y distancia, 100 mm/s y 6 mm, y por último uno tratado en las condiciones de máxima velocidad y distancia, donde, a priori, el plasma atmosférico tendrá menor influencia sobre la muestra. La obtención de los diferentes difractogramas y su comparación nos permite determinar posibles cambios estructurales así como la aparición de nuevas orientaciones en los cristales o la propia determinación de la estructura molecular.

2.6. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL POLIETILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Una vez se han evaluado los posibles cambios químicos y morfológicos de las muestras tratadas con plasma atmosférico, se evaluará si estos cambios realizados por los distintos sistemas de actuación del plasma repercuten en una mejora de las propiedades adhesivas. Para ello se llevarán a cabo dos tipos de ensayos: ensayos de pelado en "T", y ensayos de cizalla.

En primer lugar se estudiará el tiempo de curado óptimo del adhesivo de poliuretano utilizado, para garantizar una correcta adhesión entre los sustratos. Posteriormente se realizarán probetas siguiendo las normativas correspondientes para realizar ensayos de pelado en "T" y de cizalla de uniones LDPE/LDPE. Para comprobar el efecto del plasma sobre las propiedades adhesivas se efectuarán ensayos sobre muestras con diferentes condiciones de tratamiento de plasma. En concreto se evaluará la fuerza máxima, en los dos tipos de ensayos de probetas tratadas a las cuatro distancias estudiadas: 6, 10, 14 y 20 mm y a las velocidades de 100, 300, 700 y 1000 mm/s. De este modo podremos estudiar la repercusión que tienen las dos variables del proceso de tratamiento sobre los valores finales de fuerza máxima alcanzada por las probetas.

Además se realizará un estudio topográfico de las uniones adhesivas de ensayos de pelado en "T" y de cizalla. El análisis topográfico se realizará mediante la toma de imágenes microscópicas con la ayuda de una lupa estereoscópica y un microscopio electrónico de barrido (SEM). De esta forma se pretende estudiar las morfologías de las uniones en función del tipo de las condiciones de tratamiento que han recibido los sustratos de LDPE.

2.7. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Se determinará la durabilidad de las modificaciones realizadas sobre los sustratos de LDPE en función de las variables de proceso estudiadas. Para ello se ha medido el efecto de la pérdida de polaridad de las muestras tratadas, como motivo del reordenamiento de las moléculas tras el tratamiento. Se han medido los ángulos de contacto de los diferentes líquidos sobre las muestras a intervalos de tiempo comprendidos entre 0 y 21 días. Además, para corroborar la relación directa entre energía superficial y fuerza máxima de separación de dos sustratos, se han realizado ensayos de cizalla a diferentes tiempos posteriores al tratamiento de las muestras de LDPE con plasma atmosférico. De esta forma se puede cuantificar el tiempo posible de almacenaje de las muestras antes de ser sometidas a un proceso de adhesión.

La Figura 22 muestra de forma esquemática la planificación de la investigación desarrollada en el presente trabajo.

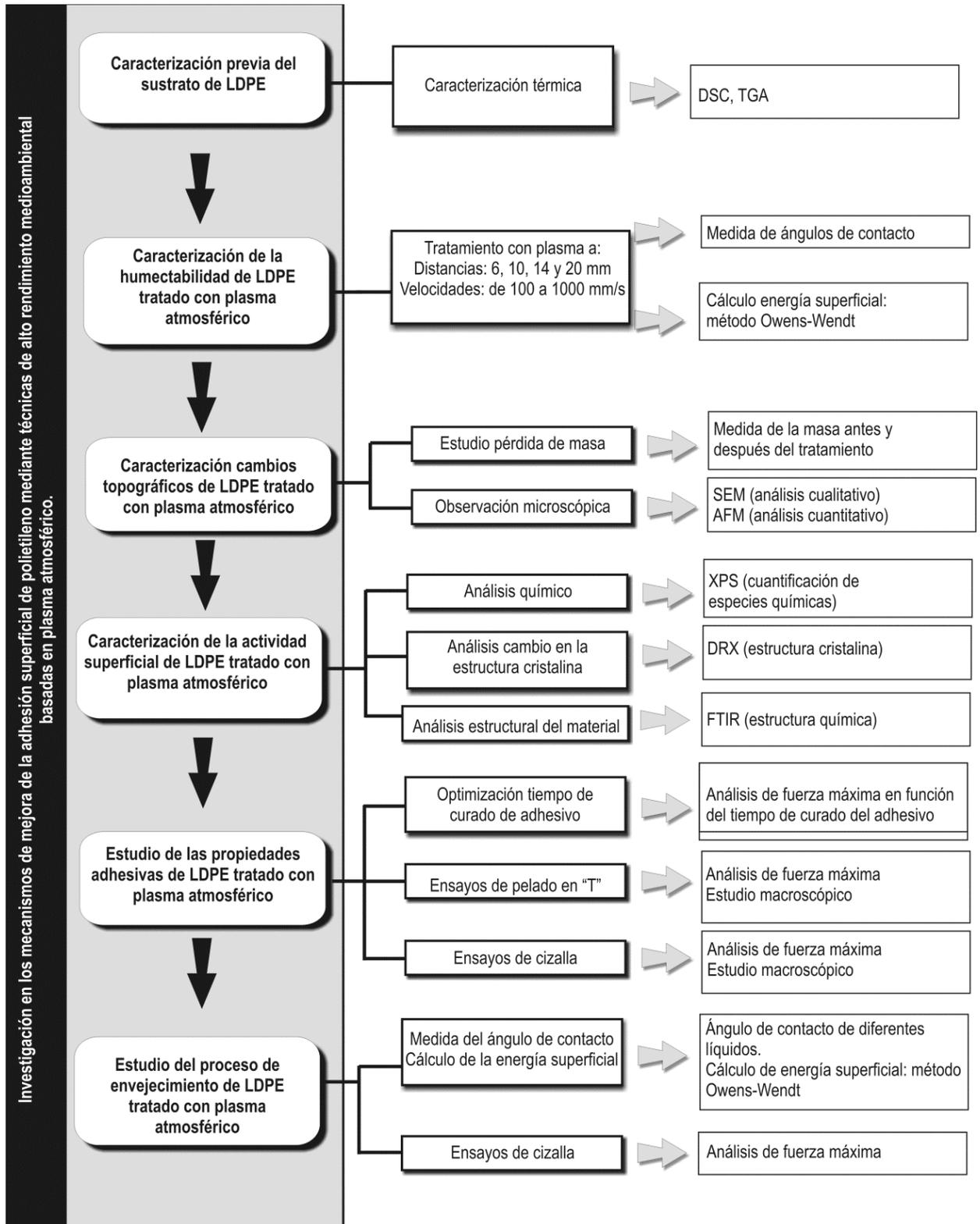


Figura 22. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

III. EXPERIMENTAL

1. MATERIALES

Los materiales empleados tanto para su modificación superficial como para el análisis posterior de las muestras, son planchas de dos milímetros de espesor de polietileno de baja densidad (LDPE) y los diferentes líquidos utilizados para medir el ángulo de contacto. Además se detalla el adhesivo utilizado para realizar los estudios de cizalla y de pelado en "T". Las características más importantes de los diferentes materiales se describen a continuación.

1.1. POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

El polietileno de baja densidad que se ha utilizado en el presente estudio como sustrato ha sido suministrado en forma de granza por la empresa Repsol YPF con sede en Madrid, España. Es un polímero denominado LDPE Alcudia PE-019 que se fabrica en un autoclave y por su baja viscosidad está indicado para moldeo por inyección debido a la facilidad de procesamiento combinado con una buena tenacidad, lo que permite su uso para fabricar artículos que vayan a estar sometidos a pequeñas tensiones. El LDPE no contiene aditivos.

Debido a sus propiedades, sus aplicaciones típicas son todo tipo de componentes industriales, taponería en general, juguetes o productos domésticos. En el moldeo por inyección se recomienda trabajar con temperatura de fundido entre 180 y 240°C. Si se utilizan temperaturas superiores a este rango debe procurarse que el tiempo de residencia en el cilindro sea el menor posible para evitar la degradación del material que originaría piezas de mala calidad e, incluso, la posible corrosión de la máquina y molde. Las propiedades físicas y químicas del LDPE Alcudia PE-019 se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Características físicas y químicas del LDPE utilizado.

Índice de fluidez (190 °C, 2,16 Kg)	20 g/10 min
Densidad nominal a 23°C	919 kg/m ³
Temperatura de reblandecimiento Vicat (carga 10N)	80 °C
Dureza Shore D	47
Módulo de tracción	150 MPa
Resistencia a la tracción en el punto de rotura	9 MPa
Alargamiento en el punto de rotura	375%

1.2. LIQUÍDOS DE CONTACTO

La energía superficial de las muestras tratadas a diferentes alturas y velocidades, se ha realizado mediante un cálculo posterior a las medidas del ángulo de contacto de cuatro líquidos distintos sobre los sustratos de LDPE. Los líquidos utilizados para cuantificar el ángulo tienen una distinta polaridad para poder determinar la componente polar y dispersiva de la energía superficial. Los cuatro líquidos de contacto utilizados se describen a continuación: diiodometano 99% estabilizado y proporcionado por Acros Organics, agua destilada, formamida para análisis (reagent

grade), ACS de Scharlau Chemie S.A. y glicerol 99%, extra puro, E442 de Scharlau Chemie S.A.

En la Tabla 7 se muestran las componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) de los cuatro líquidos seleccionados. Como se puede observar su polaridad es muy distinta. La tensión superficial total de los líquidos es la suma de las componentes polares y dispersivas de cada uno.

Tabla 7. Energía superficial de los cuatro líquidos utilizados y sus componentes polar y dispersiva.

Líquido de contacto	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
Agua	22,0	50,2	72,2
Glicerol	34,0	30,0	64,0
Diiodometano	48,5	2,30	50,8
Formamida	32,3	26,0	58,3

1.3. ADHESIVO

El adhesivo utilizado es una masilla de poliuretano monocomponente, especialmente indicado para el pegado de numerosos materiales: metales, poliéster, extratificados, aislantes térmicos, plásticos rígidos, cauchos pretratados. Además cura completamente con humedad. Dicho adhesivo es denominado comercialmente como "Poliuretano 801 Gris", y es comercializado por la empresa Kefren S.A con sede en Alicante, España. Las características técnicas del adhesivo se encuentran en la Tabla 8.

Tabla 8. Ficha técnica del adhesivo utilizado: "Poliuretano 801 gris".

Base	Poliuretano monocomponente
Color	Blanco/Gris
Consistencia	Pasta
Densidad	1,2 g/cm ³ aprox
Tiempo formación de piel	45 minutos aproximadamente a 20°C
Velocidad curación	3 mm/24 horas
Aumento de volumen	6%
Elongación	450%
Dureza Shore A final	35 aprox
Tracción/Cizalla	Hasta 2 N/mm ² a 20°C (aluminio/aluminio)
Dilución/Limpieza	Disolvente HL

El adhesivo debe ser depositado sobre la superficie en cantidad suficiente para asegurar un buen relleno en la unión adhesiva. La unión adhesiva debe ser efectuada en un tiempo inferior a 10 minutos después de haber aplicado el adhesivo. El pegado debe realizarse en un tiempo inferior al tiempo de formación de film y por último es recomendable mantener el contacto suficiente mediante presión durante el tiempo de curado. La velocidad de curado, en condiciones normales, es de 3 mm cada 24 horas, pero el tiempo final de curado dependerá de la temperatura, humedad del aire y

dimensión de unión adhesiva, de ahí que se haya realizado un estudio del tiempo de curado óptimo en una unión adhesiva de pelado en "T". Las temperaturas elevadas pueden aumentar la velocidad de reticulación y acortan los tiempos de trabajo.

La densidad de poliuretano utilizado depende del tipo de ensayo que se ha realizado. Esta medida se realiza con el objetivo de utilizar, más o menos, la misma cantidad de adhesivo para todas las probetas con el fin de que la cantidad de adhesivo no influya sobre las medidas finales. En el ensayo de pelado en T, han sido realizadas diez medidas y se ha calculado un promedio. La densidad media de poliuretano utilizado en ensayos de pelado en T es de $0,091 \text{ g/cm}^2$.

En el caso de los ensayos de cizalla, la metodología utilizada ha sido la misma. Se han realizado diez medidas en muestras distintas y se ha calculado la densidad promedio. Esta densidad promedio de poliuretano para las probetas de ensayo de cizalla es de $0,11 \text{ g/cm}^2$.

2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El LDPE suministrado en forma de granza fue inyectado en planchas rectangulares de dimensiones 160x60x2 mm, en un molde con acabado de “brillo espejo” y mediante una inyectora industrial suministrada por Mateu-Sole, Mod.270/5, (Barcelona, España). Posteriormente las muestras de LDPE fueron cortadas con la ayuda de una sierra vertical de pequeño tamaño en cuatro partes iguales, para facilitar su uso en la aplicación de plasma debido principalmente a que la tobera de plasma tiene un rango de acción de 20 mm de anchura. Las muestras finales de LDPE utilizadas para su posterior modificación superficial han sido de 40x15x2 mm.

Antes de someter las planchas de LDPE bajo la acción del plasma las muestras han sido lavadas con agua destilada a temperatura ambiente para eliminar posibles contaminantes. Posteriormente al lavado las muestras fueron secadas durante 24 horas a temperatura ambiente.



Figura 23. Inyectora utilizada Mateu Sole.

2.2. EQUIPO DE PLASMA ATMOSFÉRICO

El equipo que se ha utilizado para realizar el tratamiento superficial es un modelo de plasma atmosférico provisto de transformador de alta tensión, generador de plasma y controlador de presión. A su vez se dispondrá de toberas de uso habitual en la industria del sector de tratamientos superficiales, siendo el modelo utilizado el “Plasma Jet RD1004”, cuyo proveedor es Plasmatrete GmbH, empresa con sede en Alemania.

Se ha utilizado una tobera circular, Figura 24, con una velocidad de substrato útil de hasta 40 mm/min y una distancia de tobera a substrato en el rango entre 2 y 45 mm. Para la utilización del equipo tan solo es necesario un enchufe a la red (230V/400V), así como un compresor que suministre el aire y un equipo de aspiración de aire. La potencia suministrada por el equipo es de 1 kW.

Para garantizar la homogeneidad del tratamiento con plasma en toda la superficie de las muestras se dispondrá de un bastidor donde se emplazará la tobera de forma que se controle la velocidad de avance del substrato mediante un actuador lineal, Figura 25.

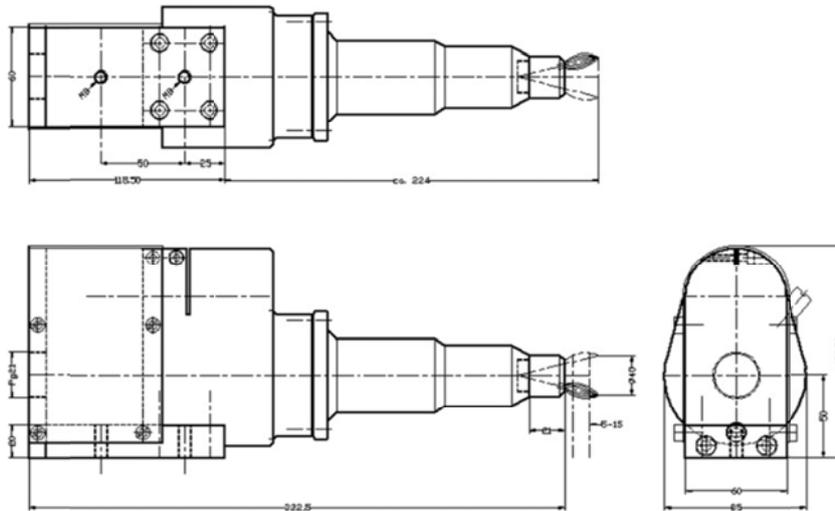


Figura 24. Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

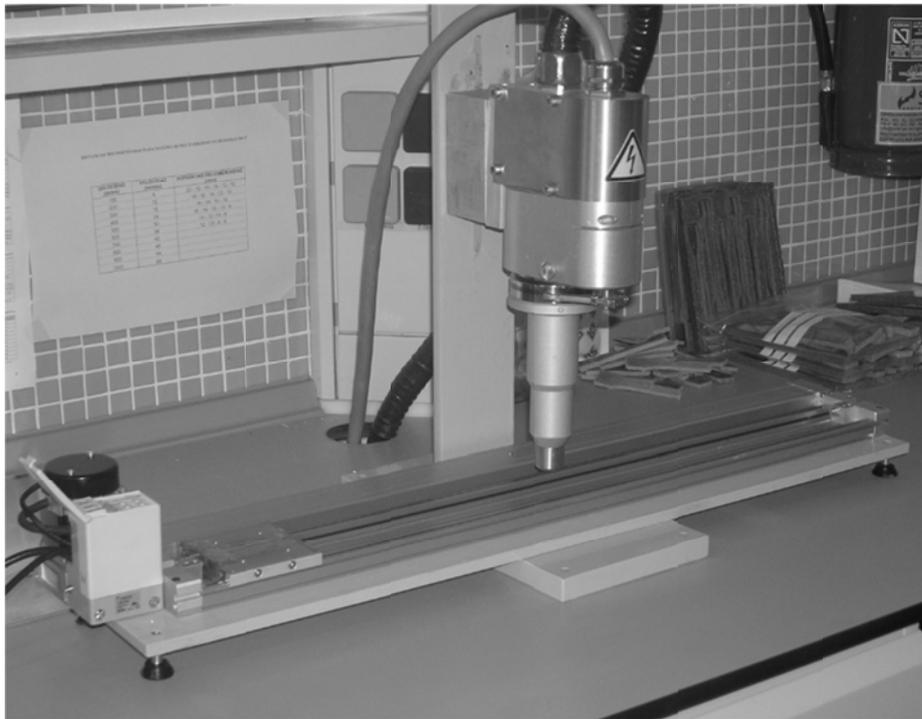


Figura 25. Fotografía del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

El equipo de plasma atmosférico utilizado se compone de un generador, un transformador de alta tensión, una tobera de plasma y un generador de aire comprimido. El generador de aire comprimido (Figura 26) lleva incorporado un grupo de regulación de presión para poder trabajar a la presión requerida.



Figura 26. Generador y grupo regulador de aire comprimido (derecha) junto a transformador de alta tensión (izquierda).

El transformador de alta tensión se encarga de suministrar entre 5 y 10 kV de tensión. Por último, el generador, representado en la Figura 27, se encarga de controlar todo el proceso, generar el flujo de corriente a la frecuencia y tensión que se determine, así como de detectar posibles fallos del sistema, como puede ser una presión insuficiente en el gas utilizado, o una obstrucción en la tobera de salida del plasma.



Figura 27. Generador de frecuencia y controlador de parámetros.

A continuación, en la Tabla 9 se muestra una ficha técnica del equipo utilizado donde se especifican las distancias de trabajo óptimas, las dimensiones de los tubos de conexión, la frecuencia óptima de trabajo así como otros parámetros como el peso.

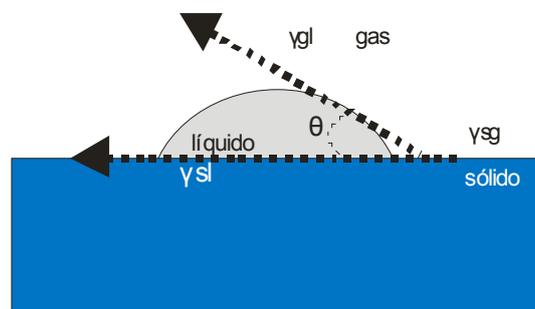
Para cada variable de altura y velocidad se utiliza una muestra que es ubicada en una guía utilizada que varía la velocidad mediante un motor eléctrico. Una vez colocada la muestra en su posición y seleccionadas las variables de altura y velocidad se procede a hacer pasar el sustrato de LDPE bajo la acción de la llama del plasma atmosférico. Inmediatamente después del paso de la muestra bajo la acción del plasma atmosférico se miden los ángulos de contacto con los distintos líquidos mencionados anteriormente.

Tabla 9. Ficha técnica del equipo de plasma.

Frecuencia de trabajo	16 a 20 kHz
voltaje del electrodo	5 a 10 kV
Generador de plasma, unidades de alto voltaje	mínimo FG1001 con 1 kW
cable de conexión Plasma jet	EMV-tubo protegido: D= \approx 28 mm;
cable de conexión del motor rotación	tubo protegido: D= \approx 17mm; Lmax= 2,5 m > 2.000 rpm
anchura de tratamiento	superior a 50 mm
velocidad relativa a la superficie	aprox. 22m/min (tratamiento anchura 40 mm)
distancia eficiente a la superficie	4 a 15 mm
peso	4,2 kg
gas de trabajo	aire comprimido libre de agua (2m ³ /h)

2.3. MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO

La activación inducida en la superficie de un polímero puede cuantificarse mediante la humectabilidad a diferentes líquidos patrones con distinta polaridad. El concepto humectabilidad (también conocido como mojabilidad) hace referencia a la tendencia de un líquido a extenderse y penetrar en una superficie sólida, y para la mayoría de substratos se mide a través del ángulo de contacto (θ) entre el líquido y la superficie del sólido. La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional: el ángulo de contacto, decrece al aumentar la energía superficial. En otras palabras, para un ángulo de contacto elevado, la energía superficial y la humectabilidad son bajas. Un elevado ángulo de contacto significa que el líquido no se expande sobre la superficie del sólido. Por el contrario si el ángulo de contacto es bajo, significa que el líquido si se expande en la superficie del sólido dando lugar a una elevada humectabilidad y energía superficial.

**Figura 28.** Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida.

El estudio de la superficie tratada con plasma, mediante el mojado con líquidos de diversa naturaleza y polaridad permite obtener ciertos valores de ángulo de contacto, los cuales pueden emplearse para el cálculo de las energías superficiales de los sólidos. El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto de las diferentes

muestras de LDPE mediante los líquidos de contacto es el EASYDROP STANDARD, Figura 29, de la marca KRÜSS, modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz. Dicho modelo consta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$. La cámara consta con un zoom de 6x y viene con un software DROP SHAPE ANALYSIS SW21 DSA1.

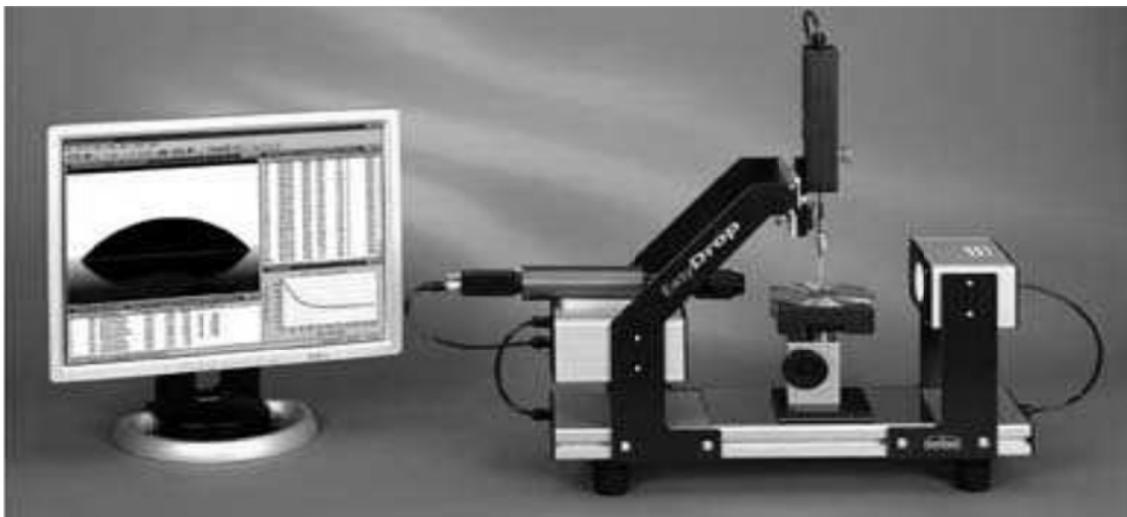


Figura 29. Goniómetro óptico utilizado.

En la Figura 29, se muestra el equipo utilizado para la determinación de los ángulos de contacto. El equipo consta principalmente de una cámara con todos sus accesorios (zoom, control de lentes,...), la cual tiene una salida de vídeo que está conectada directamente a un PC y a través de la pantalla se emite la señal captada por esta. Frente a la cámara se distingue la fuente de luz y los elementos electrónicos que integran la unidad, así como la jeringa dosificadora y el portaprobetas. Ambos accesorios disponen de toda una serie de ajustes de nivel (horizontales y verticales) con el fin de posicionarlos correctamente alineados, de forma que las imágenes aparezcan centradas en el campo de visión de la cámara.

El procedimiento seguido para calcular el ángulo de contacto de las muestras es el siguiente: Se deja caer una gota mediante una jeringuilla especial el líquido de contacto patrón. Una vez dejada caer una gota se ajustan los parámetros de la cámara para obtener una imagen en el ordenador nítida y focalizada. Con los parámetros de zoom ajustados, se procede a establecer una línea base para calcular el ángulo de contacto. El software del goniómetro utilizado representa una línea base de manera automática aunque se puede modificar manualmente para un mejor cálculo del ángulo.

De cada gota se obtienen mediante el software mencionado 10 medidas. De estas diez medidas se realizará una media de los resultados obtenidos. Para cada muestra y para cada líquido patrón se analizan cinco gotas distintas calculando la media de cada una de ellas. Con los cinco promedios obtenidos de las cinco gotas distintas se obtiene una nueva media que se establece como el resultado final para una muestra y un líquido patrón. Se han aplicado factores estadísticos a la toma de medidas y las medidas finales no poseen una desviación estándar superior al 3%. El procedimiento se ha repetido para los otros tres líquidos patrones, para finalmente obtener cuatro ángulos de contacto, uno por cada líquido patrón y muestra y calcular posteriormente la energía superficial de cada muestra.

2.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES

La energía superficial, también llamada tensión superficial, es un valor característico para la interacción de la superficie de una fase condensada (sólida o líquida) con el ambiente que lo rodea, expresado en dynas/cm, mN/m o mJ/m². La energía superficial es un factor decisivo para la capacidad de recubrimiento o pegado de un material y ésta puede ser aumentada por métodos de tratamiento superficiales, uno de los cuales es el tratamiento con plasma. Las energías superficiales de materias sólidas tienen valores desde debajo de 20 mN/m (PTFE) hasta varios miles de mN/m (metales, diamante) ([85] Yang and Yin, 2007).

Es posible estimar los valores de la energía superficial de sólidos con la medición de los ángulos de contacto mediante el empleo de diferentes líquidos de prueba sobre las componentes polares y no polares empleando ecuaciones y modelos matemáticos. La medida de ángulos de contacto es la más precisa y sensible de las técnicas existentes para conocer la energía superficial de un material. Existen varios métodos para determinar la energía superficial de los materiales. Uno de los más empleados es el de la tensión superficial crítica o método de Zisman. No obstante, el método de Zisman no contempla la diferente naturaleza de las interacciones que tienen lugar en la entrecara entre sólido y líquido. Otros métodos consideran las componentes dispersiva (no polar) γ_s^d y polar γ_s^p de la energía superficial γ_s . Algunos métodos se describen a continuación ([67] Gisbert, 2006):

- Good y Grifalco.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \theta \cdot (\gamma_s \cdot \gamma_l)^{1/2}$$

- Fowkes.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2}$$

- Owens y Wendt.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{1/2}$$

- Wu.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 4 \cdot \frac{(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + 4 \cdot \frac{(\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)}{\gamma_s^p + \gamma_l^p}$$

Donde γ_s y γ_l corresponden a la energía superficial del sólido y del líquido respectivamente. Existen otros métodos que, además de considerar las componentes de dispersión γ_s^d incluyen el efecto ácido-base γ_{sAB} de la energía superficial. El método propuesto por Van Oss y Good es uno de los más conocidos y se basa en que la adhesión intrínseca se debe fundamentalmente a interacciones ácido-base. Se considera que la energía superficial de un sólido se debe expresar como la suma de las componentes mencionadas. En este método se emplean tres líquidos, uno apolar y dos de diferentes características ácido-base. De todas maneras, la aproximación ácido-base en la adhesión está siendo cuestionada y revisada actualmente.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^d)^{1/2} + 2 \cdot \left((\gamma_s)^{1/2} \cdot (\gamma_l)^{1/2} \right) \cdot \left((\gamma_s)^{-1/2} \cdot (\gamma_l)^{-1/2} \right)$$

El método seleccionado para la realización del cálculo de las energías superficiales ha sido el de Owens-Wendt, por su sencillez a la hora de calcular las expresiones, porque tiene en cuenta las componentes dispersivas y polares de los compuestos y porque en las mediciones de ángulos de contacto realizadas se han empleado cuatro líquidos de distinta polaridad como son el agua, el glicerol, el diiodometano y la formamida. La expresión para representar gráficamente una ecuación del tipo $y = a + bx$ es la siguiente:

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) / 2(\gamma_l^d)^{1/2} = (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot \left((\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2} \right) + (\gamma_s^d)^{1/2}$$

En esta ecuación, θ es el ángulo de contacto, γ_l es la tensión superficial del líquido y γ_s es la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Como ya ha quedado dicho, los términos con los subíndices d y p se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Se distingue fácilmente la forma de la ecuación matemática, del tipo $y = a + bx$.

Así, puede representarse $(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2}$ frente a $\gamma_l (1 + \cos \theta) / 2(\gamma_l^d)^{1/2}$. La pendiente de la recta obtenida será $(\gamma_s^p)^{1/2}$ mientras que aquel punto del eje "y" que intercepte a dicha recta será $(\gamma_s^d)^{1/2}$. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes ([67] Gisbert, 2006).

2.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS

2.5.1. ENSAYOS DE PELADO EN "T"

Para comprobar la mejoría en las propiedades de adhesión tras el proceso de plasma atmosférico se han realizado ensayos de pelado en "T" de las muestras tratadas con las condiciones ya explicadas, es decir, diferentes velocidades de paso y diferentes distancias entre la fuente de plasma y el sustrato polimérico. Las muestras para el ensayo en "T" han sido preparadas siguiendo la normativa UNE-EN 1895, "Adhesivos para papel y cartón, envases y embalajes y productos sanitarios desechables. Ensayos de Pelado en "T" a 180° para unión encolada de adherente flexible sobre flexible".

Dichas muestras de LDPE tienen unas dimensiones de 200x25 mm, siendo la parte encolada de 150x25 mm, mientras que la parte sometida a ensayo de pelado en "T" a 180° es de 50x25 mm, según muestra la siguiente figura.

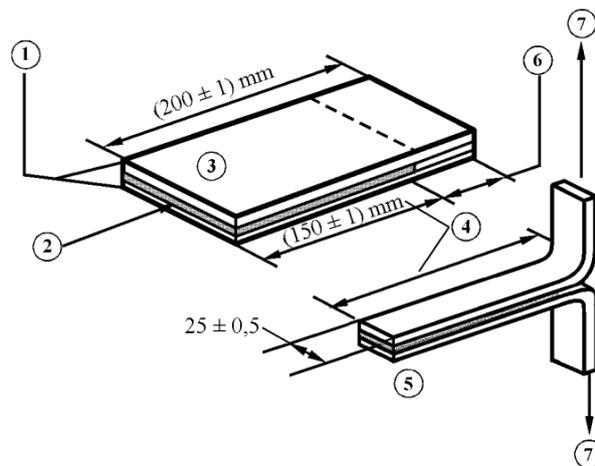


Figura 30. Dimensiones de las probetas de pelado en "T" según la normativa.

Las muestras fueron ensayadas tras el tratamiento de plasma atmosférico y tras la adhesión de las dos probetas en forma de "T", superadas las 24 horas de curado del adhesivo. La velocidad de apertura de las mordazas en el ensayo de tracción, es la establecida por la normativa, 300 mm/min. Además los ensayos se han realizado a temperatura ambiente y con una célula de carga de 5 kN. El adhesivo, como se ha descrito en el apartado de materiales, es un poliuretano. El equipo utilizado para realizar los ensayos de pelado en "T" ha sido una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España).



Figura 31. Fotografías de la máquina de tracción Elib 50 (Ibertest) y detalle de las mordazas empleadas.

2.5.1. ENSAYOS DE CIZALLA

Los ensayos de cizalla se han realizado para corroborar los resultados observados durante los ensayos de pelado en "T". De esta forma se obtiene una idea de la mejora en los mecanismos de adhesión producida por el tratamiento de las muestras mediante la tecnología de plasma atmosférico ([86] Wildberger et al., 2007).

Para los ensayos de cizalla se han preparado muestras siguiendo la normativa UNE-EN ISO 13445. Dicha norma corresponde a la "Determinación de la resistencia a la cizalla de uniones adhesivas entre sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque". Esta norma internacional especifica un método para la determinación de la resistencia a la cizalla de adhesivos utilizado para unir materiales con módulos elásticos mayores que el módulo elástico del adhesivo. El método proporciona una estimación de la resistencia a la cizalla de un adhesivo sobre varios materiales de sustratos mecanizables y no mecanizables ([41] Drachev, 2005). Las probetas se han ensayado a la velocidad recomendada por la normativa de 1,5 mm/min y se ha realizado un promedio de cinco probetas para cada ensayo. Las dimensiones de dichas muestras son rectángulos de 25x25 mm, con una superficie de unión con el adhesivo comprendida entre 10 y 12 mm. Al igual que en los ensayos de pelado en "T", el adhesivo utilizado es un poliuretano.

2.6. CARACTERIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA DE LAS MUESTRAS. ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO.

Para cuantificar si el tratamiento con plasma realiza unos cambios permanentes o bien solo tienen una duración limitada, se han realizado medidas del ángulo de contacto en muestras que habían sido tratadas en diferentes periodos de tiempos anteriores. La metodología empleada ha sido la siguiente: en unas condiciones de envejecimiento a temperatura y humedad ambiente (25°C y 25% de humedad) para simular las condiciones de almacenaje en cualquier proceso industrial, se han efectuado medidas del ángulo de contacto hasta los 21 días posteriores al tratamiento con plasma atmosférico. En concreto el primer día después del tratamiento se ha medido el ángulo de contacto de los diferentes líquidos a las 3, 6, 9 y 12 horas posteriores, a partir de este momento, los ángulos de contacto han sido medidos diariamente hasta dos semanas posteriores al tratamiento, 14 días, y por último se han evaluado los ángulos de contacto tras 21 días del tratamiento. Se han estudiado las dos distancias de tratamiento que mejores resultados han dado, 6 y 10 mm y tres velocidades para cada una de las distancias, en concreto: 6 mm de distancia y 100, 300 y 700 mm/s de velocidad de pasada y 10 mm de distancia y 100, 300 y 700 mm/s de velocidad.

La durabilidad del tratamiento es un factor primordial a la hora de incorporar esta tecnología a un proceso industrial, ya que afecta al tiempo de almacenaje posible de las muestras tras ser tratadas. Además del ángulo de contacto, se ha relacionado el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre las propiedades adhesivas en un ensayo de cizalla. Se han realizado ensayos de cizalla hasta los 21 días posteriores al tratamiento. En concreto, de los seis ensayos realizados en el estudio de recuperación hidrofóbica mediante la medida del ángulo de contacto, se han escogido las dos condiciones de tratamiento más favorables, 6 mm de distancia y una velocidad de 100 mm/s y 10 mm de distancia y una velocidad de 100 mm/s. En estas condiciones de tratamiento, se han evaluado los ensayos de cizalla a 1, 3, 6, 9, 12, 15 y 21 días posteriores al tratamiento con plasma. Los resultados de fuerza máxima se han obtenido mediante un promedio de cinco ensayos diferentes.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Una característica general de los tratamientos realizados con plasma atmosférico es que producen sobre el sustrato tratado cambios químicos y cambios morfológicos. Los cambios químicos se pueden medir mediante la utilización de técnicas espectroscópicas donde destaca la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Mediante esta técnica se puede obtener información de cambios a nivel químico de los sustratos poliméricos tratados con plasma atmosféricos. Por otra parte, los cambios morfológicos experimentados por el polietileno se han analizado mediante la utilización de técnicas que nos permiten medir una de las características de la utilización de plasma, la generación de una rugosidad superficial y arranque de material. Para este fin se han utilizado tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM) como la microscopía de fuerza atómica (AFM).

3.1. DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA POR ARRANQUE DE MATERIAL

Una manera de cuantificar de forma sencilla, y con unos resultados fácilmente interpretables la acción del tratamiento de plasma sobre los sustratos poliméricos, es la medida de la masa de las muestras antes y después del tratamiento mediante plasma atmosférico. Esta caracterización se efectuó por tres pesadas de diferentes muestras antes y después de la exposición al plasma. Posteriormente se realizó una media de los miligramos (mg) de masa perdida y calculado el tanto por cien de pérdida de masa que produce el plasma atmosférico. Se tuvo especial cuidado en la manipulación de dichas muestras para que ningún tipo de contaminación afectase al resultado de las pesadas, ya que la diferencia de peso entre muestras tratadas y no tratadas puede llegar a ser del nivel de miligramos (o incluso menor).

Se trabajó con muestras de 40x15x2 mm, de manera que fueran fácilmente manipulables. Las pesadas se realizaron empleando una balanza analítica METTLER TOLEDO AG245 (Barcelona, España), que puede trabajar con una carga máxima de 210 g y con una precisión de indicación de 0,0001 g.

3.2. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica de microscopía electrónica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución, en torno a 3 nm, y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional ([87] Turner, 2003) ([88] Guimond and Wertheimer, 2004).

En la Tabla 10 se muestra la ficha técnica donde se pueden ver las características del equipo utilizado en el presente estudio.

Tabla 10. Ficha técnica del SEM.

Monitor de 17" táctil, Mando rotatorio, Bomba de vacío de diafragma, Fuerza suplementaria, 128 MB USB, 2,0 flash drive	Sistema
Aumentos luz Óptica: 24x	
Rango de aumentos electrónicos: 52524,000x (Zoom digital: 12x)	Modos de Imagen
Luz Óptica: LED'S	
Óptica Electrónica: electrones de larga vida termominónicos (5kV Aceleración)	Iluminación
Cámara CCD color con luz Óptica	
Óptica Electrónica: Detector Electrónico de retrodispersión de alta sensibilidad	Detección de Imagen Digital
JPEG, TIFF, BMP	Formato de Imagen
456x456, 684x684, 1024x1024, and 2048x2048 pixels	Opciones de Resolución de Imágenes
USB 2,0 Flash Drive	Almacenamientos de Datos
25mm / 1 diamx30 mm / 1,18	Tamaño Muestra
Control Ordenador, X y Y monitorizados	Etapas de Muestra
Luz Óptica: < 5s	
Óptica Electrónica: < 30s	Tiempo de Carga de Muestra
Modulo de Imagen: 286 mm / 11x566 mm / 22x495 mm / 50 kg	
Bomba de vacío de diafragma: 145 mm / 5,5x220 / 8,5x213 mm / 4,5 kg	Dimensiones y Peso
Monitor: 355mm / 14x340 mm / 13x203 mm / 3,2 kg	
Fuerza Suplementaria: 156 mm / 6x300 mm / 12x74 mm/ 3kg	
15°C-30°C	Temperatura trabajo
<80%	Humedad
Fase Simple AC 110- 240 volt, 50/60 Hz, 300W (máx.)	Fuerza

La morfología de la superficie de las planchas de LDPE tratadas con plasma atmosférico se evalúan con el microscopio electrónico de barrido (SEM), suministrado por FEI, modelo PHENOM de la compañía FEI Company, Eindhoven, Holanda, como se observa en la Figura 32, con un voltaje de aceleración de 5 KV. A las muestras se les aplica mediante un metalizador un sputtering de Oro/Paladio con un espesor del orden de nanómetros mediante el equipo que se puede observar en la Figura 33.



Figura 32. Microscopio electrónico de barrido utilizado.



Figura 33. Metalizador.

3.2.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Esta técnica microscópica es todavía más sensible que la microscopía electrónica. La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar que nos permite cuantificar los cambios morfológicos y topográficos producidos sobre la superficie del LDPE ([89] Raffaele-Addamo et al., 2006) ([90] Dudek et al., 2009).

La forma en la que trabaja un equipo de análisis AFM está ilustrada en la imagen de la Figura 34. El detector del equipo AFM trabaja llevando la punta del cantilever en contacto con la superficie de la cual va a hacer la imagen. Una fuerza iónica de repulsión aplicada desde la superficie a la punta dobla el cantilever hacia arriba. La cantidad de deformación, medida por un punto láser, se refleja en un fotodetector y se puede usar para calcular la fuerza. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía de la superficie por el equipo de AFM. La

ventaja que presenta la microscopia de fuerza atómica frente a otras técnicas de análisis a escala micrométrica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos de la superficie de los materiales en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que aportan información sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o incluso la respuesta de un material a un campo eléctrico. La Figura 34 muestra un esquema representativo de un equipo AFM.

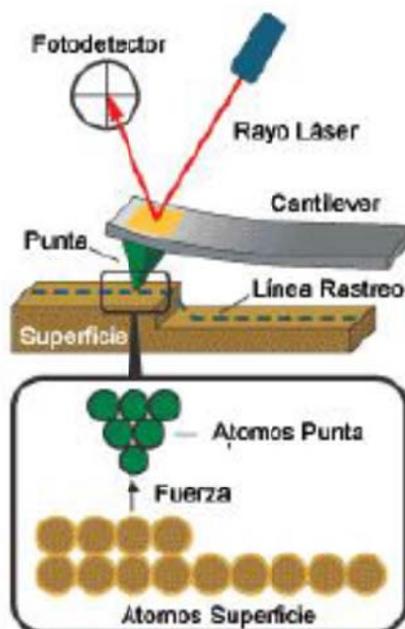


Figura 34. Representación esquemática del funcionamiento de un detector del equipo de AFM.

El análisis AFM se hizo con un equipo Multimode AFM equipado con un nanoscopio IIIa ADCS controller (Veeco Metrology Group, Cambridge, Reino Unido) y un cantilever de silicio (NanoWorld Pointprobe ® NCH) con una fuerza constante de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 320 kHz. En el análisis de las imágenes se evaluó la rugosidad (Rrms) en una dimensión de 20x20 μm .

3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es usada para extraer información específica sobre especies químicas presentes en una superficie de estudio. Esta técnica se basa en la medida de la radiación o partículas que emite el sólido cuando es irradiado por partículas pesadas tales como los rayos X. Las partículas analizadas son electrones emitidos o dispersados por la muestra como consecuencia de su excitación con la radiación. Una característica de esta técnica es su sensibilidad a la superficie. La técnica XPS explota el efecto fotoeléctrico para obtener información de la composición química y de la estructura de una superficie. En esta técnica se hace incidir una fuente monocromática de rayos X sobre la superficie de una muestra en una cámara en condiciones de ultra alto vacío. Si los fotones incidentes poseen una energía elevada y particular, provocarán la emisión de un electrón de la superficie de la muestra que será característico a cada elemento y a cada orbital molecular del que provengan. La detección de electrones con energías discretas se pondrá de manifiesto

por la aparición de picos superpuestos sobre el fondo continuo del espectro XPS. Estos picos pueden asociarse a determinados elementos químicos presentes en la muestra o a especies moleculares formadas, y están relacionados con el átomo o nivel energético del que proceden ([91] Simon et al., 2001). ([58] Chen et al., 2009).

Este tipo de análisis espectroscópico se usa en investigación, desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad en fabricación. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de varias superficies materiales hasta 12 nm de profundidad. Es posible saber la composición superficial de un material e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno. La sensibilidad depende de cada elemento en particular. El objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición porcentual de una determinada capa así como el estado de oxidación de los elementos que la forman ([92] Moreno-Couranjou et al., 2009)

El análisis XPS de las diversas muestras de LDPE tratado con plasma por descarga a presión atmosférica están realizados con un equipo VG-Microtech Multilab empleando radiación Mg K α (1253,6 eV) de un par anódico, con modo constante de análisis energético y una energía de paso de 50 eV. La presión de la cámara de análisis se mantuvo en 5-10 mbar. La regulación de la escala de energías de enlace se efectuó a partir de la transición C (1s) a 284,6 eV. La exactitud de los valores de energía de enlace fue $\pm 0,2$ eV. Los valores de energía de enlace se obtuvieron a partir del programa Peak-fit implementado en el software de control del espectrómetro XPS.

3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico producido al interaccionar un haz de rayos X con una sustancia cristalina. Este haz es monocromático, es decir, de una determinada longitud de onda. La interacción de esta radiación con la materia cristalina produce una dispersión coherente del haz de rayos X, cuya longitud de onda se sitúa en la escala de los Angstroms, es decir, el mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalina ([93] Warren, 1969). Esta dispersión coherente, donde se mantiene la longitud de onda de la radiación, y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y se dispersan en determinadas direcciones del espacio, es la base en la técnica de la difracción de rayos X ([94] Murthya and Minora, 1989).

Brevemente se describirá el proceso productivo de un espectro característico de rayos X para cada sustancia. En primer lugar se puede producir un estado denominado "excitación", debido al choque de un electrón incidente con un electrón interno del átomo, lo que produce una expulsión de dicho electrón y por tanto, el átomo permanecerá en un estado energético excitado. Por otra parte se puede producir, una "emisión", que se produce si este estado excitado del átomo tiende a desaparecer volviendo a su estado fundamental. Para ello es necesario que electrones de niveles externos "salten" para cubrir el anterior hueco dejado por el electrón excitado. Durante este proceso existe un desprendimiento de energía en forma de rayos X y en función de la diferencia de energía entre los dos niveles en los que se ha producido el salto. Esta energía desprendida es característica para cada elemento, y en principio no dependerán de la sustancia química en la que se encuentre ([95] Hammond, 1990). En cuanto a la utilización de la técnica en polímeros, destaca la obtención de la siguiente información: estimación del grado de cristalinidad de la muestra, determinación de la orientación de los cristales, análisis de la macroestructura del polímero y por último determinación de la estructura molecular ([96] Albella et al., 1993).

En el presente estudio se utilizará dicha técnica con el fin de conocer si el tratamiento con plasma atmosférico modifica de alguna manera el grado de cristalinidad del sustrato de LDPE. Para ello se utiliza un equipo Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002 que está provisto de un cátodo de cobre y un filtro de níquel. Desde el ordenador se controlan las condiciones de medida obteniéndose así el difractograma. Las condiciones de la caracterización de los espectros DRX en los sustratos de LDPE son las siguientes:

Tabla 11. Condiciones de caracterización DRX sobre muestras de polietileno.

Voltaje (KV)	40
Intensidad corriente (mA)	40
Ángulo (2θ) inicio barrido	1,5 °
Ángulo (2θ) final barrido	7,0 °
Step	0,02 °

3.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos ([97] Mathot, 1994; [98] Charsley and Warrington, 1992). Esta técnica además de permitir la identificación de plásticos, permite estudiar diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico. En el presente estudio, la técnica ha sido utilizada con el objetivo de realizar una caracterización previa del LDPE de partida.

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada. El flujo de calor corresponde a la potencia suministrada para ello. La potencia suministrada en función del tiempo representará la cantidad de energía aceptada o cedida. La energía suministrada corresponderá a una variación de energía en la muestra.

Mediante esta técnica se permite obtener información sobre las diferentes transiciones térmicas típicas de un material polimérico. Los parámetros a identificar pueden ser:

-Transiciones vítreas: Se identifica con un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material. Por lo general, la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea del material ([99] Kissinger, 1957).

-Cristalización: Aparece sólo en algunos polímeros y se identifica con un pico exotérmico ya que los procesos de cristalización ceden energía. Este fenómeno puede ser apreciado tan sólo en los plásticos semicristalinos como es el caso del polietileno.

-Fusión: Aparece como un pico endotérmico ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de las zonas cristalinas. Característica de los termoplásticos parcialmente cristalinos.

-Degradación: Debido a la naturaleza de los materiales poliméricos, basados en el carbono, a cierta temperatura se inicia su combustión. ([100] Nairn, 2003).

El registro de DSC se ha realizado con una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e2000. Para el análisis se ha utilizado una cantidad de material de LDPE en forma de granza entre los 5 y los 10 mg. Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 ml, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga empleado es el nitrógeno, con un caudal de 66 ml/min. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. A la muestra se le ha aplicado un ciclo térmico dinámico entre 30°C y 350°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En la Tabla 12 se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Tabla 12. Características técnicas del equipo DSC.

Rango de temperatura	T amb hasta 700°C
Precisión en temperatura	± 0,2°C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1°C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100°C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100°C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N ₂ liq.)	100°C hasta -100°C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100°C	± 350 mW
Rango de medidas 300°C	± 250 mW
Rango de medidas 700°C	± 200 mW

3.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría es conceptualmente la técnica de análisis térmico más sencilla. En ella se determina el cambio en la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado ([98] Charsley and Warrington, 1992). En el presente estudio se ha realizado una termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmico. Se trata de una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos ([101] Coats and Redfern, 1965).

Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal. Los crisoles portamuestras utilizados son de grafito. El programa térmico empleado se ha situado entre 30 y 600°C a 20°C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 ml/min. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla 13.

Tabla 13. Características técnicas del equipo TGA.

Rango de temperaturas	T amb hasta 1100°C
Precisión de temperatura	± 0,25°C
Reproducibilidad de temperatura	± 0,15°C
Velocidad de calentamiento	T amb hasta 1100°C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000°C hasta 100°C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	1,0 mg
Resolución SDTA	0,005°C
Ruido SDTA	0,01°C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

3.7. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre la estructura de un material polimérico. Es una técnica sencilla y de fácil aplicación. Cada material posee un espectro infrarrojo (IR) característico, debido a que absorbe en determinadas bandas, con lo que el espectro infrarrojo puede considerarse como una huella dactilar del material. Cabe comentar que la identificación de picos relevantes y su asignación no es siempre sencilla con lo que en muchos trabajos de investigación se requiere de la utilización de otras técnicas que corroboren los resultados ([102] Socrates, 1997).

El interés de la utilización de la espectroscopía infrarroja en el presente estudio se debe a que el espectro IR de un material está ligado a la estructura del material, de tal manera que además de permitir identificar y conocer la estructura de éste, permite identificar procesos relacionados con cambios estructurales, como procesos de degradación, presencia de nuevas especies, presencia de aditivos, etc. ([103] Camacho and Karlsson, 2001). Por tanto, mediante esta técnica permitiremos conocer si el tratamiento con plasma atmosférico influye en un cambio de estructura del material, si se insertan nuevas especies en la superficie del LDPE tras el tratamiento con plasma atmosférico o incluso si existen procesos de degradación en la superficie del polímero.

La energía infrarroja puede ser expresada en función de la absorbancia o en función de la transmitancia. La absorbancia se define como el logaritmo decimal del cociente entre la intensidad de luz incidente y la intensidad de luz transmitida. La transmitancia se determina mediante el cociente entre la intensidad de luz transmitida por la muestra y la intensidad inicial o incidente. Suele expresarse en valor porcentual (% T).

En materiales poliméricos es bastante habitual trabajar en forma de film; sin embargo, este método requiere que el film sea lo más transparente posible para obtener una

señal apropiada y que permita identificar las bandas y picos más característicos, en caso contrario, el nivel medio de absorbancia es tan elevado que impide la identificación de picos que dan una señal débil. Puesto que en el presente estudio se trabaja con láminas opacas de LDPE de 2 mm de espesor, se utilizará la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Hay que considerar que se debe realizar un ensayo en blanco o background, ya que parámetros presentes en el aire, como el CO₂, la humedad, etc. pueden enmascarar determinados picos. El equipo empleado es un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) Bruker modelo Vector 22 (Bruker Española, S. A, Madrid, España). La región de trabajo en infrarrojo habitual en el equipo se sitúa entre 500 y 4000 cm⁻¹ y dada la rapidez de realización de los barridos, es conveniente realizar un número de barridos no inferior a 200 para eliminar, en la medida de lo posible, los efectos del ruido no deseable. Las principales características de este equipo se detallan en la Tabla 14.

Tabla 14. Características técnicas del equipo FTIR-ATR.

Temperatura de la fuente	1400 K
Resolución del espectro	Entre 128 cm ⁻¹ y 1 cm ⁻¹
Rango del espectro Medio IR.	6000 – 375 cm ⁻¹
Amplif. Ganancia señal	Entre 1x y 20x
Detector	DTGS
Deflector del haz	Ge sobre sustrato de KBr
Altura del haz	6,35 cm sobre la base
Espejos	diamante + aluminio

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL POLIETILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Las limitaciones que presenta el LDPE en procesos donde se requiere una correcta humectabilidad y adhesión, requieren de una búsqueda de soluciones técnicas para ampliar su campo de aplicación. El plasma atmosférico presenta unas cualidades técnicas que lo hacen viable para su aplicación en procesos industriales. No obstante, se debe cuantificar e identificar los mecanismos de actuación de la tecnología de plasma atmosférico sobre el sustrato de LDPE. En el presente apartado se realiza una evaluación previa del LDPE de partida, así como, se cuantifican los posibles mecanismos de modificación de la humectabilidad, cambios morfológicos y cambios de la actividad superficial llevados a cabo tras el tratamiento con plasma atmosférico.

1.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO DE POLIETILENO

En primer lugar se ha realizado una caracterización previa del sustrato de LDPE, con el fin de conocer las características químicas y térmicas del material de partida. Se han realizado ensayos térmicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante termogravimetría (TGA), así como un análisis estructural mediante reflectancia total atenuada (ATR). Estos tres tipos de ensayos se han realizado sobre las láminas de LDPE ya inyectadas y no sobre la granza, para observar el comportamiento del producto final, ya que durante el proceso de inyección podrían verse afectadas propiedades térmicas y estructurales del material. Mediante este tipo de análisis se consigue obtener datos sobre temperaturas de fusión y de degradación, así como estructuras químicas de la superficie del LDPE.

En la Figura 35 se muestra la representación gráfica obtenida mediante DSC.

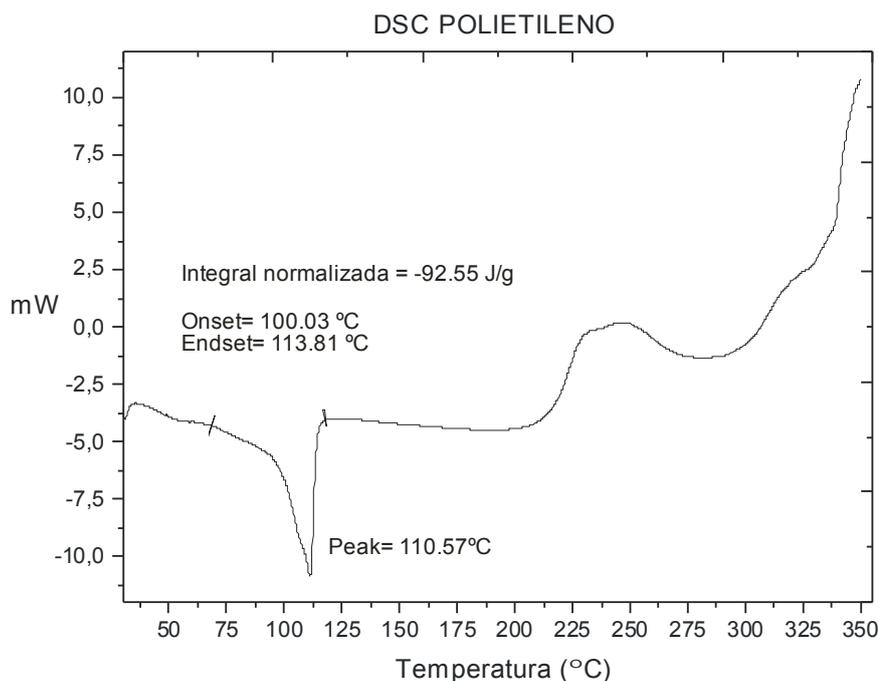


Figura 35. Análisis calorimétrico de una muestra de LDPE.

En la anterior figura anterior destaca una curva endotérmica característica de los procesos de fusión en polímeros y cuyo pico se sitúa en torno a los 110°C, temperatura que corresponde con la temperatura de fusión teórica de un LDPE. La integral normalizada de este pico de fusión es de 92,55 J/g, es decir, la cantidad de energía absorbida por unidad de masa ([104] Balart. R and Lopez, 2001). Además se aprecia como a partir de 220°C, existe una formación similar a un pico exotérmico como consecuencia del inicio de la degradación del material. No obstante, la temperatura de degradación del LDPE la caracterizaremos mediante el análisis TGA ([18] James, 2007). La Figura 36 muestra el resultado obtenido mediante un TGA de una muestra de LDPE.

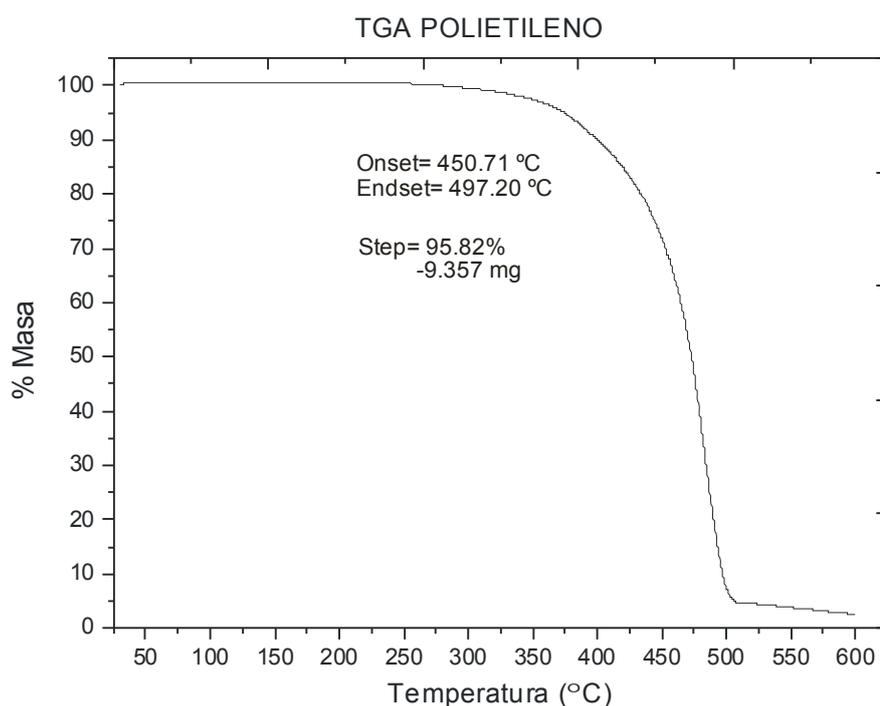


Figura 36. Análisis termogravimétrico de una muestra de LDPE.

El análisis termogravimétrico muestra como es a partir de unos 250°C cuando el proceso de degradación comienza a significar una pérdida de masa en la muestra. A partir de este momento el LDPE pierde gran cantidad de su masa como consecuencia de la degradación del mismo, llegando a perder más de un 95% de su masa, entre los 250 y los 500°C. El poco más del 4% de masa restante tras alcanzar esta temperatura corresponde a cenizas ya que no el LDPE de partida no presenta aditivos ([105] Krump et al., 2006) ([104] Balart. R and Lopez, 2001). Las temperaturas señaladas como Onset y Endset corresponden a las temperaturas de inicio y final de las tangentes utilizadas para obtener el punto de inflexión del salto gravimétrico. Dicho punto de inflexión, que identificaría la temperatura donde la pérdida de masa es mayor, se sitúa

Como conclusión, a este breve análisis térmico del material, comentar que mediante el estudio calorimétrico y termogravimétrico se obtiene que el LDPE utilizado en el presente estudio posee una temperatura de fusión de 110°C y empieza a sufrir procesos de degradación importantes a partir de los 250°C, llegando a perder el 95% de su masa tras superar los 500°C.

El resultado del análisis estructural de una lámina de LDPE realizado mediante el análisis FTIR-ATR se observa en la Figura 37.

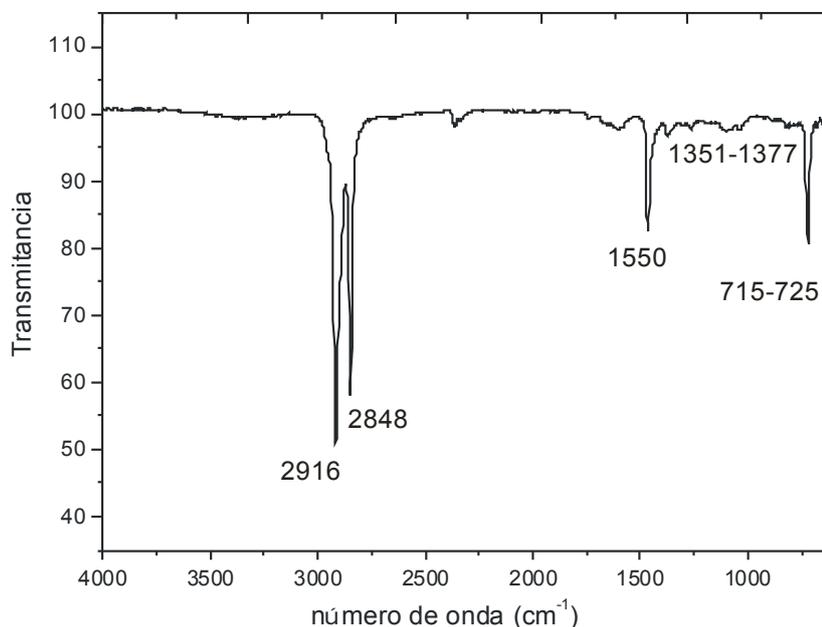


Figura 37. Espectro ATR de una muestra de LDPE.

Los picos más representativos de la estructura química de un LDPE se resumen en la Tabla 15. Destacan los picos situados en torno a los 2816 y los 2948 cm^{-1} , debido a la profundidad del pico. Dichas absorciones de banda corresponden a enlaces tipo CH_2 , que debido a la elevada presencia en un LDPE son tan representativos en el espectro ATR. También destacar la banda situada en una longitud de onda en torno a los 1550 cm^{-1} , correspondiente a una unión C-H y la absorción infrarroja en torno a los 715 cm^{-1} , correspondiente a una vibración de una larga cadena de enlaces $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ sometida a tensión. ([106] *Gulmine et al., 2002*).

Tabla 15. Bandas de absorción para el espectro ATR de LDPE.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación (tipo de vibración)
2916	CH_2 (tensión asimétrica)
2848	CH_2 (tensión simétrica)
1550	CH (tensión)
1377	CH_3 grupos alquilos
1365	CH_3 grupos alquilos
1351	CH_3 grupos alquilos
725	C=H (deformación doble enlace)
715	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (larga cadena a tensión)

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

El proceso de plasma atmosférico debe ser optimizado antes de poder ser aplicado a cualquier proceso industrial. Debido a que el equipo generador de plasma con el que se trabaja es de potencia fija, las variables a optimizar en el proceso de tratamiento de plasma atmosférico son la distancia existente entre la tobera generadora de plasma y el sustrato de LDPE y la velocidad de paso de la muestra bajo el plasma. Para llevar a cabo la puesta a punto de la tecnología de plasma, se trabajará con cada una de las cuatro distancias por separado, evaluando la influencia de las diez velocidades de paso para cada una de ellas. Para cuantificar los posibles cambios llevados a cabo en la superficie del LDPE y las diferencias entre las diferentes condiciones de tratamiento se han evaluado el ángulo de contacto y la energía superficial. Dichos resultados son comparados con los obtenidos en una muestra de LDPE sin tratamiento.

Por tanto, en primer lugar, la Tabla 16 muestra los valores del ángulo de contacto de los cuatro líquidos sobre una lámina de LDPE no tratada.

Tabla 16. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE sin tratamiento en función del líquido utilizado.

LDPE virgen	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
	100,05	2,89	86,72	3,22	62,00	3,00	80,96	2,64

Comentar que, tal y como citan algunos autores, un ángulo de contacto cercano a 0° , implica una total mojabilidad. Por otro lado, valores de ángulo de contacto cercanos a 180° implicarían una mojabilidad nula. Por tanto, en nuestro caso, cuyos valores son intermedios, se puede considerar indicativo de una mojabilidad intermedia producto de una interacción entre moléculas polares y dispersivas ([68] *Martín Martínez and Orgilés Barceló, 2005*) ([107] *Lin et al., 1994*). El estudio de los ángulos de contacto formados por los cuatro líquidos patrones, permite realiza un cálculo de la energía superficial del sustrato de LDPE. El método de cálculo utilizado, el Owens-Wendt, nos proporciona información sobre la componente polar y dispersiva de dicha energía superficial. Aplicado a los valores obtenidos en una muestra sin tratar, Tabla 16, se obtiene la energía superficial del sustrato de LDPE de partida, Tabla 17, la cual será tomada como referencia a la hora de evaluar los posibles cambios llevados a cabo durante el tratamiento en plasma atmosférico.

Tabla 17. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE sin tratar.

LDPE	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
	27,44	0,58	26,86

Una vez obtenidos los valores de referencia del ángulo de contacto y energía superficial, se analiza el efecto de las variables del proceso sobre los resultados finales. En primer lugar la Tabla 18 muestra los valores de los ángulos de contacto obtenidos en una lámina de LDPE tratada a una altura de 6 mm y a las diez velocidades comprendidas entre 100 y 1000 mm/s.

Tabla 18. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 6 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	20,62	4,38	35,84	1,63	39,04	2,48	11,32	3,71
200	21,10	3,79	36,40	1,37	39,80	0,96	13,26	3,79
300	21,50	3,72	38,85	5,37	40,74	1,91	13,86	2,53
400	32,10	0,62	39,18	1,28	41,32	2,67	21,28	1,17
500	41,30	4,84	42,50	1,84	42,70	1,58	24,94	1,76
600	43,60	4,65	45,04	1,73	42,15	1,85	28,66	3,75
700	54,80	4,39	54,60	3,97	43,34	3,03	39,16	4,12
800	61,20	3,20	62,46	4,74	44,45	4,59	52,28	3,73
900	73,50	2,25	66,70	2,59	47,22	1,65	67,14	2,29
1000	75,60	2,38	68,64	3,69	46,64	3,38	68,78	3,12

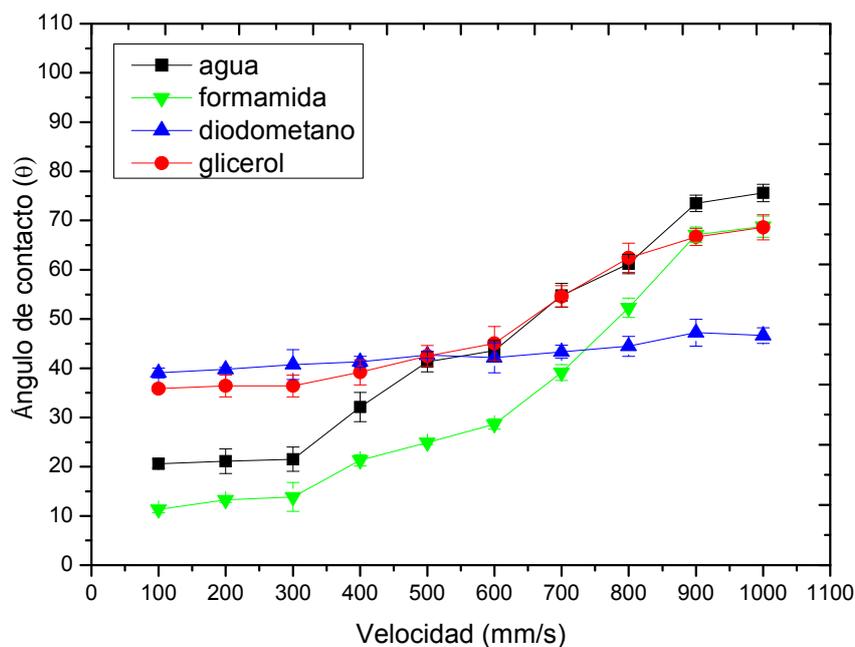


Figura 38. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 6 mm.

Los datos de la Tabla 18 se representan en la gráfica de la Figura 38. Gráficamente se puede observar la tendencia seguida por los valores de los ángulos de contacto obtenidos. A menor velocidad de tratamiento el valor de los ángulos de contacto son menores. Es decir, que a menor velocidad, el tiempo de exposición de las muestras a la fuente generadora de plasma es superior, y como consecuencia existe una mayor activación superficial de las mismas ([108] Nwankire and Dowling, 2010).

En el caso concreto de los datos obtenidos con la medida de los ángulos formados por el agua sobre el substrato polimérico de LDPE, se observa como en el caso más favorable, a una velocidad de 100 mm/s el valor del ángulo formado es de 20,62°, lo

que supone un descenso del 80% respecto al ángulo de $100,05^\circ$ que formaba el mismo líquido con un sustrato de LDPE sin tratamiento. Para la velocidad de tratamiento más elevada, 1000 mm/s, el ángulo del agua desciende hasta $75,60^\circ$. Este descenso supone una reducción del 25% del valor del ángulo inicial. Para el caso del glicerol, el ángulo menor registrado es dado a una velocidad de 100 mm/s. El ángulo del glicerol para dicha velocidad es de $35,84^\circ$, un 69% inferior al valor del glicerol registrado con la muestra virgen de LDPE. Este valor asciende hasta $68,64^\circ$ a una velocidad de tratamiento de 1000 mm/s. A la máxima velocidad, la reducción del ángulo de contacto del glicerol es de un 21%. El ángulo del diiodometano medido a una velocidad de 100 mm/s y una distancia de 6 mm es de $39,04^\circ$, lo que supone un descenso del 38% respecto al valor del diiodometano con el sustrato polimérico sin tratamiento. En el caso más desfavorable, a una velocidad de 1000 mm/s, este descenso es inferior al 25%. La formamida registra un valor de $11,32^\circ$ a una velocidad de tratamiento de 100 mm/s, lo que significa una reducción superior al 86%. En cambio para una velocidad de 1000 mm/s el ángulo se sitúa en un valor de $68,78^\circ$, un 15% menor al valor obtenido con la muestra sin tratamiento.

El anterior análisis de los valores de los ángulos de contacto de los diferentes líquidos, nos muestra la influencia de la velocidad de tratamiento. Como era de esperar, una menor velocidad, facilita la modificación de la energía superficial del sólido aumentando su mojabilidad. Actuando de la misma manera que en una muestra sin tratamiento, se ha calculado la energía superficial, así como sus componentes polares y dispersivas. En la siguiente tabla se facilitan los valores de las componentes de la energía superficial obtenidas por los sustratos tratados a 6 mm de distancia y a diferentes velocidades de tratamiento.

Tabla 19. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 6 mm y velocidad variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
100	62,89	41,43	21,46
200	62,63	41,50	21,13
300	62,18	41,61	20,58
400	59,52	38,19	21,33
500	53,64	30,07	23,58
600	51,12	28,06	23,06
700	43,58	19,83	23,74
800	40,30	15,35	24,95
900	34,65	8,22	26,43
1000	34,09	6,94	21,46

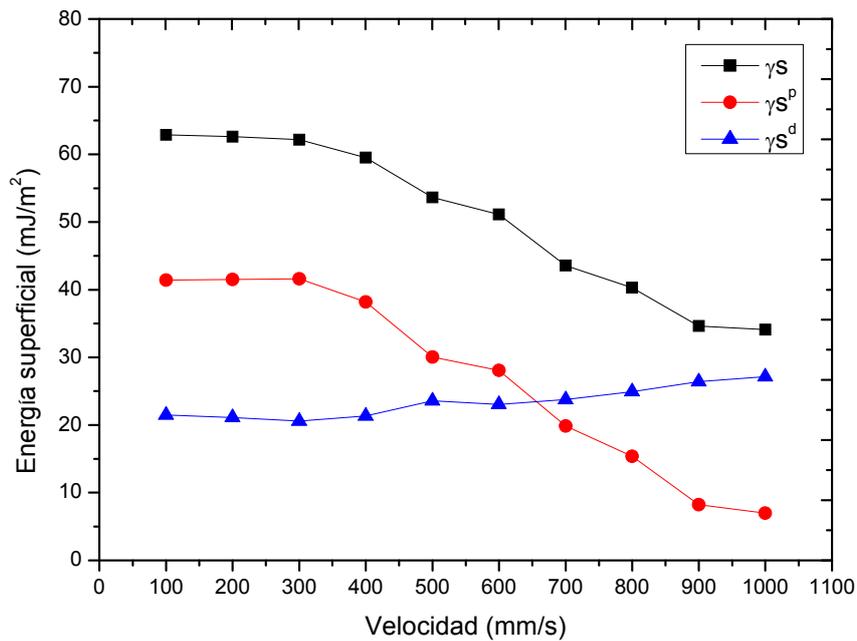


Figura 39. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 6 mm y velocidad variable.

La representación gráfica de los anteriores valores se observa en la Figura 39, donde se puede observar la evolución sufrida por la energía superficial para las muestras tratadas a diferentes velocidades y una distancia de 6 mm. Se observa como a medida que la velocidad de tratamiento aumenta, la energía superficial disminuye. Esto es debido a que el tiempo de exposición de una muestra bajo la fuente de plasma, está relacionado directamente con la activación superficial de la misma ([73] Martínez, 2001) ([109] Khunova et al., 1999).

En cuanto a las componentes polares y dispersivas de la energía superficial se observa una tendencia contraria en las dos componentes en función de la velocidad de tratamiento. A velocidades de tratamiento bajas, la componente polar de la energía es la que más aportación tiene sobre la energía superficial. A medida que la velocidad va aumentando, esta contribución de las componentes polares va disminuyendo hasta una velocidad de 600 mm/s donde la componente dispersiva pasa a tener un mayor protagonismo en el valor total de la energía superficial. No obstante en todas las muestras, la componente polar es muy superior a la de una muestra sin tratamiento. Para el caso más favorable, a una distancia de 100 mm/s, la componente polar asciende hasta 41,43 mJ/m², un valor muy superior a los 0,58 mJ/m² de la muestra sin tratamiento. Este incremento de la componente polar influye positivamente en el aumento del valor de la energía superficial que aumenta desde los 27,44 mJ/m² de la muestra sin tratamiento a los más de 62 mJ/m² de la muestra tratada a 6 mm de distancia y una velocidad de 100 mm/s. La componente polar de las muestras va decreciendo en su porcentaje a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento. Para una velocidad de 1000 mm/s, la energía superficial es de 34,09 mJ/m², y de estos mJ/m², tan solo, 6,94 mJ/m² pertenecen a la contribución de la componente polar de la energía. El resto, 21,46 mJ/m² pertenecen a la contribución de la componente dispersiva. Sin embargo este valor de energía superficial continúa siendo muy superior al obtenido por una muestra sin tratamiento, lo que significa que incluso a altas velocidades de tratamiento se produce una modificación superficial notable en el sustrato polimérico.

Procediendo de la misma forma, se han evaluado los ángulos de contacto de los cuatro líquidos referencia en una muestra tratada a una distancia de 10 mm y a las diez velocidades propuestas anteriormente. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 10 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	16,86	3,86	25,43	2,56	31,80	2,04	21,60	4,96
200	29,10	2,23	42,90	3,37	43,25	1,50	31,20	2,50
300	43,02	4,66	55,12	4,69	46,80	3,87	46,36	1,19
400	52,55	1,24	58,38	4,66	46,64	3,38	47,86	3,14
500	63,90	3,80	59,60	4,28	48,06	1,35	56,58	1,38
600	64,03	2,21	61,20	3,20	50,26	4,06	58,06	3,19
700	74,20	1,01	66,66	2,29	52,88	3,93	58,38	4,66
800	74,08	2,21	67,60	1,76	53,62	3,85	60,60	4,52
900	84,14	2,13	72,48	2,84	52,56	1,91	67,35	1,06
1000	93,28	0,70	75,60	2,38	53,44	2,24	77,40	3,52

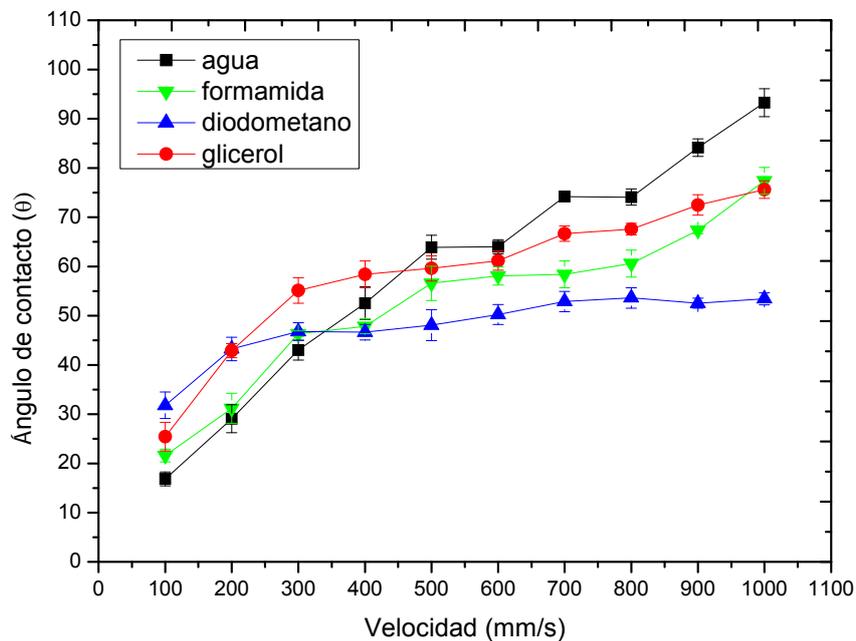


Figura 40. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 10 mm.

Por su parte en la Figura 40, se puede observar la variación del ángulo de una muestra tratada a diferentes velocidades y una distancia de 10 mm. En este caso se observa un incremento del ángulo de contacto conforme aumenta la velocidad de paso de la muestra.

Para el caso concreto del agua, a una velocidad de 100 mm/s, se produce un fuerte descenso del ángulo de contacto. El ángulo registrado es de 16,86°, un 83% menor respecto al ángulo de la muestra sin tratamiento. En el caso más desfavorable, a la velocidad de 1000 mm/s, el ángulo desciende hasta 93,28°, lo que supone un descenso del 7%. El glicerol sufre un descenso en la velocidad más lenta de 25,43°, prácticamente un 70% menos respecto a la muestra de material virgen. Si se compara con la velocidad más rápida, el descenso es menos pronunciado, un 13% menos. En los ángulos de diiodometano, para el caso más favorable, el ángulo desciende hasta 31,80°, prácticamente un 50% menos que la muestra sin tratamiento. Para la velocidad de 1000 mm/s el descenso es del 14%. La formamida sufre un descenso de su ángulo de contacto para la velocidad de 100 mm/s de un 74%, mientras que en el extremo opuesto, a la velocidad más rápida este descenso es inferior al 6%.

En la Tabla 21, se ha calculado los valores de la energía superficial presentes. En ella se observa el aumento de los valores de la energía total en todo el rango de velocidades principalmente como consecuencia del aumento de la componente polar de la energía ([110] Abenojar et al., 2009). En la Figura 41 se muestran estos resultados de forma gráfica.

Tabla 21. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 10 mm y velocidad variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
100	64,20	40,57	23,63
200	57,89	38,39	19,50
300	48,51	29,78	18,72
400	44,01	22,44	21,57
500	39,01	14,63	24,38
600	38,06	15,14	22,92
700	34,99	9,17	25,83
800	34,19	9,38	24,81
900	32,71	4,05	28,66
1000	31,99	1,26	30,73

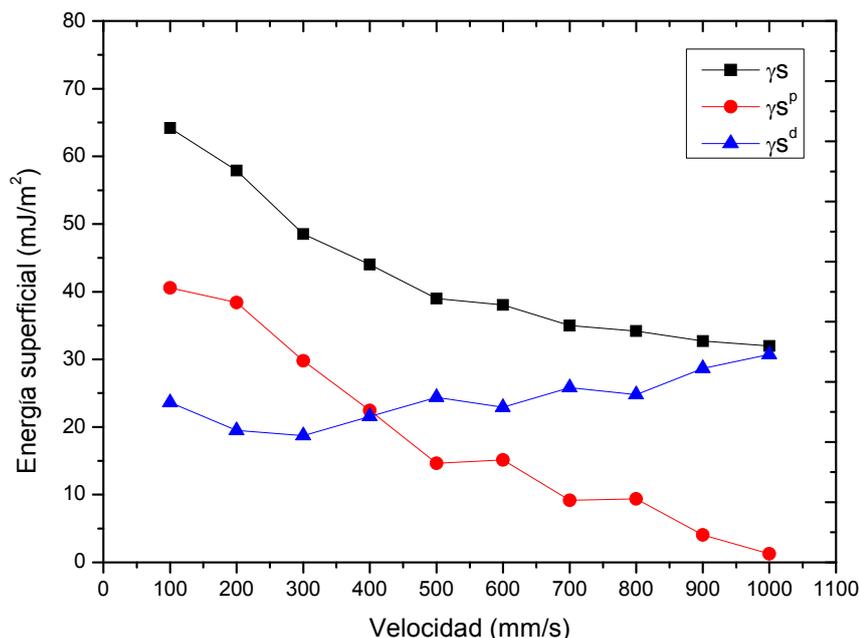


Figura 41. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 10 mm y velocidad variable.

El valor de la energía superficial es superior en todas las velocidades estudiadas si se compara con la energía calculada en el sólido de LDPE sin tratamiento. El caso de mayor aumento de la energía superficial se produce a la velocidad de 100 mm/s. En este caso, la energía superficial aumenta de los 27,44 mJ/m² de la muestra sin tratamiento a 64,20 mJ/m² de la muestra tratada a dicha velocidad. Esta energía superficial, en su mayoría, está compuesta por la componente polar, que contribuye con 40,57 mJ/m² al valor final de la energía. Para el caso más desfavorable, a la velocidad de 1000 mm/s, la energía superficial aumenta pero mucho menos que a la menor velocidad. En este caso, la energía superficial es de 31,99 mJ/m². En la representación gráfica de la Figura 41, se observa cómo a partir de una velocidad de 400 mm/s la componente dispersiva de la energía tiene un valor superior a la componente polar. Recordemos que en el caso de las muestras tratadas a 6 mm de distancia, este punto de inflexión se daba a una velocidad de 600 mm/s. Esto es debido a que a menor distancia, el tratamiento de plasma atmosférico es más agresivo y por lo tanto existe mayor contribución de la componente polar en un mayor rango de velocidades, de 100 a 600 mm/s, mientras que para las muestras tratadas a 10 mm de distancia, este rango se ve reducido de 100 a 400 mm/s.

A continuación se muestran los valores de los ángulos de contacto obtenidos por las muestras tratadas a 14 mm. La representación gráfica de estos ángulos se muestran en la Figura 42.

Tabla 22. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 14 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	36,85	4,40	54,80	4,60	32,25	2,02	25,75	3,03
200	52,15	4,35	62,12	4,76	38,40	2,55	52,40	1,34
300	80,73	3,42	63,13	3,89	41,70	1,80	55,68	4,01
400	82,38	1,42	65,28	4,30	53,24	5,59	61,20	3,20
500	83,92	1,04	66,74	0,40	53,90	1,58	62,84	1,47
600	84,13	1,67	76,64	2,76	54,78	2,68	62,10	2,18
700	83,64	2,61	77,64	2,89	55,66	3,08	66,46	3,22
800	84,72	2,74	77,98	3,24	55,80	3,77	68,78	3,12
900	91,08	2,76	83,00	2,96	55,70	3,43	69,73	0,24
1000	92,50	2,12	90,48	1,54	56,10	3,49	71,38	2,74

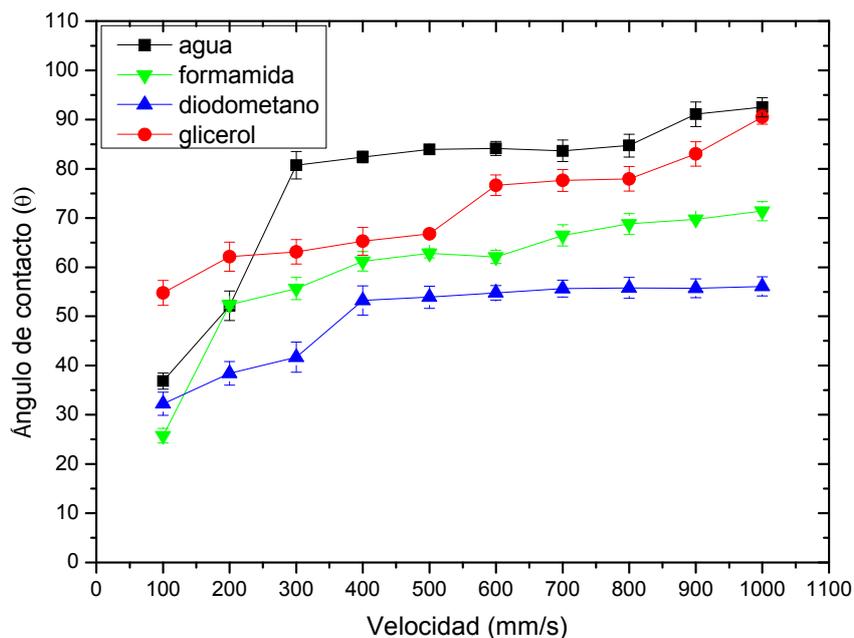


Figura 42. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 14 mm.

El ángulo formado por las muestras tratadas a una distancia de 14 mm sobre la fuente generadora de plasma se incrementa con el aumento de la velocidad de tratamiento. En el caso más favorable, para la velocidad de 100 mm/s, el agua sufre un descenso de 63%, mientras que para el glicerol, el diiodometano y la formamida, estos descensos son del 37%, 48% y 68% respectivamente. Si se aumenta la velocidad de tratamiento hasta los 1000 mm/s, el agua tiene un ángulo de contacto de 92,50°, un 8% inferior que la muestra sin tratamiento. Para el caso del glicerol el ángulo es de 90,48°, lo que supone un valor ligeramente superior al obtenido con la muestra sin tratamiento. El diiodometano desciende su ángulo desde los 62,00° de la muestra sin

tratamiento a los 56,10° de la muestra tratada a 1000 mm/s, un 10% menos. La formamida, no obstante alcanza un descenso de un 29% para la velocidad más desfavorable.

La energía superficial de las muestras tratadas a diferentes velocidades y 14 mm de distancia se presenta en la Tabla 23 y en Figura 43.

Tabla 23. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 14 mm y velocidad variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
100	53,48	29,02	24,46
200	43,13	19,59	23,54
300	40,53	3,99	36,54
400	35,04	5,08	29,96
500	34,39	4,50	29,89
600	32,13	4,36	27,77
700	30,64	4,68	25,96
800	30,19	4,24	25,94
900	30,39	1,96	28,44
1000	28,70	1,52	27,18

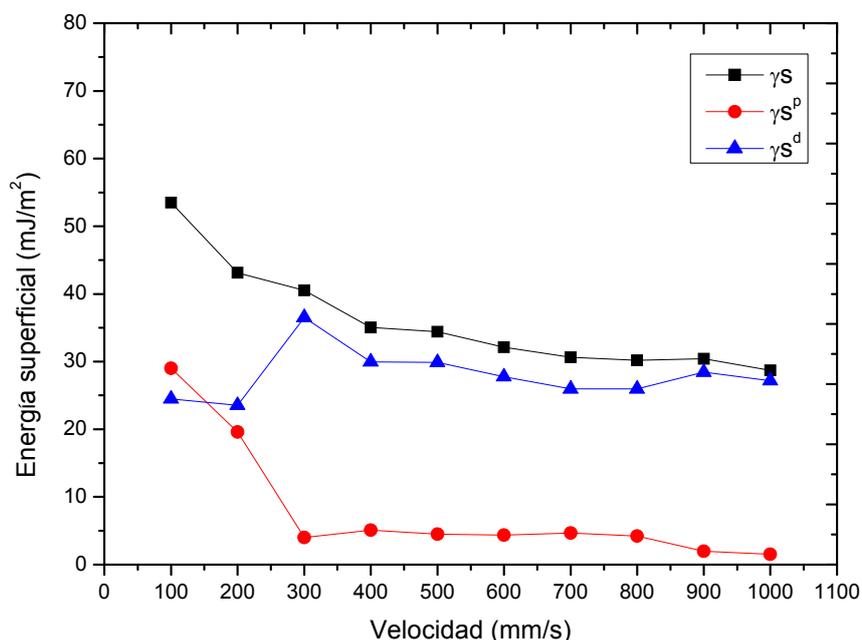


Figura 43. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 14 mm y velocidad variable.

El valor de la energía superficial continúa siendo superior respecto a la muestra sin tratamiento, en todo el rango de velocidades para la distancia de 14 mm. A la velocidad más lenta de 100 mm/s, la energía superficial es 53,48 mJ/m² prácticamente el doble que la energía obtenida por una muestra sin tratamiento. El principal aumento de la energía viene dado por el aumento de la componente polar. Mientras que para una polietileno, la componente polar es prácticamente nula, para las muestras tratadas

a 14 mm de distancia y una velocidad de paso de 100 mm/s el valor es de 29,02 mJ/m². La principal característica que se puede observar de la Figura 43 es el cruce de las líneas correspondientes a las componentes polar y dispersiva. El cruce de las dos líneas se produce en una velocidad de 200 mm/s, mientras que en el caso anterior, esta intersección se producía a una velocidad de 400 mm/s. Esta reducción de la componente polar respecto a la dispersiva es motivo del progresivo aumento de la distancia de tratamiento, que tal y como se observa, repercute en una disminución de la componente polar de la energía superficial.

Por último, en la Tabla 24, y en la Figura 56 se muestran los resultados obtenidos para una muestra tratada a una distancia de 20 mm y a las mismas velocidades.

Tabla 24. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 20 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	55,50	2,79	65,90	0,92	50,10	3,94	61,48	3,89
200	63,66	2,16	68,98	2,65	52,34	3,87	68,00	1,18
300	65,25	4,71	72,20	2,74	54,40	2,30	71,46	2,31
400	66,26	4,42	71,38	2,74	55,93	4,97	72,44	2,67
500	74,20	2,73	72,46	1,70	52,58	4,57	73,50	2,25
600	75,70	2,28	72,48	1,39	54,80	4,39	71,66	2,53
700	82,38	1,42	75,60	2,38	54,52	3,63	76,60	2,54
800	84,14	2,13	77,74	0,62	54,86	2,28	78,88	0,47
900	91,08	2,76	77,98	3,24	53,44	2,24	82,38	1,42
1000	94,86	2,19	81,28	3,06	55,80	3,77	84,14	2,13

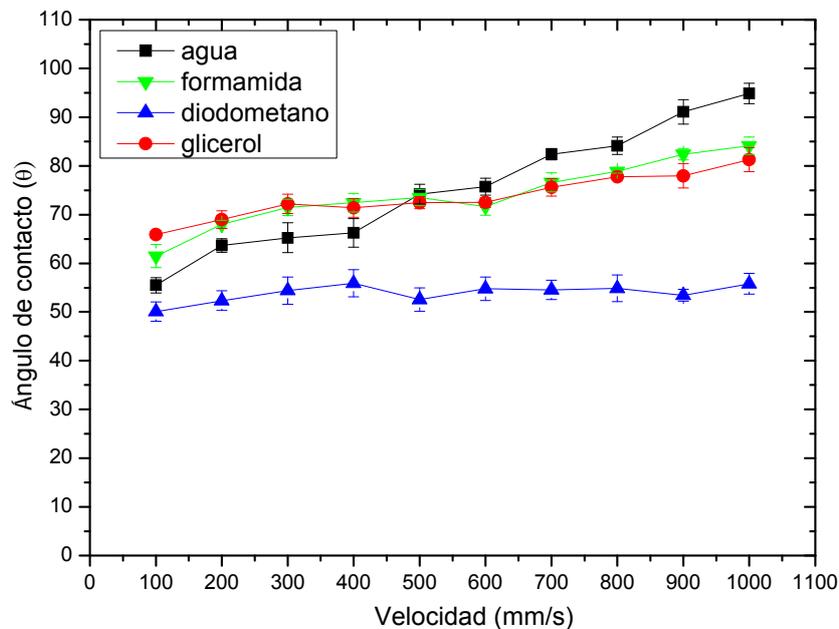


Figura 44. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 20 mm.

Del mismo modo que en todas las series explicadas anteriormente, a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento aumenta el ángulo de contacto de la muestra. En el caso de la velocidad de 100 mm/s, para el agua se mide un ángulo de 55,50°, un 45% todavía inferior al valor de la muestra sin tratamiento. Por otra parte, en la velocidad de 1000 mm/s el descenso es inferior al 6%, ya que nos encontramos en las condiciones de tratamiento más desfavorables para la modificación superficial de las muestras, la mayor distancia y la mayor velocidad de tratamiento. Para el caso del glicerol, se produce un rango de descenso del ángulo entre 24% y 7% en las velocidades de 100 y 1000 mm/s respectivamente. En el diiodometano, la diferencia entre los dos extremos de velocidad es inferior. Para una velocidad de 100 mm/s se produce un descenso del 20%, mientras que para una velocidad de 1000 mm/s, el descenso es de 10%. Por último la formamida, desciende en la velocidad de 100 mm/s, prácticamente un 25%, mientras que para la velocidad más desfavorable se obtiene un valor ligeramente superior al valor de la muestra sin tratamiento.

El cálculo de las energías superficiales correspondientes a los anteriores ángulos de contacto, se muestran en la Tabla 25. La representación de los valores de la energía superficial y de sus componentes polares y dispersivas de las muestras tratadas a 20 mm de distancia y distintas velocidades se observa en la Figura 45.

Tabla 25. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 20 mm y velocidad variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
100	39,10	21,06	18,04
200	34,35	16,41	17,94
300	32,55	15,49	17,06
400	32,34	14,51	17,83
500	30,88	8,86	22,02
600	30,65	8,56	22,09
700	29,17	5,04	24,13
800	28,33	4,30	24,03
900	29,56	1,75	27,80
1000	28,74	1,06	27,68

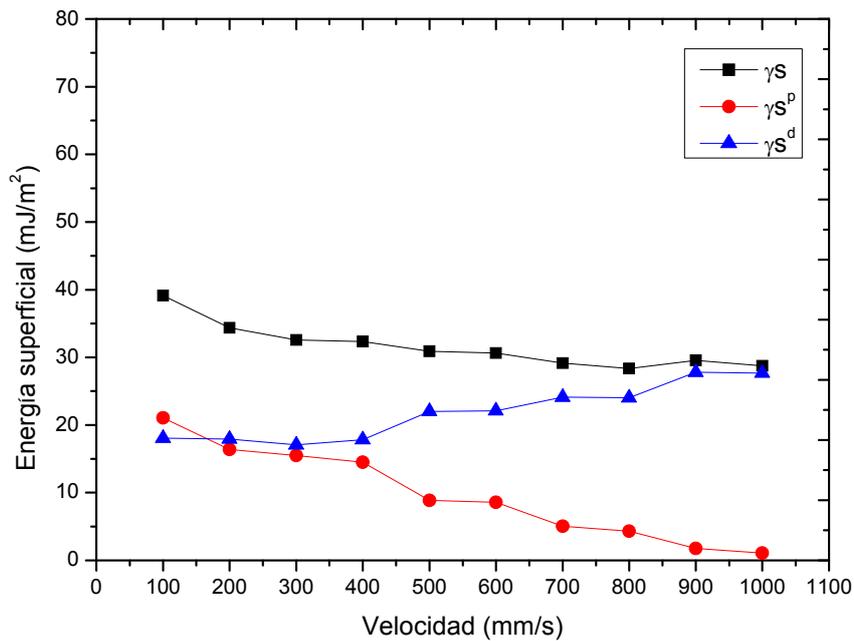


Figura 45. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 20 mm y velocidad variable.

La energía superficial de la muestra tratada a 100 mm/s es de 39,10 mJ/m² un valor superior a los 27,44 mJ/m². No obstante, para la muestra más desfavorable, tratada a una velocidad de 1000 mm/s y una distancia de 20 mm, la energía superficial es prácticamente similar a la obtenida por la muestra sin tratamiento. Esto es debido a que en estas condiciones, la modificación superficial producida por el plasma atmosférico sobre el sustrato polimérico es muy débil.

Por último, en la Figura 46, Figura 47 y Figura 48, se muestra una representación tridimensional de la energía superficial y sus componentes polares y dispersivas para todos los valores de altura y velocidad considerados en anteriores apartados. En ellas se puede observar por medio de una diferente tonalidad cromática los distintos valores alcanzados por la energía en función de las condiciones ensayadas. Primero, en las Figura 46 y Figura 47, se muestran las representaciones correspondientes a las componentes polar y dispersiva. Posteriormente la Figura 48 se obtiene como resultado de la suma de las dos componentes nombradas anteriormente.

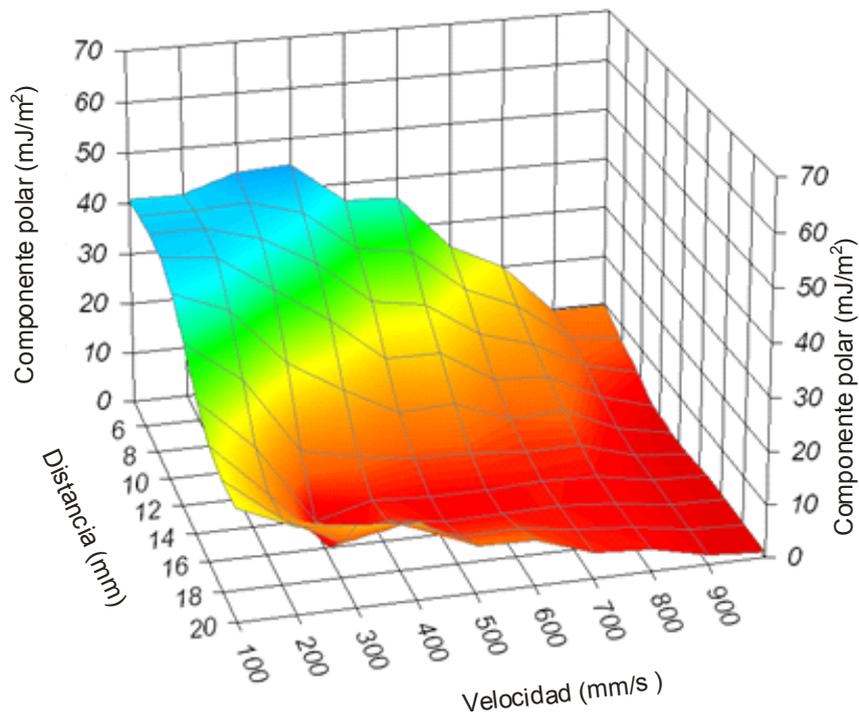


Figura 46. Gráfico de la variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de paso y la distancia. Vista en 3D

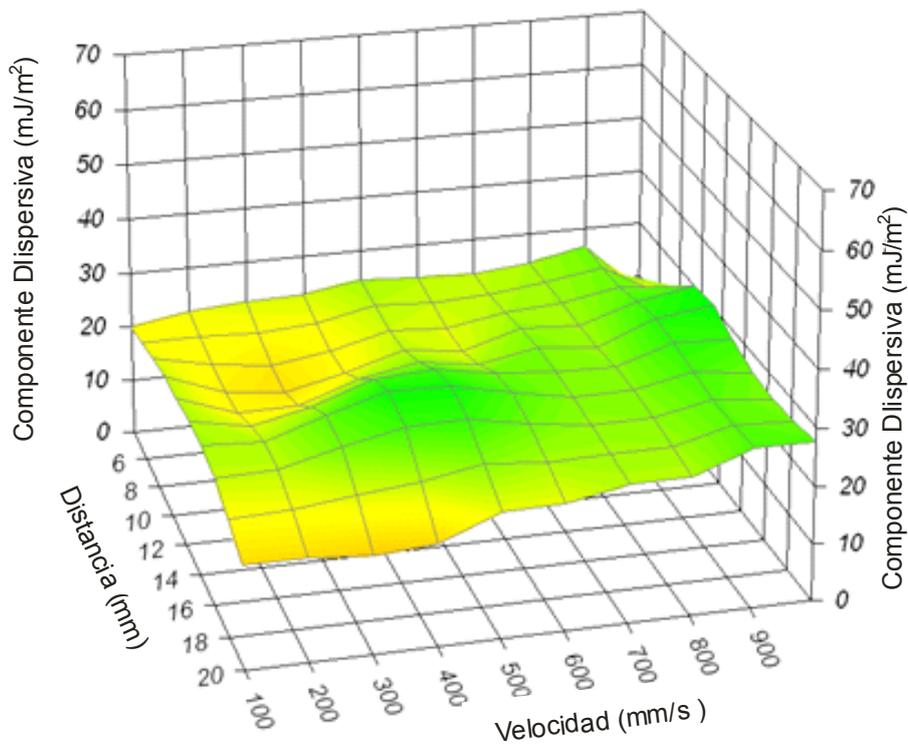


Figura 47. Gráfico de la variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de paso y la distancia. Vista en 3D.

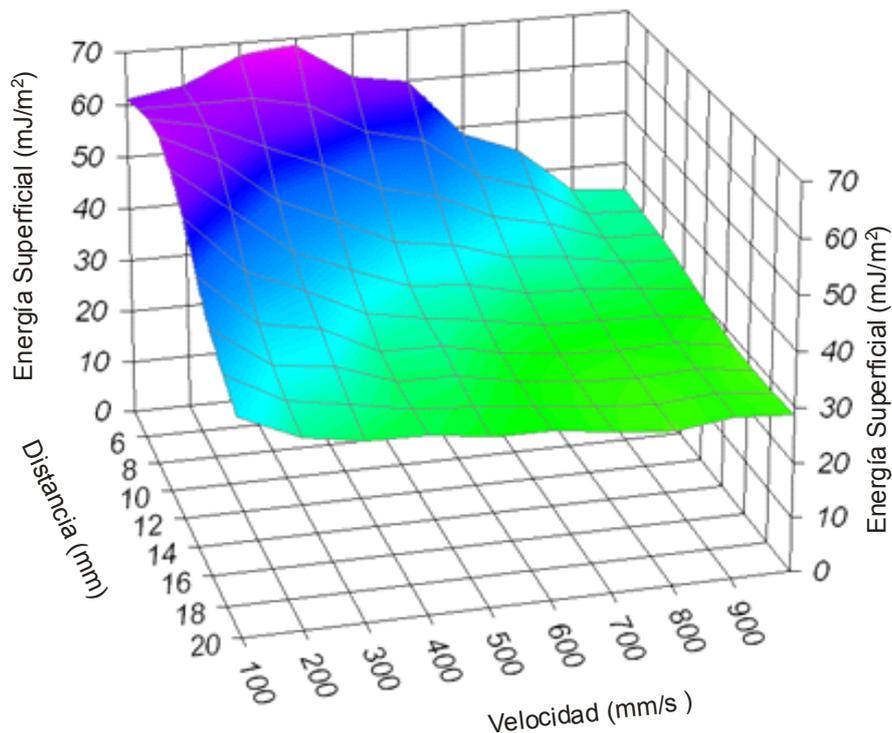


Figura 48. Gráfico de la variación de la energía superficial (γ_s) visto en 3D.

En la Figura 48 se puede observar claramente cinco franjas con distinta tonalidad cromática:

- En color violeta se encuentra la franja con mejores resultados obtenidos en el estudio, siendo para las velocidades de pasada del sustrato de LDPE sobre la boquilla de plasma atmosférico de 100, 200, 300 y 400 mm/s y una altura de 6 mm entre el sustrato y la boquilla de la tobera. También se incluye el ensayo realizado a 10 mm de distancia y velocidades de 100 y 200 mm/s. En esta franja se consiguen aumentos de la energía superficial total superiores al 60%.
- De color azul oscuro se encuentra una franja todavía con muy buenos resultados, siendo el aumento de la energía superficial entorno a un 40 % para las condiciones de altura/velocidad de paso de 6 mm y 500 mm/s y 600 mm/s ó 10 mm y 300 mm/s y 400 mm/s.
- Sobre un incremento superior al 30% de la energía superficial, se encuentra la franja de color azul cian y la componen condiciones altura/velocidad como 6 mm y 700 y 800 mm/s, 10 mm y 500, 600 y 700 mm/s, y 14 mm y 100 mm/s, siendo estos buenos resultados de incremento de hidrofiliad.
- Bajando un poco la intensidad del azul, se encuentra la franja azul claro, que la componen condiciones de altura/velocidad como 6 mm y 900 mm/s, 10 mm y 800 mm/s, y 14 mm y 200, 300 y 400 mm/s, y 20 mm y 100 mm/s. Esta franja tiene un incremento medio de la energía superficial de un 20%, siendo resultados relativamente buenos, aunque ya se va notando un menor efecto del tratamiento de plasma atmosférico.

- En la franja verde se encuentran resultados de incrementos de la energía superficial comprendidos entre un 5 y un 16%, incrementando hasta este valor, las condiciones de altura/velocidad de 6 mm y 1000 mm/s, 10 mm y 800 y 900 mm/s. También se incluye todo el rango de la serie realizada a 14 mm de distancia y velocidades comprendidas entre 500 y 1000 mm/s, y la serie completa realizada a 20 mm de distancia exceptuando la velocidad mínima de 100 mm/s. Estos resultados son relativamente pequeños.

1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DE LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Uno de los mecanismos que diversos autores han demostrado que influye sobre el aumento de la humectabilidad, es el microarranque de material o “etching”. Este mecanismo aparece como consecuencia del impacto de las especies generadas por el plasma contra la superficie del polímero, incrementándose la rugosidad superficial y contribuyendo a mejorar la humectabilidad de la superficie ([84] Zhang et al., 2009) ([37] Liu et al., 2003). Dicho efecto ha sido caracterizado mediante la medida de la pérdida de peso de las láminas de LDPE como consecuencia de la exposición bajo la acción del plasma atmosférico. Mediante la medida de la masa antes y después del tratamiento se hace posible comparar el efecto de la distancia y la velocidad de paso, en la agresividad del tratamiento. Este sencillo cálculo nos proporciona datos cuantitativos sobre el microarranque de material, lo que contribuye a una modificación de la topografía superficial que puede incidir en un posterior deterioro/desgaste o degradación de la superficie ([111] Takke et al., 2009). La caracterización se ha efectuado para cinco velocidades distintas, 100, 300, 500, 700 y 1000 mm/s, y para las cuatro distancias evaluadas anteriormente, 6, 10, 14 y 20 mm.

El sustrato de LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a las velocidades citadas anteriormente, da lugar a los datos experimentales reflejados en la Tabla 26.

Tabla 26. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 6 mm de distancia y a distintas velocidades.

Velocidad (mm/s)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	% pérdida de masa	desv
100	0,050	0,08	0,01
300	0,039	0,06	0,01
500	0,022	0,03	0,005
700	0,014	0,02	0,005
1000	0,011	0,02	0,005

La pérdida de peso depende en gran medida de la estructura del polímero y de las condiciones utilizadas en los ensayos realizados. Por los datos de la tabla anterior se deduce que cuanto menor es la velocidad del tratamiento más agresivo es el proceso de microarranque y mayor cantidad de material se arranca de la superficie polimérica. Estos datos pueden mostrarse de forma gráfica en la Figura 49.

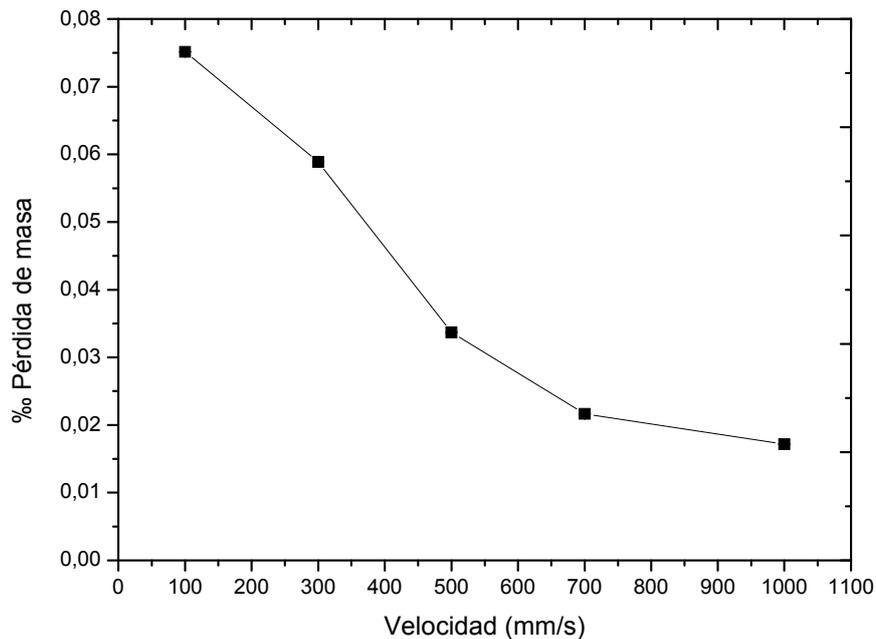


Figura 49. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 6 mm y diferentes velocidades.

De los valores anteriores se determina que a una velocidad de paso de 100 mm/s se produce una pérdida de masa de $0,05 \text{ mg/cm}^2$, lo que supone una pérdida del 0,08% respecto a la masa total, mientras que si se aumenta la velocidad, esta pérdida de masa se reduce hasta el $0,01 \text{ mg/cm}^2$. Esto es debido que a menor velocidad, mayor es el tiempo de exposición de las muestras y por tanto mayor es el efecto de microarranque producido por el tratamiento ([112] Inagaki et al., 2004). Dichos resultados corroboran la existencia de un arranque de material como se ha comentado anteriormente.

El procedimiento se ha repetido para muestras analizadas a 10 mm de distancia y cuyos resultados se muestran en la Tabla 27 y Figura 50.

Tabla 27. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 10 mm de distancia y a distintas velocidades.

Velocidad (mm/s)	Pérdida de masa (mg/cm^2)	% pérdida de masa	desv
100	0,034	0,05	0,01
300	0,020	0,03	0,01
500	0,011	0,02	0,01
700	0,010	0,02	0,005
1000	0,006	0,01	0,005

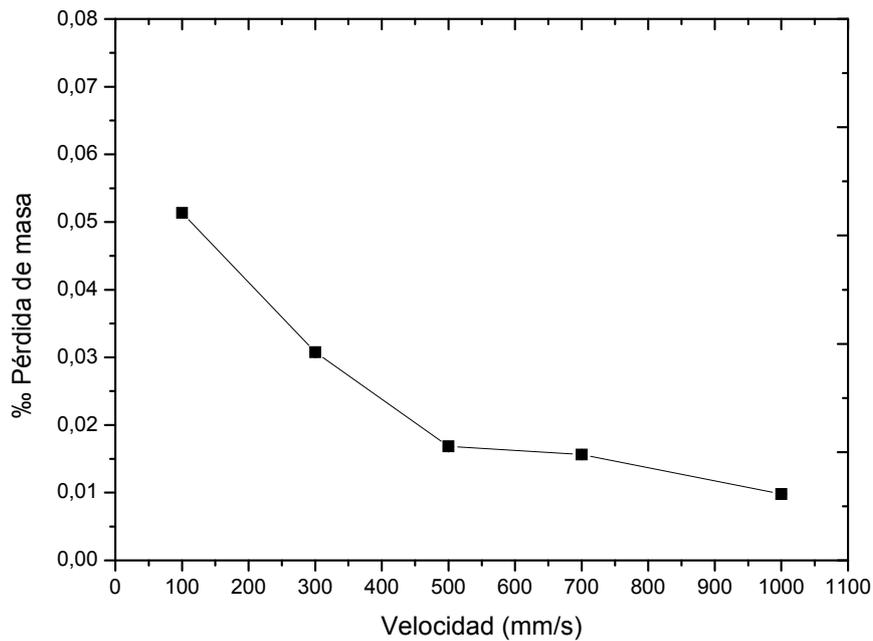


Figura 50. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 10 mm y diferentes velocidades.

Mediante los datos anteriores se obtiene la misma evolución que con el tratamiento a 6 mm. Se observa una mayor pérdida de masa a bajas velocidades. Por ejemplo a 100 mm/s la pérdida de masa es de 0,034 mg por cada cm^2 , mientras que para la velocidad más elevada, ésta disminuye hasta 0,006 mg. Cabe destacar la influencia de la distancia sobre la pérdida de masa de las muestras ya que mientras a una distancia de 6 mm y una velocidad de paso de 100 mm/s, la muestra sufría un pérdida del 0,08‰ de su masa total, en cambio para una distancia de 10 mm, este valor es del 0,05‰.

Siguiendo con la misma manera de actuar, en la Tabla 28 se muestran los valores obtenidos por las muestras tratadas a 14 mm de distancia y diferentes velocidades. Estos resultados se representan gráficamente en la Figura 51.

Tabla 28. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 14 mm de distancia y a distintas velocidades.

Velocidad (mm/s)	Pérdida de masa (mg/cm^2)	‰ pérdida de masa	desv
100	0,045	0,07	0,01
300	0,017	0,03	0,005
500	0,014	0,02	0,005
700	0,010	0,02	0,005
1000	0,006	0,01	0,005

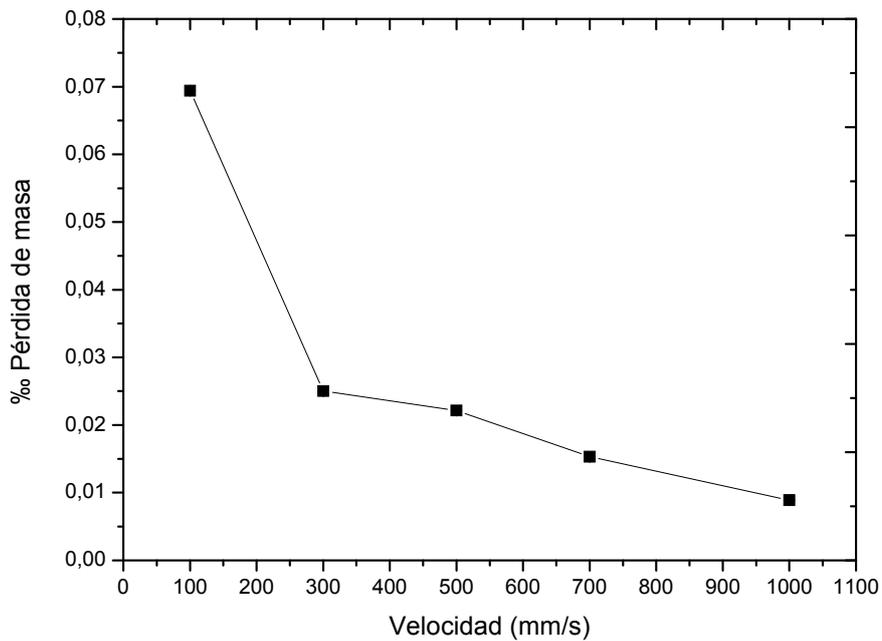


Figura 51. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 14 mm y diferentes velocidades.

La tendencia seguida es la misma que en las anteriores pruebas. Se observa una fuerte diferencia entre la pérdida de masa de las muestras tratadas a bajas velocidades y las realizadas a altas velocidades. Mientras que para una muestra tratada a 100 mm/s pierde un 0,07‰ de su masa, para una muestra tratada a 1000 mm/s este valor es seis veces menor (0,01‰).

Finalmente, los datos de la pérdida de masa de las muestras tratadas a 20 mm se expresan en la Tabla 29.

Tabla 29. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 20 mm de distancia y a distintas velocidades.

Velocidad (mm/s)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	‰ pérdida de masa	desv
100	0,030	0,05	0,01
300	0,014	0,02	0,005
500	0,012	0,02	0,005
700	0,009	0,01	0,005
1000	0,004	0,01	0,005

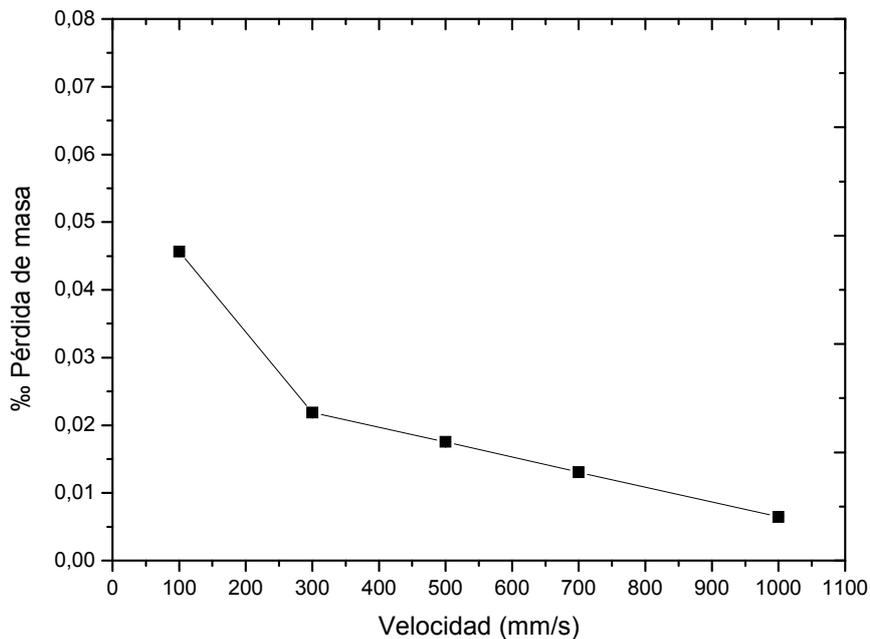


Figura 52. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 20 mm y diferentes velocidades.

En la Figura 52 se aprecia como a medida que aumenta la velocidad, a cualquier distancia de tratamiento, la pérdida de masa disminuye como efecto del menor microarranque de material producido. Además comentar como a 20 mm de distancia y a 100 mm/s se pierden $0,03 \text{ mg/cm}^2$, mientras que si aumentamos la velocidad hasta 1000 mm/s, este descenso es de $0,004 \text{ mg/cm}^2$.

El porcentaje de pérdida de masa que supone el arranque de material, permite cuantificar la agresividad del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de los substratos de LDPE ([52] *Urushihara and Nishino, 2009*). Se observa claramente, como el mayor porcentaje en pérdidas de masa, se encuentran para velocidades inferiores a 300 mm/s y como aumenta de forma considerable, al disminuir la altura boquilla/substrato. Esto es debido a que el bombardeo de especies es mucho más intenso y menos dispersado, produciendo así, muchas más roturas de cadenas poliméricas, que a su vez, forman especies de bajo peso molecular, que son arrancadas de la superficie ([113] *Liu et al., 2009*), ([114] *Wang et al., 2009*).

1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LA TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

En apartados anteriores ha quedado claramente demostrado que el plasma atmosférico produce, por un lado, un aumento de la humectabilidad, principalmente debido a un incremento de componentes polares en la superficie del polímero, y por otro, se produce un microarranque de material, el cual también aporta cierto efecto positivo a la hora de mejorar las capacidades adhesivas de un lámina de LDPE, al incrementar la superficie útil de contacto. Este arranque de material produce una ligera variación en la rugosidad superficial del material polimérico que puede ser analizada mediante diferentes técnicas.

Los efectos abrasivos del tratamiento mediante plasma atmosférico se evaluarán mediante la observación de las muestras tratadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Dicha técnica nos aporta información cualitativa pero no permitirá realizar estimaciones cuantitativas sobre los diferentes parámetros que intervienen en el proceso de tratamiento con plasma, como son la distancia y la velocidad. En cambio la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) apoya los cambios cualitativos observados mediante datos cuantitativos como son la rugosidad superficial o el perfil topográfico de una muestra. Se trata de una técnica mucho más sensible, potente y precisa a la hora de evaluar posibles cambios topográficos en las muestras tratadas en diferentes condiciones de velocidad y distancia. Mediante ambas técnicas se permitirá abordar con mayor precisión los mecanismos de actuación del plasma atmosférico, aportando datos visuales además de cuantitativos y corroborando que no solamente existe una mejora de la humectabilidad por aumento de las componentes polares, como se ha demostrado en el punto 1.2 de Resultados y Discusión, sino que también existe un mecanismo de abrasión.

1.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LDPE MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La degradación del sustrato de LDPE produce una ligera modificación del relieve de la superficie del polímero, fundamentalmente un incremento de la rugosidad superficial. La utilización de técnicas, como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite caracterizar estos cambios de morfología y proporcionar una idea de la abrasión producida por el tratamiento con plasma, siempre desde un punto de vista cualitativo ([115] Cheng *et al.*, 2006), ([116] Wang *et al.*, 2008).

En las Figura 53, Figura 54, Figura 55, Figura 56 y Figura 57 se observan las microfotografías correspondientes a la muestra de LDPE sin tratar, y a las muestras tratadas a las cuatro distancias estudiadas y a las velocidades de 100, 300 700 y 1000 mm/s.

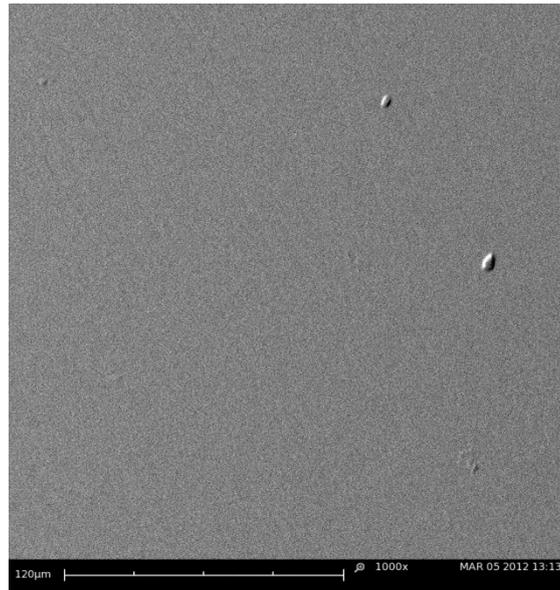


Figura 53. Micrografía de la morfología superficial de la lámina de LDPE sin tratar (1000x).

La muestra sin tratar da lugar a unas microfotografías con una rugosidad prácticamente inapreciable, tal y como se observa en la Figura 53. Prácticamente la totalidad de la muestra observada presenta una carencia de rugosidad, surcos o imperfecciones en la homogeneidad de su superficie. Cabe recordar que la lámina de LDPE ha sido inyectada en un molde con un acabado “brillo espejo”, lo que repercute en un gran acabado superficial y con muestras muy lisas y homogéneas.

Seguidamente, la Figura 54, muestra una microfotografía donde se aprecia el efecto abrasivo del plasma sobre la superficie del LDPE. La imagen superior izquierda corresponde a una muestra tratada en las condiciones más agresivas, es decir, una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s. Se observa la gran diferencia respecto a la muestra sin tratamiento. La homogeneidad de su superficie ha sido sustituida por unos surcos de gran tamaño y direccionados en el sentido del tratamiento de la muestras. Este aumento de la rugosidad se aprecia en todas las muestras tratadas a 6 mm de distancia, ya que al ser la menor distancia de tratamiento, da lugar a un tratamiento bastante agresivo. No obstante, a medida que la velocidad de tratamiento aumenta, parece que la rugosidad superficial disminuye, como se aprecia por una menor densidad de surcos en la superficie de la lámina de LDPE. El impacto de las especies generadas mediante el plasma, es el causante de la rotura de moléculas superficiales provocando una pérdida de masa, como se ha demostrado anteriormente y la aparición de hendiduras o surcos en la superficie del polímero ([117] Hurley and Leggett, 2009).

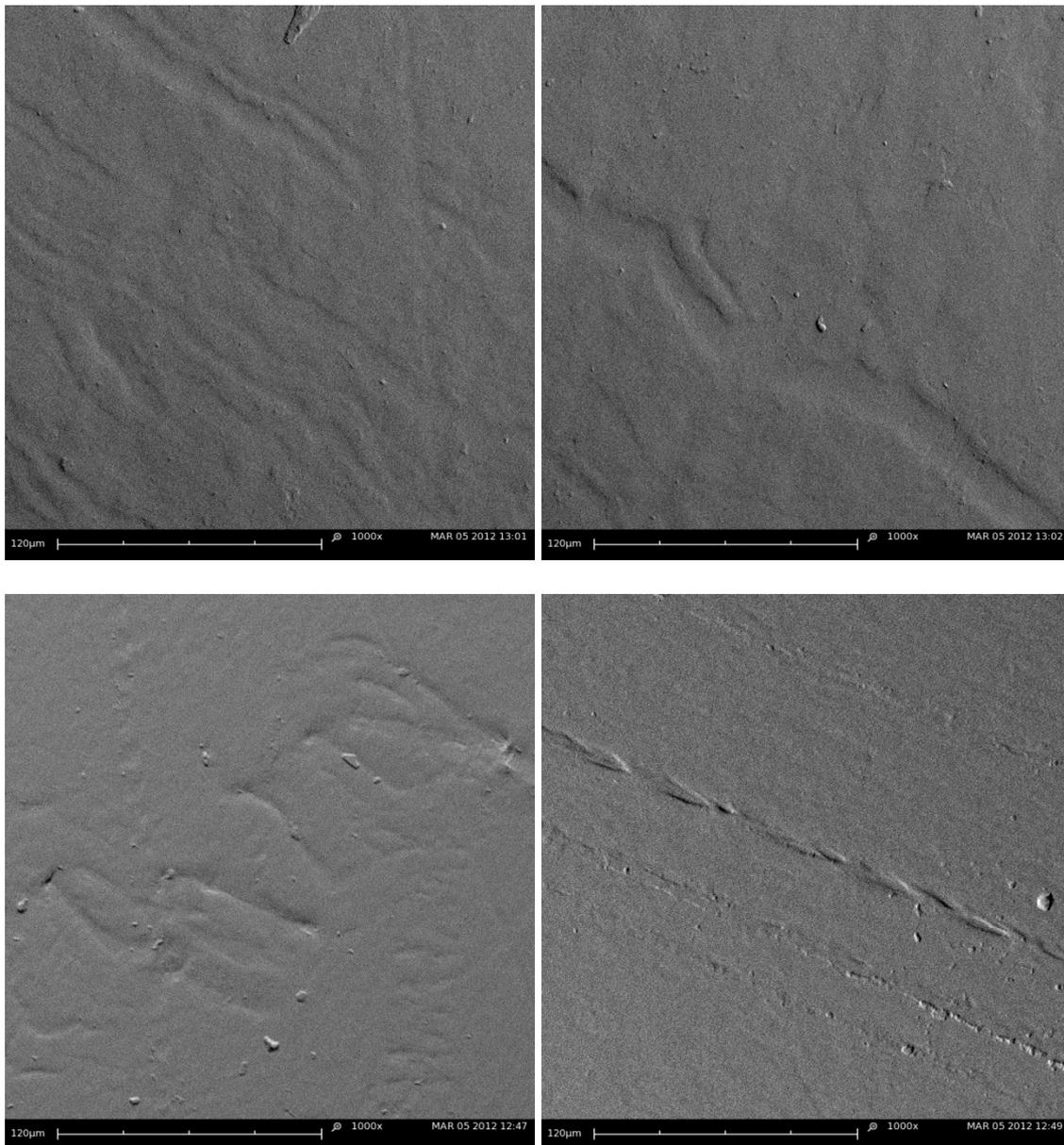


Figura 54. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 6 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).

A continuación, la Figura 55, Figura 56 y Figura 57, muestran las microfotografías obtenidas en las muestras tratadas a las distintas velocidades y distancias de 10, 14 y 20 mm.

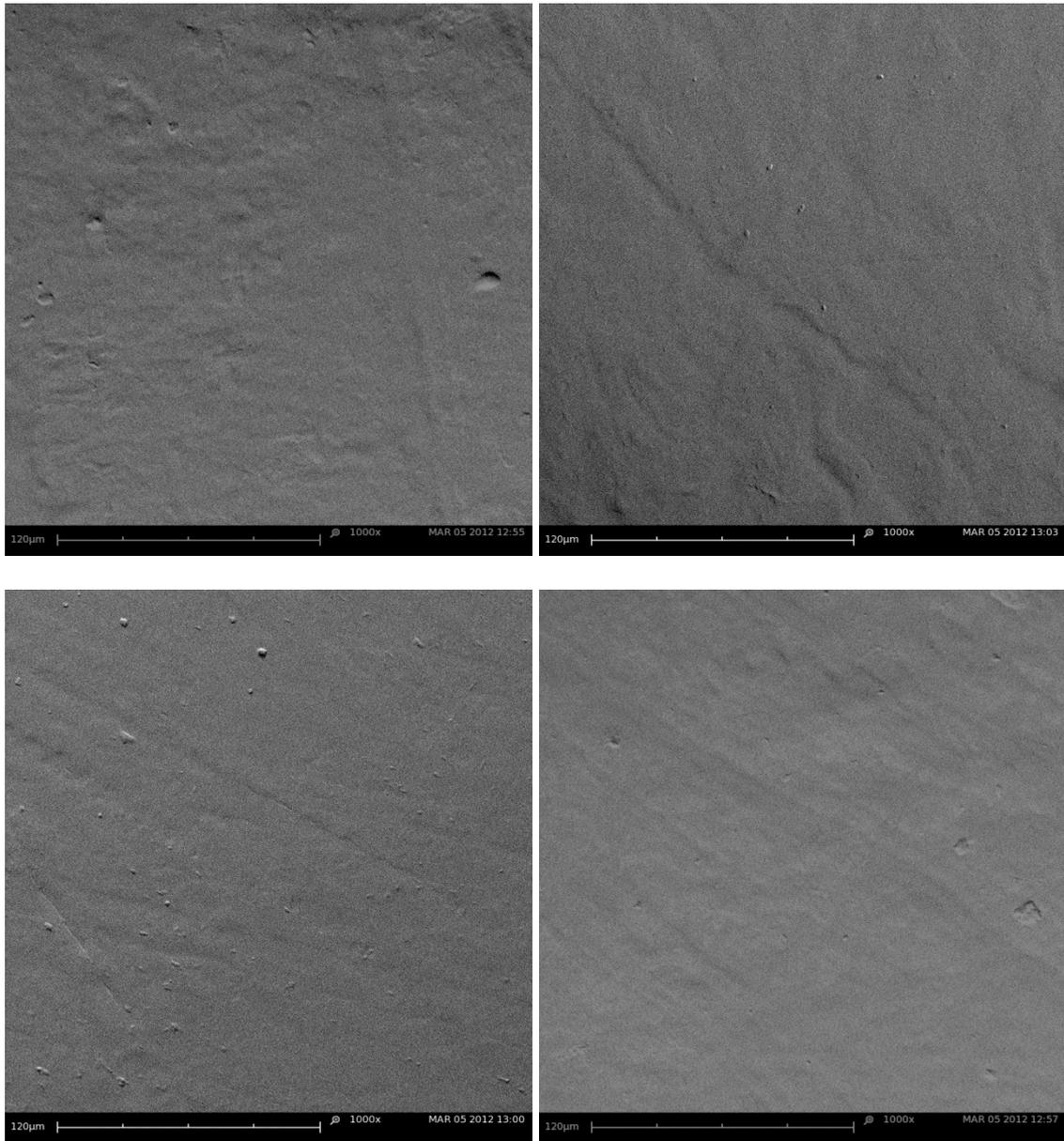


Figura 55. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 10 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).

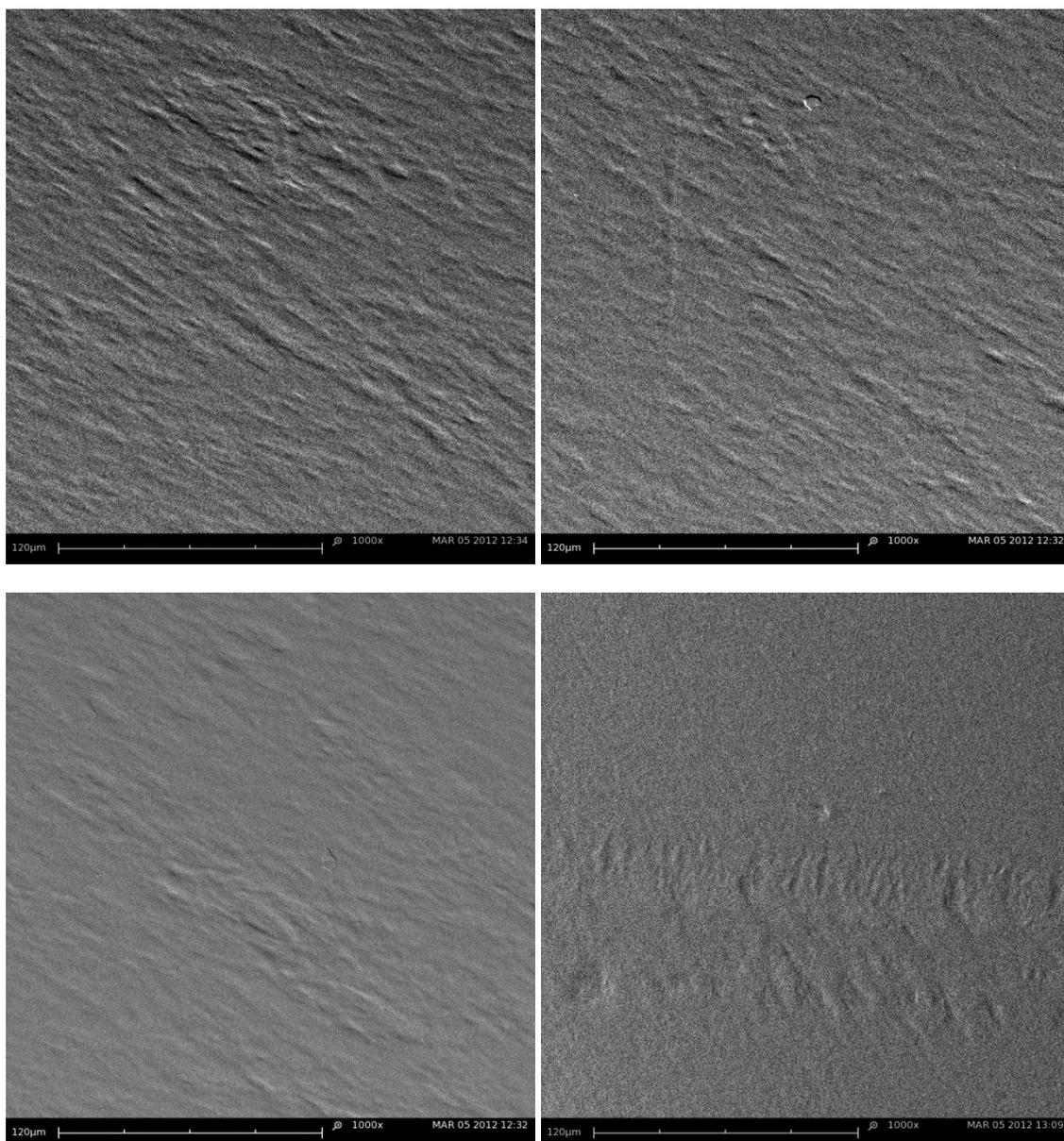


Figura 56. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 14 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).

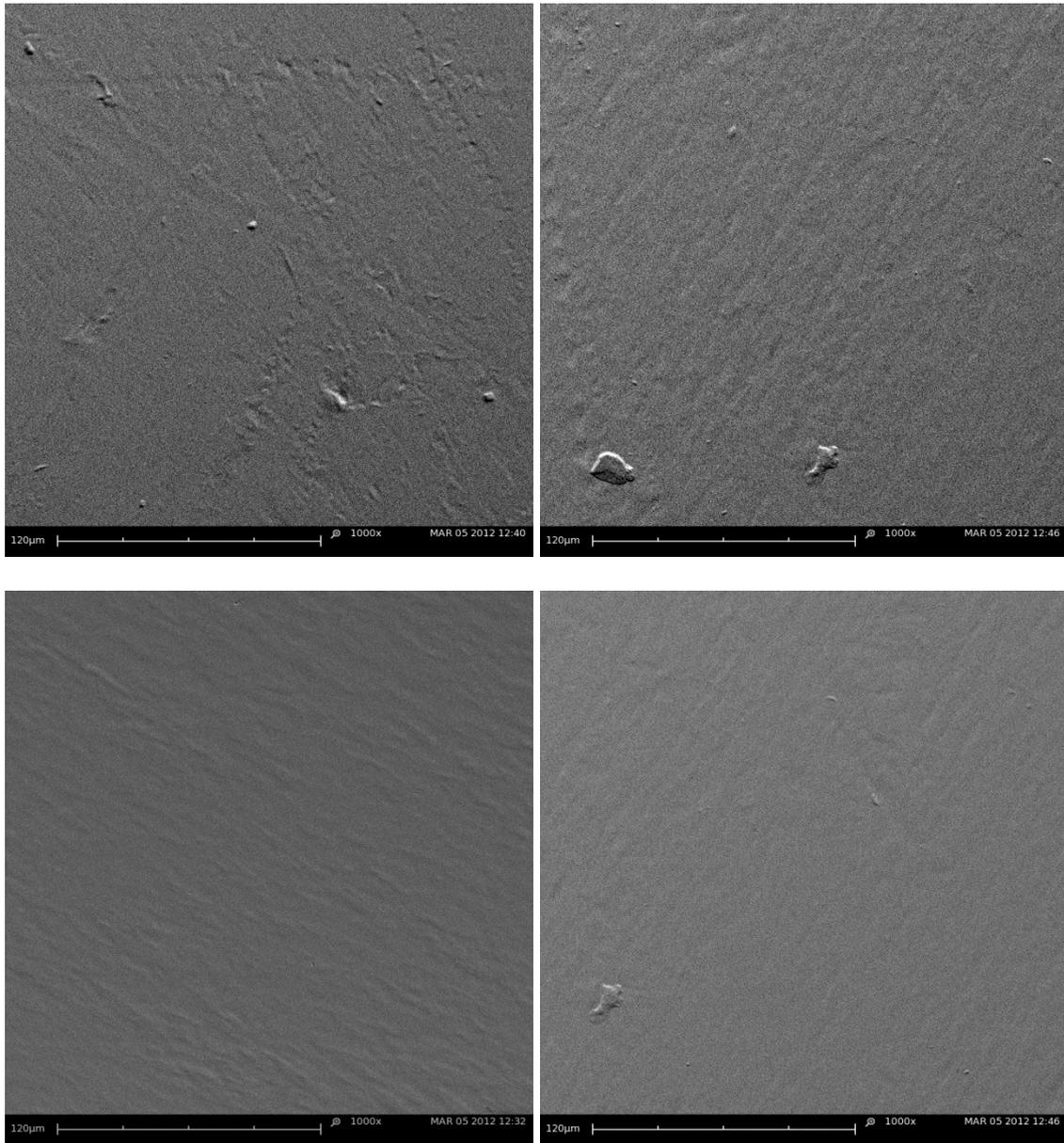


Figura 57. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 20 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).

La tendencia observada en la Figura 54, pertenecientes a muestras tratadas a 6 mm, también se observa en las muestras tratadas a 10, 14 y 20 mm. En la Figura 55, Figura 56 y Figura 57 se aprecia como todas las muestras poseen mayor rugosidad que la muestra sin tratamiento. No obstante, la rugosidad superficial y la densidad de los surcos parecen disminuir a medida que las muestras son tratadas a mayor velocidad y distancia. Además, la morfología de la rugosidad parece modificarse a medida que el tratamiento es menos agresivo. En muestras tratadas a distancias de 6 y 10 mm, los surcos son de grandes proporciones y direccionados según la orientación del tratamiento. En cambio, en las muestras tratadas a 14 mm y 20 mm, todavía se observa algún gran surco, pero la mayoría de la superficie está formada por pequeñas hendiduras, provocadas por el microarranque de material superficial. A medida que el tratamiento de plasma atmosférico es menos agresivo, se arranca menos material superficial, provocando una menor modificación superficial. Muestra de esto es la imagen tomada de una lámina tratada a una distancia de 20 mm y una velocidad de

paso de 1000 mm/s. La rugosidad de esta muestra es prácticamente similar a la de una muestra sin tratamiento. Tan sólo aparecen pequeñas hendiduras de baja profundidad y en baja densidad por toda la superficie del sustrato.

Si bien el análisis de la superficie mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) da una idea de la abrasión producida por el tratamiento con plasma, en cambio no proporciona datos cuantitativos del proceso. Hasta el momento, la técnica SEM solo se ha mostrado como una herramienta útil a la hora de hacer una observación de la superficie y de caracterizarla a nivel cualitativo. Se ha comprobado la utilidad de la técnica SEM en el estudio cualitativo de los cambios producidos por el plasma, apreciándose una modificación de la topografía superficial que hace pensar en cambios en la rugosidad que pueden ejercer un efecto positivo sobre las propiedades adhesivas del material, junto con la funcionalización conseguida ([29] *Bozaci et al., 2009*), ([118] *Wertheimer and Bartrnikas, 1997*).

La técnica SEM muestra limitaciones a nivel cuantitativo, de ahí que sea necesario recurrir a una técnica mucho más sensible a las variaciones topográficas a escala micro o nanométrico como es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La técnica AFM es especialmente útil para cuantificar la extensión de los fenómenos de abrasión/arranque de material que inducen cambios en la rugosidad (topografía) de las superficies tratadas con plasma.

1.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DE LOS CAMBIOS EN LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) no solo aporta información de alta resolución, sino que también lo hace de forma tridimensional en espacio real. Es una técnica de gran utilidad en la representación tridimensional de la rugosidad y en la obtención a nivel cuantitativo de los valores de la rugosidad media. ([119] *Kostov et al., 2010*), ([120] *Gao et al., 2010*).

A continuación se muestran unos bloques de imágenes donde se observan las representaciones obtenidas de manera bidimensional y tridimensional de las muestras tratadas mediante plasma atmosférico. Se crea además un perfil topográfico de las muestras, y se obtiene información numérica para cuantificar la rugosidad superficial del polímero tratado. Esta rugosidad está relacionada con la abrasión, o eliminación del material superficial de las muestras, que es el proceso que puede aportar mejoras de las propiedades adhesivas. Este proceso de arranque de material se ve identificado por el incremento general de la altura de los picos ([91] *Simon et al., 2001*). Además este dato se corrobora con la pérdida de masa estudiada en el anterior apartado de la investigación.

En el presente apartado se ha estudiado el efecto del tratamiento de plasma sobre un sustrato de polietileno de baja densidad (LDPE), modificando las variables de velocidad de paso de las muestras y de distancia de la tobera a la muestra. Las diferentes distancias que se han estudiado son las de 6, 10, 14 y 20 mm, y las diferentes velocidades de paso son 100, 300, 700 y 1000 mm/s. Como es de suponer, a menor velocidad de paso y menor distancia entre el sustrato y la tobera de plasma, mayor es la rugosidad, dando lugar también a un incremento en la altura de los picos ([121] *Junkar et al., 2009*). El análisis cuantitativo de las muestras es resumido con la rugosidad media (R_{rms}) y la rugosidad máxima (R_{max}).

En la Figura 58, Figura 59, Figura 60, Figura 61 y Figura 62 se muestran las imágenes obtenidas mediante la técnica de AFM de las muestras de LDPE tratadas con plasma atmosférico con una distancia fija de 6 mm y velocidades de paso de la muestra de 100, 300, 700 y 1000 mm/s. Estas imágenes se comparan con la imagen del LDPE sin tratar obtenida mediante el AFM. El LDPE sin tratar se caracteriza por tener una rugosidad baja, factor que se corrobora con las imágenes tridimensionales y con los datos numéricos que se muestra en la Tabla 30. Esta baja rugosidad superficial del LDPE virgen es uno de los factores que afecta negativamente a la humectabilidad con distintos líquidos ([122] Encinas et al., 2010).

Tabla 30. Rugosidad media y rugosidad máxima de un sustrato de LDPE sin tratamiento.

LDPE sin tratamiento	Rrms (20 μ m x 20 μ m) (nm)	Rmax (nm)
		26,6

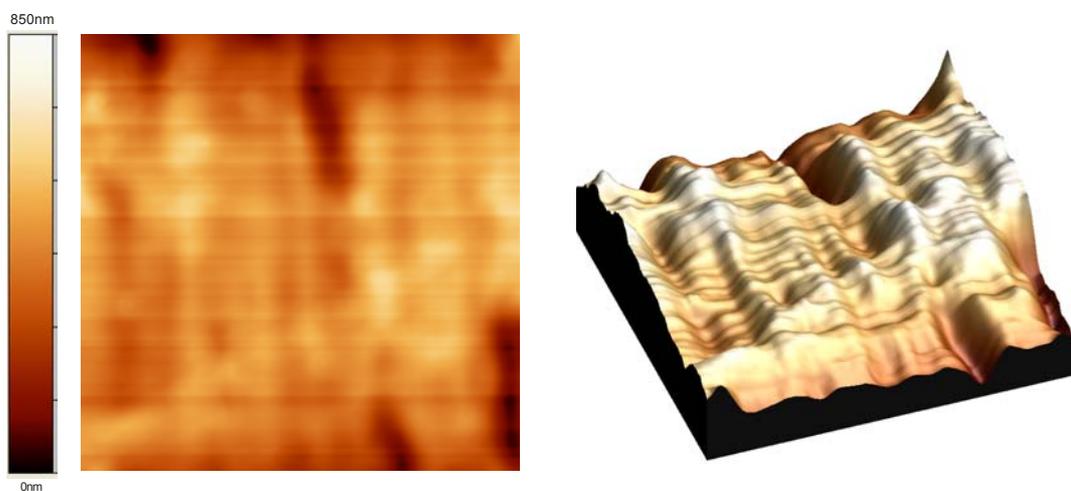


Figura 58. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE sin tratamiento (Escala 20 μ m x 20 μ m).

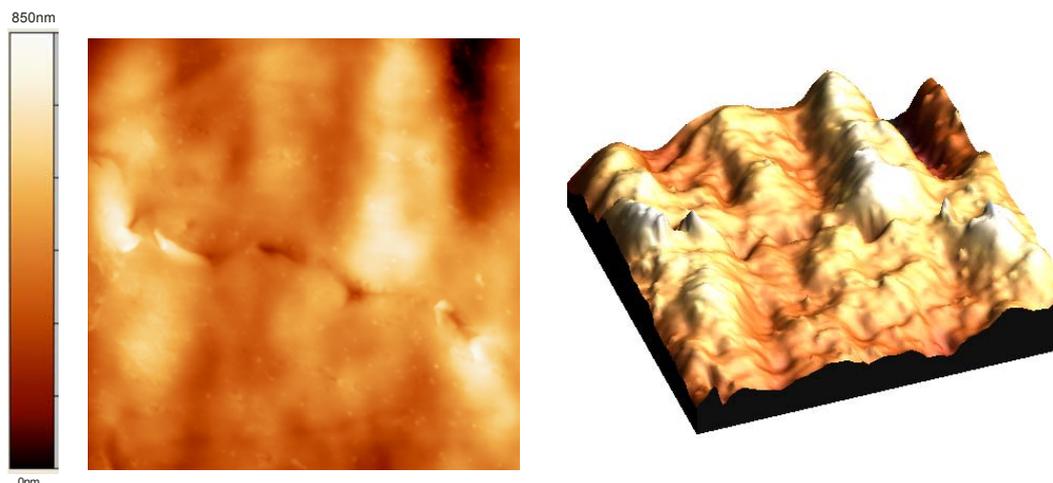


Figura 59. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s (Escala 20 μ m x 20 μ m).

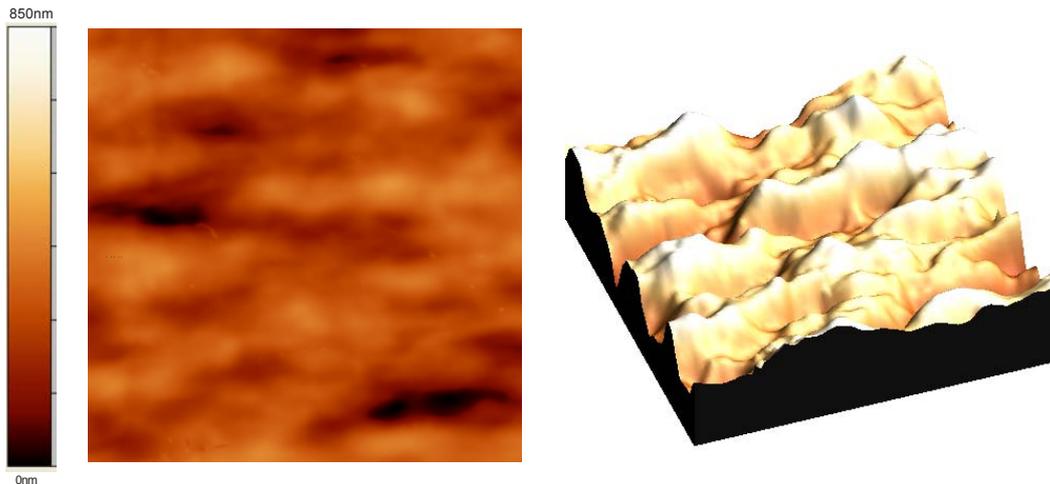


Figura 60. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

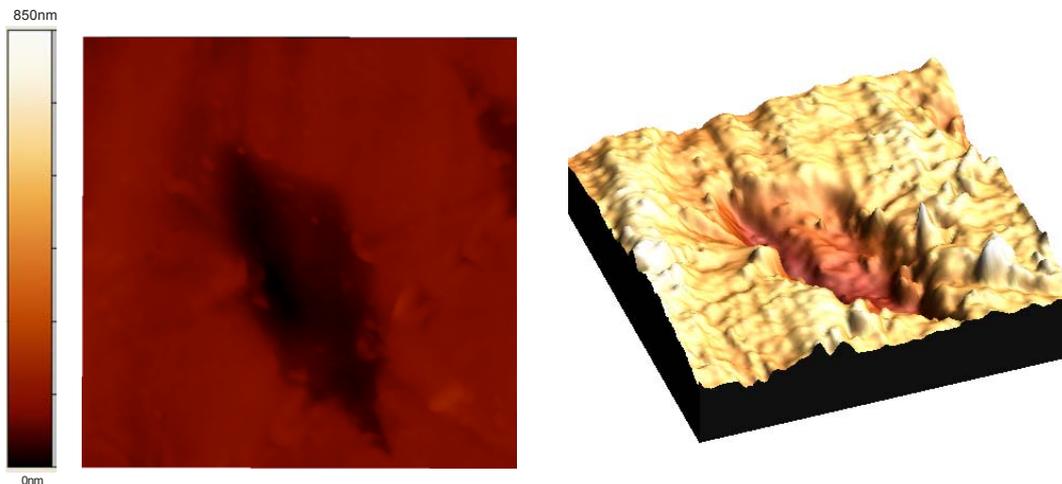


Figura 61. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

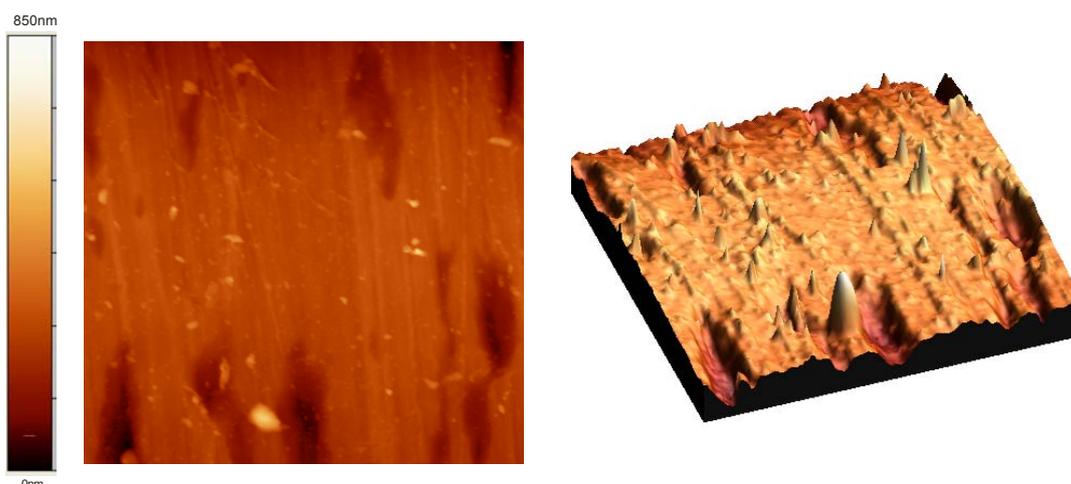


Figura 62. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

En vista de la Figura 59, Figura 60, Figura 61 y Figura 62 se puede afirmar como a velocidades de paso pequeñas existe una mayor abrasión sobre la superficie del

polímero. Esto es debido a que a la velocidad de 100 mm/s, el tiempo de exposición del polímero al tratamiento con plasma es mayor que a velocidades de paso elevadas, y por tanto el arranque de material o “etching” se puede apreciar en un incremento mayor. Esto se observa con una mayor altura de los picos generados en el material. A medida que se aumenta la velocidad de paso del polímero, se puede observar como la abrasión del material es mucho más atenuada, dando lugar a una serie de picos de menor profundidad y por tanto a una rugosidad media alcanzada menor que a velocidades de paso pequeñas ([123] Wei et al., 2005).

Esta rugosidad generada en las muestras tras el tratamiento de plasma atmosférico se puede mostrar representando el perfil de rugosidad de cada una de las muestras tratadas de forma comparativa. En la Figura 63 se muestra el perfil de rugosidad del LDPE sin tratamiento y en la Figura 64 las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y las diferentes velocidades de paso.

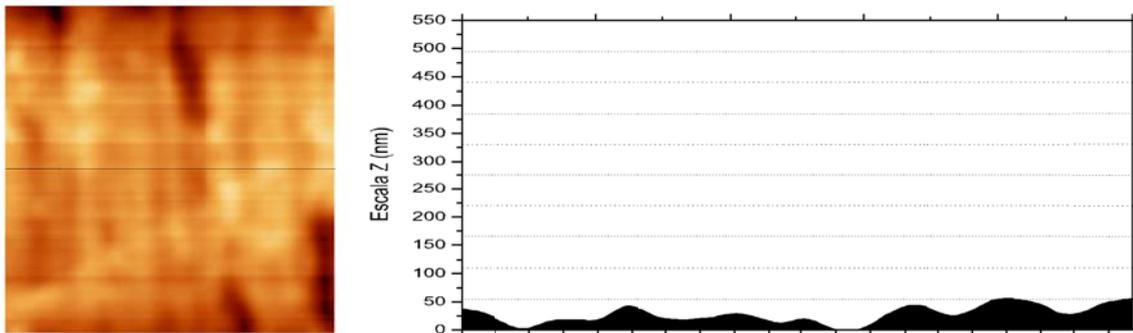


Figura 63. Perfil de rugosidad de la superficie del LDPE sin tratamiento (Escala 20 µm x 20 µm).

El perfil de rugosidades de las muestras de LDPE tratadas con plasma atmosférico ratifica lo explicado en los anteriores párrafos. Se puede observar como para bajas velocidades, aumenta la rugosidad debido a que aumenta en gran medida la altura de los picos creados en el sustrato. La altura de los picos crece en gran medida respecto al LDPE sin tratamiento. A medida que la velocidad de paso de las muestras aumenta, la altura de los picos va disminuyendo. Para tiempos de exposición cortos, altas velocidades de paso, la mejora en la humectabilidad del material se ve favorecida no por un aumento en la altura de los picos muy pronunciada sino por una generación de múltiples pequeños picos. Este efecto se puede observar en la gráfica para una velocidad de paso de 1000 mm/s.

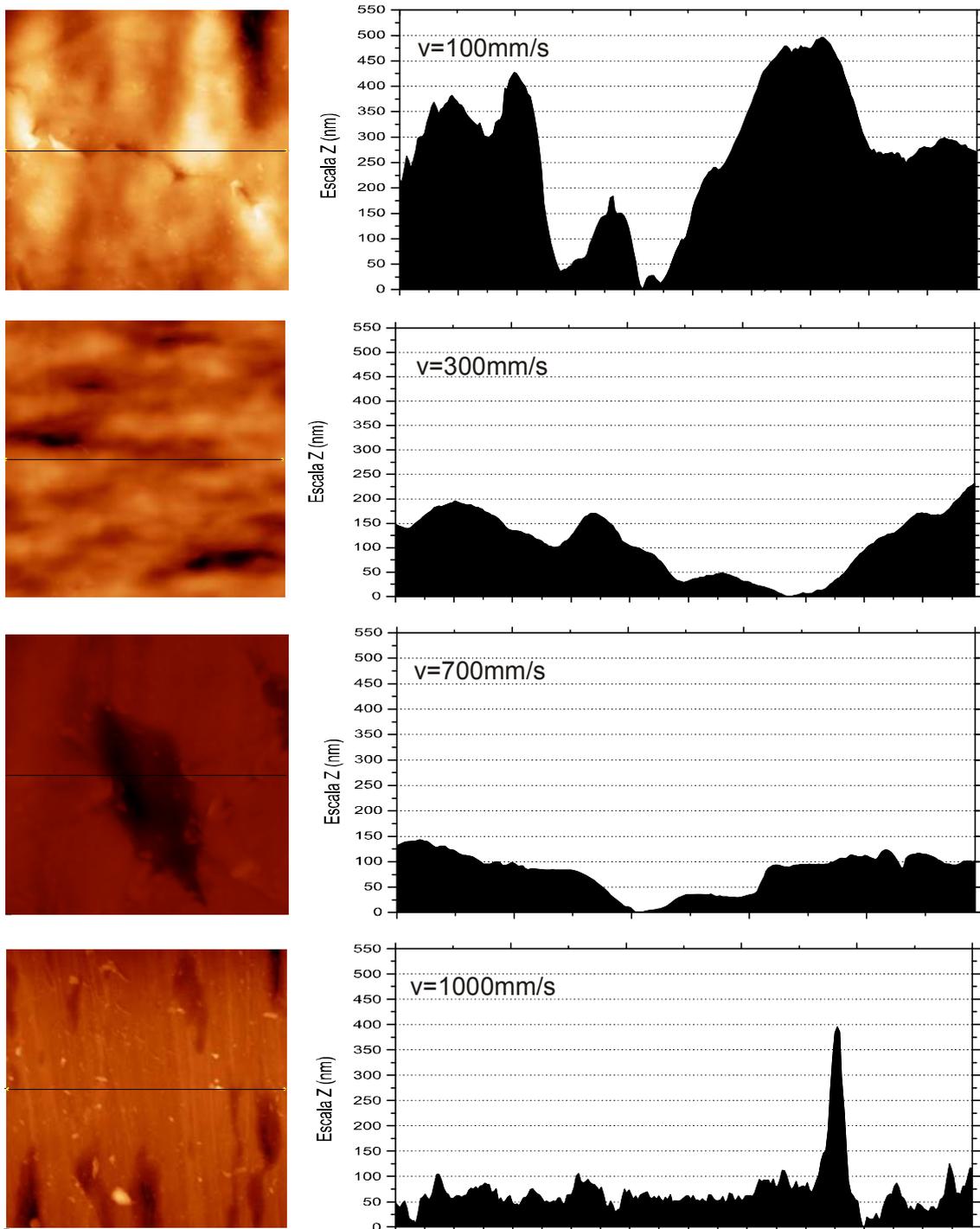


Figura 64. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 6 mm. La línea muestra el perfil seleccionado (Escala $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$).

La variación en la rugosidad de las muestras también se puede comprobar mediante un análisis numérico de los perfiles de rugosidad, tal y como se muestra en la Tabla 31.

Tabla 31. Parámetros de la morfología superficial de los substratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 6 mm y diferentes velocidades de paso.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (20 μ m x 20 μ m) (nm)	Rmax (nm)
6	100	123,6	827,6
6	300	81,7	471,8
6	700	57,4	484,7
6	1000	59,7	632,2

La Tabla 31 muestra los valores de rugosidad media (Rrms) obtenidos mediante el análisis numérico de las imágenes AFM, junto con la altura máxima para diferentes velocidades de paso de las muestras a una distancia mínima fijada de 6 mm. Si se compara con los datos de la Tabla 30, la rugosidad media (Rrms) aumenta en gran medida en el LDPE sometido a un proceso con plasma atmosférico. Al representar estos datos en una gráfica se estudia de una forma sencilla la progresión de la Rrms en las diferentes velocidades de paso del tratamiento realizado (Figura 65).

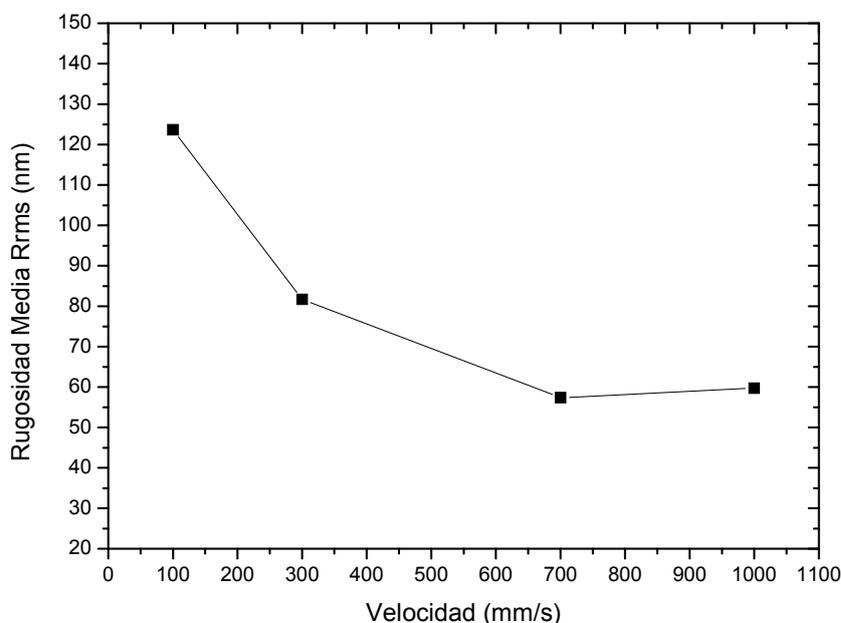


Figura 65. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 6 mm para diferentes velocidades de paso.

A menores velocidades de paso la rugosidad media (Rrms) que se obtienen en las muestras es mayor que a elevadas velocidades. Este factor se corrobora con el estudio realizado sobre la pérdida de masa de las muestras, realizado en otro apartado del presente estudio. En los datos numéricos obtenidos, la Rrms sigue una tendencia marcada, siendo ésta inversamente proporcional a la velocidad de paso. No obstante, el pico máximo de cada muestra (Rmax), es un dato puntual al que no se le puede atribuir una cierta tendencia. Este hecho se corrobora en la muestra de LDPE tratada a una velocidad de paso de 1000 mm/s, donde se observa en la Figura 64 y en los datos numéricos de la Tabla 31, como existe un pico puntual con un elevado tamaño, siendo más representativos una gran multitud de pequeños picos que no un pico de gran tamaño ([58] Chen et al., 2009) ([88] Guimond and Wertheimer, 2004).

A continuación, Figura 66, Figura 67, Figura 68 y Figura 69 se muestran las imágenes obtenidas con el AFM para las muestras de LDPE tratadas a las mismas velocidades de paso pero a una distancia de 10 mm.

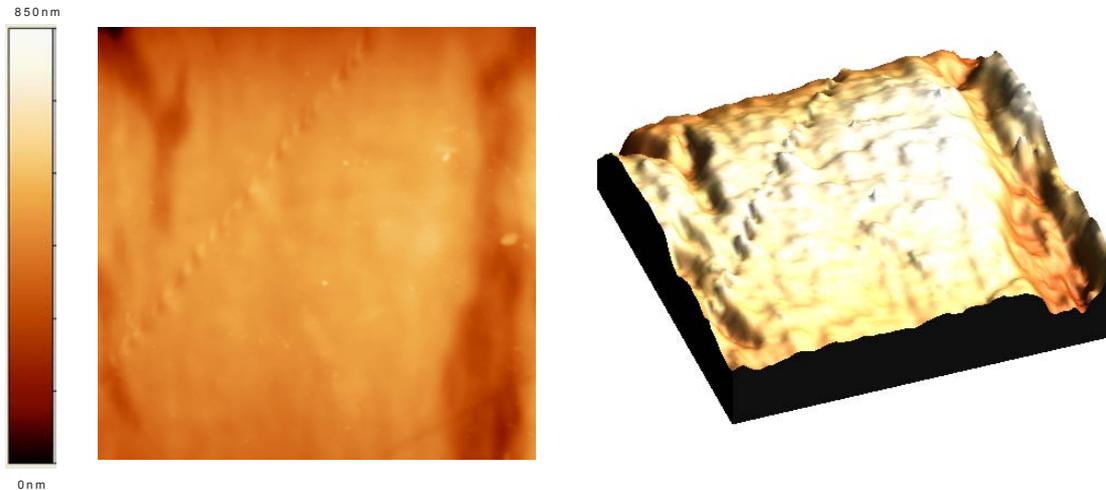


Figura 66. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

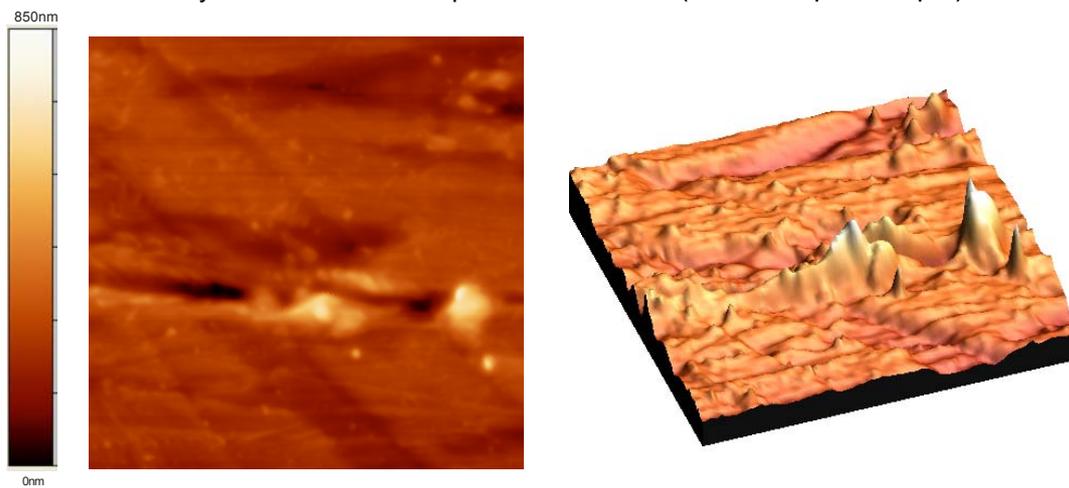


Figura 67. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

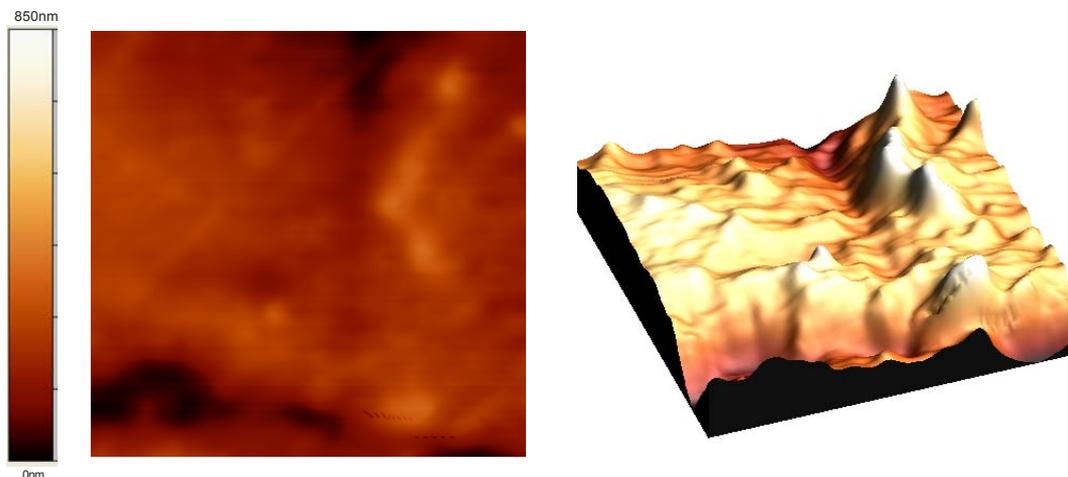


Figura 68. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

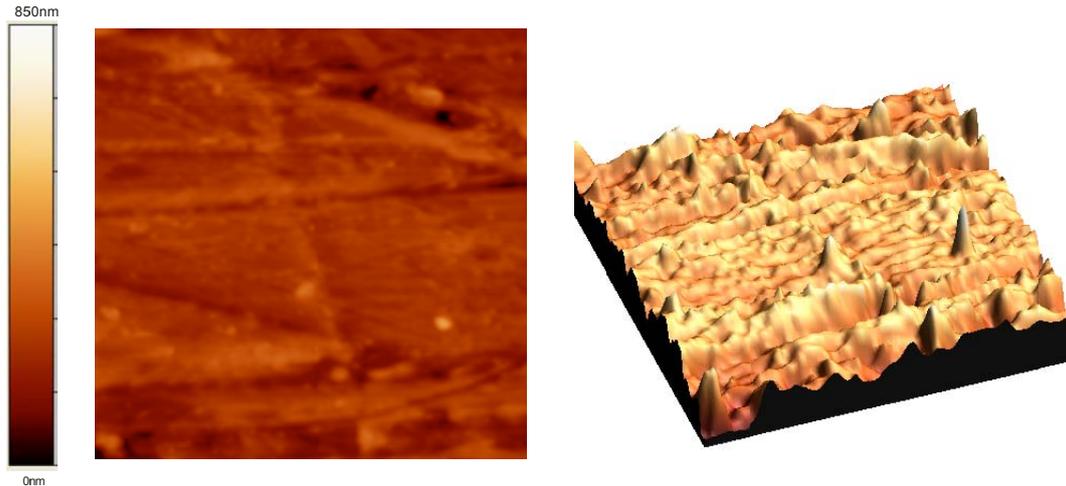
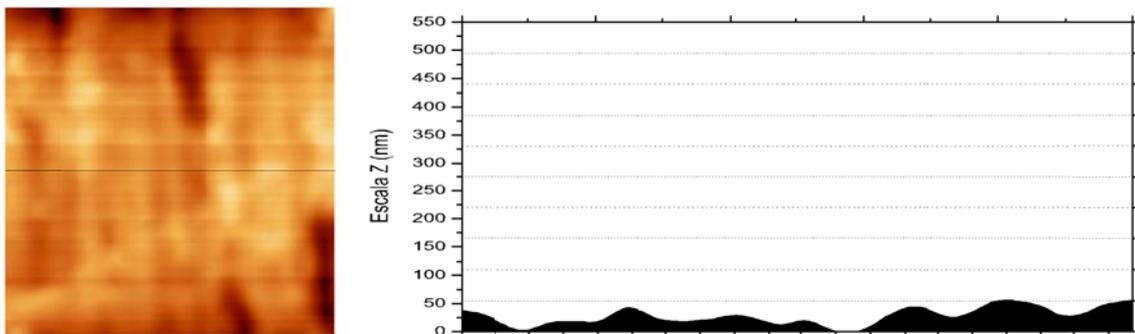


Figura 69. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

La representación en 2D y 3D de las imágenes obtenidas mediante la técnica del AFM muestra que la rugosidad superficial, al igual que ocurría en la anterior serie, aumenta a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra al tratamiento con plasma atmosférico. Esto es indicativo de la abrasión sufrida por las muestras durante el proceso ([124] *Kilic et al., 2009*). A medida que va aumentando la velocidad de paso de las muestras en el tratamiento se observa como los picos de rugosidades son mucho menores siendo estos de menor altura. Este efecto puede apreciarse mucho más claramente si se genera un perfil de rugosidad de las muestras tratadas. La Figura 70 muestra los perfiles de rugosidad de la muestra no tratada y de las tratadas a 10 mm de distancia a velocidades de paso de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.



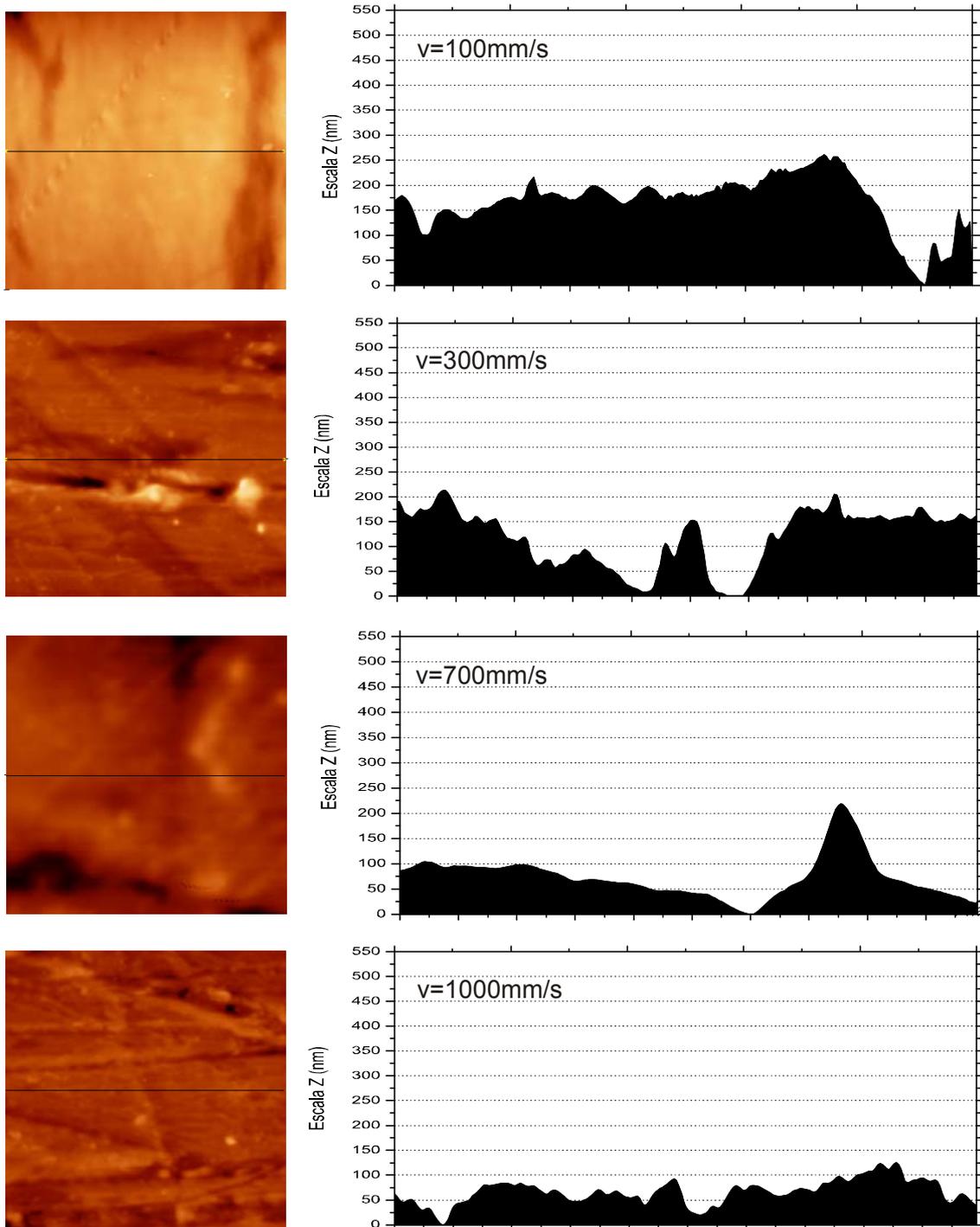


Figura 70. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE no tratado y tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso a una distancia de 10 mm. La línea muestra el perfil seleccionado (Escala 20 μm x 20 μm).

Estos perfiles de rugosidad de las muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm muestran claramente el efecto que produce el tratamiento a los sustratos poliméricos. Para la muestra de LDPE sin tratamiento la rugosidad tiene un valor mínimo y su perfil de rugosidades tiene picos de bajos nanómetros, mientras que para el perfil de rugosidad de las muestras tratadas a diferentes velocidades de paso, se observa como a velocidad de 100 mm/s se generan grandes picos y una elevada rugosidad. Este factor va disminuyendo a medida que se aumenta la velocidad de

paso, como se observa en la muestra tratada a 1000 mm/s, donde los picos generados son mucho más atenuados. Este es el factor que luego favorece una mejora en la humectabilidad por el incremento en la rugosidad. Esta variación en la rugosidad se puede cuantificar mediante un análisis numérico de la muestra tal y como se aprecia en la Tabla 32.

Tabla 32. Parámetros de la morfología superficial de los sustratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 10 mm y diferentes velocidades de paso.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (20 μ m x 20 μ m) (nm)	Rmax (nm)
10	100	80,5	643,0
10	300	67,0	728,3
10	700	64,6	376,6
10	1000	48,8	495,2

Los datos obtenidos en el análisis numérico de las muestras tratadas a una distancia de 10 mm son superiores en gran medida a los datos que se pueden observar en la Tabla 30 correspondiente a un sustrato de LDPE sin tratar. Como se puede observar, se ha pasado de una rugosidad en el material sin tratamiento de 26,6 Rrms, hasta valores de 80,5 Rrms en la muestra tratada a una velocidad de 100 mm/s y una distancia de 10 mm. No obstante se puede apreciar el efecto que tiene la distancia sobre la Rrms. A la distancia de 10 mm la rugosidad es ligeramente inferior que a la distancia de 6 mm. Mientras que a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s se obtiene una rugosidad de 123,6 a una distancia de 10 mm solo se alcanza un valor de 80,5. Esto es debido a que a medida que se aumenta la distancia entre la muestra y la fuente de plasma atmosférico, el efecto de arranque de material es inferior, lo que se corrobora con los datos de la Rrms y con los datos de pérdida de masa de las muestras. La pérdida de masa en la serie correspondiente a 10 mm es inferior que la obtenida a 6 mm. La representación de la evolución de la rugosidad se observa en la Figura 71.

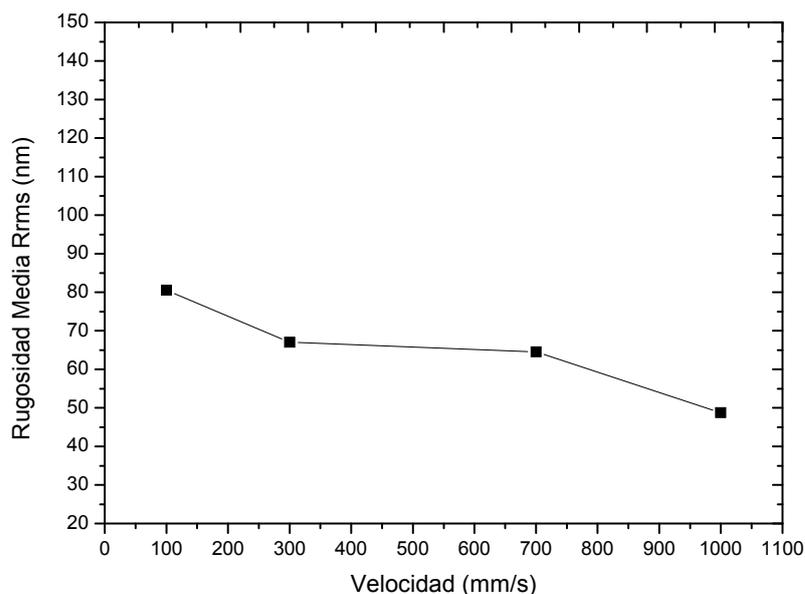


Figura 71. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 10 mm para diferentes velocidades de paso

Siguiendo con el estudio de la influencia de la distancia sobre la rugosidad de las muestras, a continuación, la Figura 72, Figura 73, Figura 74 y Figura 75 muestran las imágenes obtenidas mediante la técnica de AFM en 2D y en 3D para la serie realizada a una distancia entre los sustratos y la fuente de plasma de 14 mm. Al igual que lo observado entre las distancias de 6 y 10 mm, un aumento en la distancia dé a las muestras una menor rugosidad, lo que se confirma mediante el análisis de su perfil topográfico y del estudio de pérdida de masa como motivo de la abrasión sufrida por las muestras durante el tratamiento. Seguidamente se muestran las imágenes en 2D y 3D de sustratos de LDPE tratados a una distancia de 14 mm y a unas velocidades de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

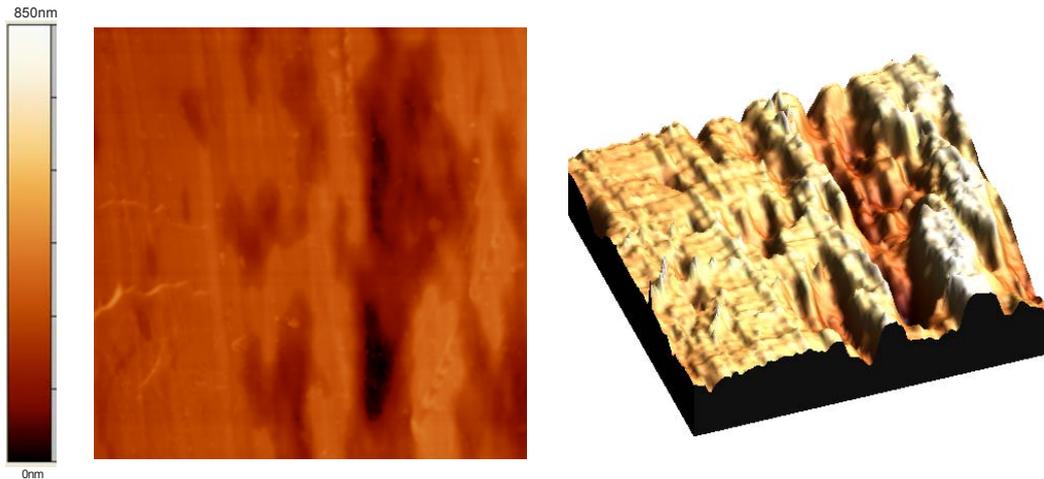


Figura 72. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

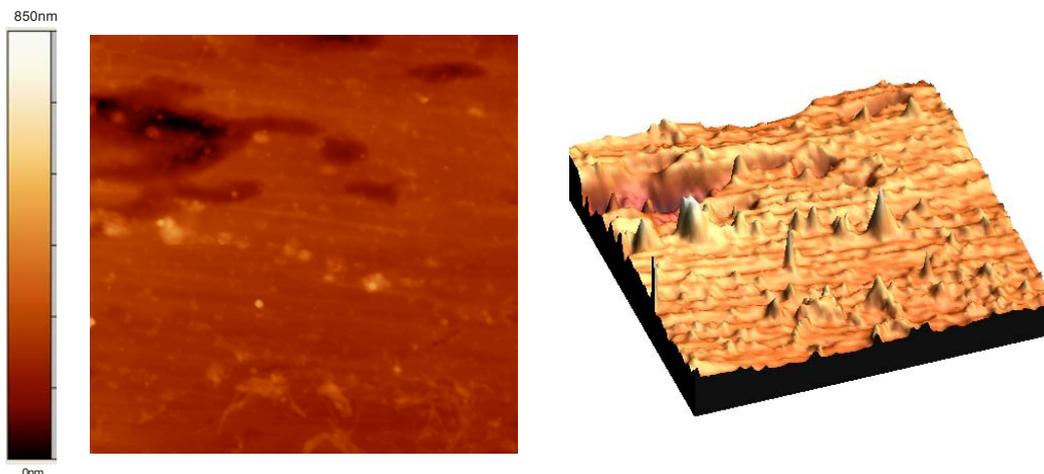


Figura 73. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

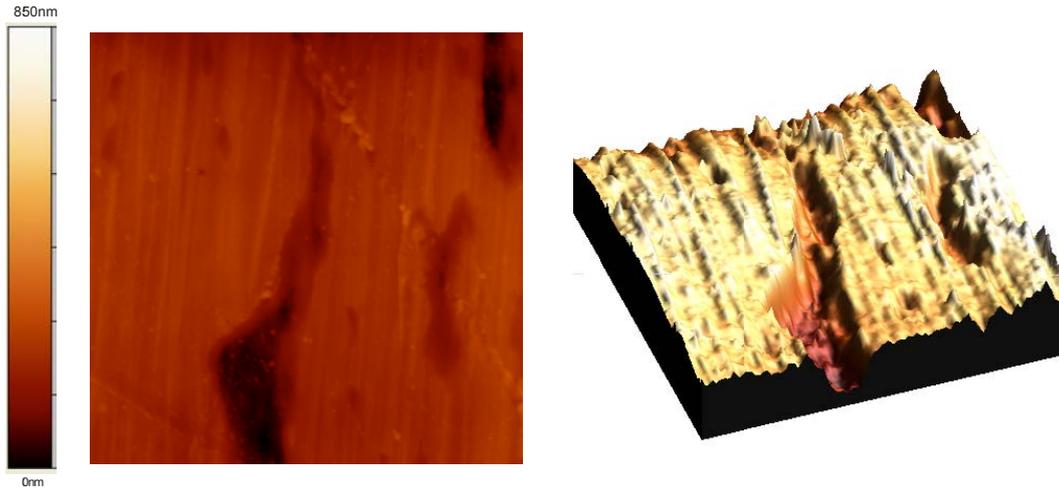


Figura 74. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

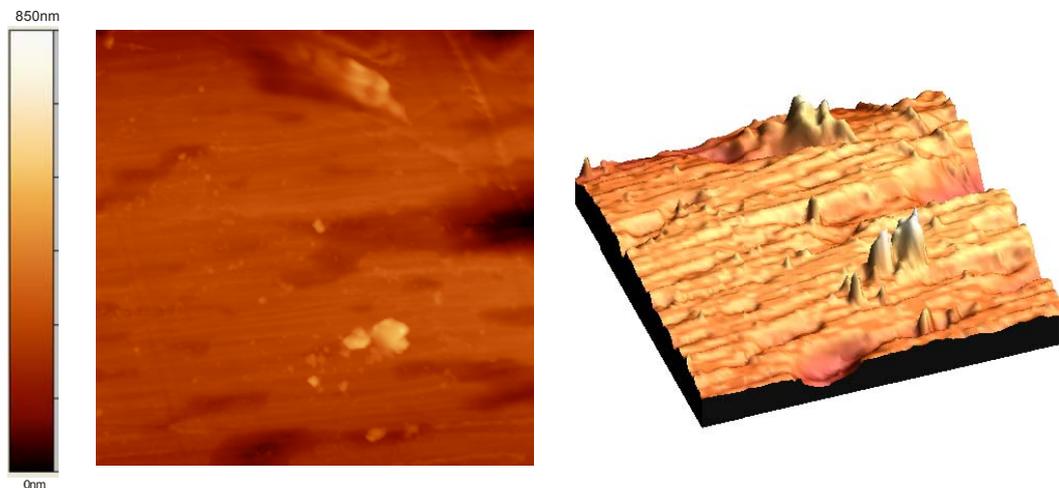
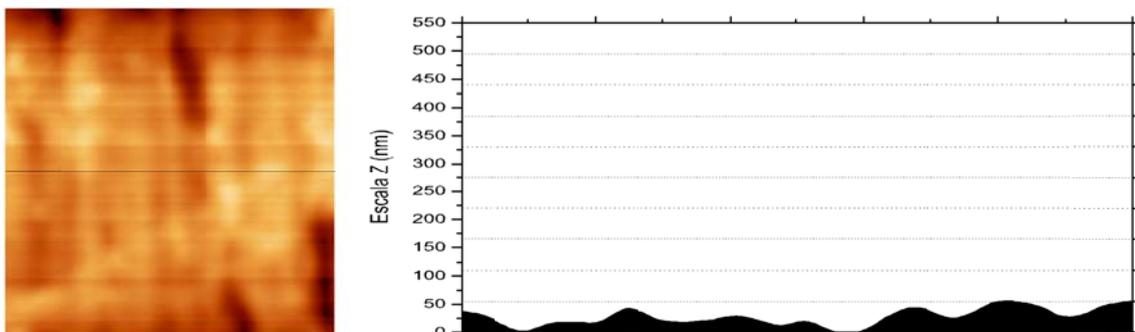


Figura 75. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

En vista de las imágenes anteriores se observa como a velocidades de paso lentas, 100 mm/s, donde la muestra está expuesta mayor tiempo al tratamiento de plasma atmosférico, ésta sufre un proceso de mayor abrasión como se puede observar en la imagen en 3D. A medida que esta velocidad aumenta, la abrasión o “etching” va disminuyendo su fuerza. Este efecto de abrasión sobre el sustrato se observará mediante el perfil de rugosidad de las muestras tratadas a diferentes velocidades.



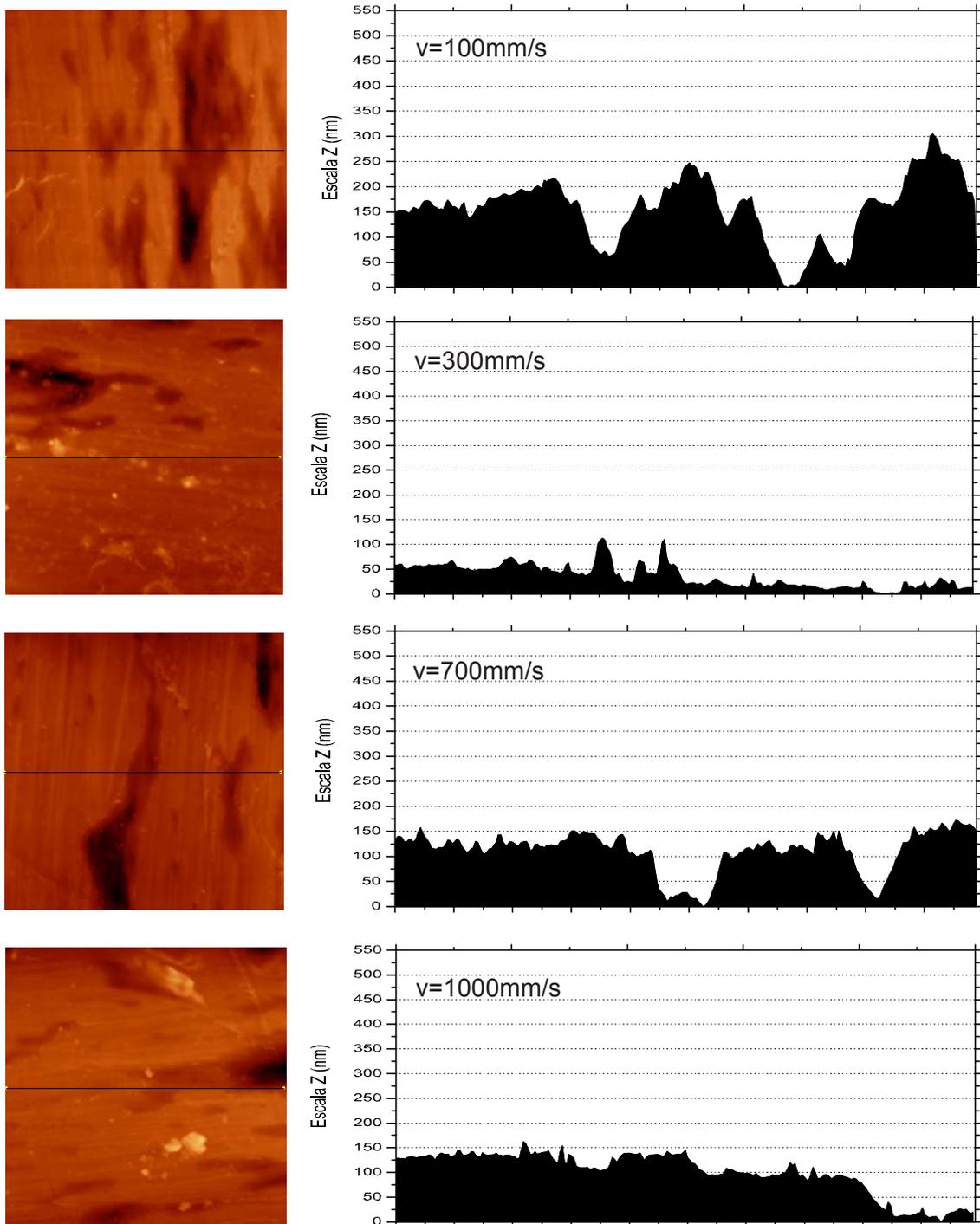


Figura 76. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE no tratado y tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso a una distancia de 14 mm. La línea muestra el perfil seleccionado (Escala 20 μm x 20 μm).

En la Figura 76 se puede observar el perfil de rugosidad de las muestras anteriores y se observa como a medida que se aumenta la distancia entre los substratos de LDPE y la fuente de plasma, los picos de la superficie disminuyen. Mientras que en las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y una velocidad de 1000 mm/s, se puede observar picos de hasta 400 nm, en las muestras tratadas a 14 mm y a la misma velocidad los picos máximos que se observan en el perfil de rugosidad es de 150 nm. Con la ayuda de los cálculos numéricos se puede cuantificar mejor estas propiedades.

A continuación se muestra en la Tabla 33, los resultados de la R_{rms} y la R_{max} para la serie de 14 mm:

Tabla 33. Parámetros de la morfología superficial de los substratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 14 mm y diferentes velocidades de paso.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	R_{rms} (20 μ m x 20 μ m) (nm)	R_{max} (nm)
14	100	66,3	451,2
14	300	43,5	537,8
14	700	49,0	325,9
14	1000	46,5	625,4

Los valores obtenidos con el análisis numérico de las muestras, continúan siendo superiores a los obtenidos en una muestra de LDPE sin tratar. Recordemos que el LDPE sin tratar tenía una R_{rms} de tan solo 26,6 nm, mientras que las muestras tratadas a 14 mm, oscilan entre los valores de 66 y 46 nm. También se aprecia, al igual que lo ocurrido anteriormente, como la distancia entre la fuente de plasma y las muestra, juega un papel fundamental en los resultados. Los valores obtenidos, por ejemplo, a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s son de 123,6 nm, mientras que para la distancia de 14 mm alcanza un valor de 66,3 nm.

En la Figura 77 se representan los valores de la R_{rms} en función de la velocidad de tratamiento para visualizar mejor la tendencia seguida por los valores.

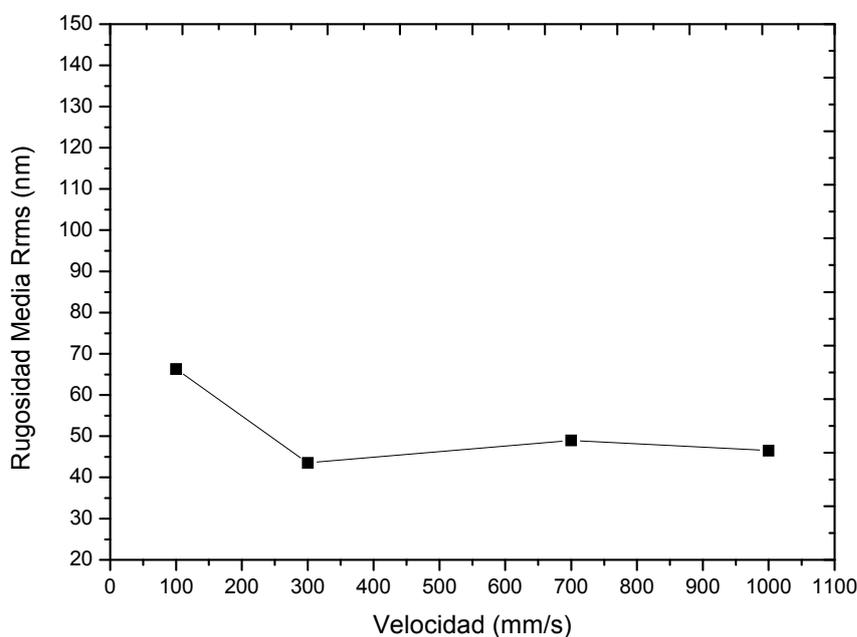


Figura 77. Representación de la R_{rms} correspondiente a una distancia de 14 mm para diferentes velocidades de paso.

Si se comparan los valores obtenidos de la rugosidad media con la pérdida de masa estudiada en anteriores apartados, se observa la dependencia de los dos factores, ya que a medida que disminuye la rugosidad media provocada por el tratamiento de

plasma, también disminuye la pérdida de masa de las muestras, provocada por el arranque de material. A medida que aumenta la distancia entre la fuente de plasma y el sustrato de LDPE, la abrasión sufrida por el polímero va disminuyendo como se ha ido viendo con las anteriores series. Es de suponer que un nuevo aumento en la distancia, consiga efectos similares sobre los sustratos. Al igual que se ha hecho con las distancias de 6, 10 y 14 mm, la Figura 78, Figura 79, Figura 80 y Figura 81 muestra las imágenes de AFM en 2D y 3D que se han hecho para un sustrato de LDPE tratado a una distancia de 20 mm.

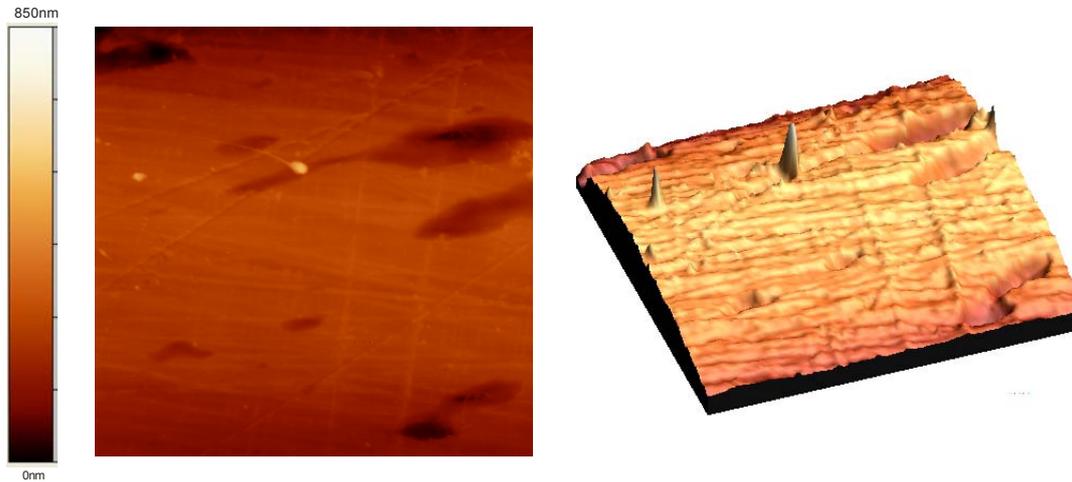


Figura 78. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

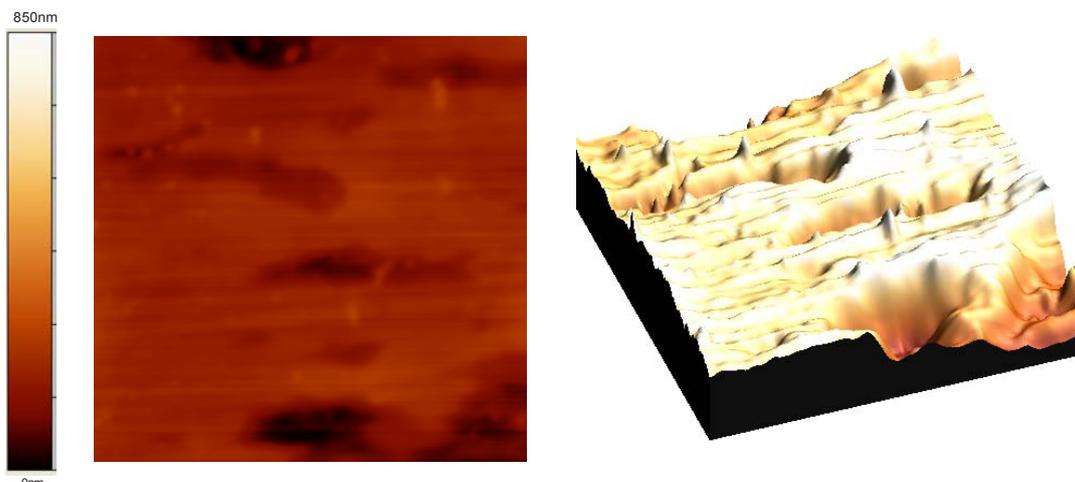


Figura 79. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

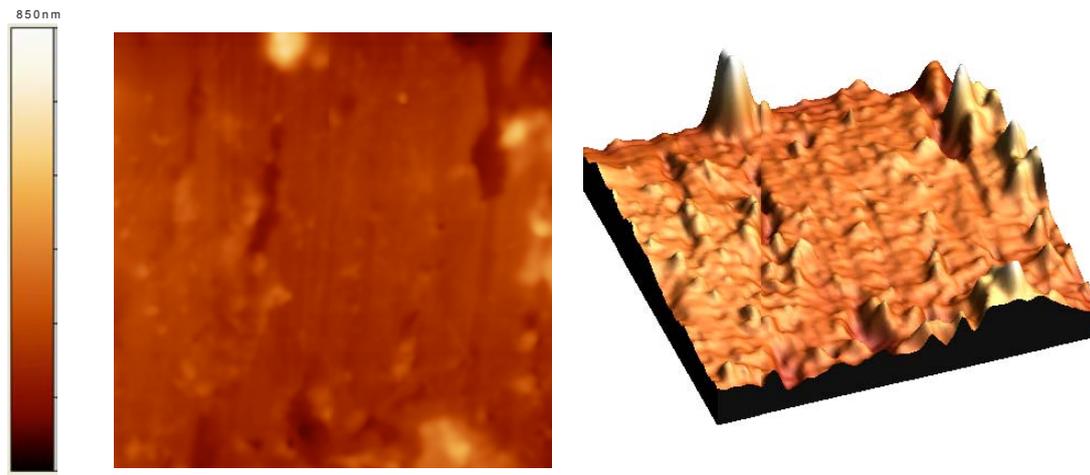


Figura 80. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).

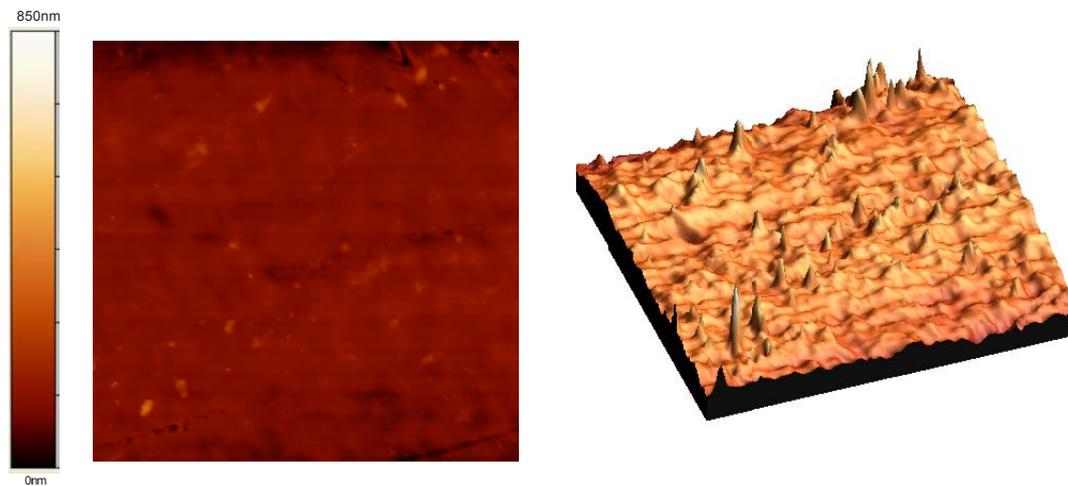
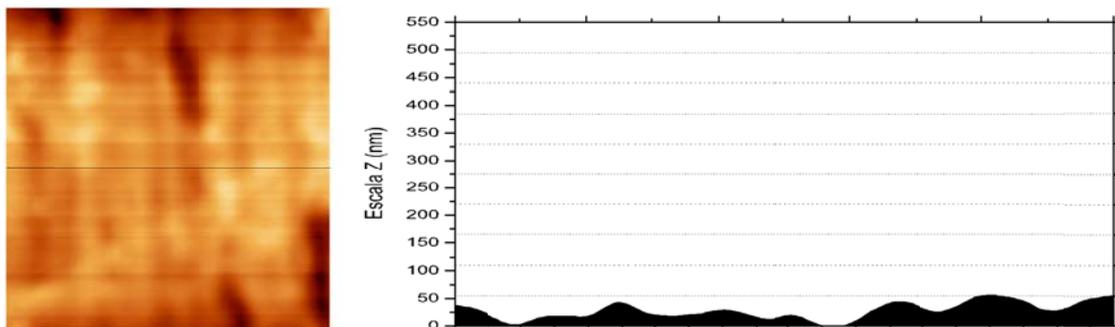


Figura 81. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s (Escala 20 μm x 20 μm).



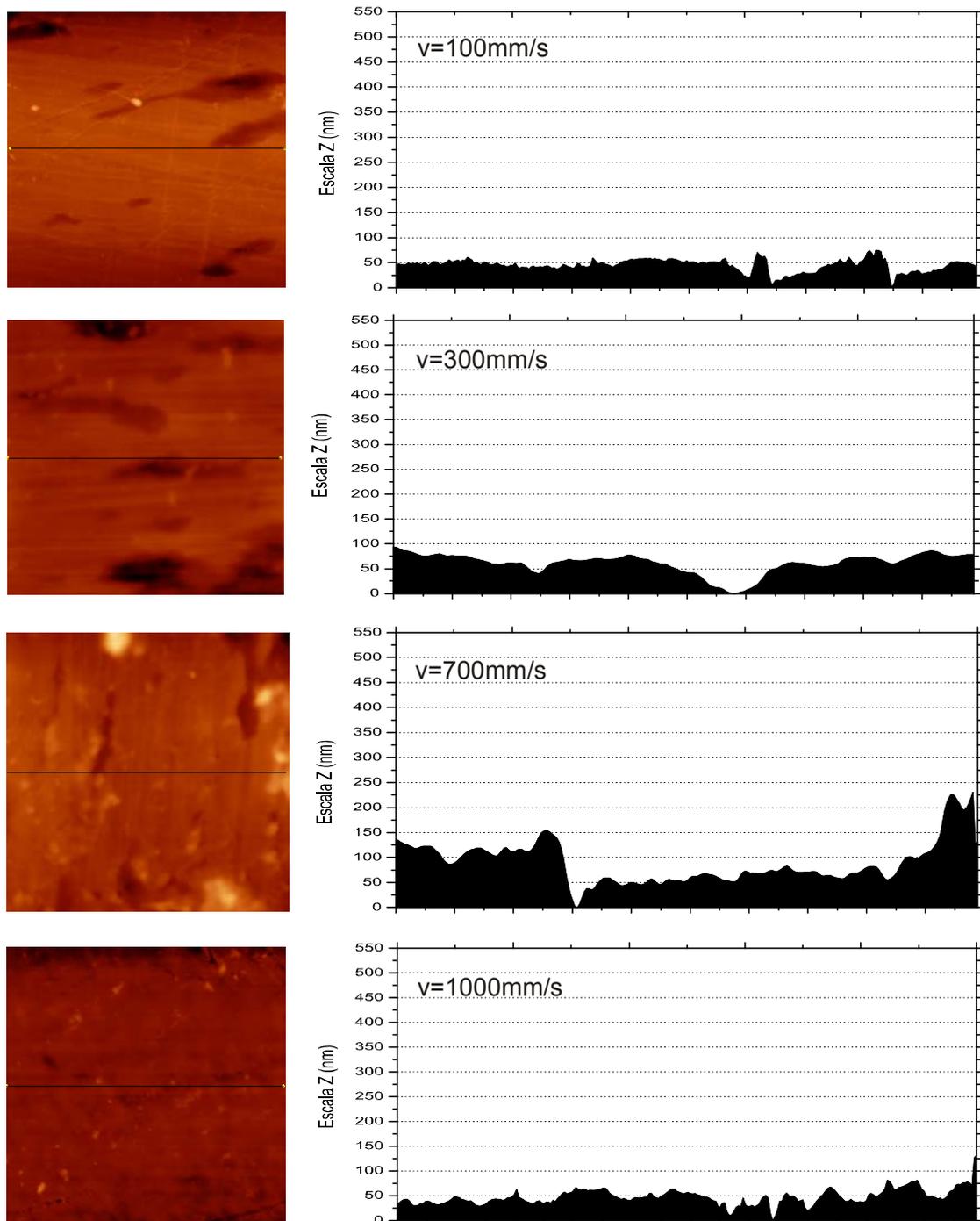


Figura 82. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE no tratado y tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso a una distancia de 20 mm. La línea muestra el perfil seleccionado (Escala 20 μm x 20 μm).

La representación de las imágenes en 2D y 3D de las imágenes obtenidas mediante la técnica de AFM muestran como la rugosidad superficial se incrementa de forma muy ligera con respecto a la muestra de LDPE sin tratamiento. En la Figura 82, se observa como no existe tanta abrasión como en las series tratadas a una menor distancia y los picos formados son de una menor altura. Se sigue produciendo una cierta abrasión superficial como motivo del tratamiento con plasma, lo que aumenta entre otros factores la rugosidad superficial y como consecuencia la humectabilidad de las muestras. Esta abrasión producida en una menor intensidad como motivo de la elevada distancia entre la fuente y el sustrato otorga a la superficie una menor altura

de picos, y un menor número de éstos. Puede apreciarse este efecto mucho más claramente si se genera el perfil de rugosidad de cada una de las muestras tratadas.

Estos perfiles de rugosidades de las muestras de LDPE tratadas con plasma a una distancia de 20 mm muestran claramente el efecto que produce el alejamiento de la fuente sobre la abrasión del polímero. El perfil de las muestras se parece cada vez más al de la muestra de LDPE sin tratamiento. Los picos generados en las muestras tratadas apenas alcanzan los 100nm. Esta cuantificación de la rugosidad generada se muestra en la siguiente tabla, donde se ha hecho un análisis numérico.

Tabla 34. Parámetros de la morfología superficial de los substratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 20 mm y diferentes velocidades de paso.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (20 μ m x 20 μ m) (nm)	Rmax (nm)
20	100	62,5	558,2
20	300	43,1	266,2
20	700	57,9	640,4
20	1000	24,9	367,6

La Tabla 34 muestra los valores de rugosidad media (Rrms) obtenidos mediante el tratamiento del LDPE con plasma atmosférico. Estos valores siguen siendo superiores a los obtenidos por el material sin tratamiento. Puede observarse como a medida que la distancia entre la fuente y el substrato ha aumentado, los valores de la rugosidad media han ido disminuyendo (Figura 83). Lo mismo ocurre con la velocidad de tratamiento. Ésta, a medida que se incrementa, disminuye la rugosidad media obtenida como norma general. Este efecto es debido a que se aumenta la velocidad de tratamiento de cada muestra. Un dato significativo es el valor obtenido a una distancia de 20 mm y una velocidad de 100 mm/s, este valor ya se asemeja mucho al obtenido por la muestra sin tratar, siendo incluso un poco inferior. Recordemos que el valor de la Rrms obtenida por el LDPE sin tratamiento era de 26,6 nm. En la Figura 83 se observa la tendencia debido a un aumento de la velocidad del tratamiento:

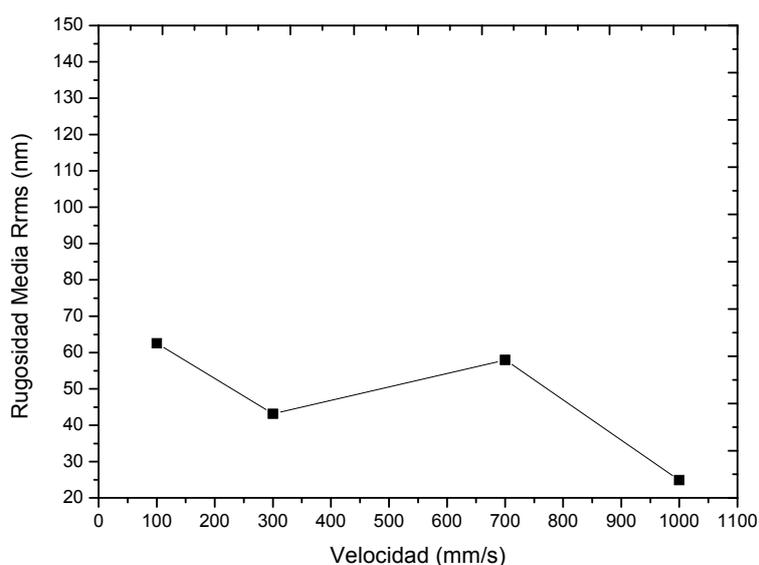


Figura 83. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 20 mm para diferentes velocidades de paso.

Para observar el efecto de la altura de aplicación del plasma atmosférico, se representa de manera gráfica la variación de la rugosidad media para velocidades constantes. En la Figura 84, se muestran los datos de las cuatro velocidades estudiadas, 100, 300, 700 y 1000 mm/s. A modo de resumen, se puede apreciar de forma sencilla, la progresión de la R_{rms} para diferentes alturas boquilla/substrato del tratamiento y en función de la velocidad utilizada. La condición de tratamiento que mayor rugosidad superficial media proporciona a la muestra es la realizada a 6 mm de distancia y a una velocidad de paso de 100 mm/s, tal y como se observa en la Figura 84. La representación muestra claramente el efecto de las variables de tratamiento sobre los valores finales de rugosidad media.

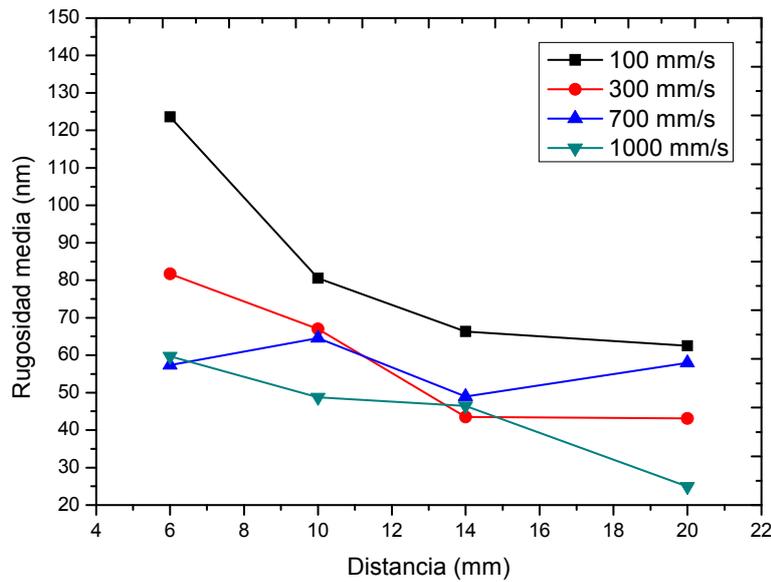


Figura 84. Representación de la R_{rms} en función de las diferentes velocidades y distancias de tratamiento.

1.5. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL LDPE TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

En anteriores apartados se ha llevado a cabo, por un lado, la constatación de una mejora en la humectabilidad del LDPE con el tratamiento con plasma, y por otro, como dicho tratamiento repercute en cambios morfológicos, dando lugar a un aumento de la rugosidad superficial y realizando un microarranque de material. Mediante el cálculo de las energías superficiales se ha podido observar un aumento considerable de la componente polar, lo cual hace pensar una posible inserción de moléculas polares en la superficie de la lámina de LDPE tratada. No obstante, mediante la componente polar de la energía superficial, no se permite identificar que especies son las causantes de esta contribución.

Por tanto, en el presente apartado se pretende profundizar el conocimiento sobre los mecanismos de actuación del plasma en función de las variables de tratamiento. Para ello se han llevado a cabo análisis con distintas técnicas de gran importancia, ya que aportan información sobre estructuras químicas, cristalinidad, planos estructurales y especies presentes en la superficie estudiada. Las técnicas utilizadas son por un lado la espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier en modo de trabajo ATR (FTIR-ATR), la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y por último difracción de rayos X (DRX). Estas técnicas son especialmente adecuadas y sensibles para poder evaluar posibles cambios químicos y estructurales llevados a cabo mediante el tratamiento con plasma atmosférico.

1.5.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis de los materiales poliméricos a través de la espectroscopia Infrarroja, es un método experimental apropiado para obtener información sobre parámetros estructurales de los mismos. Así, además de poderse analizar las especies químicas presentes en el compuesto, es posible obtener entre otros, datos sobre el estado de orden de los polímeros (orientación de cadenas, cristalinidad, fases cristalinas, etc.). Además la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) también permite seguir la evolución de los anteriores parámetros, al realizar diferentes procesos sobre los materiales, como por ejemplo, el tratamiento mediante plasma atmosférico, o aplicación de tensiones, tratamientos térmicos, degradaciones, etc. ([125] Pastor et al., 2003).

Aplicada al estudio de la influencia de los parámetros de velocidad y tratamiento sobre la estructura química del polímero tras el tratamiento en plasma atmosférico, la técnica FTIR-ATR permite obtener información cualitativa sobre las especies presentes en la superficie del LDPE. Para poder determinar si la técnica es lo suficientemente precisa para poder determinar cambios estructurales en la superficie del polímero, se comparan los espectros FTIR-ATR de muestras tratadas en las condiciones más diferentes, es decir, a la máxima y mínima velocidad y distancia. Estos espectros son comparados con los de una muestra de LDPE sin tratamiento.

En la Figura 85, se observa la comparativa de los tres espectros FTIR-ATR obtenidos.

De la figura se pueden destacar la band correspondiente a una longitud de onda situada entre los 2800 y los 2948 cm^{-1} , correspondiente a una unión química del tipo CH_2 . Dicho banda posee la mayor profundidad en transmitancia debido a la simplicidad química del LDPE, cuya estructura química esta compuesta únicamente por enlaces

del tipo C-C y C-H ([106] *Gulmine et al., 2002*). Por tanto, debido a la abundancia de este tipo de enlaces, la banda situada en esta longitud de onda es la más representativa. Del mismo modo, se obtienen picos en torno a los 1550 cm^{-1} , correspondientes también a enlaces del tipo C-H, pero en este caso sometidos a una vibración del tipo tensional. También se puede destacar el pico situado entre los 715 y los 725 cm^{-1} , correspondientes a uniones de enlaces C-H₂, y a uniones C=H mediante un doble enlace ([126] *Gulmine et al., 2002*). A modo de resumen, se muestra, en la Tabla 35, las bandas de absorción más destacadas de los tres espectros obtenidos en una muestra sin tratamiento y en las muestras tratadas a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad y a 20 mm de distancia y 1000 mm/s de velocidad.

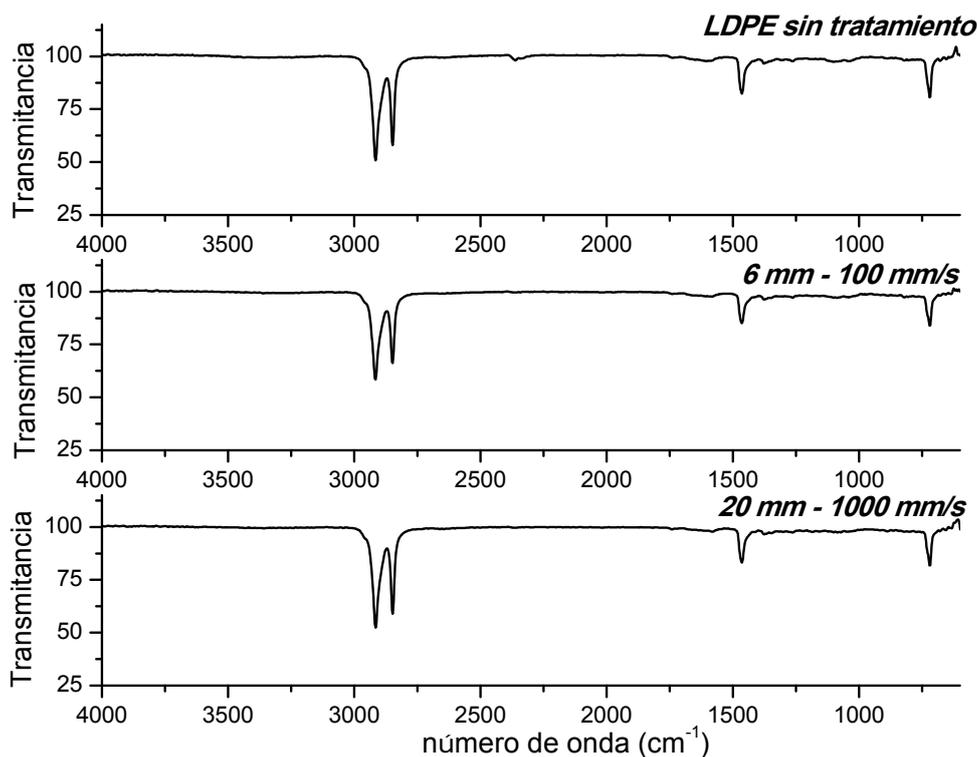


Figura 85. Espectros FTIR-ATR de una muestra sin tratamiento de LDPE, de una muestra tratada a 6 mm y 100 mm/s y una muestra tratada a 20 mm y 1000 mm/s.

Tabla 35. Bandas de absorción para el espectro ATR de LDPE.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación (tipo de vibración)
2916	CH ₂ (tensión asimétrica)
2848	CH ₂ (tensión simétrica)
1550	CH (tensión)
1377	CH ₃ grupos alquilos
1365	CH ₃ grupos alquilos
1351	CH ₃ grupos alquilos
725	C=H (deformación doble enlace)
715	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ (larga cadena a tensión)

Una vez identificados las bandas de absorción más destacadas, la principal característica de los tres espectros estudiados es la similitud de sus picos y absorciones. Mediante un estudio detallado se aprecia que no existen diferencias entre una muestra sin tratamiento y una muestra tratada en las condiciones de menor velocidad y menor distancia, que a priori, sería la muestra con mayor diferencia respecto a la muestra sin tratamiento. Se observa como no aparecen nuevos picos correspondientes a grupos polares que contribuirían en gran medida a aumentar la naturaleza hidrofílica de la superficie del LDPE. Tampoco se aprecia una diferencia significativa en la amplitud o intensidad de los picos, lo que sería significativo de un aumento o disminución de una especie en concreto. Por tanto, aunque mediante el análisis del espectro FTIR-ATR si se observan las especies características de la estructura del LDPE, no aparecen picos correspondientes a especies polares, correspondientes a la inserción de dichas moléculas debido al tratamiento mediante plasma atmosférico.

La técnica de FTIR-ATR es útil a nivel cualitativo como se ha demostrado mediante el análisis de los espectros obtenidos, pero, no obstante, posee dos limitaciones. Por un lado, desde el punto de vista experimental, pueden existir, algunas limitaciones en la obtención de buenos espectros. La más importante es el efecto de difracción, que es inherente a la radiación utilizada y al tamaño del diafragma utilizado. En este sentido, el criterio experimental con el que trabajaremos para la obtención del valor de la resolución espacial es, que dos puntos deben estar separados al menos, por un valor de $0,61 \lambda/NA$ (λ es la longitud de onda de la radiación; NA es la apertura numérica) ([127] Krishnan and Hill, 1990). De acuerdo con este criterio, la resolución espacial en la zona infrarroja en la que se ha trabajado ($600-4000 \text{ cm}^{-1}$) dará lugar a una profundidad de análisis comprendida entre 8 y 56 μm . Esta baja profundidad de análisis, comparada con los 2 mm de espesor que mide la lámina de LDPE, da lugar a intensidades relativamente bajas que no permiten detectar las posibles especies polares insertadas en la superficie del LDPE durante el tratamiento de plasma atmosférico. Este fenómeno nos lleva a la segunda limitación de la técnica, la cual no permite llevar a cabo un análisis cuantitativo del fenómeno de inserción de especies polares. Para ello es necesario la utilización de una técnica con mayor sensibilidad en el rango de espesores en los que tienen lugar la posible inserción de moléculas polares ocasionadas por el tratamiento con plasma atmosférico.

1.5.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XPS

La técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica utilizada de forma extensiva en la caracterización de los efectos producidos por los diversos tratamiento con plasma, permitiendo obtener no sólo información cualitativa sobre el proceso de funcionalización, sino también cuantificar los efectos del plasma ([128] Sarra-Bournet et al., 2006).

El mecanismo de funcionalización de plasma atmosférico se debe a la ionización de las especies presentes en el aire que debido a su alta inestabilidad interaccionan con las cadenas poliméricas más superficiales dando lugar a la rotura de las cadenas y por lo tanto a la formación de radicales libres: funcionalización de la superficie ([52] Urushihara and Nishino, 2009). Estos radicales libres actúan como puntos de inserción de especies polares que son los responsables del incremento de la energía superficial analizado anteriormente ([91] Simon et al., 2001). Este fenómeno de funcionalización se cuantifica mediante análisis XPS sobre las superficies de las láminas de LDPE tratadas con plasma atmosférico con distintas condiciones.

En el análisis de la variación de la energía superficial de la lámina de LDPE tratada con plasma atmosférico en distintas condiciones, se ha observado cómo las contribuciones polares (γ_s^p) influyen muy significativamente sobre el valor de la misma. Como el tratamiento con plasma atmosférico se lleva a cabo en aire, a priori cabe esperar que la funcionalización se produzca mayoritariamente por la inserción de especies con oxígeno, y en menor extensión por la inserción de especies con nitrógeno ([129] *Borris et al., 2009*). No obstante, los resultados que mostraremos en el actual apartado muestran como el proceso de funcionalización se produce casi de forma exclusiva por la inserción de moléculas que contienen oxígeno y que el nitrógeno sólo es insertado en las condiciones de tratamiento más agresivas. La Figura 86 y Figura 87 muestra los espectros XPS de baja resolución de una muestra de LDPE sin tratamiento y de sustratos de LDPE tratados a 6 mm de distancia y diferentes velocidades respectivamente.

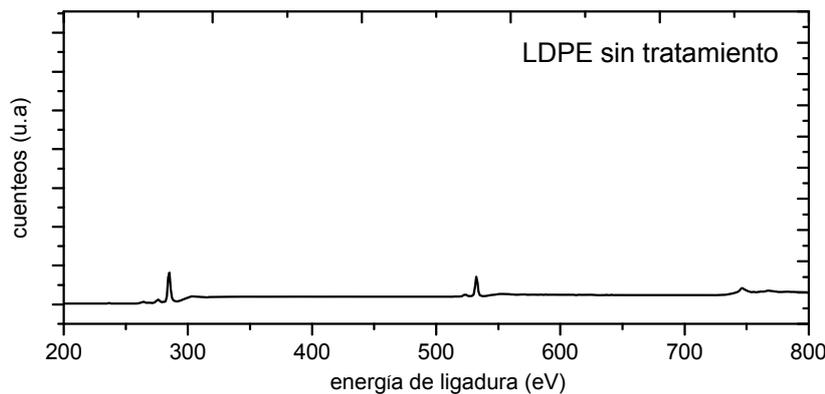
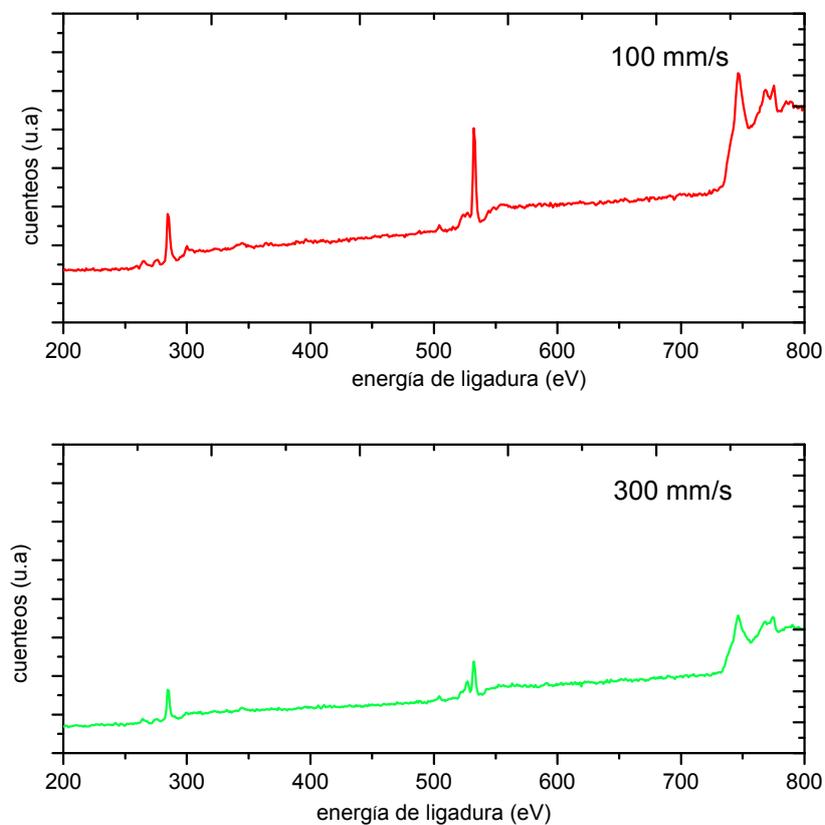


Figura 86. Espectro XPS de baja resolución de una muestra sin tratamiento de LDPE.



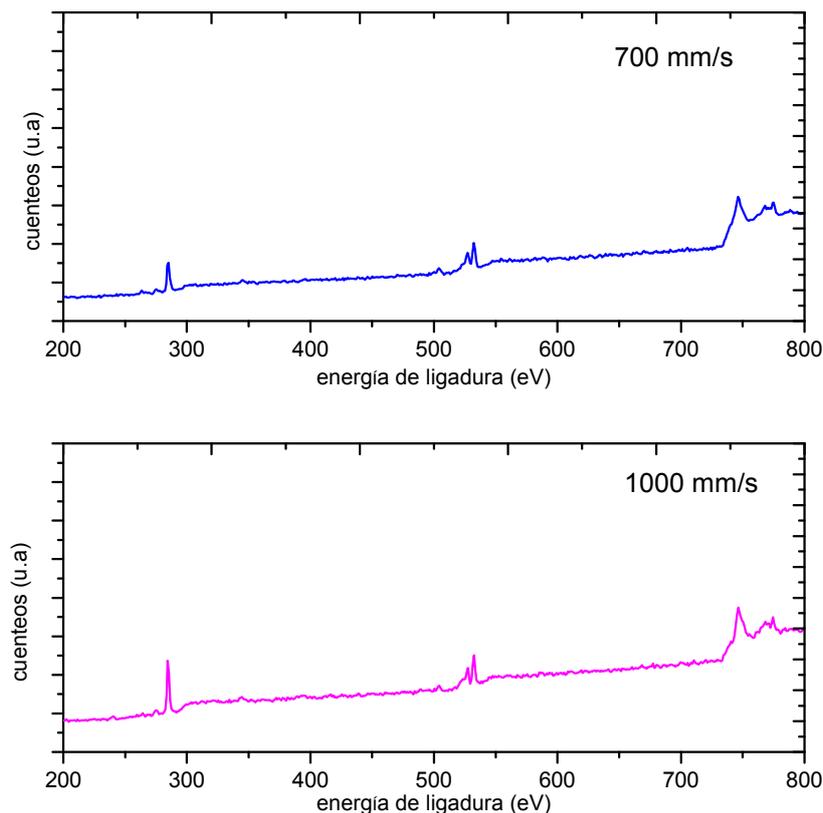


Figura 87. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 6 mm y diferentes velocidades.

Si se comparan las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y a diferentes velocidades con el espectro de baja resolución del LDPE sin tratamiento se aprecia claramente un incremento del pico correspondiente a la transición del oxígeno (O 1s), con una energía de ligadura en torno a los 533 eV, mientras que la contribución del nitrógeno (N 1s) situada en torno a los 399 eV apenas es visible sólo en las muestras tratadas a menores velocidades, es decir, en las condiciones más agresivas (6 mm de distancia y 100 mm/s). Del mismo modo, se aprecia que la contribución del carbono (C 1s) en torno a los 285 eV disminuye en las muestras tratadas a menores velocidades, debido al incremento de otras funcionalidades en la superficie y a la pérdida de especies de bajo peso molecular oxidadas debido a la rotura de las cadenas poliméricas ([130] De Geyter *et al.*, 2009)

Por la evolución de las gráficas se aprecian dos tipos de picos significativos. El primero aparece en torno a los 284,6 eV y corresponde a la contribución del carbono (C1s) presente en la muestra. El espectro survey global de la muestra sin tratamiento pone de manifiesto la presencia de carbono en la muestra así como una ligera cantidad de oxígeno, observable a través de un pico pequeño en torno a 532 eV, aunque la contribución mayoritaria corresponde al carbono (C1s). Esta pequeña cantidad de oxígeno presente en la muestra de LDPE sin tratamiento se debe a la existencia de una pequeña cantidad de especies oxidadas en la superficie así como impurezas acumuladas durante la manipulación de las muestras durante el desarrollo de la técnica ([131] Quitzau *et al.*, 2009). En las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y a diferentes velocidades, se aprecia un incremento considerable de la contribución del oxígeno (O1s) lo cual indica que la funcionalización ocurre básicamente por inserción de diferentes grupos que contienen átomos de oxígeno. También, y sobre todo en las muestras tratadas a menores velocidades y distancias, se aprecia una

disminución de la contribución C1s debido a la funcionalización con oxígeno. El segundo pico que aparece en torno a una energía de enlace de 532 eV y es el referido al oxígeno. Aparece en muy pequeña extensión en la muestra no tratada y en mayores cantidades en aquellas que han sido expuestas al plasma a diferentes velocidades de paso y a una distancia fija de 6 mm, con lo que se supone que serán especies que contienen átomos de oxígeno que se han formado gracias a la interacción de las especies presentes en el flujo de aire del sistema de plasma con los diferentes átomos existentes en la superficie del LDPE ([132] *Nihlstrand et al., 1997*). El efecto de la velocidad de tratamiento se refleja en la altura correspondiente a la contribución del oxígeno: donde el pico de la muestra tratada a 100 mm/s es mucho mayor que en la tratada a 1000 mm/s.

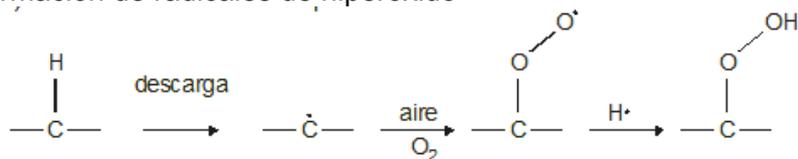
En la Tabla 36 se muestran los resultados de composición atómica obtenidos según el análisis XPS para las muestras de LDPE sin tratamiento y las tratadas a 6 mm de distancia y las cuatro velocidades estudiadas.

Tabla 36. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 6 mm y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 6 mm					
Velocidad (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
100	69,1	28,9	2,0	0,42	0,03
300	72,0	26,6	1,3	0,37	0,02
700	78,8	20,8	0,4	0,26	0,01
1000	83,1	16,9	0,0	0,20	0,00
LDPE sin tratamiento	85,7	14,3	0,0	0,17	0,00

En un tratamiento con plasma atmosférico donde la distancia entre el sustrato de LDPE y la fuente generadora de plasma sea de 6 mm, se aprecia claramente como a medida que la velocidad de tratamiento disminuye, se produce un incremento sustancial del porcentaje de oxígeno presente en la superficie del LDPE. Destacar valores superiores al 20% en muestras tratadas a 100, 300 y 700 mm/s, mientras que en el sustrato de LDPE sin tratamiento, el valor del porcentaje atómico del oxígeno es del 14,3%. En cuanto a la contribución atómica del carbono en una muestra sin tratamiento es del 85,7%, en todas las muestras tratadas el porcentaje es menor, llegando hasta los 69,1% de la muestra tratadas a 100 mm/s. Esta reducción del porcentaje del carbono se debe al incremento de otras especies como el oxígeno y el nitrógeno. Destacar que la presencia de especies de nitrógeno en la superficie del LDPE no aparece ni en la muestra sin tratamiento ni en la muestra tratada a mayor velocidad, por lo que se puede afirmar que la inserción de especies de nitrógeno en la superficie del LDPE solo se produce en condiciones de tratamiento bastante agresivas. Estas especies de nitrógeno provienen, al igual que el oxígeno, de las especies presentes en el aire del sistema de plasma atmosférico. Por último, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que induce el tratamiento con plasma atmosférico se basa en la inserción de diferentes especies que contiene oxígeno (grupos hidroxilo, peróxido, hidropéroxido, éter, éster, carbonilo, carboxilo, etc.) realizándose un proceso como el que se muestra en la Figura 88 ([133] *Matsunaga and Whitney, 2000*):

a) Formación de radicales de hiperóxido



b) Posibles funcionalidades derivadas del plasma

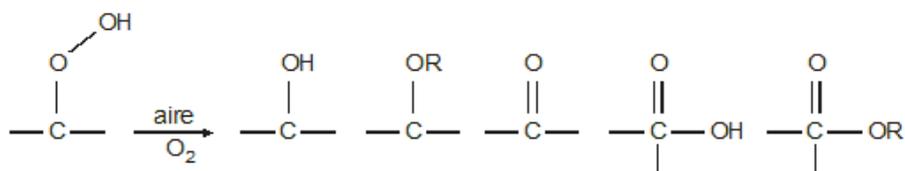


Figura 88. Esquema de funcionalización de la superficie del LDPE en un proceso de plasma atmosférico.

El ratio O/C nos proporciona una idea del estado real de oxidación, puesto que al mismo tiempo que aumenta el porcentaje de oxígeno, disminuye el porcentaje del carbono debido por una parte a la funcionalización y por otra parte a la pérdida de especies de bajo peso molecular provocadas por la rotura de cadenas poliméricas ([134] Lee *et al.*, 2009). Como puede apreciarse, el ratio de oxidación superficial de una muestra sin tratamiento se sitúa en 0,17, mientras que el máximo valor de oxidación se produce en una muestra tratada a 100 mm/s cuyo ratio asciende hasta 0,42. Se puede establecer por tanto, una concordancia entre los resultados de oxidación superficial y los valores del ángulo de contacto y análisis morfológico mostrados en anteriores apartados. Es decir, para bajas velocidades y distancias de tratamiento, es donde se produce una mayor reducción de los valores del ángulo de contacto y según se ha evaluado mediante la técnica de AFM, donde se produce mayor incremento de la rugosidad. Por tanto es en estas condiciones de ensayo donde se producen mayores estados de oxidación y donde se aumenta considerablemente la activación superficial de las muestras.

Por otra parte el ratio N/C, no aparece ni en el sustrato de LDPE sin tratamiento, ni en la muestra tratada a una velocidad de 1000 mm/s, con lo cual, cabe pensar que el nitrógeno presente en el aire y que es activado mediante el plasma, sólo forma parte de los efectos finales sobre la superficie en las condiciones de tratamiento más agresivas, y que a altas velocidades y distancias no existe suficiente energía para anclar especies de nitrógeno sobre la superficie del polímero ([135] Truica-Marasescu *et al.*, 2005).

Por tanto, dependiendo de los parámetros utilizados en el tratamiento de plasma atmosférico a la hora de tratar una muestra de LDPE, se van a insertar grupos hidroxilo, éter, carbonilo, carboxilo, éster, etc. Esta información se obtiene a través de la deconvolución de los espectros de alta resolución, correspondientes a las diferentes transiciones observadas en los espectros de baja resolución (C 1s, N 1s y O 1s) ([21] Sanchis *et al.*, 2008). En el presente apartado, para resumir el amplio contenido no se van a mostrar todos los espectros de alta resolución pertenecientes a las especies más significativas debido al gran abanico de distancias y velocidades estudiadas. No obstante, en la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para las contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución del pico C 1s, ya que la deconvolución de este pico permite llevar a cabo un análisis del proceso de funcionalización a través de la evolución de las diferentes contribuciones.

Tabla 37. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 6 mm de distancia y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 6 mm			
Velocidad (mm/s)	% C _I [-C-C-], [-CH ₂]	% C _{II} [-C-O]	% C _{III} [-C=O]
100	78,09	17,39	4,52
300	83,71	13,55	2,74
700	83,47	13,03	3,51
1000	94,83	5,17	-
LDPE sin tratamiento	89,20	10,80	-

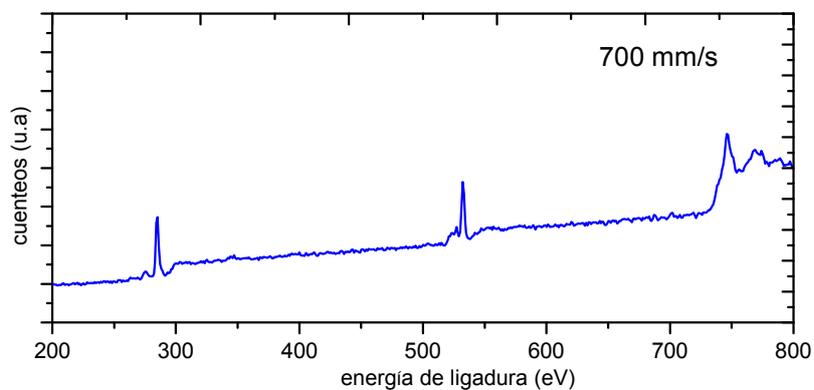
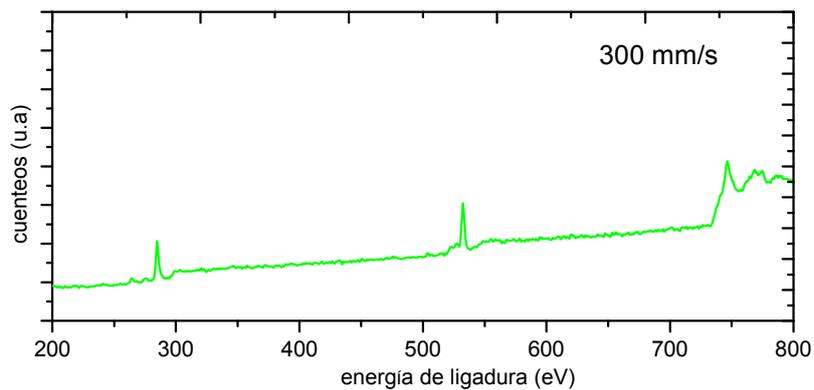
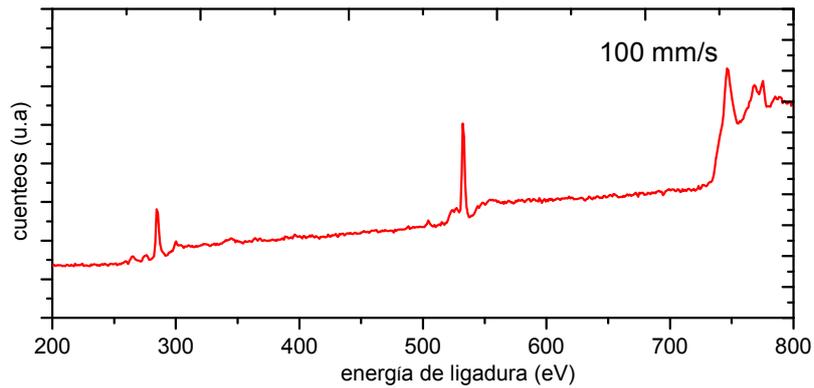
El pico de alta resolución C 1s, se puede resolver en tres tipos de contribuciones: un primer pico, C_I con una energía de ligadura de 284,6 eV, que corresponde a especies del tipo [-C-C-] y [-CH₂]; un segundo pico, C_{II} con energía de ligadura en torno a 285,7 eV, que corresponde a especies formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces sencillos a átomos de oxígeno (hidróxilos, hidroperóxidos, éter, etc.) ([136] Borgia and Anderson, 2003). Finalmente un tercer pico, C_{III} con una energía de ligadura de 287,4 eV, indica la presencia de especies de oxígeno con mayor polaridad, como especies que contengan enlaces dobles entre carbón y oxígeno (grupos carbonilo de aldehídos y cetonas y algún grupo carboxílico). Además este pico también corresponde a especies tipo imina [-C=N-] que se solapan con el grupo carbonilo ([137] Friedrich et al., 2010).

En cierto modo, la deconvolución del pico C 1s indica el grado de oxidación que se consigue mediante el tratamiento de plasma. Se observa en la tabla como existe un elevado porcentaje de especies pertenecientes a enlaces [-C-C-] y [-CH₂], debido a la propia naturaleza del sustrato polimérico. No obstante el porcentaje perteneciente a especies [-C-O], llegan a valores superiores al 17% en muestras tratadas a 100 mm/s. Este porcentaje disminuye a medida que desciende la velocidad de tratamiento como consecuencia de la menor intensidad del tratamiento. En el caso del LDPE sin tratamiento llega a un 10% como motivo de posibles especies oxidadas o suciedad de la superficie. Este tipo de especies correspondientes al pico del tipo C_{II} indica un nivel alto de oxidación que se consigue mediante el anclaje a la superficie del LDPE de grupos carboxílicos (bien ácidos o bien ésteres) ([138] Hong et al., 2009). Por último la contribución de especies del tipo [-C=O] y [-C=N-] es mucho menor llegando a valores máximos del 4,5% en las muestras tratadas a 100 mm/s. Esta contribución de especies que contienen nitrógeno sólo aparece en las muestras tratadas en las condiciones de menor velocidad y distancia.

Continuando con el análisis a diferentes distancias y velocidades de tratamiento, en la Figura 89 se muestran los espectros XPS de baja resolución de una muestra de LDPE sin tratamiento y de sustratos de LDPE tratados a 10 mm de distancia y diferentes velocidades.

De nuevo se aprecian las claras diferencias entre el espectro de baja resolución de una muestra de LDPE sin tratamiento, presente en la anterior Figura 86 y las muestras tratadas a 10 mm de distancia. Comparando la muestra de LDPE sin tratamiento y la tratada mediante plasma atmosférico a 10 mm de distancia y 100 mm/s se observa claramente un incremento sustancias correspondiente a la transición del pico de oxígeno (O 1s) situado en torno a los 533 eV. La leve contribución del nitrógeno (N 1s) tan sólo es posible apreciarla en las muestras más agresivas. Por otro lado, las

gráficas sufren una tendencia en función de la velocidad de tratamiento, igual que se observaba con la distancia anterior de 6 mm. A medida que la velocidad de tratamiento aumenta, se aprecia un descenso en la intensidad del pico perteneciente al oxígeno. En el pico correspondiente a la contribución del carbono (C 1s) se aprecia el efecto contrario: a medida que se aumenta la velocidad, la contribución del oxígeno disminuye y por tanto existe una mayor contribución del pico correspondiente al carbono. Por tanto se aprecian en la figuras anteriores una mayor contribución del carbono en las muestras tratadas a velocidades de 700 y 1000 mm/s que en las muestras tratadas a bajas velocidades.



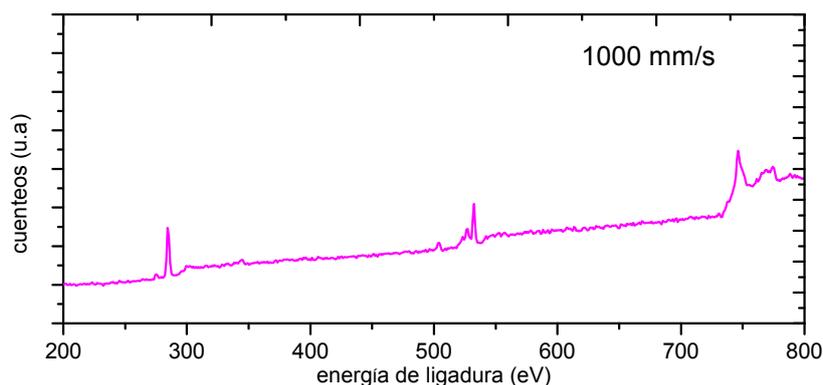


Figura 89. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 10 mm y diferentes velocidades.

Las tendencias de las contribuciones de las que hablamos se observan más claramente con los resultados de composición atómica superficial para las muestras de LDPE sin tratamiento y las tratadas a 10 mm de distancia y las cuatro velocidades estudiadas. Estos resultados se observan en la Tabla 38.

Tabla 38. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 10 mm y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 10 mm					
Velocidad (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
100	56,8	42,0	1,2	0,74	0,02
300	67,1	31,3	1,5	0,47	0,02
700	74,9	24,4	0,7	0,33	0,01
1000	79,2	20,8	0,0	0,26	0,00
LDPE sin tratamiento	85,7	14,3	0,0	0,17	0,00

De nuevo existe un incremento sustancial del porcentaje de oxígeno en las muestras tratadas a bajas velocidades respecto a la muestra de LDPE sin tratamiento. Mientras que un sustrato de LDPE sin tratamiento posee un % atómico de oxígeno del 14,3, en muestras tratadas a una distancia de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s se alcanzan porcentajes muy elevados del 42%. El aumento porcentaje de oxígeno en la superficie del LDPE repercute en una disminución de la contribución del carbono. Si se aumenta la velocidad de tratamiento a 300 mm/s, el porcentaje de oxígeno desciende hasta el 31,3%, y para muestras tratadas a 700 y 1000 mm/s, este porcentaje es del 24,4 y el 20% respectivamente, todos ellos valores superiores al de la muestra sin tratamiento. Comentar que en la condición de 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad se alcanza la mayor contribución de oxígeno de todas las series estudiadas.

En cuanto a la contribución del nitrógeno, continúa siendo baja, llegando a valores entre el 1,2 y el 1,5%. De nuevo destaca la presencia de especies que contienen nitrógeno solo en las muestras tratadas a menores velocidades. Al igual que ocurre con las muestras tratadas a 6 mm de distancia, las muestras tratadas a 1000 mm/s no contienen un porcentaje de nitrógeno en su superficie.

El cálculo del estado real de oxidación, obtenido a través del ratio O/C, muestra un incremento muy notable de la activación y/o oxidación superficial del LDPE en una muestra tratada a bajas velocidades, llegando a alcanzar ratios del 0,74. A medida que aumenta la velocidad de tratamiento, disminuye el tiempo de tratamiento de plasma y como consecuencia desciende el ratio O/C de las muestras, siendo de 0,26 para una muestra tratada a la misma distancia y una velocidad de 1000 mm/s. No obstante continúa siendo un ratio superior al de la muestra sin tratamiento.

La débil presencia de especies de nitrógeno en la superficie del sustrato de LDPE solo da lugar a ratios del 0,02 en el mejor de los casos. Esto proporciona la idea de que las especies de nitrógeno no son tan influyentes en los efectos finales del tratamiento mediante plasma atmosférico ([139] Milani et al., 2007).

Para obtener una mayor información sobre las especies insertadas en la superficie del LDPE tras el tratamiento de plasma se muestran los resultados obtenidos del espectro de alta resolución del carbono (C1s), puesto que esta deconvolución hace referencia a las especies insertadas y el grado de oxidación conseguido ([140] Akishev et al., 2008).

Tabla 39. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 10 mm de distancia y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 10 mm			
Velocidad (mm/s)	% C _I [-C-C-], [-CH ₂]	% C _{II} [-C-O]	% C _{III} [-C=O]
100	77,34	19,02	3,64
300	78,94	17,46	3,59
700	81,70	14,04	3,89
1000	92,58	7,42	-
LDPE sin tratamiento	89,20	10,80	-

La contribución C_I, de nuevo posee la mayor contribución de los tres tipos de contribuciones del pico de alta resolución del C 1s. Esto es debido a que pertenece a especies del tipo [-C-C-] y [-CH₂], característicos de las poliolefinas ([134] Lee et al., 2009). A medida que aumenta la velocidad de tratamiento, la contribución de este tipo de especies, aumenta debido a la disminución del porcentaje de otros tipos de contribuciones como son las pertenecientes a especies que contienen oxígeno. Este tipo de especies como pueden ser hidróxilos, hiperóxidos, éteres, etc, tienen su mayor contribución en la muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad, llegando a valores superiores al 19%. Este dato está en concordancia con el elevado ratio O/C obtenido en estas condiciones. La contribución de este tipo de especies pertenecientes al pico de tipo C_{II}, disminuye hasta valores del 7,42% para muestras tratadas a 1000 mm/s. En cuanto a la contribución del pico C_{III}, especies como cetonas, grupos carboxílicos y especies tipo imina [-C=N-], poseen una menor contribución, llegando en los casos más favorables a superar el 3,8%. Esto es debido a que este tipo de especies se ha comprobado que pertenecen a especies con mayor polaridad y destacar que no aparecen ni en la muestra sin tratamiento ni en la tratada a 1000 mm/s.

En la Figura 90 se muestran los resultados de los espectros de baja resolución obtenidos para los sustratos de LDPE tratados a 14 mm.

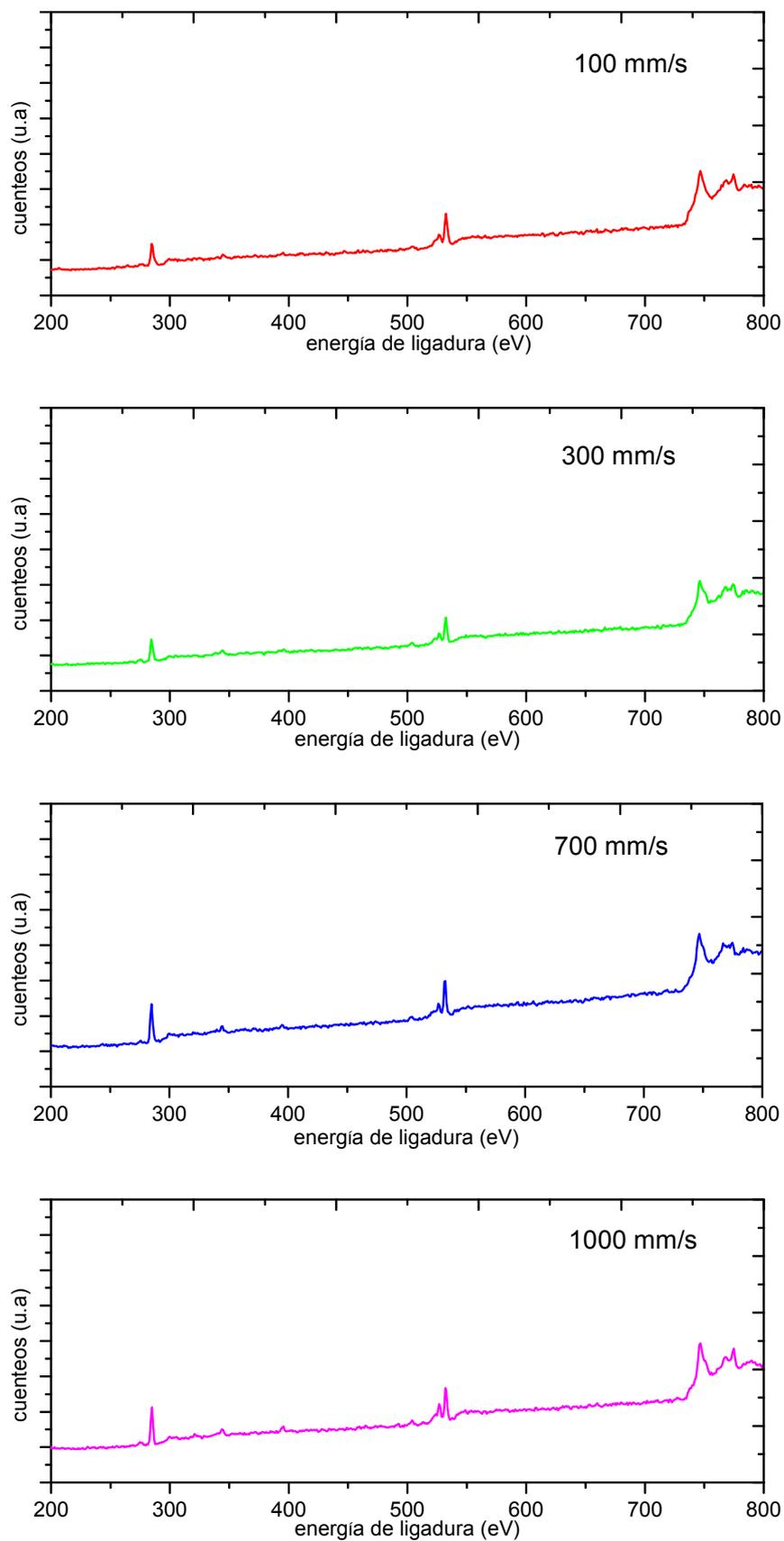


Figura 90. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 14 mm y diferentes velocidades.

Existe una clara diferencia entre el espectro de una muestra sin tratamiento y el de las muestras tratadas a cualquier velocidad y una distancia de 14 mm, no obstante, la diferencia entre la intensidad de los picos correspondientes a las contribuciones del carbono y del oxígeno se van atenuando como consecuencia del aumento de la distancia de tratamiento, lo que reduce la activación superficial del LDPE. En los espectros mostrados en la Figura 90, también se puede apreciar como la diferencia en el pico de contribución del oxígeno (O 1s), presente en 533 eV no se muestra tan significativa en función de la velocidad de tratamiento. Es decir, existe un fenómeno de atenuación del efecto de la velocidad de tratamiento como motivo del aumento de la variable de la distancia entre tobera y sustrato de LDPE. Estas observaciones se corroboran con el estudio de los porcentajes atómicos obtenidos, presentes en la Tabla 40.

Tabla 40. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 14 mm y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 14 mm					
Velocidad (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
100	68,5	31,5	0,0	0,46	0,00
300	70,3	29,7	0,0	0,42	0,00
700	73,3	26,7	0,0	0,36	0,00
1000	73,4	26,6	0,0	0,36	0,00
LDPE sin tratamiento	85,7	14,3	0,0	0,17	0,00

Continúa existiendo una clara diferencia en las contribuciones del porcentaje atómico perteneciente al oxígeno entre las muestras tratadas y las no tratadas. No obstante, los datos numéricos nos corroboran lo observado en los espectros de baja resolución: existe una tendencia a disminuir las diferencias entre las diversas velocidades de paso a medida que se aumenta la distancia. Por tanto, destaca como para un sustrato de LDPE tratado a 14 mm y 100 mm/s de velocidad, el porcentaje atómico de oxígeno es del 31,5%, mientras que para una muestra tratada a 1000 mm/s, es del 26,6%. El mismo efecto pero en sentido contrario se observa en la contribución del porcentaje atómico del carbono: la diferencia entre el porcentaje de la muestra tratada a 100 mm/s y la muestra tratada a 1000 mm/s es de tan sólo un 6%.

En cuanto a la contribución del nitrógeno destaca los valores nulos de todas las muestras tratadas a 14 mm de distancia. Recordar que en distancias de tratamiento de 10 mm, existían pequeñas contribuciones hasta velocidades de 700 mm/s. No obstante, y de la misma manera que ocurre con el oxígeno y el carbono, el aumento de la distancia de tratamiento reduce la inserción de especies que contienen nitrógeno.

El ratio de oxígeno alcanzado continúa siendo muy superior al obtenido en la muestra de LDPE sin tratamiento. Sin embargo, el aumento de la distancia de tratamiento provoca una menor inserción de especies de oxígeno sobre la superficie del sustrato de LDPE y, por lo tanto, el ratio obtenido es menor al observado en anteriores series realizadas a menores distancias. El máximo ratio obtenido para una muestra tratada a 100 mm/s es de 0,46, mientras que, por ejemplo, a la misma velocidad y 10 mm de distancia de tratamiento, este valor es de 0,74. Por otra parte, el menor efecto de activación superficial del tratamiento de plasma a 14 mm provoca que no se inserten especies de nitrógeno en la superficie del polímero, ya que se ha demostrado, que

para insertar especies que contengan nitrógeno es necesario un tratamiento en condiciones de baja velocidad y distancia.

Mediante el espectro de alta resolución del espectro del carbono (C 1s), se obtiene información de las especies insertadas y del grado de oxidación que alcanza la superficie del LDPE mediante el tratamiento de plasma atmosférico, tal y como se observa en la Tabla 41.

Tabla 41. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 14 mm de distancia y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 14 mm			
Velocidad (mm/s)	% C _I [-C-C-], [-CH ₂]	% C _{II} [-C-O]	% C _{III} [-C=O]
100	75,39	20,37	4,24
300	85,96	11,98	2,06
700	94,45	5,55	-
1000	96,74	3,26	-
LDPE sin tratamiento	89,20	10,80	-

Mediante el porcentaje de contribución del pico C_{II} se obtiene información que la mayoría de especies polares ancladas en la superficie del LDPE como motivo del tratamiento de plasma, son especies como hidróxilos, hiperóxidos, éteres, etc. Estas especies llegan hasta el 20,4% para el caso de de una muestra tratada a 100 mm/s. Los valores de las muestras tratadas a altas velocidades son incluso inferiores a los de la muestra sin tratamiento. En cuanto a la contribución de especies del tipo C_{III}, que puede pertenecer a especies de tipo imina o grupos carboxílicos y cetonas, vemos como la no existencia de una contribución del nitrógeno observada en la anterior tabla, nos proporciona la idea de que son estas últimas especies de oxígeno con elevada polaridad las que han sido insertadas en la superficie polimérica.

Por último, en la Figura 91 se muestran los espectros XPS de baja resolución pertenecientes a la muestra de LDPE sin tratamiento y las tratadas a 20 mm de distancia.

De nuevo, se aprecia en la Figura 91, la existencia en la intensidad de los picos pertenecientes al carbono y al oxígeno entre la muestra sin tratamiento y la tratada a bajas velocidades. Incluso existe diferencia entre las muestras tratadas a 100 mm/s y las tratadas a 1000 mm/s. Los porcentajes atómicos obtenidos de la serie se muestran en la Tabla 42.

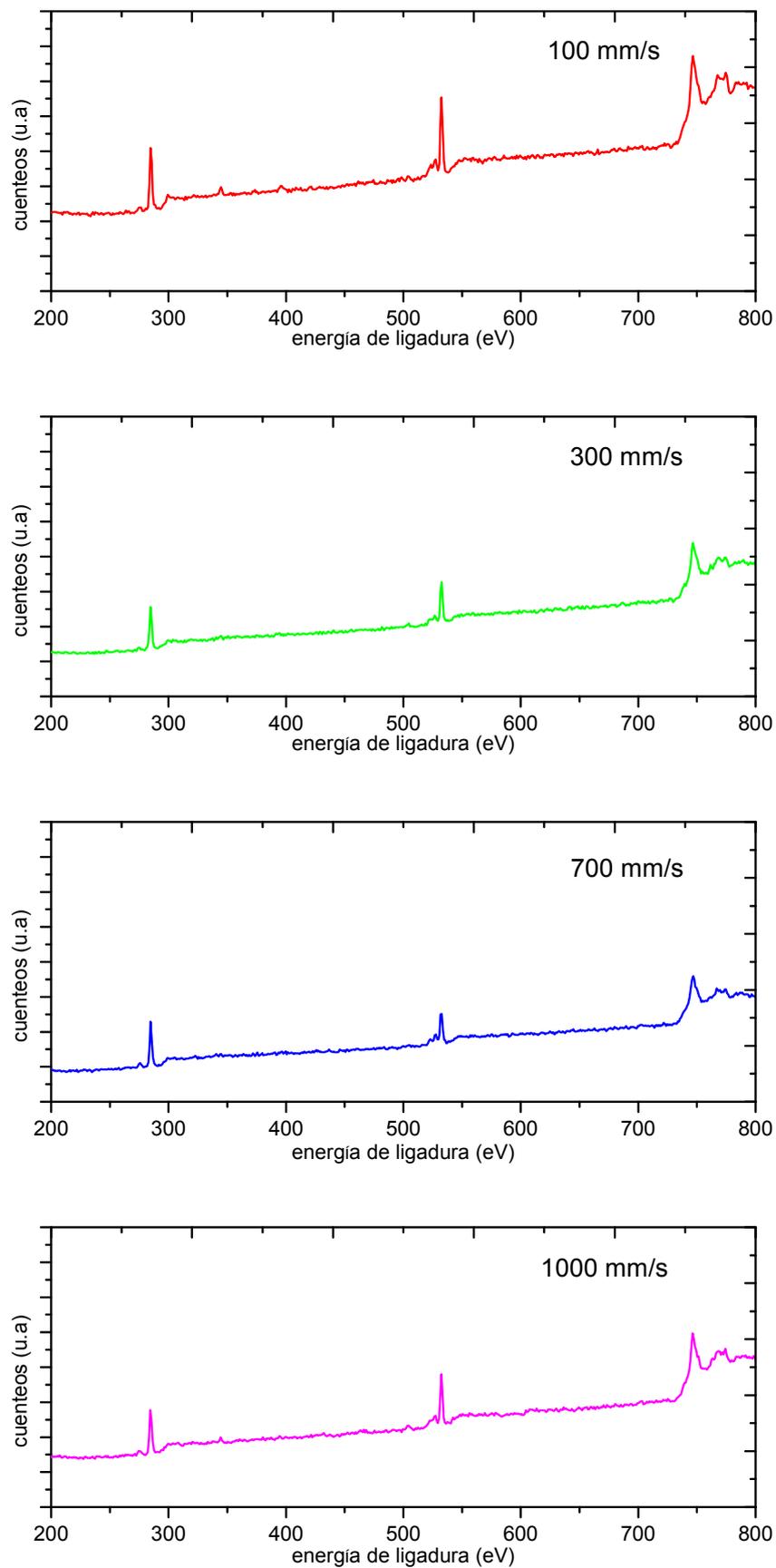


Figura 91. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 20 mm y diferentes velocidades.

Tabla 42. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 14 mm y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 20 mm					
Velocidad (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
100	70,4	29,6	0,0	0,42	0,00
300	72,2	27,8	0,0	0,39	0,00
700	77,4	22,6	0,0	0,29	0,00
1000	78,1	21,9	0,0	0,28	0,00
LDPE sin tratamiento	85,7	14,3	0,0	0,17	0,00

La diferencia entre los porcentajes atómicos del carbono y del oxígeno son mucho menores que las observadas en anteriores condiciones de tratamiento. De nuevo se demuestra el efecto atenuador de la distancia de tratamiento, el cual provoca unas diferencias mínimas entre las muestras tratadas a bajas velocidades y las no tratadas. En todos los casos estudiados, el porcentaje atómico del oxígeno es superior al de la muestra tratada. En el caso del sustrato tratado a 20 mm de distancia y 100 mm/s, este porcentaje llega hasta casi el 30%, mientras que en la muestra tratada a mayor velocidad, este porcentaje es de casi el 22%. De nuevo la contribución de especies de nitrógeno es nula como motivo de la menor intensidad del tratamiento llevado a cabo.

El ratio de oxígeno llega a valores considerables para las muestras tratadas a bajas velocidades, 0,42 o 0,39, lo que nos da a entender que incluso a altas velocidades existe una inserción considerable de especies de oxígeno en las muestras tratadas a bajas velocidades. No obstante, no se puede afirmar lo mismo para especies que contengan nitrógeno, ya que solo está presente en las muestras tratadas a bajas velocidades y distancias.

El estudio porcentual de los tres picos pertenecientes al carbono (C 1s) obtenidos del espectro de alta resolución nos proporciona información sobre el tipo y la naturaleza de las especies insertadas sobre la superficie.

Tabla 43. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 20 mm de distancia y diferentes velocidades.

distancia de tratamiento: 20 mm			
Velocidad (mm/s)	% C _I [-C-C-], [-CH ₂]	% C _{II} [-C-O]	% C _{III} [-C=O]
100	85,42	14,58	-
300	95,52	4,48	-
700	93,99	6,01	-
1000	94,98	5,02	-
LDPE sin tratamiento	89,20	10,80	-

De la Tabla 43 destaca que la contribución del pico C_{II} al cual pertenecen las especies del tipo hidróxido o hiperóxido, solo poseen una contribución que en el mejor de los

casos es de un 4% mayor al de la muestra sin tratamiento. En las muestras tratadas a menores velocidades este porcentaje es incluso inferior debido a la eliminación por parte del plasma de posibles especies oxidadas presentes en la superficie del LDPE sin tratamiento y al aumento de la contribución de especies del tipo C_1 ([141] Kim et al., 2009). En cuanto a especies con mayor polaridad como las cetonas o grupos carboxílicos característicos del pico C_{III} , no poseen contribución notable en la superficie del polímero.

1.5.3. CARACTERIZACIÓN DE CAMBIOS DE ESTRUCTURA CRISTALINA

La utilización de una técnica como la difracción de rayos X (DRX) sobre los sustratos de LDPE, nos permite identificar múltiples propiedades del polímero semicristalino. En nuestro caso, centraremos la atención en determinar si el tratamiento con plasma atmosférico, que como se ha observado provoca un microarranque de material y un aumento de la componente polar de la energía superficial, repercute en una modificación de la estructura cristalina del mismo. Por tanto, a continuación se mostrarán los difractogramas obtenidos para una muestra de LDPE sin tratamiento y dos muestras tratadas en las condiciones más diferenciadas: 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad y 20 mm de distancia y 1000 mm/s de velocidad. De este modo, se realiza una comparativa de los sustratos tratados con el no tratado por una parte, y de la influencia que ejerce la velocidad y la distancia del tratamiento de plasma, sobre la cristalinidad final de la muestra. En la Figura 92 se muestran las tres gráficas superpuestas obtenidas en el análisis mediante DRX de las diferentes muestras de polímeros tratados y no tratados.

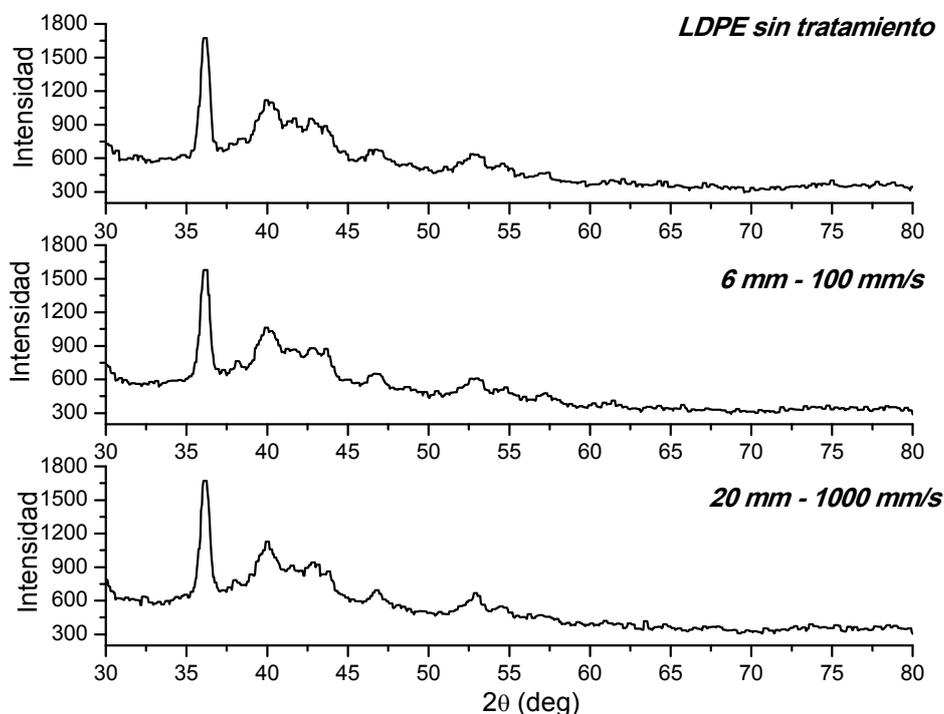


Figura 92. Difractograma DRX de una muestra de LDPE sin tratar, una tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad y una tratada a 20 de distancia y 1000 mm/s de velocidad.

Tal y como muestra la Figura 92 las tres representaciones obtenidas para los diferentes sustratos de LDPE, poseen los mismos picos característicos e incluso la misma intensidad y amplitud de los mismos. El pico más representativo se encuentra a un rango angular (2θ) en torno a los $35,4-35,8^\circ$. Este pico es característico de la cierta cristalinidad que posee el LDPE, y pertenece a una unidad celular ortorrómbica ([142] Fontana et al., 2007). En concreto, el pico obtenido en este rango angular pertenece a un plano cristalográfico (2,0,0). Mediante la comparación de las tres representaciones se observa como la intensidad del pico, que indica el grado de cristalinidad que posee la muestra, es prácticamente idéntica en los tres casos. Estos picos, los cuales tiene una base ligeramente ancha, se debe a la dispersión que provoca la existencia en el material de zonas amorfas. Estas zonas amorfas se ven representadas en todo el rango angular que no pertenece al pico nombrado anteriormente. Esto es debido a que la dispersión tiene lugar en todas direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles y dando lugar a picos difusos. Por ello las representaciones constan de una zona amorfa y unos picos debidos a las zonas cristalinas (situado en torno a $35,4^\circ$) ([143] Albertsson et al., 1995) ([144] Ataefard, 2009).

Comentar que según diversa bibliografía la cristalinidad del LDPE también se caracteriza por la aparición de un pico correspondiente al plano cristalográfico (1,0,0), además del plano nombrado anteriormente (2,0,0) ([145] Madani, 2009). Este aparece en torno a un rango angular de $21-22,4^\circ$, pero debido a que el rango estudiado está comprendido entre 30 y 80° , no aparece en las anteriores gráficas. No obstante si la red cristalina sufriera algún cambio sustancial, se observarían cambios en el plano cristalográfico (2,0,0). Por tanto, la no representación en la Figura 92, del plano presente en el rango angular $21-22,4^\circ$, no influye a la hora de concluir que la estructura cristalina no se ve afectada mediante el tratamiento de plasma atmosférico.

1.6. CONCLUSIONES PARCIALES.

La cuantificación de los ángulos de contacto de las muestras de LDPE ha permitido determinar la influencia de las variables del proceso, velocidad de paso y distancia entre tobera generadora de plasma y lámina de LDPE, sobre la humectabilidad de las muestras. Queda demostrado que a menores distancias entre lámina de LDPE y tobera generadora de plasma y menores velocidades, los ángulos de contacto de los cuatro líquidos patrones son menores. La activación superficial conseguida repercute en valores superiores de energía superficial.

Además se ha comprobado como a cualquier velocidad de paso y distancia la componente polar de la energía superficial es la que aumenta en mayor medida respecto a la muestra sin tratamiento. Este aumento de la componente polar aumenta considerablemente la hidrofiliadad de las muestras. El aumento de las propiedades hidrófilas es mayor en muestras tratadas a bajas velocidades y bajas distancias, con lo que estas condiciones serán consideradas los parámetros óptimos del tratamiento.

No obstante, la cuantificación de los ángulos de contacto y la energía superficial de las muestras, no permite profundizar en los cambios superficiales producidos por el tratamiento de plasma atmosférico. Para ello se ha realizado el estudio morfológico y de caracterización superficial de las muestras tratadas en diferentes condiciones. En primer lugar, el estudio morfológico llevado a cabo mediante el estudio de pérdida de masa demuestra que se ha producido un arranque de material por la acción abrasiva que posee el plasma sobre la superficie del LDPE. La agresividad del tratamiento se ve acentuada con la menor distancia entre la tobera y el sustrato y con la menor

velocidad de tratamiento, ya que el tiempo de permanencia de la muestra sobre el foco de plasma es mayor.

La microscopía electrónica de barrido ha demostrado ser una técnica versátil y de fácil utilización para la visualización y análisis cualitativo de las características microestructurales de muestras tratadas mediante plasma atmosférico. La gran profundidad de campo de la técnica, permite una visualización tridimensional y muestra de manera acorde con el estudio de pérdida de masa, que en condiciones más agresivas de tratamiento es donde se produce mayor arranque de material. El arranque de material es visualizado mediante SEM en una mayor cantidad y densidad de surcos o hendiduras en la superficie del LDPE, que van disminuyendo su presencia a medida que aumentan la distancia y la velocidad de tratamiento.

El análisis AFM se muestra útil a la hora de cuantificar y representar un perfil de rugosidades donde se aprecie la altura y densidad de los picos producidos como motivo del arranque de material. Cuantitativamente se demuestra que, la muestra sin tratamiento posee una rugosidad media de 26,59 nm, y las muestras tratadas en condiciones más agresivas aumentan dicho valor hasta los más de 123 nm. La rugosidad media desciende a medida que aumentan las velocidades y distancias de tratamiento. Por tanto, se ha comprobado mediante datos numéricos y mediante la representación de los perfiles de rugosidad, que la mejora de la humectabilidad estudiada está directamente relacionada con un aumento de la rugosidad superficial producida por la acción del plasma atmosférico.

El estudio de la actividad superficial mediante FTIR demuestra que no es una técnica apta para evaluar posibles modificaciones químicas y estructurales llevadas a cabo en las muestras tratadas mediante plasma atmosférico. La técnica analiza una franja de unos pocos nanómetros que comparados con los dos mm de espesor da lugar a una baja profundidad de análisis. Además no es una técnica apta para cuantificar los posibles cambios químicos llevados a cabo mediante el tratamiento. Para ello se requiere la utilización de una técnica más precisa como el XPS.

El estudio de especies activas en la superficie del LDPE sin tratamiento mediante XPS, da lugar a la obtención de un pico, el cual es debido a la contribución del carbono con una energía de ligadura en torno a 285 eV. Además aparece un pequeño pico correspondiente a la transición del oxígeno, a 533 eV, debido a la presencia de especies oxidadas en la superficie, así como a posible suciedad absorbida.

Al estudiar muestras tratadas a diferentes velocidades y distancias se muestran tres hechos significativos. Primero un incremento del pico correspondiente a la transición del oxígeno (O 1s). Segundo una presencia de especies que contienen nitrógeno solo presentes en las muestras tratadas en las condiciones de menor velocidad y distancia. Y por último un efecto atenuador de la distancia de tratamiento que provoca que a mayores distancias, menor inserción de especies de oxígeno y nitrógeno sobre la superficie del LDPE. Por tanto, el análisis químico muestra como a bajas distancias (6, 10 mm) y velocidades hasta unos 700 mm/s, son las condiciones óptimas para el tratamiento de plasma, ya que es donde mayor modificación química del sustrato de LDPE se obtiene.

Según los resultados observados, se demuestra que el plasma atmosférico consigue unos niveles de funcionalización superficial elevados provocados por una inserción de diferentes especies que contienen oxígeno como son hidróxilos, hiperóxidos, ésteres o éteres. En menor medida también existe una inserción de especies que contienen oxígeno de naturaleza más polar como son los grupos carboxílicos. Esta inserción de especies se ve incrementada al trabajar en condiciones agresivas, es decir, bajas

velocidades y bajas distancias de tratamiento. En cuanto al ratio de oxidación superficial pasa de valores de 0,17 a valores superiores a 0,70 para las muestras tratadas a bajas velocidades y distancias.

El estudio de la actividad superficial de los sustratos de LDPE determina que es la inserción de especies polares tipo hidróxilos, hiperóxidos, ésteres, etc, la que provoca el aumento de la componente polar observado en el anterior estudio de la energía superficial de las muestras. Estas especies son insertadas al activar la superficie por medio del tratamiento de plasma lo que provoca la formación de gran cantidad de radicales libres que reaccionan con el oxígeno y el nitrógeno presentes en el aire dando lugar a una serie de reacciones que permiten anclar átomos de oxígeno en la superficie del material tratado.

Por último, se demuestra, mediante el estudio realizado con difracción de rayos X, que las muestras sin tratar y tratadas en diversas condiciones de velocidad de paso y distancia entre tobera y lámina de LDPE, no poseen variaciones en la red cristalina del polímero y, por tanto, en su cristalinidad. Mediante el análisis correspondiente de la intensidad del plano cristalino (2,0,0) se demuestra como la cristalinidad de las tres muestras es prácticamente idéntica, ya que la intensidad y anchura de picos en el difractograma no varía. Por tanto, si el tratamiento de plasma atmosférico modificara el LDPE ortorrómbico, transformándolo en una estructura monocíclica como ocurre en una transformación mecánica, se pondría de manifiesto mediante la aparición de nuevos picos en el difractograma de RDX. Como no es el caso, se determina que el tratamiento con plasma atmosférico no modifica la estructura cristalina del material, incluso en las condiciones más agresivas.

2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL POLIETILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

En los apartados anteriores se ha llevado a cabo una evaluación de la variación de la mojabilidad, propiedad directamente relacionada con las propiedades adhesivas, de sustratos de LDPE. Se han evaluado la influencia de las variables del proceso en los mecanismos de actuación de mejora de la humectabilidad.

El estudio del ángulo de contacto realizado sobre las muestras de LDPE ha puesto de manifiesto la notable mejora conseguida en la mojabilidad de las muestras incluso para elevadas velocidades de paso distancias entre tobera generadora del plasma y muestra. Esta mejora de la humectabilidad, proporciona un aumento considerable de la energía superficial, que en el LDPE de partida, se encuentra en torno a los 27,4 mJ/m², mientras que en las muestras tratadas en unas condiciones óptimas, este valor alcanza cifras superiores a los 64 mJ/m². El incremento considerable de la energía superficial debe repercutir de una forma positiva en las propiedades adhesivas de los sustratos de LDPE, el cual es uno de los objetivos principales planteados en el inicio de nuestro estudio ([146] Friedrich et al., 1995).

En los apartados anteriores se ha demostrado que el mecanismo de actuación del plasma atmosférico es una combinación de la funcionalización de la superficie mediante la inserción de especies o grupos polares, y la microabrasión o “etching” sufrida por los sustratos poliméricos. La inserción de grupos o especies activas polares corresponden a aquellas que contienen oxígeno, tal y como ha quedado demostrado mediante el análisis de XPS. Por otra parte el estudio de la pérdida de masa y de la cuantificación de la rugosidad superficial de las muestras mediante la técnica de AFM, así como la evaluación visual realizada mediante SEM, ha permitido corroborar que el plasma, también ejerce un aumento de rugosidad como motivo de un microarranque de material sobre la superficie de éste. Estos cambios producidos en la superficie del material son los que pueden mejorar las propiedades adhesivas al favorecer la mojabilidad del propio adhesivo ([147] Garg et al., 2007) ([112] Inagaki et al., 2004).

Para comprobar si la mejora de la humectabilidad conseguida mediante el tratamiento con plasma atmosférico repercute en una mejora de las propiedades adhesivas, se analizan la resistencia de uniones adhesivas LDPE/LDPE mediante la aplicación de un adhesivo reactivo de poliuretano. En el presente apartado, se ha determinado la influencia del tiempo de curado del adhesivo de poliuretano y se han realizado ensayos de pelado en “T” y cizalla de muestras de LDPE tratadas en condiciones de 100, 300, 700 y 1000 mm/s y las diferentes distancias de tratamiento estudiadas, 6, 10, 14 y 20 mm. Finalmente se realiza una caracterización topográfica de las uniones adhesivas.

2.1. OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO DE POLIURETANO

En este primer punto se estudia el proceso de curado del adhesivo de poliuretano, de manera que se determine la influencia del tiempo de curado del adhesivo en las propiedades mecánicas finales de la unión. En concreto se han evaluado las propiedades mecánicas a las 4, 10, 24 y 48 horas de curado a una temperatura ambiente de 23°C.

Esto es importante puesto que, al emplear un adhesivo de poliuretano reactivo, debe dejarse un tiempo de curado para que la resistencia mecánica de la junta adhesiva llegue a su nivel óptimo. Para ello, se realizaron ensayos de pelado en "T" donde los dos sustratos de LDPE habían sido tratados previamente a una velocidad de paso de 100 mm/s y una distancia de 6 mm. El resultado de la fuerza máxima obtenida para cada ensayo, es una media realizada sobre cinco ensayos diferentes en las mismas condiciones.

Los resultados de resistencia mecánica al pelado de los diferentes sustratos de LDPE según el tiempo de curado del adhesivo transcurrido, son los que muestra la Tabla 44.

Tabla 44. Evolución de la resistencia mecánica de los ensayos de pelado en "T" en función del tiempo de curado del adhesivo.

	Fuerza máxima en función del tiempo de curado			
	4 horas	10 horas	24 horas	48 horas
Promedio	53,9	89,1	164,8	159,0
Desv	9	8,7	6,5	7,1

Según los valores que se obtienen de estos ensayos de pelado, se deduce claramente que las mejores prestaciones del adhesivo se consiguen cuando el tiempo de curado es de 24 horas, transcurrido este tiempo la fuerza máxima alcanzada es muy similar como demuestra el valor obtenido tras 48 horas de curado. La representación gráfica de estos resultados se puede apreciar en la Figura 93 .

Se aprecia que el tiempo de curado del adhesivo tendrá un papel relevante en el comportamiento mecánico final del material. Deberá dejarse transcurrir un tiempo mínimo de 24 horas para que los sustratos de LDPE adheridos con el poliuretano ofrezcan el rendimiento mecánico máximo, independientemente de las condiciones de tratamiento.

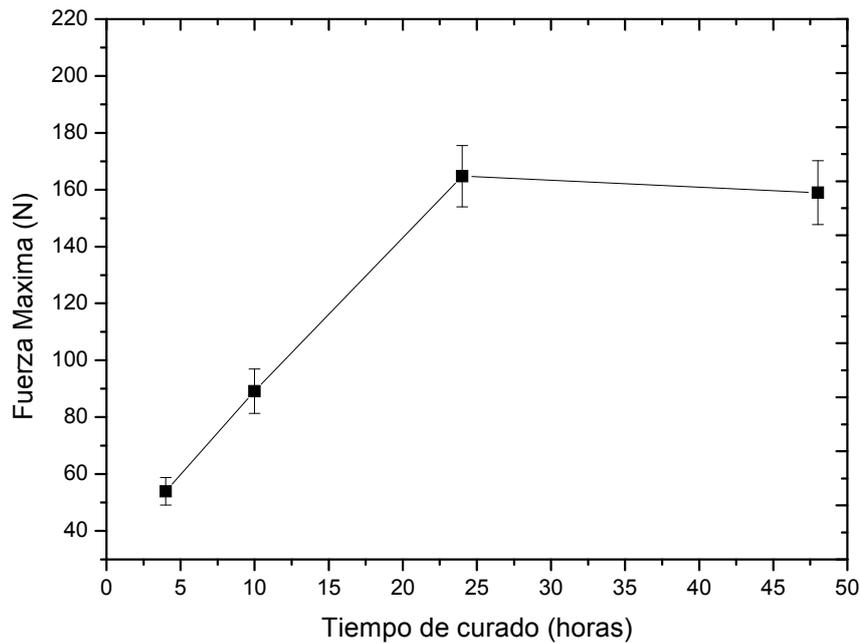


Figura 93. Evolución de la fuerza máxima de los ensayos de pelado en “T” en función del tiempo de curado del adhesivo.

Para completar el análisis de la influencia del tiempo de curado sobre las propiedades mecánicas de la unión adhesiva, se aporta una imagen donde aparece de forma macroscópica las superficies de las muestras ensayadas. De esta forma se pueden analizar los mecanismos de adhesión en las interfases substrato/adhesivo y poder así explicar la variación de esas resistencias obtenidas. Se puede ver, como los diferentes tiempos de curado del adhesivo del poliuretano, influyen en un cambio en la morfología superficial del adhesivo. El aspecto visual de las muestras es diferente en función del tiempo de curado o el tratamiento a las que han sido tratadas las muestras.

En la Figura 94 se muestra la morfología de la muestra sin tratar, con las cuatro muestras tratadas con plasma y ensayadas a diferentes tiempo de curado, en concreto a 4, 10, 24 y 48 horas. Recordemos que estas muestras han sido tratadas previamente mediante plasma atmosférico a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.

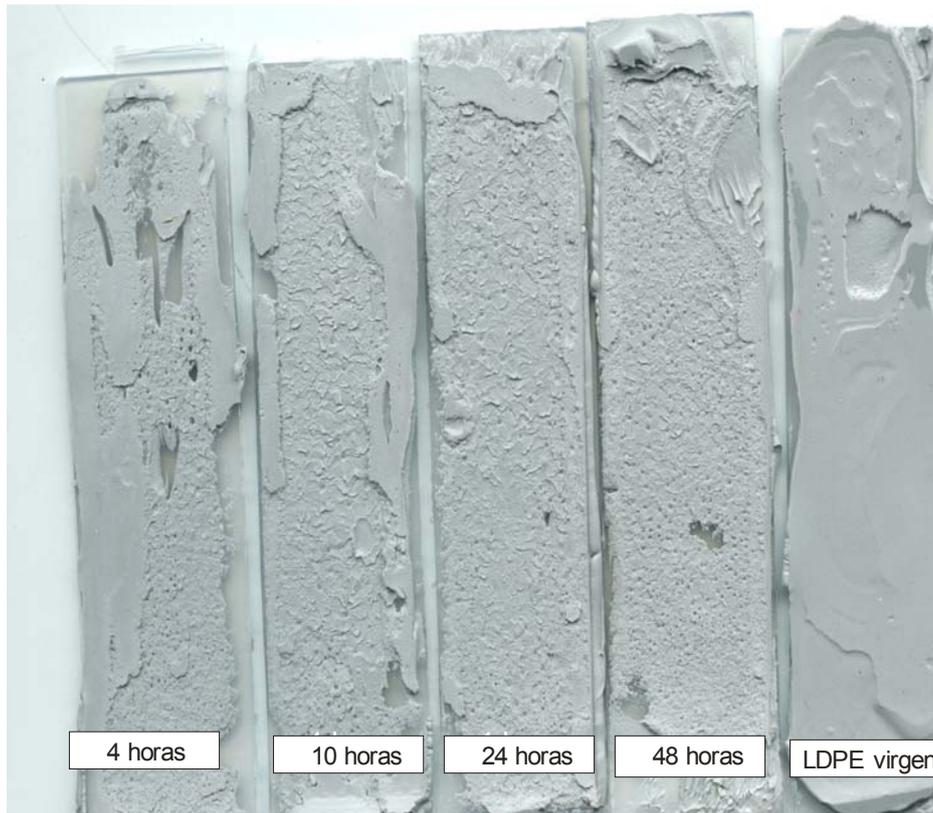


Figura 94. Aspectos morfológicos de las uniones adhesivas de las muestras tratadas a 6 mm y 100 mm/s y la muestra sin tratamiento en función del tiempo de curado del adhesivo.

Se observa como la morfología de la union sin tratar es prácticamente lisa y las tratadas tienen una rugosidad característica que va variando según se va aumentando el tiempo de curado del adhesivo. En la muestra ensayada tras 4 horas de curado del adhesivo, ya se observan zonas donde se ha producido una rotura de tipo cohesiva, pero no obstante, siguen prevaleciendo las zonas donde se ha producido un deslizamiento del adhesivo durante los ensayos de pelado como motivo de que el adhesivo no está curado completamente. Las zonas de deslizamiento son indicativas de que no ha existido una correcta adhesión o curado entre la el sustrato de LDPE y el adhesivo, dando consecuentemente una menor resistencia mecánica ([74] Bilurbina, 2006; [148] Awaja et al., 2009). En la muestra ensayada a las 10 horas, las zonas donde se produce un deslizamiento del material son menores respecto a la muestra ensayada a 4 horas y las zonas con una cierta rugosidad y homogeneidad, como motivo de una rotura del tipo cohesiva del poliuretano, van aumentando su proporción. Por último, las muestras ensayada tras 24 y 48 horas de curado, muestran una completa homogeneidad en su superficie rugosa y una correcta adhesión. Una rotura de tipo cohesivo del material es indicativo de la correcta adhesión entre la interfase adhesivo/sustrato, dando lugar a una rotura del adhesivo en sí, lo que proporciona una mayor resistencia mecánica ([82] Bin Lee and Kim, 2009).

Con este estudio visual de las muestras se ha demostrado una correlación entre la morfología de la superficie del poliuretano y los resultados finales de los ensayos de pelado.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE PELADO EN “T”

Una vez optimizado el tiempo de curado del adhesivo se procede a cuantificar mecánicamente las uniones adhesivas de una unión LDPE/LDPE donde los sustratos han sido tratados en diferentes condiciones de plasma atmosférico. En primer lugar se mostrarán los resultados mecánicos obtenidos en los ensayos de pelado en “T” y finalmente se realizará un estudio de la morfología del adhesivo tras ser sometido a este tipo de ensayos.

2.2.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE PELADO EN “T”

En el presente apartado se ha determinado el comportamiento de las muestras tratadas a diferentes velocidades, manteniendo una distancia fija. El procedimiento del ensayo de pelado es idéntico al anterior, dejando un tiempo de curado del material de 24 horas.

Cabe mencionar que se han realizado ensayos de pelado en “T” sobre dos sustratos de LDPE sin tratar y que la fuerza de adhesión obtenida era nula. Las propiedades mecánicas de la adhesión de dos sustratos sin tratar era tan baja que no ejercían la resistencia necesaria para que la sensibilidad de la célula de la máquina de tracción lo detectara, por tanto se considera que la fuerza de pelado de dos uniones adhesivas es nula.

En la Tabla 45 y la Figura 95 se muestran los valores de fuerza obtenida para los ensayos de pelado en “T”, tras un tratamiento de plasma a 6 mm de distancia y cuatro velocidades distintas de pasada.

Tabla 45. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T”, para una altura boquilla/sustrato de 6 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
6	100	164,8	5,5
6	300	88,2	3,4
6	700	81,5	4,9
6	1000	46,0	4,3

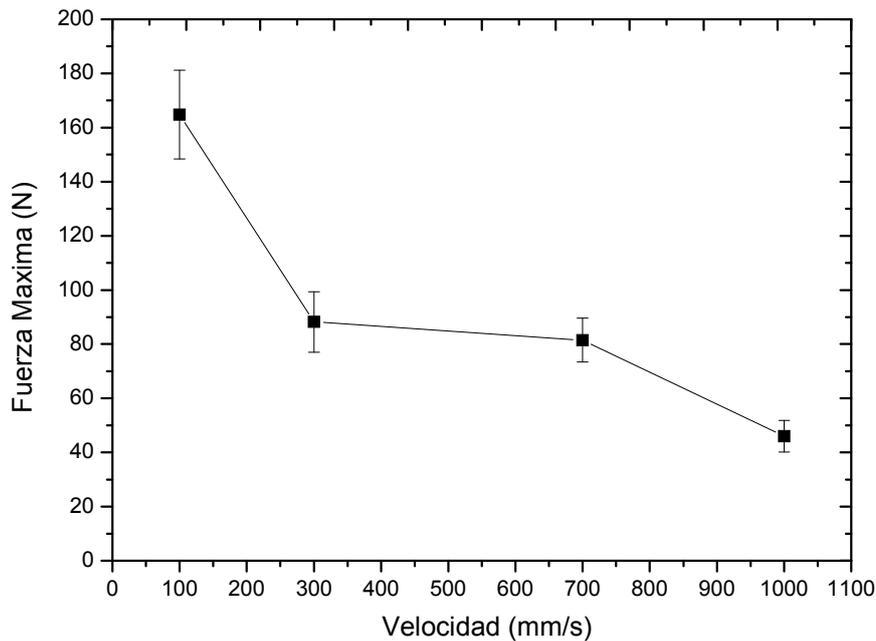


Figura 95. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 6 mm.

Los resultados obtenidos muestran valores superiores a los 164 N para una muestra tratada a 100 mm/s. Se aprecia una tendencia a disminuir la fuerza máxima de pelado a medida que la velocidad de tratamiento aumenta. Es decir, a bajas velocidades de tratamiento con el plasma atmosférico, las propiedades mecánicas de las uniones adhesivas de substratos de LDPE son superiores. Esta tendencia se ve ratificada con los resultados obtenidos con la mojabilidad. De manera simultánea, a menores velocidades de tratamiento mayor es la humectabilidad de las muestras. Este aumento de la humectabilidad de las muestras, aumenta las propiedades mecánicas en las uniones adhesivas ([82] Bin Lee and Kim, 2009) ([108] Nwankire and Dowling, 2010).

A continuación se mostrarán en la Tabla 46 y la Figura 96 los resultados obtenidos al aumentar la distancia de tratamiento hasta los 10 mm y a las cuatro velocidades de tratamiento estudiadas.

Tabla 46. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en "T", para una altura boquilla/substrato de 10 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
10	100	106,6	7,5
10	300	71,2	8,4
10	700	62,5	4,8
10	1000	72,2	6,9

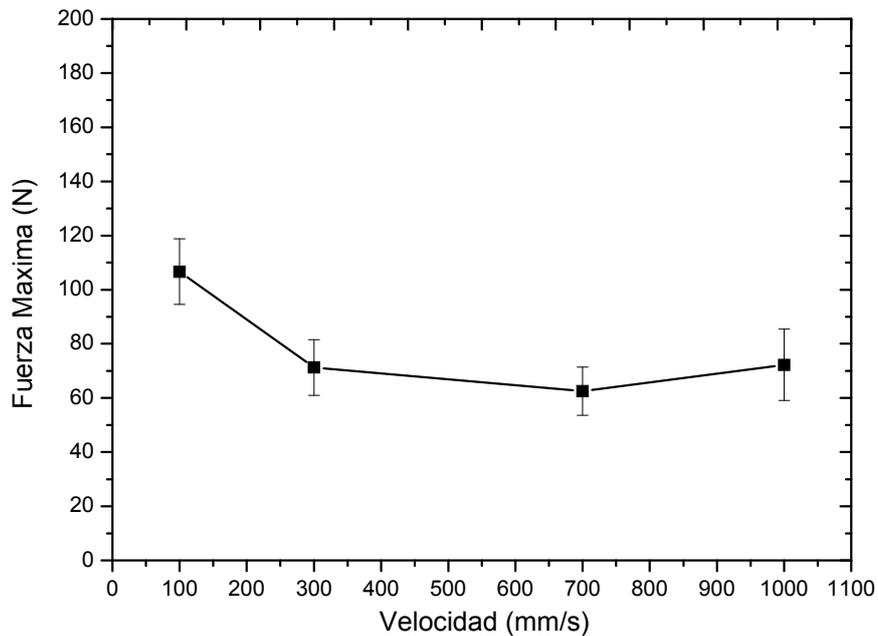


Figura 96. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 10 mm.

Al igual que lo ocurrido en la serie realizada a 6 mm de distancia, los valores obtenidos son muy superiores a los obtenidos con una muestra sin tratamiento. A una distancia de 10 mm y una velocidad de tratamiento de 100 mm/s se obtiene una fuerza máxima de pelado de 106,6 N, mientras que para una velocidad de tratamiento de 1000 mm/s este valor es de 72,2 N. La serie sigue una tendencia a disminuir sus valores a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento.

A continuación, la tabla Tabla 47, muestra los valores obtenidos para los sustratos de LDPE tratados a 14 mm de distancia.

Tabla 47. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en "T", para una altura boquilla/substrato de 14 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
14	100	63,7	12,6
14	300	81,8	7,3
14	700	50,6	9,9
14	1000	48,3	6,2

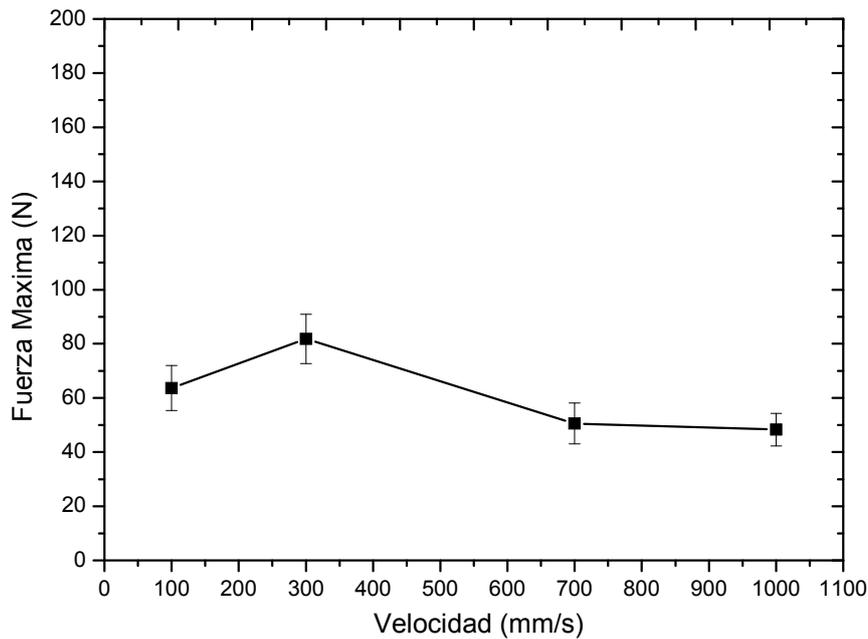


Figura 97. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 14 mm.

En la presente gráfica se observan valores que alcanzan los 81,8 N para una velocidad de tratamiento de 300 mm/s. Aunque este valor es superior al obtenido para una velocidad de 100 mm/s, la tendencia seguida por los resultados es la misma que la observada en los anteriores ensayos. Si se aprecia una disminución de los resultados con respecto a los obtenidos en los ensayos realizados a 6 mm de distancia. Mientras que para una muestra tratada a 6 mm de distancia y una velocidad de 100 mm/s se obtenía un valor de 164,8 N, para la misma velocidad pero una distancia de 14 mm este valor apenas supera los 63 N.

Siguiendo con el estudio de la influencia de la velocidad sobre los substratos de LDPE, la Tabla 48 los resultados obtenidos para una distancia de 20 mm de distancia.

Tabla 48. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en "T", para una altura boquilla/substrato de 20 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
20	100	74,1	10,5
20	300	58,9	3,4
20	700	54,7	5,5
20	1000	42,8	11,7

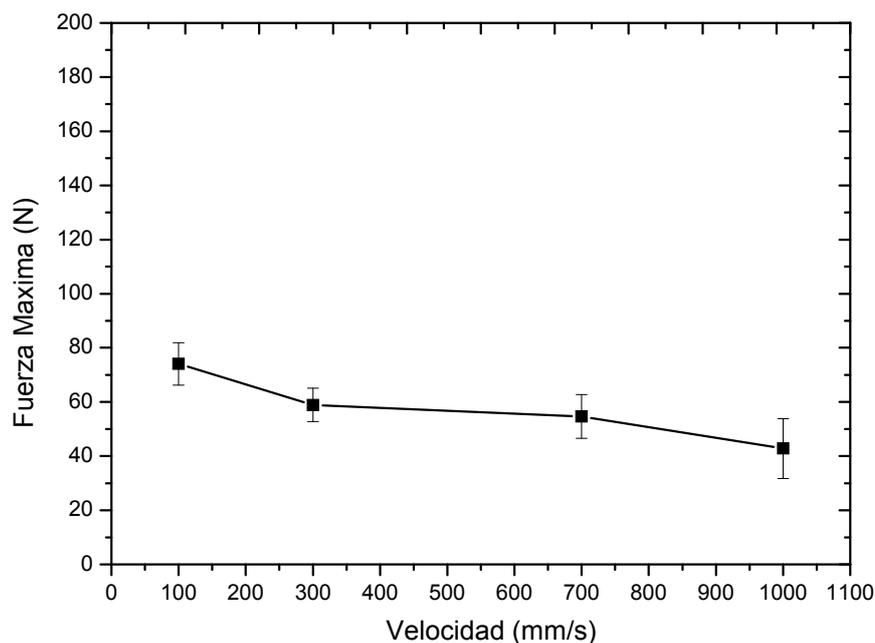


Figura 98. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 20 mm.

En la Figura 98 se observa la disminución de los resultados a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento. Para una velocidad de 100 mm/s se obtiene un valor de 74,1N de fuerza máxima, mientras que para una velocidad de 1000 mm/s este valor es de tan solo 42,8N.

Esta bajísima resistencia al pelado también viene justificada por los resultados obtenidos al caracterizar la superficie del material, puesto que se tenía una superficie con poca rugosidad y por la baja presencia de grupos o especies polares reactivas en el LDPE tratado en condiciones de altas velocidades y altas distancias. En definitiva, mediante la acción del plasma se ha favorecido los mecanismos electrostáticos que ayudan a mejorar la adhesión ([87] Turner, 2003) ([149] Novak et al., 2007).

En general se puede apreciar la misma tendencia que la observada en la humectabilidad de las muestras. A medida que se aumenta la velocidad de tratamiento, la humectabilidad de las muestras va disminuyendo y lo mismo ocurre con la fuerza máxima de los ensayos de pelado en "T". Existe por tanto una relación directa entre la humectabilidad de las muestras y su posterior fuerza de pelado ([78] Nihlstrand et al., 1997). Los mejores resultados, como era de esperar, se obtienen a velocidades de tratamiento bajas, entre 100 y 300 mm/s. Los valores obtenidos a estas velocidades son, en algunos casos, tres veces mayor a la fuerza máxima de una muestra tratada a una velocidad de 1000 mm/s.

A continuación, en la Figura 99, a modo de resumen, se muestra una gráfica donde se estudia la influencia de la velocidad en la fuerza máxima necesaria para separar dos sustratos de LDPE mediante un ensayo de pelado en "T". Para ello se mantiene fija una distancia y se varía la velocidad para observar la influencia de esta sobre los valores finales.

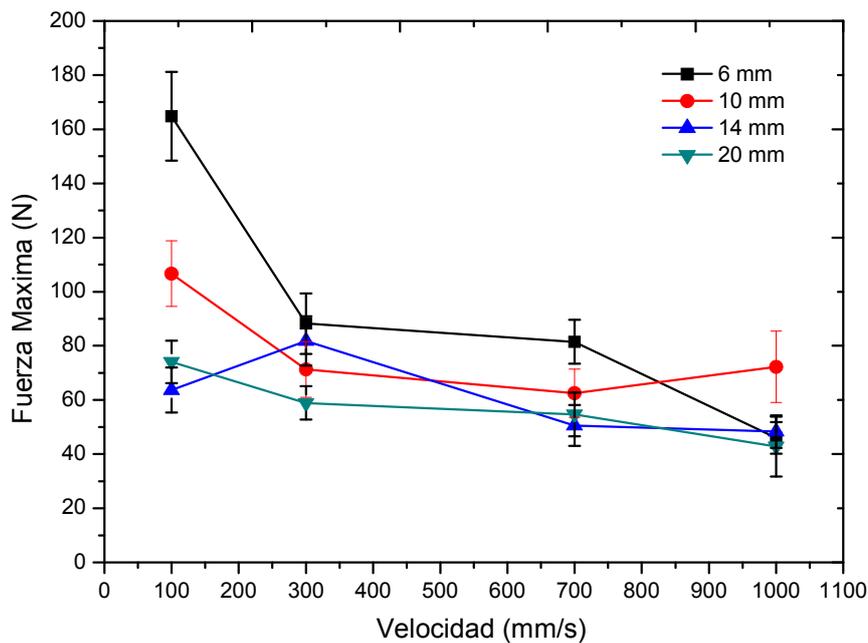


Figura 99. Representación de la fuerza máxima de pelado en “T” en función de las diferentes velocidades y distancias de tratamiento.

La velocidad y distancia se muestran inversamente proporcional a los resultados de fuerza máxima, es decir, a mayores velocidades y distancias, menor fuerza máxima de pelado independientemente de la velocidad de tratamiento utilizada. Por tanto, teniendo en cuenta los anteriores resultados obtenidos de humectabilidad y energía superficial, queda demostrada la correlación directa entre el aumento de la humectabilidad y la mejora de las propiedades adhesivas en ensayos de pelado en “T”.

2.2.2. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE PELADO EN “T”

En el presente apartado se realiza un estudio de la morfología de las muestra ensayadas a pelado a diferentes velocidades y distancias. De esta forma se podrán obtener conclusiones sobre la correlación directa entre la apariencia morfológica de la superficie del poliuretano y las propiedades mecánicas obtenidas. De hecho, se ha comprobado ya en el estudio del tiempo de curado óptimo del adhesivo, la importancia de tener una rotura del adhesivo del tipo cohesiva para obtener unas buenas propiedades mecánicas.

En la Figura 100 se aprecia las diferencias morfológicas de los ensayos realizados a una altura entre boquilla y sustrato de 6 mm y las diferentes velocidades de pasada, comparándolas con la muestra obtenida en un sustrato de LDPE sin tratar.

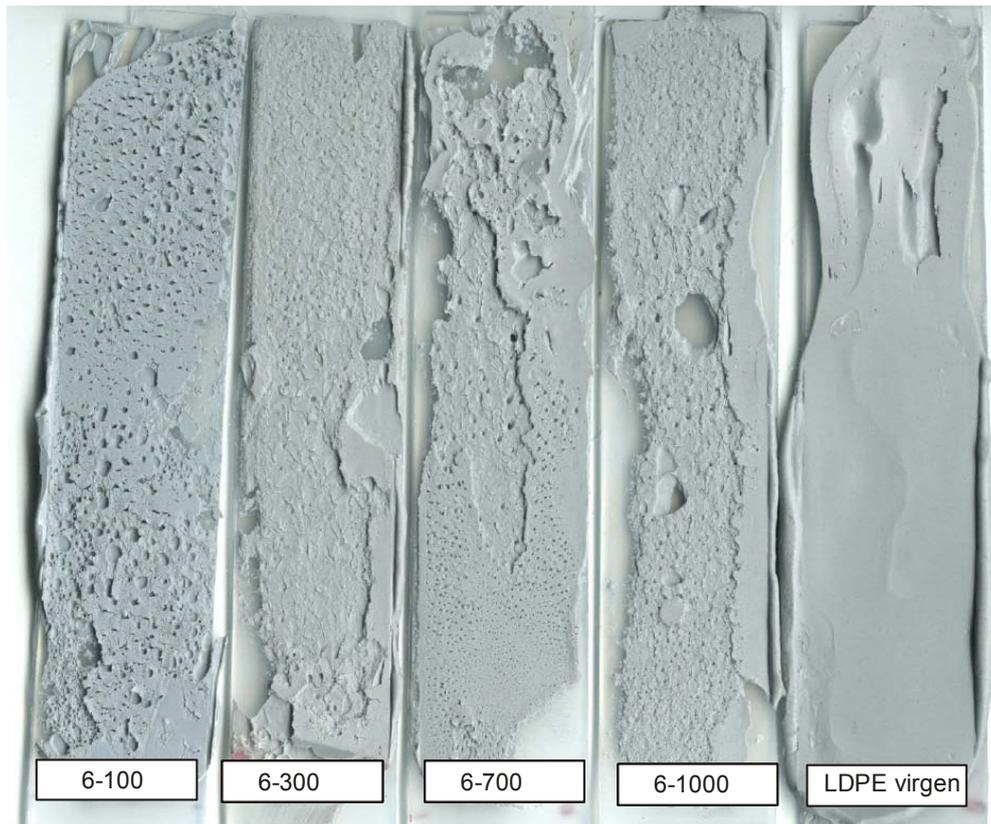


Figura 100. Aspectos morfológicos de las uniones adhesivas de las muestras tratadas a una altura de 6 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.

En las muestras 6-100, 6-300 y 6-700 se observa una morfología, más o menos regular, produciéndose una rotura cohesiva del adhesivo que aporta una buena adhesión de las muestras, mientras que la 6-1000 es más irregular, produciéndose en ella zonas con rotura cohesiva del adhesivo y zonas de no agarre, donde el adhesivo no se adhiere al sustrato, dejando zonas sin cubrir que no ofrecen resistencia a la separación entre el adhesivo y los sustratos. Por otra parte, la muestra del sustrato de LDPE sin tratar es totalmente lisa como motivo del escaso agarre entre ambos sustratos poliméricos, lo que proporcionaba una resistencia mecánica nula.

Seguidamente se analizan los aspectos morfológicos de las muestras ensayadas a las mismas velocidades de pasada y a una distancia de 10 mm.

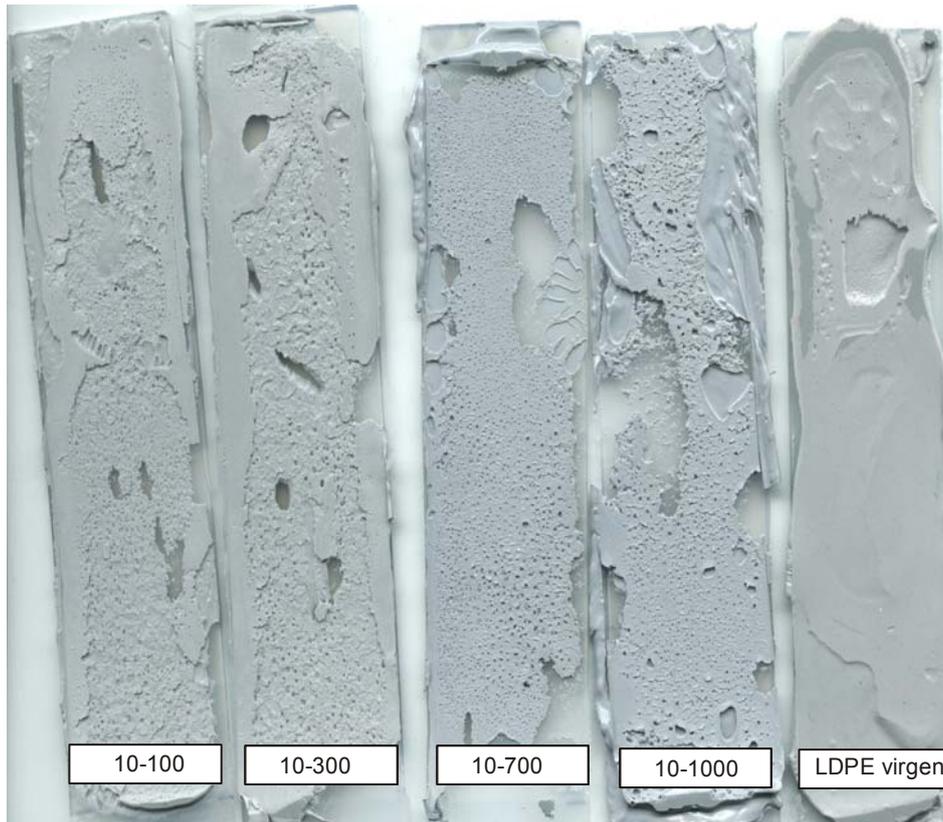


Figura 101. Aspectos morfológicos de las uniones adhesivas de las muestras tratadas a una altura de 10 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.

En la Figura 101, donde la muestra tratada a 100 mm/s se encuentra a la izquierda de la fotografía, se observa la evolución clara de la morfología de la superficie del poliuretano tras ser sometido a un ensayo de pelado en “T”. La muestra tratada a 100 mm/s muestra un aspecto uniforme y con una superficie donde se aprecia la rotura de las celdillas propias de la estructura del poliuretano, como motivo de la rotura del tipo cohesivo que ha sufrido debido al correcto agarre. En la muestra tratada a 300 mm/s, se puede observar como existe una interacción entre zonas donde se ha producido una rotura del tipo cohesivo y otras, en menor medida, donde se ha producido un fallo de tipo adhesivo. Esta proporción de zonas donde no ha habido una correcta adhesión va aumentando en las muestras tratadas a 700 y 1000 mm/s, existiendo, en esta última, zonas donde no hay poliuretano como motivo de que no se ha adherido correctamente al substrato de LDPE.

El mismo análisis se realiza en la Figura 102, donde se visualiza la serie realizada a una distancia de 14 mm de distancia. Se aprecia cómo a una velocidad de tratamiento de 100 mm/s todavía prevalece una rotura del tipo cohesivo, dando lugar a una superficie homogénea y donde prevalecen la rotura de las celdillas propias de la estructura del poliuretano ([119] Kostov et al., 2010).

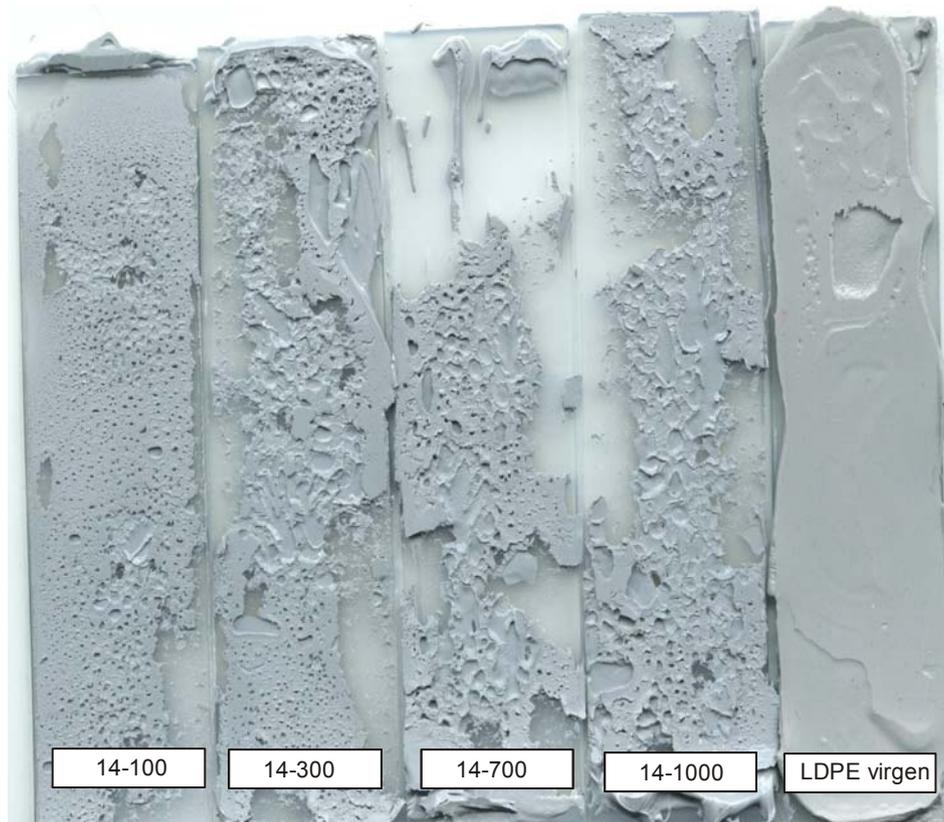


Figura 102. Aspectos morfológicos de las uniones adhesivas de las muestras tratadas a una altura de 14 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.

La rotura del tipo cohesiva va disminuyendo a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento, y como consecuencia aparecen más zonas donde el poliuretano no aparece como motivo de que no se ha adherido correctamente al sustrato y por lo tanto se ha despegado durante la realización del ensayo. En las muestras tratadas a 700 y 1000 mm/s no aparece ya una rotura del tipo cohesiva, siendo esta del tipo adhesiva, lo que proporciona una menor resistencia mecánica de las probetas. A medida que se va aumentando la distancia de tratamiento, la proporción de zonas donde no existe una rotura del tipo cohesiva es mucho mayor, lo que se ve reflejado en los menores resultados obtenidos en la fuerza máxima de pelado.

Por último, la Figura 103, muestra la evolución de la serie realizada a una distancia de 20 mm.

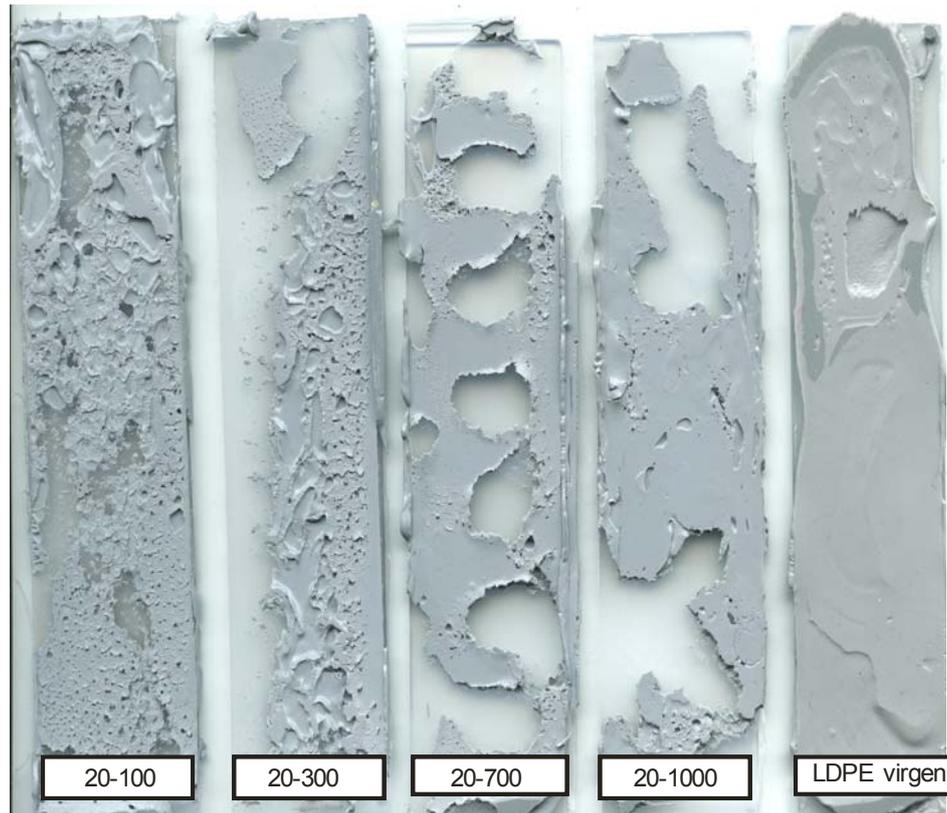


Figura 103. Aspectos morfológicos de las uniones adhesivas de las muestras tratadas a una altura de 20 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.

Cabe destacar de la serie realizada a 20 mm de distancia, el cambio de morfología observado entre las muestras tratadas a bajas velocidades y a altas velocidades. Mientras que para la muestra tratada a 100 mm/s todavía existe una rotura del tipo cohesivo, aunque en menor medida que la observada en las anteriores series a menores distancias, para las velocidades de 300, 700 y 1000 mm/s, este tipo de rotura es ya prácticamente inapreciable. En estas series prevalece la baja adhesión entre sustrato y adhesivo, lo que origina que el poliuretano se desprege durante la realización de los ensayos, y en las fotografías aparezcan estas zonas donde no existe adhesivo. Además esta característica, unida a la rotura del tipo adhesivo en el material proporciona los valores más bajos en las características mecánicas.

A continuación, con el fin de observar con más detalles las morfologías del adhesivo y así poder identificar los mecanismos de adhesión entre el sustrato y el adhesivo, se muestran las zonas más características que aparecen, de forma más o menos abundantes, dependiendo de las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. En concreto se muestran tres tipos de morfología: una característica de muestras sin tratar o tratadas a altas velocidades y distancias, otra característica de velocidades y distancias intermedias, donde prevalece una zona con deslizamiento del adhesivo, y por último imágenes características de una correcta adhesión por rotura cohesiva, principal mecanismo de actuación de muestras tratadas a bajas velocidades y distancias. El análisis de estas morfologías se ha realizado mediante una lupa estereoscópica para ver detalles del adhesivo trabajando hasta 16 aumentos, y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tomando fotografías hasta 500 aumentos. En primer lugar se mostrarán las imágenes tomadas mediante la lupa estereoscópica y posteriormente las de SEM, con el fin de realizar un análisis de menos a más aumentos.

La Figura 104 muestra una secuencia de las tres imágenes obtenidas mediante la lupa estereoscópica donde se aprecian la diferencia de la morfología del poliuretano en función de la velocidad y la distancia de tratamiento.

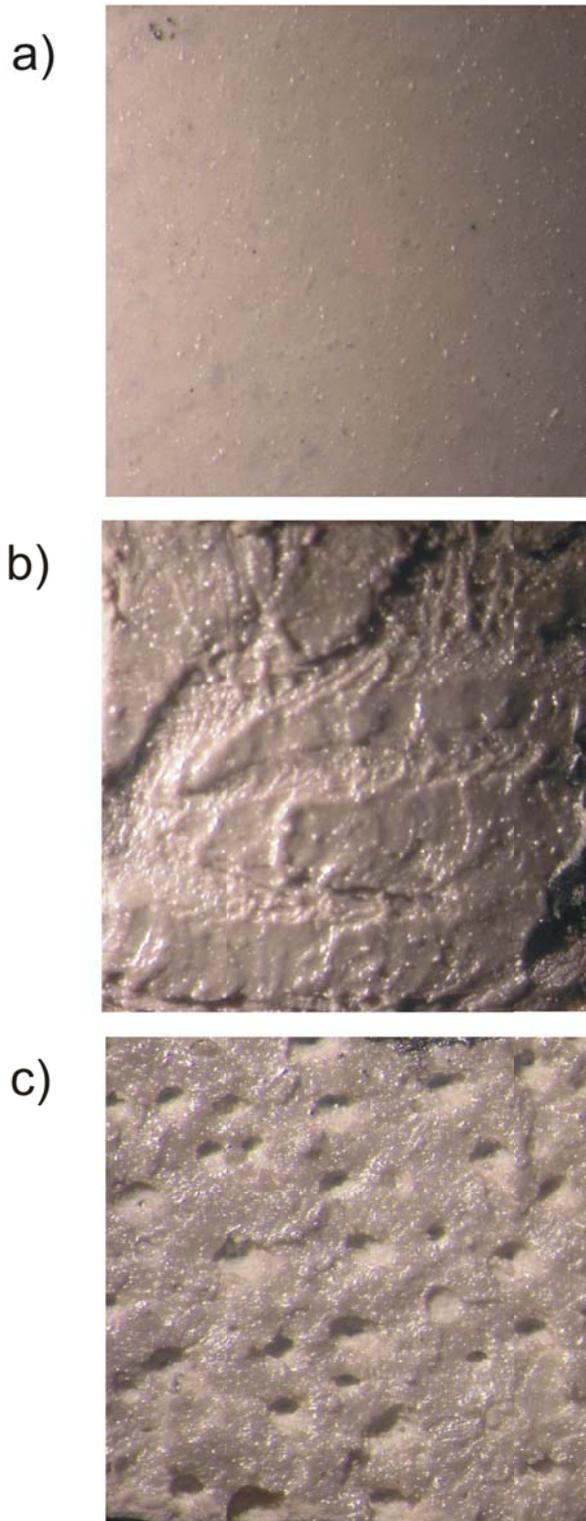


Figura 104. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayo de pelado, obtenido mediante lupa estereoscópica (16x) de una muestra sin tratar (a), tratada a velocidades y distancias intermedias (b) y tratada a bajas velocidades y distancias (c).

En la Figura 104 se observan las tres morfologías representativas del comportamiento del adhesivo en función de los parámetros de tratamiento con plasma atmosférico. En primer lugar, la imagen superior, muestra una morfología lisa, correspondiente a muestras de LDPE no tratadas o tratadas en condiciones poco efectivas, elevadas distancias y velocidades de tratamiento. Este tipo de morfología del adhesivo tras realizar un ensayo de pelado en "T" es liso y de aspecto uniforme y homogéneo. Esta morfología aparece en las muestras que poseen una baja propiedad adhesiva y además el adhesivo solamente aparece en una de las caras de la unión, indicando la falta de adherencia sobre la superficie del LDPE. Este efecto hace que no sean visibles rugosidades u olas por deformación plásticas del adhesivo, ni estructuras de celdillas o huecos por rotura cohesiva del mismo ya que son inexistentes.

La imagen intermedia es representativa de muestras tratadas en condiciones intermedias de velocidad de paso y distancia entre tobera y sustrato. Esta morfología es abundante en muestras tratadas a 10 y 14 mm en todas las velocidades de paso, además de muestras tratadas a 20 mm y velocidades de paso bajas, 100, 300 mm/s. Esta morfología es representativa de muestras que posee mayor adhesión que, por ejemplo, una muestra sin tratar, pero sus características adhesivas continúan siendo pobres. En estas imágenes se aprecian los mecanismos de deslizamiento del poliuretano ocasionados al ensayar la muestra mediante condiciones intermedias. Estas zonas presentan una formación de olas indicativa de cierta deformación plástica del adhesivo antes de la rotura física de la unión, debido a que se trata de un adhesivo de naturaleza elastomérica. Estos mecanismos son indicativos de una pobre adhesión entre ambos sustratos de LDPE, lo que repercute en uniones de bajas propiedades mecánicas.

Finalmente, la imagen inferior muestra una morfología típica de una rotura cohesiva del adhesivo de poliuretano. Este tipo de morfología está presente total o parcialmente en las muestras con tratamiento de plasma atmosférico en condiciones óptimas: baja distancia sustrato/tobera y baja velocidad de paso. Estas condiciones de ensayo pueden ser distancias de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. Para otras condiciones aparece este tipo de morfología, aunque en menor proporción. Este tipo de morfología característica está compuesta por una serie de huecos sin entramado interno, también llamados celdillas cerradas y que son características del adhesivo. El mecanismo de rotura de la unión se produce a través del adhesivo por lo que la estructura interna del mismo es visible en la superficie de rotura tras el ensayo de pelado. Estas celdillas cerradas, son puntos de adhesión con la otra cara de LDPE, que ha sido separada en el ensayo de pelado en "T", y que actúan como anclajes. Esto es muestra de una rotura cohesiva, que en todo caso, es deseable en una unión por adhesión y que va dejando adherido el adhesivo en las dos caras de la muestra ensayada ([150] Bronco et al., 2004).

Continuando con el análisis morfológico del adhesivo, la Figura 102 muestra tres imágenes obtenidas mediante el SEM, donde se puede observar a mayores aumentos las diferentes morfologías que presenta el poliuretano en las diferentes muestras de LDPE tratadas mediante plasma atmosférico.

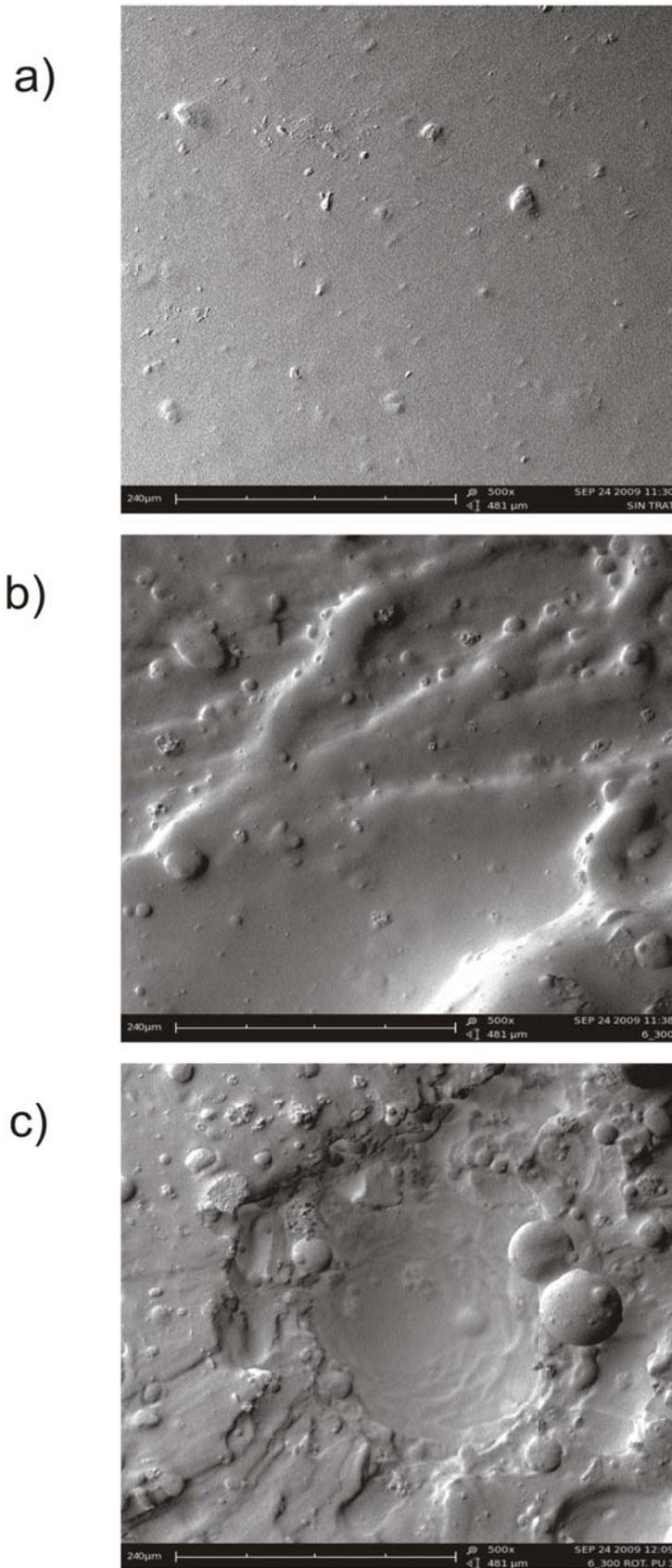


Figura 105. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayo de pelado, obtenido mediante SEM (500x) de una muestra sin tratar (a), tratada a velocidades y distancias intermedias (b) y tratada a bajas velocidades y distancias (c).

En la anterior Figura 105 se establecen tres morfologías características del poliuretano en función de las condiciones de tratamiento dadas a los sustratos de LDPE. Las tres imágenes mostradas establecen la misma topografía que se ha descrito anteriormente mediante las imágenes obtenidas con lupa estereoscópica. Las imágenes obtenidas mediante SEM son de gran definición y profundidad de campo aunque se hayan realizado a 500 aumentos, lo que permite visualizar los detalles más pequeños de la morfología del poliuretano.

En la imagen superior destaca la uniformidad de la capa de poliuretano, característica de una unión de tipo adhesiva. Las muestras de LDPE sometidas a pelado en "T" que poseen este tipo de morfología en el poliuretano, carecen de propiedades adhesivas considerables.

En cuanto a la imagen central, se observa con mayor detalle el efecto de deslizamiento sufrido por el adhesivo de poliuretano debido a ser sometido al ensayo de pelado en "T". A 500 aumentos se observan claramente rugosidades y una especie de valles con la orientación bien definida debido al propio ensayo de pelado. Este deslizamiento del poliuretano se debe a la existencia de cierta deformación plástica del poliuretano antes de la rotura física de la unión.

Por último, la imagen inferior muestra con gran claridad una celdilla de forma redondeada formada porque el mecanismo de rotura de la unión se produce a través del propio adhesivo, con lo cual se rompe la propia estructura del poliuretano apareciendo esta morfología característica. Estas cedillas sirven como puente de unión de ambos sustratos, dando lugar a una rotura del tipo cohesivo, la cual es la buscada en la optimización de un proceso adhesivo.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA

En el anterior apartado ha quedado demostrado la mejora de las propiedades adhesivas de los sustratos que han sido previamente tratados con plasma atmosférico, pero las uniones adhesivas pueden ser sometidas a otros esfuerzos como, por ejemplo, esfuerzos de cizalla. Para comprobar que la mejora de las propiedades adhesivas mediante un tratamiento previo de los sustratos con plasma, no es solamente en un esfuerzo de pelado, se procede a realizar una evaluación de las propiedades mecánicas en los ensayos de cizalla para las mismas velocidades y distancias.

2.3.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA

En la Tabla 49 se muestran los valores de la fuerza máxima registrada para los ensayos de cizalla realizados tras un tratamiento de plasma sobre los dos sustratos de LDPE tratados a una distancia de 6 mm y las cuatro velocidades mencionadas anteriormente.

Al igual que ocurre en los ensayos de pelado, la fuerza alcanzada por dos sustratos de LDPE sin tratar es nula. La unión de sustratos mediante el adhesivo de poliuretano no ejerce una interacción entre éstos lo que repercute en una fuerza de cizalla nula. Los valores que se muestran en las siguientes tablas se pueden comparar

con la fuerza nula obtenida en los ensayos de cizalla de dos substratos sin tratamiento.

Tabla 49. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 6 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
6	100	195,7	4,8
6	300	172,1	4,4
6	700	174,1	5,1
6	1000	170,6	7,7

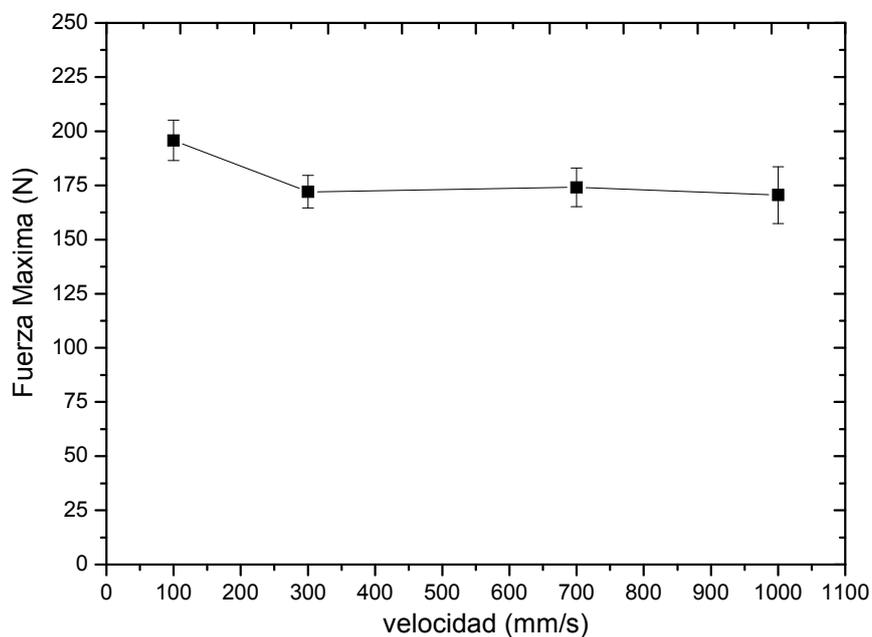


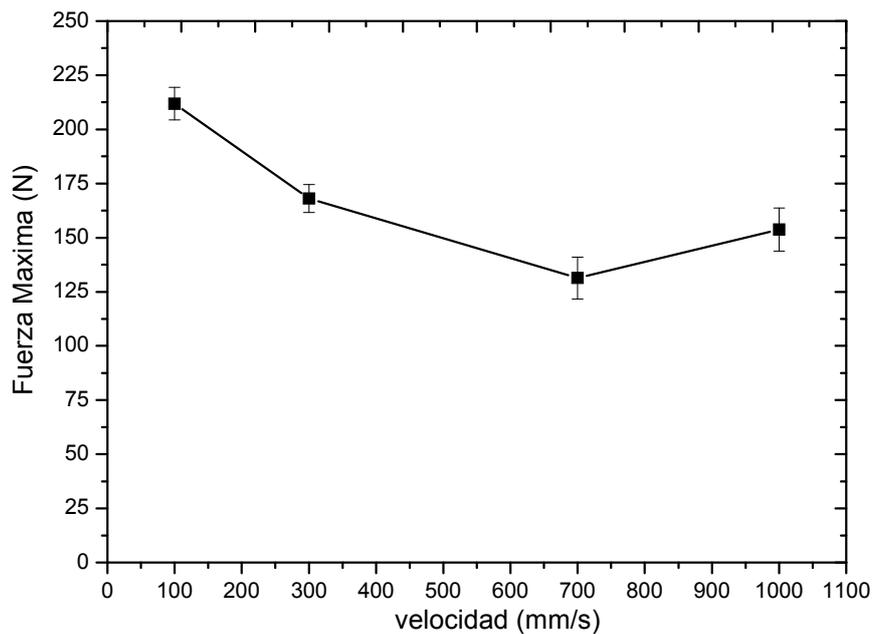
Figura 106. Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 6 mm.

La Figura 106 expone el descenso de los valores medios de fuerza máxima a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento. El aumento de la humectabilidad, que en el anterior apartado, ha demostrado que influye positivamente en la resistencia mecánica de los ensayos de pelado en "T", parece que ejerce el mismo efecto sobre las muestras sometidas a un esfuerzo de cizalla ([151] *Dmitriev et al., 2002*). La influencia de la velocidad de paso, ejerce el mismo efecto sobre los valores finales de fuerza máxima, aunque parece ser que las diferencias entre unos valores y otros no son tan distantes como en los ensayos de pelado.

En la Tabla 50 y la Figura 107 aparecen reflejados los resultados obtenidos en los ensayos de cizalla a 10 mm de distancia y las cuatro velocidades.

Tabla 50. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 10 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
10	100	211,9	3,5
10	300	168,1	3,9
10	700	131,4	7,3
10	1000	153,7	6,5

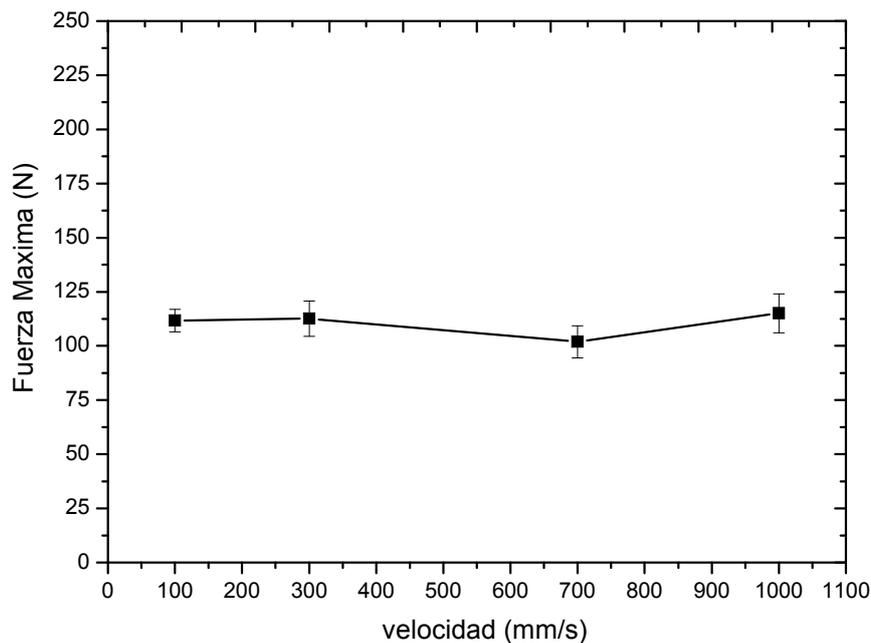
**Figura 107.** Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 10 mm.

Como era de esperar, el máximo valor de fuerza alcanzada para separar dos substratos de LDPE tratados mediante el plasma atmosférico, se produce a una velocidad de paso de 100 mm/s. En dichas condiciones la fuerza necesaria para separar los dos substratos es un 137,8% superior a la necesaria para separar los dos substratos para una velocidad de 1000 mm/s. Con este análisis numérico se observa la influencia de la velocidad de tratamiento sobre los valores finales de fuerza de cizalla y la relación directa entre ésta y el aumento de la humectabilidad y polaridad ([152] Fundeanu et al., 2010).

Siguiendo con el análisis de la influencia de la velocidad en las distintas condiciones de altura, se presentan los resultados obtenidos para los ensayos realizados a 14 mm de distancia en la Tabla 51 y Figura 108.

Tabla 51. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 14 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
14	100	111,7	4,7
14	300	112,6	7,2
14	700	101,9	7,3
14	1000	115,1	7,8

**Figura 108.** Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 14 mm.

Los resultados reflejan la similitud de los resultados obtenidos para la serie de 14 mm, donde las muestras realizadas a 1000 mm/s dan, incluso, valores superiores a las velocidades inferiores. En esta serie no se aprecia, en igual medida, la influencia de la velocidad sobre los resultados finales de fuerza máxima de cizalla, pero en el posterior análisis de resultados realizados a 20 mm de distancia si se vuelve a apreciar dicha influencia.

La Tabla 52 y la Figura 109 exponen los resultados obtenidos para una distancia de 20 mm en forma de tabla y de gráfica respectivamente.

Tabla 52. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 20 mm y velocidad de paso variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	desv
20	100	187,4	5,9
20	300	159,3	5,1
20	700	115,3	6,3
20	1000	91,0	5,4

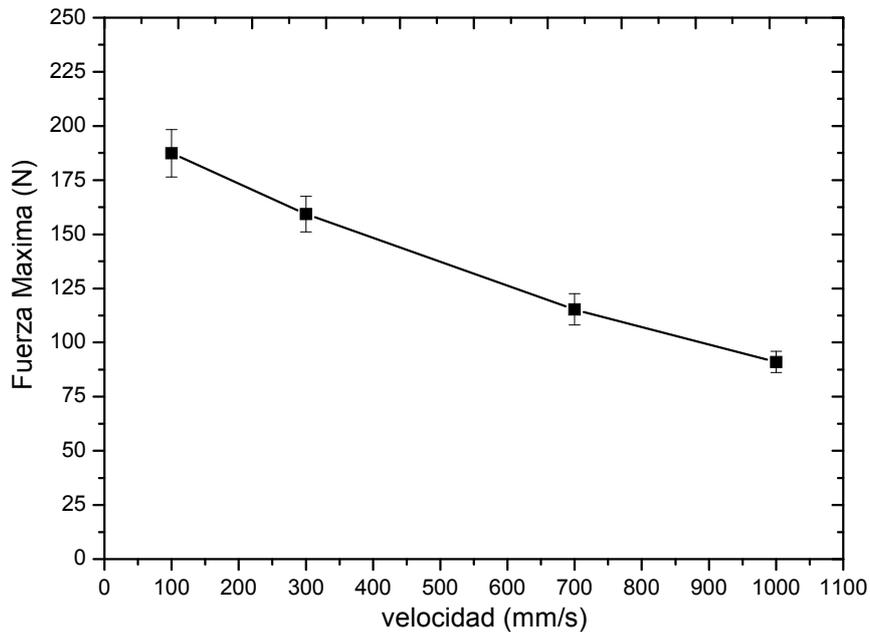


Figura 109. Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 20 mm.

De nuevo, los valores de fuerza máxima de cizalla decrecen con el aumento de la velocidad. En concreto, existe una diferencia de un 205% entre la fuerza de cizalla obtenida para un ensayo realizado a una velocidad de 100 mm/s y el realizado a 1000 mm/s. Por lo tanto, los resultados obtenidos son coherentes con los analizados en el apartado correspondiente al estudio de la variación de las energías superficiales y de los ensayos de pelado en "T" del LDPE en las mismas condiciones de procesado. La variaciones de las energías superficiales se corresponden con las variación de la humectabilidad y por lo tanto en sus propiedades adhesivas, cuyos resultados se observan tanto en pelado en "T" como en cizalla ([153] Erden et al., 2010) ([154] Zhang et al., 2000).

Continuando con el estudio de las variables del tratamiento, a modo de resumen, la Figura 110, muestra los resultados obtenidos manteniendo fijas las distancias y variando las velocidades de paso de las muestras. De esta forma podemos obtener información sobre la influencia que ejercen la velocidad de paso y la distancia en los valores finales de fuerza máxima en un ensayo de cizalla.

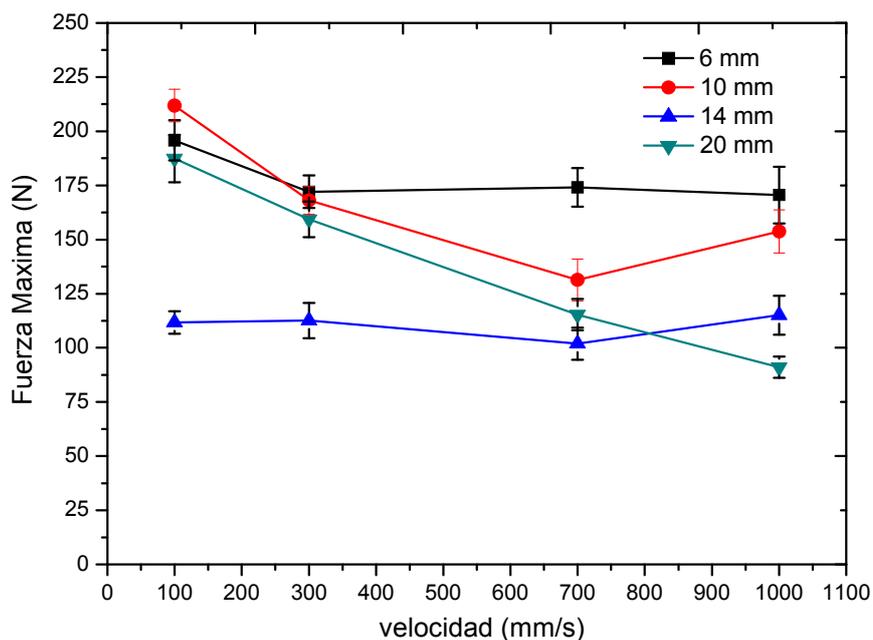


Figura 110. Representación de la fuerza máxima de cizalla en función de las diferentes velocidades y distancias de tratamiento.

La evolución de los valores presentes en la anterior figura, muestran como el aumento de la velocidad de paso influye inversamente en los valores de fuerza máxima de cizalla, excepto en algunos valores a 14 mm de distancia. Al igual que ocurre con el ensayo de pelado en "T", a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento se incrementan las diferencias en las fuerzas máximas obtenidas entre las muestras tratadas a 6 y 20 mm. Por ejemplo, para una velocidad fija de 100 mm/s esta diferencia en los valores de cizalla era de un 4%, para una velocidad de 300 mm/s, esta diferencia es del 7%, para 700 mm/s esta diferencia es del 33% y para la velocidad de 1000 mm/s esta diferencia aumenta hasta un 47%. Por lo tanto el aumento de la velocidad tiende a maximizar las diferencias entre los resultados de las distintas distancias. Este factor queda contrastado mediante los anteriores valores de ángulo de contacto y energía superficial y los posteriores resultados obtenidos mediante los ensayos de pelado. Queda establecida, por tanto, la relación directa que existe entre el aumento de la humectabilidad de una muestra y el aumento de la fuerza máxima necesaria para separar dos substratos de LDPE, bien sea, en ensayos de pelado como en cizalla ([155] Kang et al., 1999) ([112] Inagaki et al., 2004).

2.3.2. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA

Tras realizar los ensayos de cizalla se puede establecer una relación entre los valores de fuerza máxima obtenidos y la morfología superficial del poliuretano. Para adquirir una conciencia sobre los diferentes aspectos superficiales del adhesivo, en la Figura 111 se muestra una fotografía donde se puede observar la evolución del aspecto del adhesivo en función de la velocidad y la distancia de tratamiento.



Figura 111. Aspecto morfológico de las series analizadas en los ensayos de cizalla.

En las muestras tratadas a bajas velocidades, 100 y 300 mm/s, y bajas distancias, 6 y 10 mm, se observa una morfología abrupta y con una mayor rugosidad. Esta rugosidad está formada por diminutas esferas, que tal y como hemos descrito en los ensayos de pelado, surgen como rotura de tipo cohesivo de las celdillas cerradas propias de la estructura del poliuretano ([119] Kostov *et al.*, 2010). A velocidades y distancias intermedias se observa una superficie con menor rugosidad y con zonas donde el adhesivo se ha despegado. Por último la morfología de las muestras tratadas a 20 mm tienen una superficie mucho más lisa y prácticamente igual a la superficie del poliuretano en una muestra de LDPE sin tratamiento ([55] Ko and Cooper, 1993).

Para profundizar el estudio morfológico de la superficie del poliuretano de las muestras de LDPE tratadas en diferentes condiciones de plasma atmosférico se exponen una serie de imágenes tomadas mediante lupa estereoscópica y SEM. De esta manera se observará la morfología a 16 y 500 aumentos respectivamente, con lo que apreciarán mayores detalles de la topografía del poliuretano. Al igual que se ha realizado en las muestras de pelado en "T", a continuación, se observan para cada técnica, tres

imágenes representativas de la morfología típica en función del mecanismo de actuación que ha tenido lugar en la superficie del poliuretano.

En primer lugar la Figura 112 muestra las imágenes obtenidas mediante la lupa estereoscópica.



Figura 112. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayos de cizalla obtenido mediante lupa estereoscópica (16x) de una muestra sin tratar (a), tratada a velocidades y distancias intermedias (b) y tratada a bajas velocidades y distancias (c).

La topografía del poliuretano en los ensayos de cizalla es igual al que se ha observado anteriormente mediante el análisis de la topografía de muestras sometidas a ensayos de pelado. En la imagen superior se observa una superficie lisa típicas en el poliuretano de las muestras que no han sido tratadas o bien han sido tratadas a altas velocidades y distancias. En este tipo de morfología del poliuretano es característica de una baja unión entre adhesivo y sustrato, que como se ha comprobado mediante el análisis de la energía superficial, es debido a la baja polaridad. Esta baja unión repercute en un fallo de tipo adhesivo por lo que en la superficie del poliuretano no se aprecian celdillas propias de la estructura interna del adhesivo ([77] IHC, 1990) ([156] Martínez-Martínez and Romero-Sánchez, 2006).

En la imagen central se observan dos tipos de morfologías. En la parte superior de la fotografía se aprecian zonas donde el poliuretano se ha deslizado, dando lugar a una especie de surcos cuya orientación es la misma sobre la cual se ha realizado el ensayo de cizalla. En la parte inferior se aprecian algunos huecos redondeados, pertenecientes a la rotura de las celdillas del propio poliuretano, lo que representa que ya ha existido una zona del adhesivo cuya rotura ha sido cohesiva. Como se ha comentado anteriormente, este tipo de morfología aparece en muestras que han sido tratadas en condiciones de velocidad y distancia intermedias.

El análisis topográfico de la imagen inferior, muestra una mayor presencia de celdillas del poliuretano, lo que indica que estos puntos han actuado como como puntos de anclaje entre los dos sustratos y al haber sido roto por el ensayo de cizalla es cuando aparecen las celdillas o huecos en la superficie del poliuretano. Este tipo de rotura del adhesivo es representativa de las muestras tratadas a bajas velocidades y distancias ([157] Sanchis et al., 2007).

Con el fin de observar con mayor detalle la morfología del poliuretano, la Figura 113, muestra las tres topografías tipo del adhesivo. Como ya se ha comentado anteriormente, en la imagen superior se aprecia una morfología prácticamente lisa, como motivo de la baja interacción del adhesivo con el sustrato, ya que el LDPE posee una naturaleza hidrofóbica. En las dos imágenes inferiores ya se aprecia mayor rugosidad en la superficie del adhesivo de poliuretano de la imagen superior. Se puede observar una mayor cantidad de huecos provocados por la buena interacción entre sustrato y adhesivo. No obstante, en la imagen central todavía no se aprecia una alta densidad de celdillas consecuentes de una rotura de la propia estructura del adhesivo. Esto es debido a que este tipo de morfología presente en muestras de LDPE tratadas en condiciones intermedias, aparece debido a una modificación de la humectabilidad del sustrato de LDPE por parte del plasma atmosférico, lo que repercute en una correcta interacción entre sustrato y adhesivo. No obstante, la modificación superficial, como se ha descrito en anteriores apartados, no es muy agresiva, con lo que continúan existiendo zonas del adhesivo donde la interacción junto al sustrato no es completa, dando lugar a zonas de deslizamiento y zonas lisas adhesivo ([146] Friedrich et al., 1995) ([158] Novak et al., 2006). Finalmente las celdillas de forma circular que aparece en la imagen inferior, si es consecuente de una correcta interacción entre adhesivo y sustrato. Cada una de estas celdillas rotas se puede considerar un punto de anclaje, por el cual el poliuretano ha sido roto mediante el ensayo de cizalla, dando lugar a lo que se conoce como una rotura de tipo cohesiva.

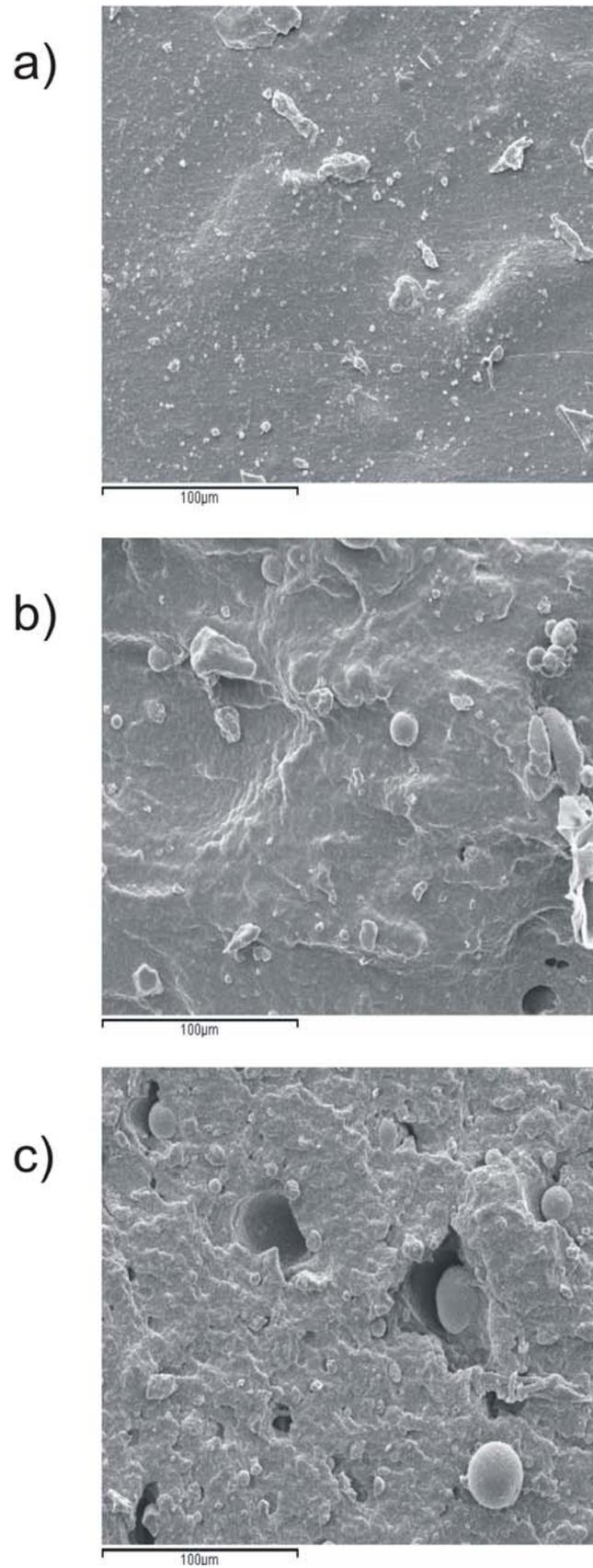


Figura 113. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayos de cizalla obtenido mediante SEM (500x) de una muestra sin tratar (a), tratada a velocidades y distancias intermedias (b) y tratada a bajas velocidades y distancias (c).

2.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Como resumen del presente apartado, podemos citar que a bajas velocidades de paso y bajas distancias de tratamiento, que en anteriores apartados habíamos demostrado que modificaban notablemente la humectabilidad de las muestras e insertaban una cantidad considerable de especies polares en la superficie del sustrato, dan lugar, también, a unas características mecánicas de la unión adhesiva muy superiores a la de dos sustratos de LDPE sin tratamiento. Estas especies polares insertadas en la superficie del sustrato de LDPE, junto con un aumento de la rugosidad, actúan como puente de unión entre la naturaleza polar del poliuretano y el sustrato de LDPE. La mejora de las propiedades adhesiva ha sido evaluada mediante ensayos de pelado y mediante ensayos de cizalla.

Mediante un tratamiento en plasma realizado a bajas distancias (6 y 10 mm) y a una velocidad de 100 mm/s, se consigue pasar de fuerzas de unión adhesiva nula para dos sustratos de LDPE sin tratamiento, a valores superiores a los 160 N para ensayos de pelado y valores prácticamente de 200 N en ensayos de cizalla.

Este aumento de las propiedades mecánicas de la unión adhesiva se observa morfológicamente en la superficie del poliuretano tras ser sometido a ensayo de pelado y de cizalla. A medida que se aumenta la velocidad de paso y la distancia entre boquilla y sustrato, la rotura que prevalece es de tipo adhesiva, dando lugar a unas menores propiedades mecánicas. Esta rotura se caracteriza por superficies lisas y por zonas donde el poliuretano se despega de la superficie como motivo de la baja adhesión entre sustrato y adhesivo. El caso más significativo de este tipo de rotura adhesiva se da en la muestra de LDPE sin tratamiento. Por otra parte, las bajas velocidades y distancias, dan lugar una rotura del tipo cohesivo, caracterizada por una homogeneidad en la superficie rugosa del poliuretano, donde se observan la rotura de las celdillas características del adhesivo. Estas celdillas son puntos de anclaje entre ambos sustratos.

El hecho de que el LDPE sin tratamiento dé unos resultados nulos en los ensayos de pelado, justifica la utilización del plasma como técnica para mejorar las propiedades adhesivas del mismo. Además en función de los resultados obtenidos, parece claro que las mejores condiciones de tratamiento son aquellas que utilizan bajas velocidades de paso y bajas distancias de tratamiento, ya que es donde se produce una mayor modificación de la humectabilidad, una mayor modificación topográfica y una mayor inserción de especies polares, lo que repercute conjuntamente en un aumento de las propiedades adhesivas.

3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL POLIETILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Las muestras de LDPE tras ser tratadas mediante plasma atmosférico, aumentan la polaridad como motivo del anclaje de especies polares en la superficie del LDPE. Pero este aumento de la polaridad y, por tanto, de la hidrofiliidad, no es permanente, ya que el tratamiento da lugar a la formación de gran número de especies altamente inestables que con el tiempo tienden a evolucionar hacia situaciones más estables y repercutiendo de forma negativa en las propiedades de humectabilidad alcanzadas con el tratamiento. Hay que tener en cuenta que el principal mecanismo de actuación del plasma es la funcionalización, por eso es importante determinar la durabilidad del tratamiento y evaluar los cambios en la humectabilidad a medida que pasa el tiempo, como consecuencia del proceso de envejecimiento ([159] *Jacobs et al., 2009*) ([160] *Stewart and Goodship, 2005*).

Para estudiar este proceso se ha realizado un estudio de envejecimiento sobre muestras tratadas en plasma. En concreto se ha evaluado la recuperación hidrofóbica, midiendo el ángulo de contacto de muestras a diferentes tiempos de exposición a la atmosfera en condiciones normales, es decir, 25°C y una humedad relativa en torno al 25%. Se ha evaluado esta pérdida de humectabilidad a diferentes tiempos hasta un total de 21 días. Tras este periodo se comprueba como la humectabilidad de las muestras es muy similar a la de una muestra sin tratamiento, por lo que el efecto conseguido mediante el tratamiento de plasma se atenúa ([53] *Lachmann et al., 2009*) ([161] *Truica-Marasescu et al., 2008*).

Este factor es primordial a la hora de incorporar esta tecnología a un proceso industrial, ya que afecta al tiempo de almacenaje posible de las muestras tras ser tratadas. No obstante, mediante una correcta puesta a punto de la tecnología de plasma y un minucioso estudio de cuantificación del proceso de recuperación hidrofóbica, se puede determinar el tiempo posible de almacenamiento o “stock” de muestras antes de ser incorporadas a un posterior proceso de adhesión de los sustratos poliméricos. Por otra parte, se cuantificará el efecto de la recuperación hidrofóbica mediante los valores de fuerza máxima necesarios para separar dos sustratos en ensayos de cizalla, ya que el aumento de la hidrofobicidad está directamente relacionado con el mal comportamiento de estos materiales en procesos en los que se requiere una buena adhesión ([150] *Bronco et al., 2004*).

Por tanto basándonos en los resultados obtenidos en los anteriores apartados, parece claro, tanto desde el punto de vista de la humectabilidad, como desde el punto de vista de la modificación superficial, topográfica o de propiedades adhesivas, las bajas velocidades de paso y las bajas distancias son las condiciones óptimas de tratamiento de plasma atmosférico sobre sustratos de LDPE.

3.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO

Ya que las distancias de 6 y 10 mm y bajas velocidades son las más efectivas para la modificación superficial de los sustratos de LDPE, se han escogido estas dos distancias y las velocidades de 100, 300 y 700 mm/s para evaluar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre los sustratos poliméricos.

A continuación, la Tabla 53 muestra los resultados obtenidos tras medir el ángulo de contacto a los diferentes tiempos posteriores establecidos sobre una muestra de LDPE tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso. Puesto que la muestra ha sido tratada en las condiciones más agresivas, los valores de ángulo de contacto son bastante reducidos, sobre todo en las medidas realizadas en las primeras horas tras el tratamiento

Tabla 53. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0 horas	20,62	4,38	11,32	4,42	39,04	2,48	35,84	1,63
3 horas	31,50	4,76	13,86	1,58	34,30	1,65	48,08	3,57
6 horas	27,48	5,10	13,23	3,78	39,96	4,74	39,04	2,56
9 horas	35,82	3,09	19,98	2,50	36,02	2,78	44,60	2,24
12 horas	33,48	2,23	28,94	1,67	40,98	1,10	40,68	2,46
1 día	41,80	4,32	34,24	2,92	40,74	2,45	50,88	1,97
2 días	37,64	2,66	31,50	2,03	40,32	1,60	57,45	1,74
3 días	36,30	3,16	39,26	3,54	58,48	2,99	73,58	1,36
4 días	37,80	3,56	44,00	1,49	55,58	1,80	64,40	4,52
5 días	35,84	3,23	46,38	3,30	54,26	2,83	65,95	4,60
6 días	37,80	4,45	46,18	3,07	53,34	3,03	66,54	3,58
7 días	38,80	4,59	48,24	2,07	52,25	4,36	67,50	0,62
8 días	40,16	3,18	54,42	1,97	59,46	2,61	69,36	2,83
9 días	42,10	7,32	58,06	3,76	61,30	3,79	68,90	2,86
10 días	48,72	2,64	58,86	1,84	61,68	3,46	68,55	3,69
11 días	50,98	3,62	59,90	4,36	60,58	2,85	70,18	2,95
12 días	58,88	4,48	60,36	4,56	61,76	4,49	69,16	2,31
13 días	59,98	2,60	59,18	3,47	62,66	3,38	73,50	2,25
14 días	61,54	1,59	62,50	2,67	61,00	4,31	73,08	2,69
21 días	77,60	1,95	72,90	2,21	60,98	2,49	78,30	1,93

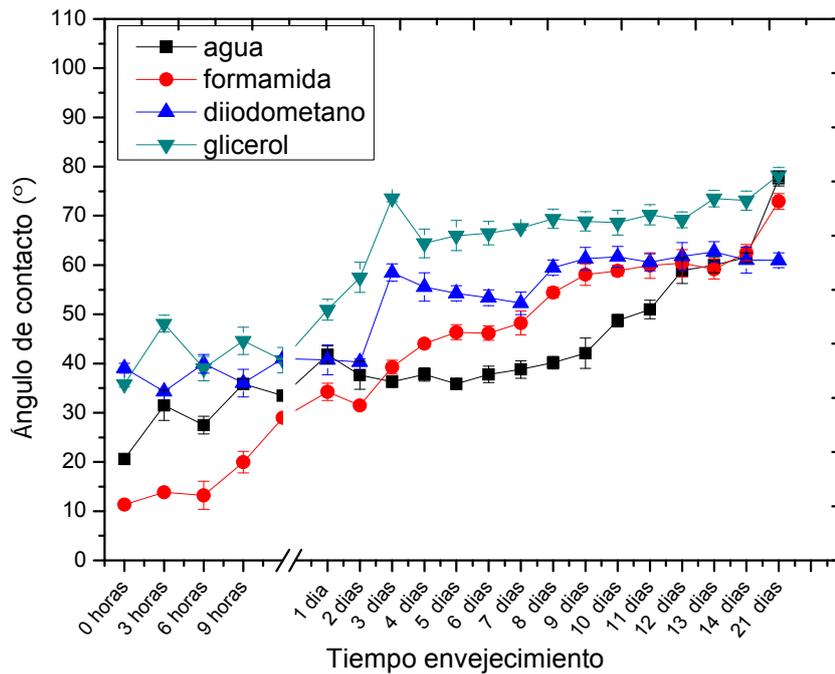


Figura 114. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.

Tal y como se observa en la Figura 114, la recuperación hidrofóbica se produce prácticamente desde los primeros instantes posteriores al tratamiento. En las medidas de ángulo de contacto de los diferentes líquidos realizados a las tres horas posteriores al proceso, ya se observan valores de ángulos ligeramente superiores a los obtenidos tras realizar las medidas inmediatamente después del tratamiento, lo que nos indica que se produce una reorientación o incluso una desaparición de especies inestables generadas por el plasma en la superficie del material, reduciéndose la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia su humectabilidad ([162] Morent and de Geyter, 2007). No obstante, los valores de ángulo de contacto de los cuatro líquidos continúan siendo bastante bajos, por lo que la muestra de LDPE continúa contando con una elevada modificación superficial.

Si tomamos como referencia los valores del agua y se comparan con los obtenidos en una muestra sin tratar, $100,05^\circ$, destacar que en una muestra analizada inmediatamente después del tratamiento, se reduce un prácticamente un 80% el valor del ángulo de contacto como ya se había explicado en anteriores apartados. Ahora bien, transcurridas 24 horas del tratamiento y analizado de nuevo el ángulo, este valor supone una reducción respecto a la muestra no tratada del 58%, es decir, transcurridas 24 horas, la muestra continúa con una elevada modificación superficial, pero el reordenamiento estructural de las moléculas suponen un incremento del ángulo de contacto de prácticamente un 30% respecto a la medida realizada inmediatamente después del tratamiento en plasma.

El valor del ángulo de contacto del agua, no se incrementa tan rápidamente a partir de las primeras 24 horas. Por ejemplo, tras los 10 días del tratamiento el valor del ángulo de contacto supone un descenso respecto a la muestra no tratada de 51%, es decir, tan solo un 7% menos que en la muestra analizada tras 24 horas. Estos datos numéricos nos proporcionan una idea de que es en las primeras horas posteriores al

tratamiento donde los procesos de reestructuramiento de las moléculas en la superficie del LDPE se producen con mayor rapidez. Transcurrido un día, continúa existiendo una recuperación hidrofóbica, pero la velocidad del proceso se ve atenuada ([111] *Takke et al., 2009*).

También cabe destacar, que transcurridos los 21 días de envejecimiento, el valor del ángulo de contacto es un 22% inferior al obtenido en una muestra sin tratamiento, ya que el plasma atmosférico no solo produce una modificación química sino que además produce un microarranque de material que produce un aumento en la humectabilidad de la muestra por la modificación física llevada a cabo ([163] *Liu et al., 2006*). Por tanto, aunque se deje el tiempo suficiente para que exista un total reordenamiento molecular a nivel superficial, ha existido un arranque de material dando lugar a unos cambios físicos que repercuten en un aumento de la humectabilidad de las muestras de manera permanente ([112] *Inagaki et al., 2004*).

Seguidamente, en la Tabla 54 y Figura 115 se muestran la evolución de la energía superficial con sus componentes polares y dispersivas en función del tiempo de envejecimiento.

Tabla 54. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
0 horas	62,89	41,43	21,46
3 horas	57,03	35,77	21,26
6 horas	55,38	28,88	26,50
9 horas	49,50	16,39	33,11
12 horas	55,97	32,39	23,59
1 día	47,85	35,12	12,73
2 días	54,69	31,40	23,29
3 días	54,53	32,28	22,25
4 días	50,20	37,19	13,00
5 días	50,40	37,84	12,56
6 días	49,23	35,93	13,30
7 días	48,18	34,60	13,58
8 días	47,49	37,07	10,42
9 días	46,40	36,53	9,87
10 días	42,67	31,31	11,36
11 días	40,87	28,80	12,08
12 días	37,14	22,89	14,25
13 días	36,02	22,17	13,85
14 días	34,92	20,25	14,67
21 días	27,76	8,87	18,90

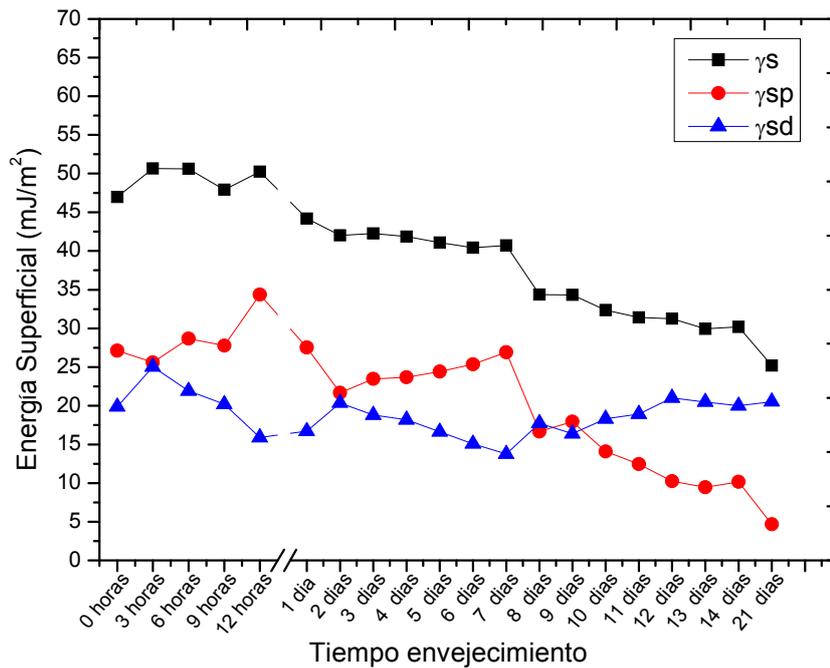


Figura 115. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

De manera lógica, el reestructuramiento producido en la superficie del polímero tratado con plasma atmosférico produce un descenso de la energía superficial. La máxima energía superficial se produce en la muestra analizada inmediatamente después de ser sometida al proceso de tratamiento con plasma atmosférico. En concreto y como se ya se ha visto en anteriores apartados, la muestra pasa de una energía superficial de 27,4 mJ/m² en una muestra de LDPE sin tratar hasta valores superiores a los 62 mJ/m² para la muestra tratada a 6 mm de distancia y una velocidad de paso de 100 mm/s. Transcurridas tres horas tras el tratamiento, los procesos de reestructuración a nivel molecular en la superficie del LDPE dan lugar a una energía superficial de 57,0 mJ/m², un 52% superior al de la muestra sin tratar pero un 9% inferior al de la muestra analizada recién tratada. Al transcurrir 24 horas del tratamiento la muestra posee una energía superficial de 47,85 mJ/m², un valor un 22% inferior al de la muestra recién tratada.

La componente que mayor incremento sufre es la componente polar y debido a que el reestructuramiento molecular se produce básicamente en moléculas que contienen componentes polares como el oxígeno ([164] Won et al., 2010). El proceso de envejecimiento está íntimamente ligado a la inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma, y es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma atmosférico con el oxígeno, la humedad ambiental o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílico hacia el interior de la estructura polimérica del sustrato, que reducen de esta manera la humectabilidad superficial. En este sentido, se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, de ahí que el proceso de envejecimiento también se denomine de recuperación hidrofóbica ([88] Guimond and Wertheimer, 2004; [165] Lei and Liao, 2001)

Además queda demostrado en anteriores apartados, cómo en condiciones de tratamiento agresivas, como en la que nos encontramos, la componente polar tiene mucho mayor contribución a la energía superficial que la componente dispersiva. Tras 21 días de envejecimiento, el valor de la energía superficial es prácticamente similar al de una muestra sin tratar, pero la contribución polar es mucho mayor que en una muestra no tratada, por ejemplo, la muestra sin tratar posee una contribución polar de $0,5 \text{ mJ/m}^2$, mientras que la muestra envejecida durante 21 días posee una contribución polar de casi 9 mJ/m^2 . Por tanto, aunque la muestra posee el mismo valor de energía superficial, por un lado la mayor contribución polar que se observa en la energía superficial, y por otro lado el aumento de la rugosidad, como motivo del microarranque de material, garantizan que dicha muestra posea una ligeras propiedades adhesivas superiores al de la muestra sin tratar ([112] Inagaki et al., 2004).

Seguidamente, en la aparecen los resultados de la evolución del ángulo de contacto de una plancha de LDPE tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad de paso y envejecida en las condiciones citadas.

Tabla 55. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0 horas	21,50	4,65	13,86	3,61	40,74	2,45	38,90	2,57
3 horas	40,82	4,16	14,12	3,54	41,80	2,11	35,00	2,86
6 horas	40,66	1,19	13,86	1,58	40,98	1,10	36,40	2,75
9 horas	42,60	2,96	15,74	3,18	41,32	2,67	40,10	2,49
12 horas	37,36	2,68	22,84	2,49	42,52	0,65	38,30	2,61
1 día	44,48	5,59	28,14	1,60	44,08	4,13	38,90	2,57
2 días	43,08	2,82	31,82	1,39	48,70	0,97	44,10	2,27
3 días	50,78	3,02	36,82	0,65	48,20	1,49	48,90	3,00
4 días	55,48	1,80	45,74	5,58	50,50	0,37	53,80	1,86
5 días	55,78	2,86	48,28	4,41	51,54	2,06	61,70	0,65
6 días	55,82	3,43	48,92	2,21	52,54	2,78	65,00	2,26
7 días	56,40	2,05	49,42	4,88	52,66	2,66	65,00	1,54
8 días	64,53	3,48	56,00	4,09	55,48	4,06	67,30	2,21
9 días	64,98	1,27	56,88	1,94	57,50	3,10	70,10	2,04
10 días	64,08	1,23	59,42	2,47	61,52	1,88	71,40	1,51
11 días	66,20	2,44	61,94	1,70	61,22	1,44	71,90	2,30
12 días	66,54	3,79	62,53	3,50	60,46	3,77	71,90	2,21
13 días	67,78	3,00	60,96	5,03	61,58	1,92	73,50	2,18
14 días	68,54	3,51	62,94	2,76	61,10	3,21	76,10	3,12
21 días	81,82	2,12	75,70	2,23	62,26	1,70	83,80	0,72

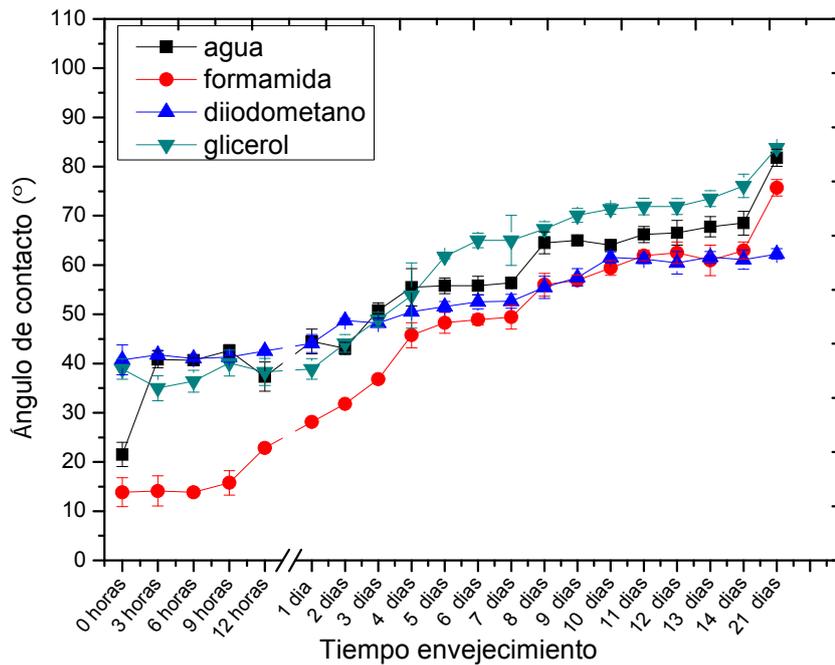


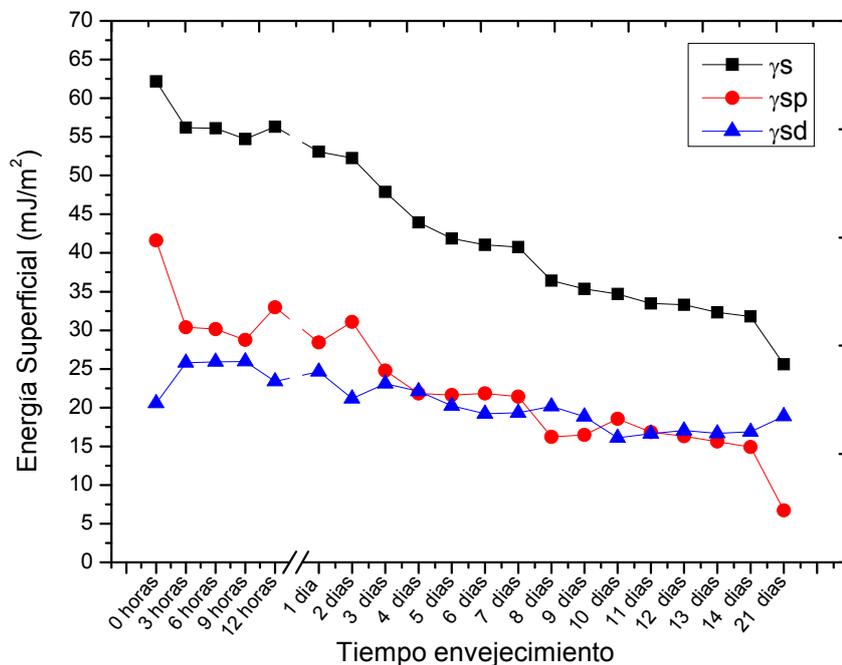
Figura 116. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad de paso.

La tendencia seguida es la misma que la observada en el anterior tratamiento. El ángulo de contacto va disminuyendo según avanza el tiempo de envejecimiento de la muestra tratada. Tomando como referencia los valores del agua, vemos de nuevo como es durante las primeras horas tras el tratamiento cuando se produce el mayor incremento de los valores del ángulo. En concreto para una muestra tratada en las condiciones citadas y analizada inmediatamente, el valor del agua es de 21,50°, mientras que si la muestra es analizada tras tres horas de envejecimiento este valor es de 40,82°, un valor el 47% superior. Tras este rápido aumento del valor del ángulo de contacto del agua sobre la muestra, la velocidad de recuperación hidrofóbica se atenúa como marca el valor a las 24 horas de tratamiento, 44,48°, un 51% superior si se compara con la muestra tratada inmediatamente pero tan solo 8% superior al de la muestra analizada tras 3 horas de envejecimiento. De nuevo, el valor del agua, tras los 21 días es inferior al de la muestra no tratada, puesto que existen cambios físicos realizados sobre la superficie que el envejecimiento no puede atenuar ([131] Quitzau et al., 2009) ([157] Sanchis et al., 2007).

Siguiendo las mismas directrices que en apartados anteriores, la Tabla 56 y la Figura 117 muestran los valores de la energía superficial y sus componentes polar y dispersiva. De esta forma se pretende cuantificar la variación con el tiempo de estas componentes.

Tabla 56. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
0 horas	62,18	41,61	20,58
3 horas	56,21	30,39	25,82
6 horas	56,10	30,15	25,95
9 horas	54,73	28,75	25,98
12 horas	56,33	32,96	23,37
1 día	53,08	28,41	24,67
2 días	52,28	31,10	21,18
3 días	47,89	24,80	23,09
4 días	43,93	21,82	22,11
5 días	41,86	21,63	20,23
6 días	41,05	21,82	19,23
7 días	40,76	21,42	19,34
8 días	36,40	16,24	20,16
9 días	35,34	16,48	18,86
10 días	34,69	18,57	16,12
11 días	33,47	16,82	16,65
12 días	33,31	16,29	17,02
13 días	32,30	15,62	16,68
14 días	31,77	14,89	16,88
21 días	25,59	6,72	18,87

**Figura 117.** Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.

De igual modo que en anteriores casos, la energía superficial disminuye su valor según aumenta el tiempo de envejecimiento, inversamente proporcional a la manera en que aumenta el ángulo de contacto. De nuevo, y debido a que nos encontramos en

condiciones de tratamiento bastante agresivas, la componente polar tiene mayor contribución que la componente dispersiva en todas los tiempos de envejecimiento medidos excepto tras 21 días. A más tiempo de envejecimiento existe un mayor reordenamiento de las moléculas polares insertadas sobre la superficie del polímero durante el tratamiento de plasma, por lo que transcurrido un elevado tiempo de envejecimiento, es lógico que acabe siendo la componente dispersiva la que mayor contribución posea sobre la energía superficial. Si realizamos un análisis numérico de los datos, de nuevo existe gran diferencia entre la energía de un LDPE tratado y analizado que uno tratada y analizado tras 3 horas, 62,18 mJ/m² y 56,21 mJ/m², un 9,6% inferior. Tras 24 horas de tratamiento este valor es un 14% inferior mientras que tras 21 días este dato es un 58,8% inferior al de una muestra tratada y analizada y un valor muy similar al de la muestra de LDPE sin tratamiento aunque con diferente distribución de la componente polar y dispersiva ([166] Liu and Fu, 2009) ([111] Takke et al., 2009).

Para finalizar el estudio de envejecimiento realizado sobre las muestras tratadas a 6 mm de distancia, se muestran en la Figura 118 y la Tabla 57 los resultados obtenidos utilizando una velocidad menos agresiva que los anteriores casos, 700 mm/s.

Tabla 57. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0 horas	44,85	2,90	39,16	2,55	43,34	3,03	54,60	3,97
3 horas	39,12	3,15	34,38	2,91	41,94	1,68	44,90	2,90
6 horas	43,08	3,78	40,66	1,19	43,16	2,32	47,70	2,10
9 horas	46,88	4,03	38,02	3,17	48,94	1,34	55,70	1,13
12 horas	41,56	4,13	42,16	2,72	54,46	2,78	54,30	1,84
1 día	51,82	3,65	47,22	2,12	56,15	3,63	58,40	4,66
2 días	58,72	3,06	54,82	4,82	62,43	3,45	63,90	3,80
3 días	54,44	2,35	51,26	0,72	62,88	0,38	65,30	4,31
4 días	54,56	2,12	51,38	7,53	54,36	1,42	61,00	2,45
5 días	54,98	4,04	48,70	2,45	57,54	0,74	66,20	4,33
6 días	53,88	2,89	52,68	6,54	58,00	1,88	69,40	3,46
7 días	53,24	1,88	51,18	2,64	60,58	2,85	71,20	2,84
8 días	65,93	4,51	58,64	2,24	60,04	2,86	70,90	1,97
9 días	64,20	2,59	60,56	1,90	60,28	2,42	72,60	0,91
10 días	70,10	3,07	61,76	1,56	61,40	2,59	71,60	2,16
11 días	72,84	2,51	62,38	4,19	62,24	4,50	72,10	4,07
12 días	76,08	4,06	61,56	4,48	61,64	2,66	71,40	1,78
13 días	77,06	2,35	61,08	3,46	61,74	1,40	77,60	2,89
14 días	75,24	4,75	61,82	2,00	60,48	1,15	78,20	1,30
21 días	85,42	3,60	75,54	4,06	61,00	2,20	88,00	2,51

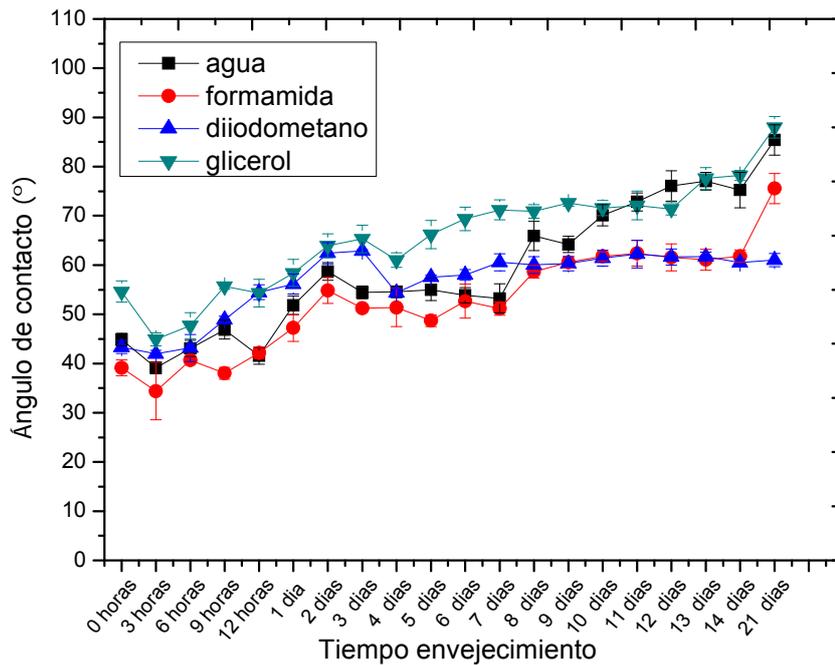


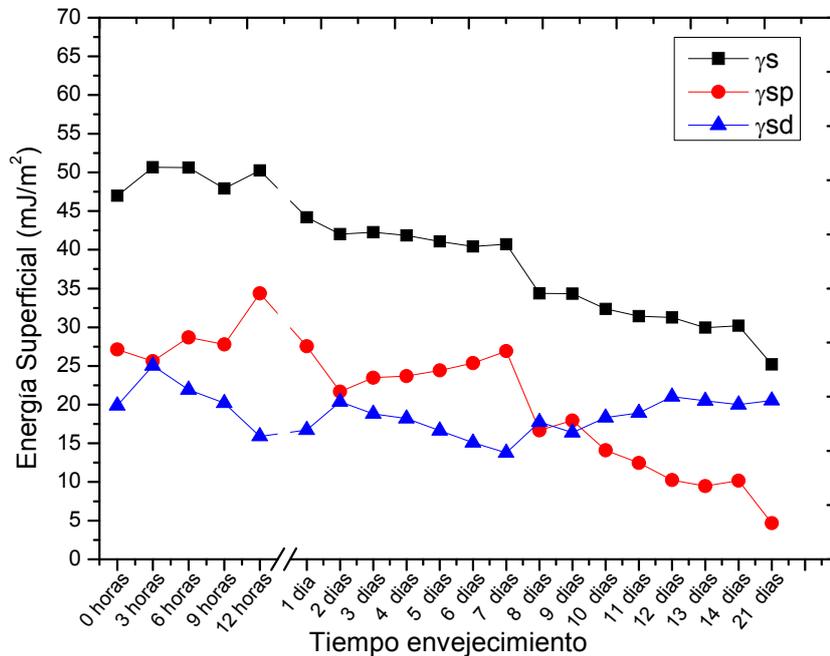
Figura 118. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad de paso.

La Figura 118 posee la misma tendencia que las anteriores gráficas vistas hasta el momento. El tiempo de envejecimiento favorece los procesos de reestructuramiento a nivel molecular que repercute en una disminución de la mojabilidad de las muestras de LDPE tratadas. En este caso el valor del ángulo de contacto del agua en una muestra tratada y analizada 3 horas después, es ligeramente inferior, pero no obstante la tendencia a aumentar el ángulo de contacto a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento sigue lo esperado, tal y como se observa en la anterior representación gráfica. Mientras que el valor en una muestra tratada a 6 mm de distancia y una velocidad de 700 mm/s y analizada inmediatamente posterior es de $44,85^\circ$, un valor un 55% inferior al de una muestra de LDPE sin tratamiento. No obstante, transcurridas 24 horas desde el tratamiento, el ángulo de contacto es un $48,2^\circ$, y tras 10 días es de un 30 % menos. Es decir, en el transcurso de 10 días desde el tratamiento, el efecto de la recuperación hidrofóbica repercute en un incremento del ángulo de contacto de $25,25^\circ$.

Los valores de la energía superficial obtenidos tras el cálculo mediante el método Owens-Wendt se pueden observar en la Tabla 58 y en la Figura 119.

Tabla 58. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
0 horas	46,97	27,10	19,87
3 horas	50,66	25,62	25,04
6 horas	50,62	28,69	21,93
9 horas	52,93	40,72	12,21
12 horas	50,25	34,37	15,89
1 día	44,21	27,51	16,70
2 días	42,01	21,67	20,34
3 días	42,29	23,49	18,80
4 días	41,87	23,68	18,19
5 días	41,06	24,43	16,63
6 días	40,41	25,33	15,07
7 días	40,71	26,93	13,78
8 días	34,38	16,65	17,73
9 días	34,31	17,95	16,36
10 días	32,37	14,08	18,29
11 días	31,40	12,46	18,94
12 días	31,24	10,22	21,02
13 días	29,94	9,45	20,49
14 días	30,18	10,18	20,00
21 días	25,18	4,66	20,52

**Figura 119.** Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.

Si tenemos en cuenta que un sustrato de LDPE sin tratamiento tiene una energía superficial de 27,04 mJ/m², la muestra tratada con plasma y analizada inmediatamente posee un valor de 46,97 mJ/m² lo que supone un incremento de más del 42%. Este

dato se mantiene prácticamente constante durante las primeras horas del envejecimiento, factor que no se apreciaba en condiciones más agresivas de tratamiento como son las velocidades de paso de muestra más lenta. Esto es debido, a que a mayor velocidad, menor es el efecto del plasma sobre la muestra y por tanto la posterior recuperación hidrofóbica y descenso de la energía superficial es menor. No obstante tras 24 horas de tratamiento el valor de la energía superficial se sitúa en $44,21 \text{ mJ/m}^2$, un 38% superior, un valor todavía muy superior al de la muestra virgen pero que difiere en un 5% de la muestra analizada inmediatamente después del tratamiento.

Finalizado el análisis de recuperación hidrofóbica en muestras tratadas a una velocidad de 6 mm de distancia, se estudia a continuación los valores obtenidos para las mismas velocidades y una distancia de 10 mm. En la Tabla 59 y Figura 120 se muestran los resultados del ángulo de contacto obtenido con una muestra tratada a una velocidad de 100 mm/s.

Tabla 59. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0 horas	16,86	5,93	21,60	4,63	31,80	3,14	25,40	3,94
3 horas	38,32	4,98	32,14	3,11	44,84	2,18	47,80	2,71
6 horas	43,08	3,78	35,06	2,85	48,12	2,08	44,70	2,24
9 horas	46,88	4,03	35,82	3,09	51,16	3,73	54,00	2,57
12 horas	41,56	4,13	32,16	3,11	50,80	1,45	54,60	3,97
1 día	63,15	3,57	40,98	2,44	57,68	2,13	55,40	4,59
2 días	55,88	4,43	46,08	2,31	55,93	1,26	58,40	4,66
3 días	50,78	3,02	53,70	4,00	58,06	3,19	62,60	2,83
4 días	51,20	2,43	56,16	1,21	59,83	2,05	63,00	4,52
5 días	57,35	1,12	53,70	4,63	59,14	1,59	61,50	1,67
6 días	61,52	0,35	55,30	3,05	60,50	3,07	68,30	2,13
7 días	66,86	2,04	57,78	2,16	61,22	1,44	66,50	1,24
8 días	64,53	3,48	55,14	1,63	60,56	2,96	67,50	1,06
9 días	66,84	3,21	58,68	4,53	60,62	2,66	72,70	1,66
10 días	68,22	2,19	62,08	1,44	61,14	1,09	74,90	2,58
11 días	68,54	4,02	61,46	3,41	61,36	1,03	78,60	1,14
12 días	71,06	3,16	64,38	1,77	61,28	1,80	79,30	3,19
13 días	67,78	3,00	65,28	4,63	61,28	1,80	78,70	0,74
14 días	76,26	4,18	64,18	1,96	61,42	2,21	77,90	2,11
21 días	84,34	2,35	75,12	2,12	60,84	1,74	86,60	0,56

El valor del ángulo de contacto del agua en la condición de tratamiento estudiada, es la más baja de las registradas, $16,86^\circ$ tras ser analizado inmediatamente posterior al tratamiento con plasma atmosférico. No obstante, el hecho de encontrarnos en un proceso con las condiciones tan agresivas repercute en una mayor recuperación hidrofóbica. Esto queda reflejado en el aumento desde $16,86^\circ$ de una muestra tratada y analizada hasta los más de 38° de una muestra tratada y analizada 3 horas después, lo que supone un valor del 55% mayor. Tras 24 horas de envejecimiento el valor es de

63,15°, un valor más de 3 veces mayor que el de la muestra tratada y analizada, pero que si se compara con los 100,05° de una muestra sin tratamiento, todavía es un 36% inferior.

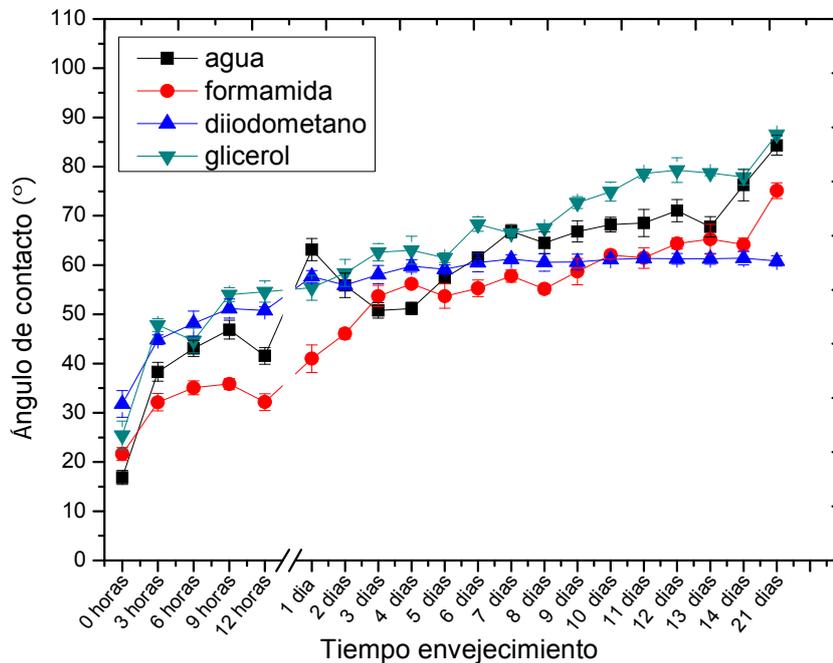


Figura 120. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.

Tras 21 días de envejecimiento, las moléculas activadas y insertadas en la superficie del polímero, gracias a la acción del plasma atmosférico, han sufrido una reestructuración y han pasado a un estado de menor activación, lo que repercute en un menor ángulo de contacto. Tras los 21 días de envejecimiento, el ángulo que forma el agua es de 84,34°, un valor que permanece todavía muy por debajo de los 100,05° de la muestra sin tratar, con lo que podemos concluir, que en condiciones de tratamiento agresivas, bajas distancias y velocidades, incluso transcurridos 21 días desde el tratamiento con plasma atmosférico, el sustrato mantiene ciertas propiedades hidrófilas superiores al sustrato sin tratar ([167] Zanini et al.) ([88] Guimond and Wertheimer, 2004).

Seguidamente se muestran los resultados obtenidos con el cálculo de la energía superficial y sus componentes en la Tabla 60 y la Figura 121. El valor de la energía superficial asciende hasta los más de 64 mJ/m² de la muestra analizada inmediatamente posterior al tratamiento, mientras que transcurridas tres horas del tratamiento, el valor de la energía superficial es de 53,69 mJ/m². En tan sólo tres horas de tratamiento, el valor de la energía superficial se reduce 11 mJ/m². La tendencia seguida por la componentes polar, es a disminuir su valor a medida que las moléculas activadas de la superficie tienen un mayor tiempo para reorientarse o incluso desaparecer. La componente dispersiva se mantiene prácticamente constante desde los inicios del ensayo hasta transcurridos 21 días. Tras tres semanas de envejecimiento, el valor de la energía superficial es prácticamente similar al de la muestra sin tratamiento, aunque destaca que la componente polar posee mayor proporción en la muestra tratada y envejecida que en la muestra sin tratamiento.

Tabla 60. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
0 horas	64,20	40,57	23,63
3 horas	53,59	34,19	19,40
6 horas	46,15	24,56	21,59
9 horas	46,02	23,86	22,16
12 horas	53,01	24,10	19,54
1 día	37,88	18,24	19,65
2 días	43,83	23,58	20,25
3 días	41,21	21,20	21,20
4 días	42,49	28,66	13,83
5 días	40,20	23,41	16,79
6 días	36,94	20,32	16,62
7 días	34,95	16,57	18,38
8 días	35,38	16,63	18,76
9 días	33,68	16,11	17,57
10 días	32,24	15,19	17,05
11 días	31,50	14,89	16,62
12 días	30,22	13,07	17,15
13 días	29,89	12,28	17,61
14 días	29,51	9,83	19,69
21 días	25,52	5,13	20,38

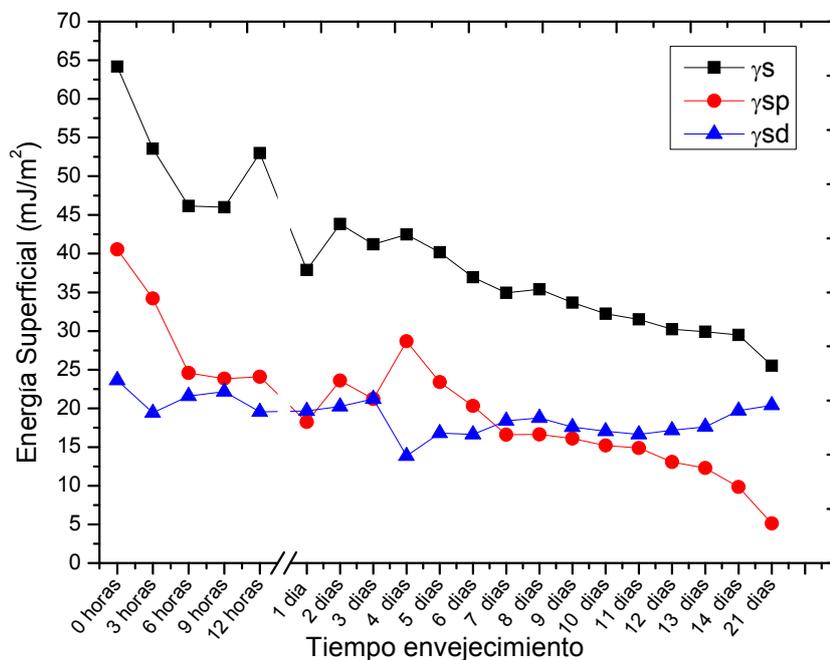


Figura 121. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

Continuando con el análisis del ángulo de contacto de los cuatro líquidos de contacto en las muestras tratadas a 10 mm de distancia, en la Tabla 61 y la Figura 122 se muestran los resultados obtenidos para los sustratos tratados a 300 mm/s.

Tabla 61. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0 horas	43,02	4,66	46,36	1,19	46,80	3,87	55,12	4,69
3 horas	41,70	2,40	47,56	2,10	49,14	2,04	53,24	1,88
6 horas	42,32	2,32	47,84	3,29	41,36	2,42	54,78	1,83
9 horas	42,42	2,26	46,08	3,54	44,23	0,95	56,25	3,25
12 horas	38,22	2,62	47,57	3,69	43,10	0,59	52,05	4,73
1 día	41,30	5,01	50,26	4,06	54,76	0,69	55,70	3,43
2 días	37,66	2,42	52,88	3,93	55,94	1,75	55,80	3,77
3 días	38,84	2,43	52,56	1,91	56,58	1,77	55,35	4,47
4 días	44,26	1,43	55,96	0,84	58,38	2,99	56,58	3,17
5 días	45,40	4,29	58,24	2,87	58,92	1,88	62,52	3,35
6 días	46,18	1,55	61,72	1,63	59,88	2,76	69,54	2,55
7 días	57,52	1,74	63,62	2,49	61,46	4,71	66,78	1,44
8 días	60,04	4,88	65,95	4,38	60,80	2,26	74,16	0,58
9 días	61,50	2,00	66,22	2,98	61,94	1,69	75,14	3,65
10 días	65,44	3,66	65,92	4,22	61,14	2,99	76,50	0,21
11 días	70,30	2,27	69,16	3,80	61,52	1,88	82,48	1,28
12 días	76,05	2,22	72,56	0,91	61,08	4,52	82,48	3,18
13 días	81,74	2,64	72,22	1,69	61,08	4,52	83,96	2,39
14 días	82,78	2,63	72,80	3,31	61,68	1,85	85,94	1,16
21 días	94,62	2,43	77,08	1,62	60,88	3,71	88,90	2,12

Numéricamente se observa de manera progresiva el incremento sustancial del ángulo de contacto en los cuatro líquidos de contacto. En el caso del agua, el ángulo de contacto tras tres horas de contacto es de 41,70, mientras que después de 24 horas este valor es prácticamente el mismo. Por tanto, se corrobora como existe un incremento sustancial en los primeros momentos posteriores al tratamiento y posteriormente esta reordenación de las moléculas es más ralentizada. No obstante, esta reestructuración continúa actuando, tal y como se muestra que tras 21 días el valor es de 94,62°, un valor ligeramente inferior al de la muestra sin tratamiento. Esta tendencia de la recuperación hidrofóbica se observa en la representación gráfica.

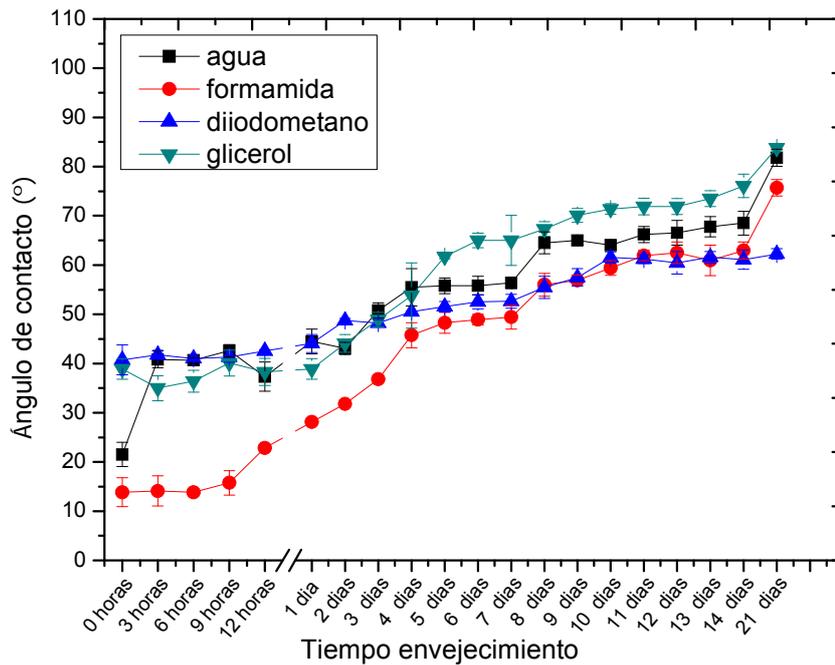


Figura 122. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad de paso.

Al representar gráficamente la variación de los valores del ángulo de contacto de los cuatro líquidos utilizados, se observa como a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta, la reestructuración y reordenamiento de las moléculas dan lugar a un mayor ángulo, hasta alcanzar, tras 21 días, valores ligeramente inferiores a los obtenidos en una muestra sin tratamiento.

La energía superficial de la muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s se muestra en la Tabla 62 y en la Figura 123.

Tabla 62. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
0 horas	48,51	29,78	18,72
3 horas	49,32	31,83	17,48
6 horas	49,30	34,77	14,53
9 horas	48,54	29,15	19,40
12 horas	50,76	31,88	18,87
1 día	48,45	28,88	19,57
2 días	50,75	37,93	12,82
3 días	49,17	31,26	17,90
4 días	47,12	33,99	13,13
5 días	45,25	33,00	12,25
6 días	43,26	32,42	10,84
7 días	37,71	23,96	13,74
8 días	34,83	21,28	13,56
9 días	33,99	20,54	13,45
10 días	32,22	17,14	15,09
11 días	28,98	13,52	15,47
12 días	27,21	9,67	17,54
13 días	26,50	6,50	20,00
14 días	25,83	6,06	19,77
21 días	26,43	1,53	24,90

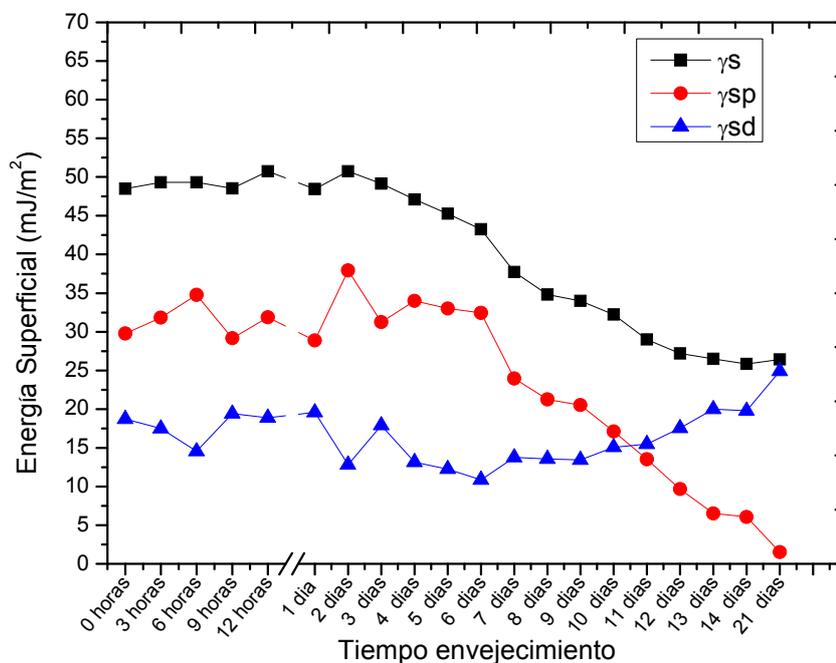


Figura 123. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.

Tal y como muestra la Figura 123, existe una diferencia de comportamiento de la componente polar y la componente dispersiva. Mientras que la componente dispersiva

permanece más o menos constante, tendiendo a tener mayor presencia en los mayores tiempos de envejecimiento, la componente polar, no obstante, tiende a disminuir sus valores a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, posiblemente debido a la reestructuración de moléculas polares formadas, que tienden, como citan algunos autores, a migrar hacia el interior, lo que coincide con la recuperación hidrofóbica ([168] Novak and Pollak, 2006)

Finalmente y para terminar el estudio de la recuperación hidrofóbica en diferentes condiciones de tratamiento de sustratos de LDPE mediante plasma atmosférico, se muestran en la Tabla 63 y en la Figura 124, los valores obtenidos para los cuatro líquidos de contacto estudiados, en unas muestras tratadas a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad de paso. En el caso del agua, se observa que el ángulo de partida es de 74,20°, mientras que transcurridos 21 días de envejecimiento en las condiciones de temperatura y humedad citadas, este ángulo asciende hasta un valor de 101,2°, dato muy similar al de una muestra sin tratamiento. Lo mismo ocurre con el glicerol, cuya diferencia en el valor del ángulo entre una muestra analizada inmediatamente y una analizada tras 21 días es de 23°. El diiodometano, recupera su ángulo de contacto en más de 8°, mientras que la formamida lo hace en 21°. Destaca una menor recuperación que en anteriores ensayos como motivo de que el tratamiento es el menos agresivo de los seis estudiados.

Tabla 63. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0 horas	74,20	1,01	58,38	4,66	52,88	3,93	66,66	2,29
3 horas	63,26	1,76	45,26	4,33	52,16	1,91	67,45	3,35
6 horas	70,92	1,81	49,04	2,04	53,28	2,06	66,86	2,30
9 horas	75,20	0,71	54,30	1,46	58,76	4,96	67,14	2,29
12 horas	76,64	2,76	51,00	1,39	56,84	1,06	71,38	2,74
1 día	75,02	2,16	59,90	3,00	50,92	1,47	74,20	1,01
2 días	77,64	2,89	57,58	0,63	53,88	2,89	69,26	4,24
3 días	63,02	1,52	60,64	0,43	60,72	2,21	74,08	2,21
4 días	71,42	7,50	65,24	0,62	62,98	4,52	75,56	0,81
5 días	72,44	1,81	63,34	1,43	62,56	3,92	77,52	1,77
6 días	71,42	0,46	66,04	1,68	62,24	4,50	76,74	2,24
7 días	68,82	3,48	65,62	1,78	60,98	0,93	77,83	2,14
8 días	74,28	3,10	66,70	3,54	60,48	1,68	75,34	1,75
9 días	76,78	2,80	68,10	1,96	61,22	3,93	75,62	2,33
10 días	80,08	1,25	69,28	3,84	61,56	1,41	77,22	1,69
11 días	83,74	3,43	69,90	1,29	60,98	0,93	85,02	0,72
12 días	90,23	1,80	75,06	3,09	62,64	4,22	84,76	3,06
13 días	93,20	1,64	77,46	2,84	63,08	3,29	84,00	2,00
14 días	100,63	3,33	77,48	1,97	61,00	1,77	87,98	1,41
21 días	101,28	2,01	79,86	2,12	60,62	3,83	89,96	1,45

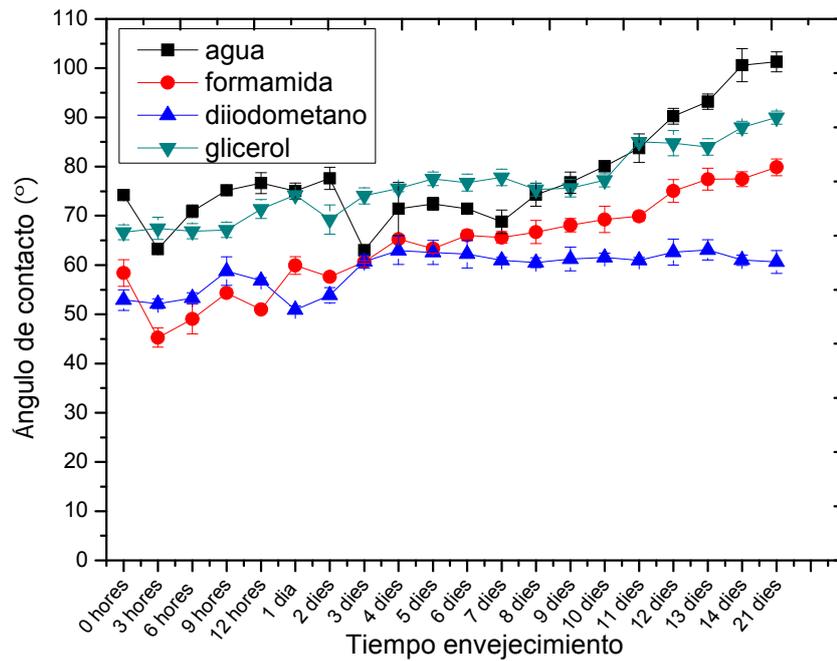


Figura 124. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad de paso.

De la misma forma que anteriores ensayos, se calcula el valor de la energía superficial y se evalúa la variación de sus componentes polares y dispersivas. Los resultados se muestran en la Tabla 64 y la Figura 125.

Tabla 64. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
0 horas	34,99	9,17	25,83
3 horas	36,43	16,02	20,41
6 horas	35,31	13,52	21,79
9 horas	31,76	10,07	21,70
12 horas	34,23	8,64	25,60
1 día	35,84	8,05	27,79
2 días	33,58	7,51	26,07
3 días	35,43	16,29	19,14
4 días	30,49	13,52	16,97
5 días	30,23	12,62	17,61
6 días	30,22	13,23	16,99
7 días	30,93	14,57	16,36
8 días	30,03	10,86	19,17
9 días	29,22	9,52	19,70
10 días	28,32	7,68	20,64
11 días	26,78	5,49	21,29
12 días	25,96	3,15	22,81
13 días	26,05	2,26	23,80
14 días	28,71	0,43	28,28
21 días	28,25	0,32	27,93

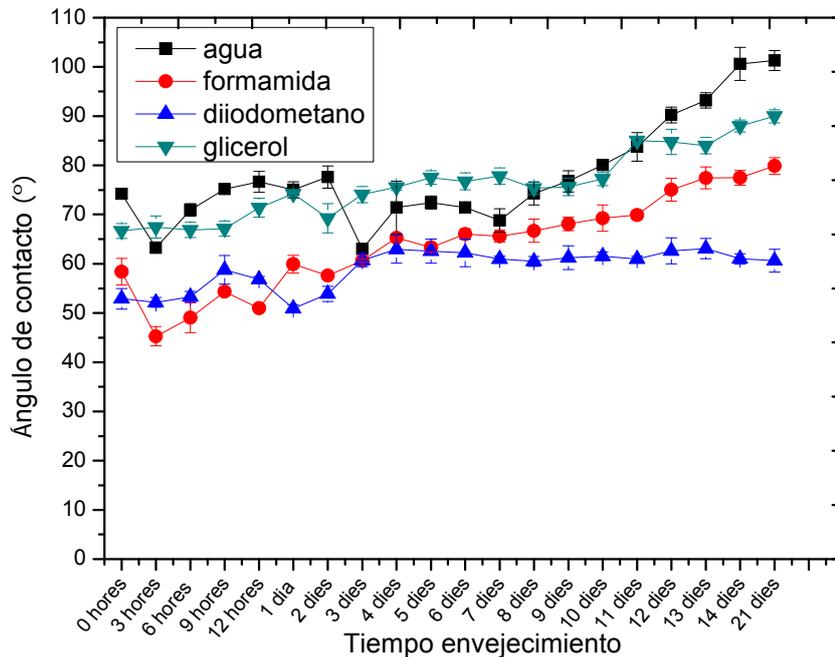


Figura 125. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.

La energía superficial desciende a causa de la pérdida de la activación superficial y la hidrofiliidad del sustrato tratado con plasma, debido a la reestructuración superficial. No obstante y debido a que nos encontramos ante un ensayo mucho menos agresivo que los anteriores, las diferencias entre las muestras analizadas inmediatamente y las analizadas tras 21 días, son inferiores. En cuanto a la componente polar, la tendencia es a disminuir su proporción a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, ya que desaparecen posibles moléculas oxidadas o bien son reordenadas hasta zonas interiores ([169] Little et al., 2009). La componente dispersiva permanece más o menos en valores constantes, como demuestra que en el sustrato de LDPE analizado tras el tratamiento, su valor es de $25,83 \text{ mJ/m}^2$ y en la muestra analizada tras 21 días, sea de $27,93 \text{ mJ/m}^2$, es decir una diferencia de tan sólo 2 mJ/m^2 .

3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS

En el anterior apartado se ha demostrado que el tratamiento de sustratos de LDPE mediante plasma, necesita de un estudio de la evolución de las características de la humectabilidad en función del tiempo de envejecimiento, debido a que el propio tratamiento en plasma crea especies altamente inestables, y su reestructuración o modificación actuarán de forma negativa disminuyendo la humectabilidad ([170] Hauser et al., 2009).

Tras comprobar cómo disminuye la humectabilidad y, por tanto, la energía superficial de las muestras después de un tiempo de envejecimiento en condiciones de temperatura y humedad normales, es necesario comprobar la influencia que tiene dicho proceso de recuperación hidrofóbica sobre las propiedades adhesivas de los sustratos de LDPE tratados, ya que humectabilidad y propiedades adhesivas, ha

quedado demostrado, que están relacionadas de forma directa ([171] *Cioffi et al., 2005*) ([172] *Chen, 2003*).

En el siguiente apartado, por tanto, se mostrarán los resultados de fuerza máxima obtenidos en ensayos de cizalla realizados sobre muestras sometidas a diferentes tiempos de envejecimiento. Los ensayos de cizalla se han realizado sobre muestras que han sido tratadas con plasma atmosférico en las condiciones, que en el anterior apartado, han demostrado ser las más eficientes y las que mejores propiedades humectantes adquieren, 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso y 10 mm y 100 mm/s. Por lo tanto, con el presente estudio se efectuará una relación entre el tiempo de envejecimiento y las propiedades adhesivas de las muestras, así como, la influencia de los parámetros de tratamiento de velocidad y distancia.

A continuación, en la Tabla 65 y la Figura 126 se muestran los resultados promedios de los ensayos realizados sobre sustratos de LDPE tratados a una velocidad de 100 mm/s y una distancia de 6 mm. Dichos sustratos han sido sometidos al ensayo de cizalla tras un tiempo de envejecimiento comprendido entre 0 y 21 días, tal y como se muestra en la siguiente tabla, transcurrido este tiempo de envejecimiento se aplicaba el adhesivo de poliuretano y tras 24 horas de curado del mismo se realiza el ensayo de cizalla.

Tabla 65. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla de sustratos de LDPE tratados con plasma atmosférico a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.

Tiempo Envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	desv
0	203,7	4,4
1	153,8	4,6
3	111,3	5,4
6	113,0	8,0
9	143,7	6,3
12	154,9	5,8
15	123,9	7,3
21	77,4	9,0

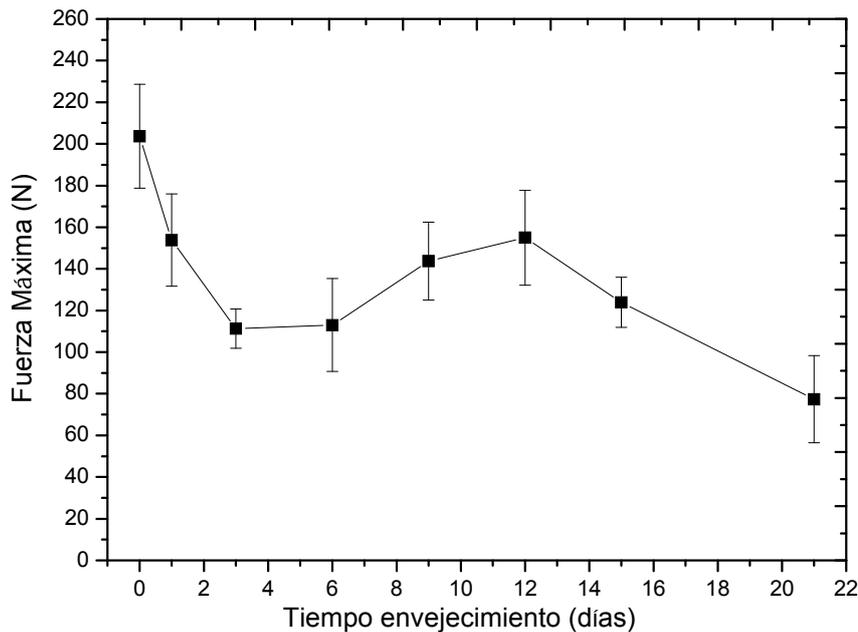


Figura 126. Representación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo de envejecimiento para muestras tratadas a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

Los resultados obtenidos demuestran como la mayor resistencia adhesiva de dos sustratos de LDPE sometidos a cizalla se da para una muestra ensayada inmediatamente después de ser tratada mediante plasma atmosférico, 203,7 N. Dicho valor desciende un 25%, al ser la muestra sometida a un envejecimiento durante 24 horas. La tendencia de los valores de la fuerza máxima necesaria para separar dos sustratos tiende a disminuir a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de las muestras, aunque se ve perfectamente en la Figura 126, como existen valores un poco superiores a los anteriores. No obstante transcurridos 21 días de envejecimiento, el valor de la fuerza máxima es un 62% inferior al valor de la muestra ensayada inmediatamente después del tratamiento en plasma atmosférico. Por tanto se establece una tendencia clara a disminuir el valor de la fuerza máxima a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. Además comparando los datos obtenidos de humectabilidad, energía superficial y fuerza máxima en cizalla en las muestras tras 21 días se obtiene otra conclusión apoyada por otros autores: tras un proceso prolongado de envejecimiento la energía superficial obtenida en el sustrato de LDPE es muy similar al de una muestra sin tratamiento, $27,7 \text{ mJ/m}^2$ y $27,4 \text{ mJ/m}^2$ respectivamente. No obstante los valores del ángulo de contacto son ligeramente inferiores, $77,6^\circ$ y $100,5^\circ$ respectivamente. Esto puede ser a que el tratamiento en plasma no solo realiza una inserción de moléculas polares sino que además provoca un microarranque de material, como ha sido demostrado en el estudio mediante AFM, que provoca un aumento de la rugosidad superficial ([173] Claire Tendero a, 2005). Esta rugosidad es la causante de la disminución del ángulo de contacto de las muestras envejecidas tras 21 días. Como consecuencia, tras este periodo de envejecimiento, la fuerza máxima necesaria para separar dos sustratos es muy superior al de dos sustratos de LDPE sin tratamiento, ya que la modificación física de la superficie del LDPE es un hecho permanente ([174] Friedrich et al., 1995). Por tanto, el envejecimiento provoca un empeoramiento de las condiciones adhesivas, pero la modificación física llevada a cabo en el LDPE garantiza un mejor comportamiento que la muestra sin tratamiento ([175] Gilliam and Yu, 2006).

A continuación, Tabla 66 y la Figura 127 muestran los resultados obtenidos en muestras envejecidas tras ser tratadas mediante plasma atmosférico en condiciones de 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad. De esta forma veremos la influencia de la distancia de tratamiento sobre los valores finales de fuerza máxima en ensayos de cizalla.

Tabla 66. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla de sustratos de LDPE tratados con plasma atmosférico a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.

Tiempo Envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	desv
0	218,4	3,7
1	113,2	7,1
3	122,7	7,3
6	110,2	5,4
9	113,9	7,0
12	125,6	7,2
15	103,7	4,8
21	73,5	5,4

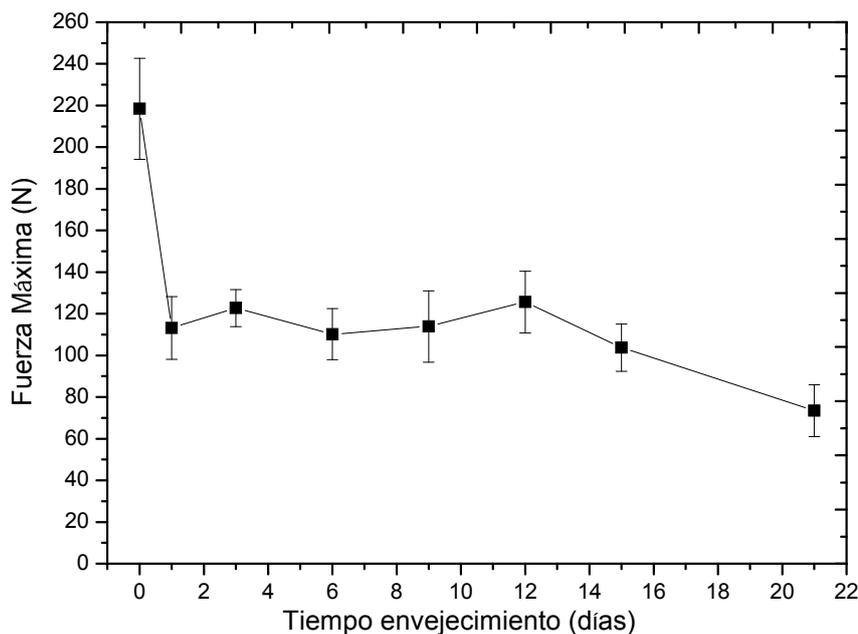


Figura 127. Representación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo de envejecimiento para muestras tratadas a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

La tendencia observada en los datos numéricos de la Tabla 66 y la representación de la Figura 127, muestran la misma evolución que en el anterior ensayo. La fuerza máxima desciende rápidamente entre las muestras ensayadas inmediatamente después del tratamiento en plasma y las muestras que se han envejecido durante 24 horas, en concreto, un descenso del 48,1%. A partir de las 24 horas, los resultados tienden a disminuir ligeramente, llegando incluso a aumentar algunos datos con respecto al anterior valor. No obstante, tras 21 días, se ha producido un descenso del

67% respecto de la muestra ensayada en tiempo cero. Mientras que el valor de la fuerza máxima en la muestra analizada sin envejecimiento, es ligeramente superior al de la muestra tratada a 6 mm de distancia, tras los 21 días, el valor es ligeramente inferior, 77,4 N y 73,5 N respectivamente. Obtener un valor superior de fuerza máxima con 10 mm que con 6 mm de distancia, está acorde con los valores de humectabilidad y con los valores de inserción de grupos polares obtenidos mediante XPS.

A modo de comparativa la Figura 128 muestra las dos gráficas superpuestas, para observar la influencia de las condiciones de tratamiento de plasma y del tiempo de envejecimiento sobre los valores finales de fuerza máxima necesaria para separar dos sustratos de LDPE. En ellas se observa la misma tendencia a disminuir los Newtons necesarios para producir el fallo de la unión adhesiva a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, y como los valores obtenidos son muy similares, ya que nos encontramos ante las dos condiciones de tratamiento que han demostrado ser más eficientes.

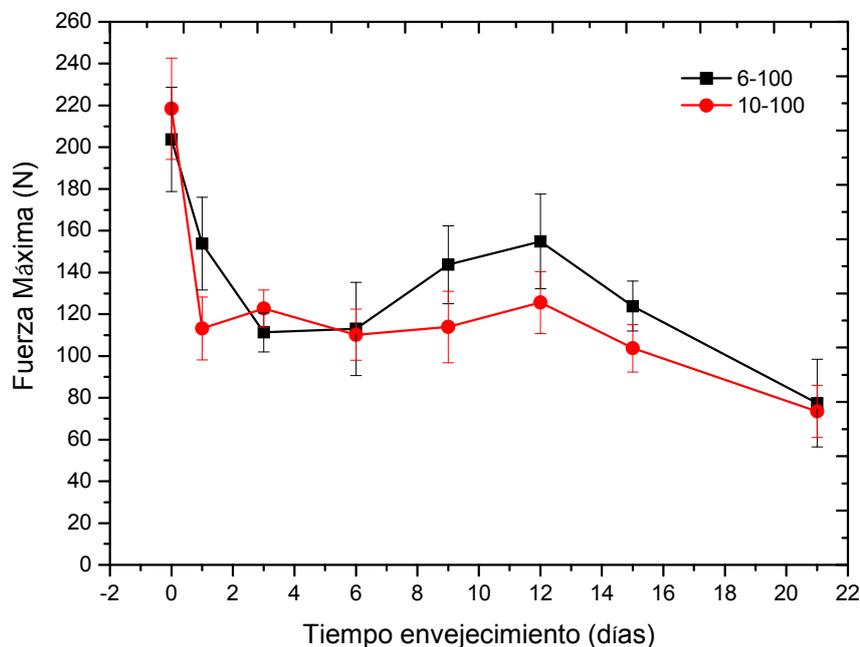


Figura 128. Comparación de las fuerzas máxima de cizalla en función del tiempo de envejecimiento para muestras tratadas a 6 mm y 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.

3.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Mediante el estudio de la recuperación hidrofóbica a una temperatura de 25°C y humedad del 25%, se demuestra la necesidad de analizar la humectabilidad de las muestras en función del tiempo de envejecimiento, debido a que el plasma atmosférico crea especies altamente inestables.

Mediante la medida del ángulo de contacto en diferentes condiciones de tratamiento, se demuestra la tendencia a aumentar el ángulo de contacto de los diferentes líquidos a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. Concretamente destacan los ensayos realizados en condiciones de baja velocidad (100 mm/s) y bajas distancias (6 mm y 10 mm), donde se producen los mayores incrementos de ángulos de contacto en función del tiempo. Por ejemplo, para las muestras tratadas a 6 mm y 100 mm/s de

velocidad, el agua pasa de valores de $20,62^\circ$, en una muestra analizada inmediatamente después del tratamiento a valores de más de 77° tras un envejecimiento de 21 días. Este incremento del ángulo de contacto destaca durante los primeros instantes de envejecimiento, donde por ejemplo, tras tres horas, el valor del ángulo del agua aumenta hasta más de 31° .

En función de los resultados obtenidos se determina que se produce un aumento de los valores del ángulo de contacto conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico. La reorientación o incluso la desaparición de especies inestables generadas por el tratamiento de plasma atmosférico con la consecuente reducción de la polaridad de la superficie tratada, es la que provoca el efecto del envejecimiento en dicha superficie.

De la misma forma se puede analizar la evolución de la energía superficial. Para el caso de las muestras tratadas a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad, la energía superficial de la muestra tratada y analizada inmediatamente es de $62,89 \text{ mJ/m}^2$, mientras que transcurridos 21 días de envejecimiento dicha energía desciende hasta valores muy cercanos al de la muestra sin tratamiento, $27,26 \text{ mJ/m}^2$. En general, la disminución de la energía superficial de los sustratos de LDPE al aumentar el envejecimiento de las muestras, supone una pérdida importante de humectabilidad de la superficie envejecida de la muestra tratada. Esta disminución de la energía superficial se produce en las seis condiciones de tratamiento estudiadas.

De los valores del ángulo de contacto y de la energía superficial se puede obtener una conclusión. Se observa cómo tras 21 días de envejecimiento, la mayoría de valores del ángulo de contacto del agua, sobre todo en las muestras tratadas en las condiciones de menor velocidad y distancia, son inferiores a los obtenidos en un sustrato de LDPE sin tratamiento, pero sin embargo, la energía superficial es muy similar. Esto es debido a dos factores: por un lado a que la componente polar tiene mayor proporción en las muestras tratadas y envejecidas que en las muestras no tratadas, y por otra a que el plasma no sólo produce modificaciones químicas, sino que también provoca un microarranque de material aumentando la rugosidad superficial de la muestra, lo que facilita una mayor humectabilidad.

En cuanto al estudio de las propiedades adhesivas de los sustratos envejecidos, se demuestra la relación directa entre tres parámetros: humectabilidad, tiempo de envejecimiento y propiedades adhesivas. En las dos condiciones de tratamiento estudiadas, la fuerza máxima para separar dos sustratos de LDPE envejecidos durante 21 días es muy inferior al de dos sustratos unidos y analizados sin envejecer. En concreto la fuerza máxima necesaria en las muestras tratadas a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad y envejecidas durante 21 días es un 63% inferior que en las muestras tratadas y no envejecidas.

De nuevo se observa el aporte del aumento de la rugosidad superficial provocada por el plasma a las propiedades adhesivas y la mayor contribución polar de la energía superficial. Aunque nos encontramos en muestras que tras 21 días de envejecimiento poseen valores de energía superficial similares a los de muestras sin tratamiento, los resultados de la fuerza máxima en ensayos de cizalla son muy superiores debido a que un aumento de la rugosidad superficial facilita el anclaje producido en los procesos adhesivos, además de una mayor contribución de la componente polar en los valores finales de energía superficial.

Mediante el estudio de recuperación hidrofóbica ha quedado demostrado que el tratamiento a bajas distancias (6 mm y 10 mm) y bajas velocidades (100 mm/s y 300 mm/s) es el tratamiento óptimo de los sustratos de LDPE. Mediante un tratamiento en

estas condiciones de procesado se consiguen modificaciones superficiales y un aumento de la humectabilidad, que incluso tras 21 días de tratamiento, mejora las propiedades humectantes y adhesivas de los sustratos de LDPE. El rango óptimo de almacenamiento en una posible aplicación industrial que utilice la tecnología de plasma atmosférico dependerá de las solicitaciones a las que la pieza este destinada. Por ejemplo, una pieza de LDPE tratada con plasma a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso, va a poder estar almacenada tres días si su uso industrial requiere una unión adhesiva capaz de resistir un máximo de 110 N. En cambio, si la aplicación a la que está destinada dicha pieza necesita de una unión adhesiva resistente hasta los 75 N, esta pieza va a poder estar almacenada durante más de 21 días.

V. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- Mediante el presente estudio se ha cuantificado el efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre sustratos de LDPE.
- Se ha demostrado como las distancias de 6 y 10 mm y la velocidad de 100 mm/s son las que tienen una mayor eficiencia en cuanto a la funcionalización lograda por la superficie del sustrato.
- La funcionalización de la superficie proporciona un aumento de la humectabilidad de las muestras, como consecuencia de un aumento de la rugosidad superficial y por injerto de especies polares en la superficie del LDPE.
- El tratamiento de plasma atmosférico aumenta las propiedades adhesivas del sustrato de LDPE como se ha demostrado mediante ensayos de pelado y cizalla.
- La modificación superficial llevada a cabo mediante el tratamiento de plasma atmosférico, no es un proceso permanente como se ha cuantificado mediante el estudio de envejecimiento.
- El tratamiento con plasma ha demostrado ser un método eficaz desde un punto de vista técnico y medioambiental (al no producir residuos) para la funcionalización y activación de las superficies del polietileno. Estos mecanismos favorecen posteriores procesos requeridos por la industria como impregnación de tintes, pinturas o mejora de propiedades adhesivas en uniones LDPE/LDPE o LDPE y otro tipo de material.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

RESPECTO A LA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO

Se han estudiado la influencia de dos variables del proceso de tratamiento mediante plasma atmosférico, como son la distancia de tratamiento entre tobera generadora de plasma y sustrato y velocidad de paso.

- El tratamiento con plasma atmosférico mejora notablemente la humectabilidad de la superficie de la lámina de LDPE. Las medidas de ángulos de contacto varían desde unos valores iniciales alrededor de 100°, para el caso del agua hasta un valor de después del tratamiento más agresivo de velocidad y distancia de 20,62°, lo que supone un descenso del 80%. Para el caso del glicerol el valor del ángulo de contacto varía desde los 86,72° de la muestra sin tratamiento hasta un valor de 35,84°, lo que supone un descenso de casi el 60%. El diiodometano parte de un ángulo en la muestra sin tratamiento de 62,00° y reduce su valor hasta casi un 40%. En el caso de la formamida la reducción del ángulo de contacto pasa de los 80,96° hasta ángulos inferiores a 14°, siendo una reducción cercana al 87%. Se ha demostrado mediante el análisis de los resultados en función de la distancia y de la velocidad como los procesos más efectivos se producen a bajas velocidades de tratamiento, 100 y

300 mm/s y distancias entre tobera y sustrato comprendidas entre 6 y 10 mm de distancia.

- La utilización de diferentes líquidos de ensayo en la determinación de los ángulos de contacto ha permitido estimar los valores de la energía superficial del sustrato de polietileno tratado con plasma. Los valores iniciales de energía superficial, en torno a 27 mJ/m^2 se ven incrementados hasta valores cercanos a 65 mJ/m^2 después de tratamientos a velocidades bajas y distancias entre 6 y 10 mm. Al igual que en los ángulos de contacto, la mejora en los valores de energía superficial se consigue para bajas velocidades de tratamiento y bajas distancias entre la fuente generadora de plasma y el sustrato.
- De los valores de la energía superficial, merece la pena destacar el incremento de la contribución polar (γ_s^p) lo cual es indicativo de que uno de los principales mecanismos de actuación del plasma es la activación de la superficie mediante inserción de grupos polares. Numéricamente se observan incrementos desde $0,5 \text{ mJ/m}^2$ de una muestra de LDPE sin tratamiento a más de 41 mJ/m^2 de un sustrato tratado a bajas velocidades y distancias.

RESPECTO A LA IDENTIFICACIÓN DE MECANISMOS DE ACTUACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA SUPERFICIE DEL POLIETILENO

- La pérdida de peso de las muestras de LDPE tratadas con plasma atmosférico pone de manifiesto que la funcionalización de la superficie no es el único mecanismo de actuación del plasma. Esta pérdida de peso está directamente relacionada con la eliminación de material debido a la acción del mecanismo de microarranque o "etching" provocado por las especies que impactan sobre la superficie del film produciendo roturas de cadenas poliméricas y, formando especies de bajo peso molecular que son arrancadas de la superficie.
- La pérdida de peso es más agresiva a menores distancias entre el sustrato y el polímero y a menores velocidades de tratamiento de la muestra. Con un tratamiento efectuado a 6 mm de distancia y a una velocidad de paso de 100 mm/s se consigue una pérdida de masa de $0,05 \text{ mg/cm}^2$. Obviamente a medida que el tratamiento se vuelve menos agresivo, la pérdida de masa es inferior. Para el caso más desfavorable, a 20 mm de distancia y 1000 mm/s de velocidad, la pérdida de masa se reduce hasta $0,004 \text{ mg/cm}^2$.
- Los cambios en la topografía de la superficie como consecuencia de la acción de los diferentes procesos en los que se aplica el plasma se aprecian de forma cualitativa con el empleo de microscopía electrónica de barrido (SEM), mostrando una clara modificación de la rugosidad superficial. En las muestras tratadas distancias de 6 y 10 mm y bajas velocidades se observa una rugosidad direccionada, homogénea y uniforme, provocada por el arranque de una pequeña cantidad de material, lo que forma esta especie de surcos en la superficie del polímero. A medida que se aumenta la distancia y la velocidad de tratamiento, la rugosidad superficial observada disminuye, modificándose también su morfología, ya que en las muestras tratadas a mayores distancias y velocidades las hendiduras son de menor tamaño. Aunque la técnica es útil para observar cualitativamente las modificaciones superficiales, no es capaz de realizar determinaciones cuantitativas de la extensión del proceso de abrasión provocado por el tratamiento con los diferentes tipos de plasma.

- La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) permite realizar un análisis tanto cualitativo como cuantitativo de la extensión de los fenómenos de abrasión ocasionados por el tratamiento con plasma. A medida que se disminuye la velocidad y la distancia de tratamiento se produce un incremento de los valores de la rugosidad superficial (R_{rms}) desde valores en torno a 26 nm para una muestra sin tratamiento hasta valores del orden de 123 nm para el sustrato de LDPE tratado a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad. Por ello, el análisis superficial mediante AFM, pone de manifiesto que a medida que disminuyen las variables de tratamiento de distancia y velocidad, se observa un incremento de la rugosidad, así como un incremento del arranque de material evidenciado, junto con el anterior análisis de pérdida de masa, con un incremento en la altura de los picos.
- La técnica FTIR-ATR es una técnica útil desde el punto de vista cualitativo, pero la baja intensidad del fenómeno de funcionalización (capas más externas del sustrato) no permiten llevar a cabo un análisis a nivel cuantitativo. Por tanto, al no ser una técnica apta para evaluar posibles modificaciones químicas y estructurales llevadas a cabo en el sustrato de LDPE tras el tratamiento mediante plasma atmosférico, no se aprecian diferencias en los espectros obtenidos en los diferentes ensayos.
- La caracterización de la activación superficial del LDPE tratado con plasma por medio de la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) permite llevar a cabo un análisis tanto cualitativo como cuantitativo del proceso de funcionalización y permite deducir el principal mecanismo de funcionalización seguido por los diferentes tipos de plasma empleados.
- El estudio de los espectros obtenidos muestra tres picos característicos: el primero correspondiente a la contribución del carbono con una energía de ligadura en torno a 285 eV, el segundo correspondiente a la transición del oxígeno, a 533 eV y un tercero, perteneciente a la transición del nitrógeno situada en torno a los 399 eV. El análisis superficial pone de manifiesto que a medida que las velocidades y distancias son más bajas se aprecia claramente un incremento considerable en el contenido de oxígeno en la superficie, mientras que la cantidad de nitrógeno sólo es apreciable en las condiciones de tratamiento de menor velocidad y distancia (6 y 10 mm de distancia y 100-300 mm/s).
- En este sentido, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que induce el tratamiento con plasma atmosférico se basa en la inserción de diferentes especies que contienen oxígeno. Cuantitativamente la inserción de oxígeno llega a valores del 40% atómico para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad, mientras que el porcentaje atómico de nitrógeno se establece en un máximo del 2% para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s. Otro de los efectos observados mediante el análisis de las diferentes muestras, es el efecto atenuador del aumento de la velocidad y la distancia de tratamiento lo que provoca una menor inserción tanto del oxígeno como del nitrógeno en la superficie del LDPE.
- Mediante el estudio más detallado de las especies insertadas por medio del tratamiento de plasma atmosférico, se observa como la mayoría de especies insertadas contienen oxígeno en forma de hidróxilos, hiperóxidos, ésteres o éteres. Las especies que contiene moléculas oxígeno con una mayor polaridad, como pueden ser los grupos carboxílicos, sólo son insertadas en las condiciones más agresivas del tratamiento, es decir, bajas velocidades y bajas

distancias. En estas condiciones el ratio de oxidación superficial aumenta, superando el 0,70. Estos resultados justifican el aumento de la componente polar de la energía superficial observada en el primer apartado y se demuestra como el tratamiento con plasma atmosférico provoca una formación de radicales libres que reaccionan con el oxígeno y el nitrógeno presentes en el aire.

- Mediante el estudio de los espectros obtenidos con difracción de rayos X (RDX) se concluye que no existen cambios sustanciales en el grado cristalino y la red cristalina del LDPE. Los difractogramas nos muestran la aparición de un pico característico del plano cristalino (2,0,0) en un rango angular (2θ) en torno a los 35,4-35,8°. Estos picos característicos de un LDPE ortorrómbico, no tiene grandes diferencias de intensidad y anchura en las muestras estudiadas. Además la no aparición de nuevos picos en las muestras tratadas, indica la no modificación de la estructura cristalina de ortorrómbica a monocíclica como podría llegarse a pensar. Por tanto se concluye que un tratamiento mediante plasma atmosférico de un sustrato de LDPE no afecta ni a su estructura cristalina ni a su grado de cristalinidad.

RESPECTO A LA CUANTIFICACIÓN DE LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES ADHESIVA DEL POLIETILENO.

- Las mejores prestaciones del adhesivo de poliuretano sobre dos sustratos de LDPE pegados y ensayados se consiguen para tiempos mínimos de curado en torno a las 24 horas, de tal manera que este será el tiempo a considerar para la puesta en servicio de las uniones, tanto en cizalla como en pelado en T.
- Mediante un tratamiento en plasma realizado a bajas distancias (6 y 10 mm) y a una velocidad de 100 mm/s, se consigue pasar de fuerzas de unión adhesiva nula para dos sustratos de LDPE sin tratamiento, a valores superiores a los 160 N para ensayos de pelado y valores prácticamente de 200 N en ensayos de cizalla. Todas las condiciones de tratamiento de plasma atmosférico estudiadas mejoran las propiedades adhesivas respecto a las muestras sin tratamiento, aunque a medida que se aumentan las distancias y velocidades de tratamiento, la fuerza máxima necesaria para separar los dos sustratos es menor.
- En los ensayos de cizalla se observa la misma tendencia. Mientras que la unión de dos sustratos de LDPE sin tratamiento posee una resistencia nula, las muestras tratadas a 6 y 10 mm y a una velocidad de 100 mm/s, consigue valores superiores a 200 N. De nuevo, todas las condiciones de velocidad y distancia consiguen mejorar las propiedades adhesivas de los sustratos de LDPE. A medida que se aumenta la velocidad y la distancia las fuerzas máximas de las uniones adhesivas registradas es menor.
- El aumento de las propiedades adhesivas se puede observar mediante un estudio morfológico de la superficie del poliuretano después de ser sometido al ensayo de pelado en "T" y cizalla. Se aprecia como a bajas velocidades y distancias la superficie del poliuretano se caracteriza por ser rugosa y con presencia considerable de pequeñas formaciones esféricas debidas a la rotura de las celdillas características del propio adhesivo. Este tipo de superficie es debido a una rotura del tipo cohesivo. A medida que la velocidad y la distancia aumentan, la superficie del poliuretano pasa a ser más lisa y con zonas donde el poliuretano se ha desprendido tras realizar el ensayo de pelado, como

motivo de una baja adhesión entre sustrato y adhesivo. Esto indica una rotura de tipo adhesiva. La máxima representación de este tipo de rotura adhesiva se da en las muestras de LDPE sin tratamiento previo de plasma atmosférico.

- En función de los resultados obtenidos se puede relacionar el aumento de la humectabilidad con el aumento de las propiedades adhesivas. Por un lado se debe al injerto de especies polares y por otro al aumento de la rugosidad, ambos parámetros que pueden servir como puntos de anclaje entre el sustrato y el adhesivo. Además se demuestra como las distancias de 6 y 10 mm y velocidades de 100 mm/s son las condiciones que mejores propiedades adhesivas aportan al sustrato de LDPE.

RESPECTO AL ENVEJECIMIENTO DE MUESTRAS DE LDPE TRATADAS MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO.

- Mediante el estudio de envejecimiento de muestras de LDPE tratadas previamente a diferentes condiciones de velocidad y distancia, se puede concluir que existe una pérdida de humectabilidad conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico. Destacar incrementos del ángulo de contacto llevados a cabo por el agua, que en una muestra analizada inmediatamente después del tratamiento y una envejecida a 25 °C de temperatura y 25% de humedad ambiente durante 21 días, pasa de un valor de 20,6° a más de 77°. La reorientación o incluso desaparición de ciertas especies polares insertadas en la superficie mediante el tratamiento de plasma atmosférico se establece como la causante de esta recuperación hidrofóbica y pérdida de polaridad de las muestras.
- La energía superficial obtenida disminuye conforme aumenta el tiempo de envejecimiento de las muestras, lo que repercute en una pérdida de hidrofiliadad, o también recuperación hidrofóbica. Existen incrementos de energía superficial desde 62,9 mJ/m² hasta 27,3 mJ/m² tras los 21 días de envejecimiento para las muestras tratadas a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.
- Aunque la muestra envejecida posea prácticamente la misma energía superficial que una muestra sin tratamiento, la componente polar sigue siendo superior. Esto, junto al microarranque de material llevado a cabo, garantizan que aunque la energía superficial sea idéntica a la de una muestra sin tratamiento, el sustrato poseerá mejores propiedades adhesivas.
- Mediante el estudio de las propiedades adhesivas en ensayos de cizalla realizados sobre muestras envejecidas, se demuestra la relación directa entre la pérdida de humectabilidad y pérdida de las propiedades adhesivas. Tras 21 días de tratamiento las muestras dan lugar a una fuerza máxima un 60% inferior al de muestras tratadas y no envejecidas.
- El estudio de la recuperación hidrofóbica de las muestras se demuestra de vital importancia para implantar la técnica de tratamiento con plasma atmosférico en posteriores procesos industriales, ya que se demuestra como el tratamiento en plasma no produce modificaciones permanentes, a excepción del microarranque de material, lo que repercute en una pérdida de humectabilidad y de propiedades adhesivas. El tiempo óptimo de almacenado de cada sustrato de LDPE tratado mediante plasma atmosférico va a depender de las sollicitaciones a las que esté destinada la unión adhesiva final.

VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

El desarrollo del presente trabajo ha permitido validar la hipótesis de mejora de las propiedades adhesivas de uniones LDPE/LDPE con un adhesivo de poliuretano por el tratamiento con plasma atmosférico. A continuación se van a enumerar diversas líneas de trabajo futuras que se consideran de gran interés técnico, que surgen de la presente investigación:

1. Tratamiento con plasma atmosférico utilizando otros gases.

Una nueva línea de trabajo futura sería analizar las propiedades superficiales de estos mismos sustratos con otros gases como nitrógeno, helio, metano, e incluso con mezclas de ellos. Cada tipo de gas podría efectuar una funcionalización de la superficie tratada diferente, ya que en función de la naturaleza química del gas, las especies injertadas en el sustrato tratado mediante plasma serán diferentes. Estas especies injertadas pueden dotar al sustrato de unas propiedades superficiales que no posea intrínsecamente. Además podría tener influencia en la durabilidad del tratamiento, el cual es uno de los aspectos claves en la utilización de cualquier tecnología con plasma. Además sería conveniente optimizar la formulación de gases para obtener determinadas propiedades sobre los sustratos, así como, identificar los diferentes mecanismos de actuación.

No sólo se debería estudiar el tipo de gas en el tratamiento de plasma sino las condiciones a las que el material está tratado, en que velocidades y distancias de tratamiento, ya que es posible que se llegue a degradar el material.

2. Aumentar la durabilidad del proceso de activación superficial en sustratos poliméricos tratados con plasma atmosférico.

Sería de gran interés y un gran avance si se consiguiese realizar un tratamiento en plasma cuyas propiedades hidrófilas no disminuyeran con el tiempo de envejecimiento. Sería importante aumentar el tiempo en el que permanecen las propiedades o incluso hacerlo permanente. Esto permitiría almacenar los materiales ya tratados durante un tiempo indeterminado, sin requerir una utilización en un determinado tiempo de procesado del material. Además evitaría posibles colapsos puntuales en el proceso productivo.

3. Estudio de las condiciones de envejecimiento.

Sería interesante realizar un estudio de la influencia de los parámetros de temperatura y humedad en el proceso de envejecimiento. De esta forma se podría evaluar como afectan las variables a la durabilidad del proceso de activación superficial de plasma atmosférico.

Complementariamente se podría realizar un estudio de envejecimiento de sustratos ya unidos mediante un adhesivo concreto. De esta manera se podría evaluar la posible degradación de la unión adhesiva. Mediante este estudio se obtendría información sobre si la unión adhesiva pierde propiedades adhesivas como efecto de la recuperación hidrofóbica, o no. En caso de no perder propiedades adhesivas en función del tiempo de envejecimiento, supondría una posible alternativa al almacenamiento de las muestras sin unir.

4. Comprobar el comportamiento de los materiales poliméricos en procesos posteriores al tratamiento de plasma atmosférico.

Las propiedades adhesivas no son las únicas que pueden mejorar en los sustratos poliméricos como consecuencia del tratamiento mediante plasma atmosférico. Existen otros procesos industriales los cuales también necesitan de una mejora de la humectabilidad del sustrato polimérico. Por ejemplo, en muchos materiales poliméricos cuyo aspecto final debe ser atractivo, es necesario realizar un proceso de recubrimiento o de acabado superficial. Un aumento de la humectabilidad del sustrato también influirá en una mejora de la interacción entre sustrato polimérico y el recubrimiento. Se podría realizar un estudio donde se cuantifique la mejora de la interacción entre un polímero tratado mediante plasma atmosférico y el recubrimiento imprimación.

En otros sustratos poliméricos es necesaria la impresión de artes gráficas. Esta impresión sobre el sustrato se ve influenciada por la baja interacción entre la propia impresión y el sustrato. En materiales poliméricos presentes en sectores como la automoción o el diseño gráfico, es clave que la impresión de ciertos componentes no se vea degradada en poco tiempo como motivo de la baja interacción física y/o química. Un tratamiento atmosférico mediante plasma atmosférico podría mejorar dicha interacción debido a la inserción de especies polares o a la modificación superficial del sustrato dotándolo de mayor rugosidad. Se podría realizar un estudio para cuantificar dicha mejora de interacción entre sustrato polimérico y la impresión realizada.

5. Tratamiento con plasma atmosférico sobre otros sustratos de interés industrial.

Existen otras poliolefinas como el propileno (PP) o polietilenos de alta densidad (HDPE) o ultra alto peso molecular (UHMWPE), o incluso otros polímeros de gran interés industrial como el polietilén tereftalato (PTFE) o el policloruro de vinilo (PVC), que también pueden requerir en ciertas aplicaciones de una mejora en sus propiedades hidrófilas para procesos industriales donde se requiera de una buena adhesión, impresión de artes gráficas o aplicación de tintes o pintura, tal y como se ha explicado anteriormente. Se podría realizar un estudio donde se identifiquen los diferentes mecanismos de actuación y se cuantifique la posible mejora de la humectabilidad de los diferentes sustratos poliméricos. De esta manera se podría obtener información sobre como influye la diversa naturaleza química del sustrato polimérico en los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de cuantificación química o física de la modificación superficial.

También se podría realizar una investigación de la influencia de los diversos parámetros de tratamiento mediante plasma atmosférico en diferentes sustratos no necesariamente de naturaleza polimérica. Se podrían tratar con plasma atmosférico tejidos textiles e incluso fibras naturales, para cuantificar la posible modificación superficial realizada mediante el tratamiento con plasma atmosférico. Se podría variar el gas utilizado en el equipo de plasma atmosférico con el fin de observar la influencia del tipo de gas en los resultados obtenidos.

VII. REFERENCIAS

- [1] CEP. (2010). "El sector del plástico 2010".
- [2] Juran, R. (1987). "Modern Plastics Encyclopedia 1988".
- [3] Domininghaus. (1992). "Plastics for Engineers: Materiales, Properties, Applications".
- [4] Smith, R. C. (2009). "Mechanistic electrical behavior of crosslinked polyethylene/silica nanocomposites," Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute.
- [5] Vasile, C. and Pascu, M. (2005). "Practical Guide to polyethylene".
- [6] Morris, P. J. T. (2004). "Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules".
- [7] van der Vegt, A. K. (2006). "From Polymer to Plastics".
- [8] Harper, C. A. (2007). "Modern Plastics Handbook".
- [9] CEP. (2009). "Estudio del sector del plástico 2009."
- [10] Richardson, L. (2003). "Industria del Plástico, Plástico industrial".
- [11] Abdel-Bary. (2003). "Handbook of Plastic Films".
- [12] Vettese, G. (2009). "Incorporation of polar comonomers into high density polyethylene with a cyclopentadenylamido titanium catalyst.," Queen's University Kingston Ontario Canada.
- [13] Mills. (2005). "Plastics. Microstructure and Applications", Oxford.
- [14] Girón, I. E. R. (2005). "Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad.," Universidad de San Carlos de Guatemala.
- [15] Fisher. (1997). "Comparison of the wear of aged and non-aged ultrahigh molecular weight polyethylene sterilized by gamma irradiation and by gas

- plasma.". *Journal Of Materials Science-Materials In Medicine*, 8, 375-378.
- [16] Tucker, N., Warwick, A. and Lindsey, K. (2002). "Introduction to Automotive Composites".
- [17] Peacock, A. (2008). "Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications (Plastics Engineering)."
- [18] James, M. (2007). "Physical Properties of Polymers Handbook".
- [19] Ashby, M. (2008). "Engineering Materials 1. An Introduction to Properties, Applications and Design.", 1.
- [20] Eyerer, P. (2010). "Polymers-Opportunities and Risks I".
- [21] Sanchis, R., Fenollar, O., Garcia, D., Sanchez, L. and Balart, R. (2008). "Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 28 (8), 445-451.
- [22] Claire Tendero a, Christelle Tixier a, Pascal Tristant a, Jean Desmaison a, Philippe Leprince b. (2005). "Atmospheric pressure plasmas: A review." *Spectrochimica Acta Part A*.
- [23] Norihiro Inagaki, S. U., Japan. (1996). "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization".
- [24] Hossain. (2006). "Plasma hydrophilization effect on different textile structures." *Plasmas Processes and Polymers*.
- [25] Lii. (2002). "Exposure of granular starches to low-pressure glow ethylene plasma." *European Polymer Journal*.
- [26] Park, J. K., Ju, W. T., Paek, K. H., Kim, Y. H., Choi, Y. H., Kim, J. H. and Hwang, Y. S. (2003). "Pre-treatments of polymers by atmospheric

- pressure ejected plasma for adhesion improvement." *Surface & Coatings Technology*, 174, 547-552.
- [27] Brzezinski, S., Polowinski, S., Kowalczyk, D. and Malinowska, G. (2009). "Effect of Corona Discharge Treatment on the Surface Strength and Performance Properties of Synthetic Fibre Textiles." *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, 17 (5), 62-68.
- [28] Chung, Y. M., Jung, M. J., Han, J. G., Lee, M. W. and Kim, Y. M. (2004). "Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property." *Thin Solid Films*, 447, 354-358.
- [29] Bozaci, E., Sever, K., Demir, A., Seki, Y., Sarikanat, M. and Ozdogan, E. (2009). "Effect of the Atmospheric Plasma Treatment Parameters on Surface and Mechanical Properties of Jute Fabric." *Fibers And Polymers*, 10 (6), 781-786.
- [30] Martin, P. M. (2010). "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings".
- [31] Ogata, K. and Terashima, K. (2009). "Development of a Transformable Plasma Device for Materials Processing." *Ieee Transactions On Plasma Science*, 37 (7), 1203-1207.
- [32] Gao, S. H., Zhou, K. S., Lei, M. K. and Wen, L. S. (2009). "Comparative Study of the Superhydrophobic-Modification of Silicone Rubber Surfaces by CF₄ ICP and CCP." *Plasma Processes And Polymers*, 6 (8), 530-536.
- [33] Gao, Z. Q., Peng, S. J., Sun, J., Yao, L. and Qiu, Y. P. (2009). "Influence of processing parameters on atmospheric pressure plasma etching of polyamide 6 films." *Applied Surface Science*, 255 (17), 7683-7688.
- [34] Mitchel Shen, A. T. B. (1979). "Plasma Polymerization".
- [35] Tran, N. D., Dutta, N. K. and Choudhury, N. R. (2005). "Plasma-polymerized perfluoro(methylcyclohexane) coating on ethylene propylene diene elastomer surface: Effect of plasma processing condition on the

- deposition kinetics, morphology and surface energy of the film." *Thin Solid Films*, 491 (1-2), 123-132.
- [36] Odian, G. (2010). "Principles of polymerization".
- [37] Liu, J., Niu, J. H. and Feng, Z. X. (2003). "Surface modification of microporous polypropylene membranes by the grafting of poly(gammastearyl-L-glutamate)." *European Polymer Journal*.
- [38] Gancarz. (2003). "Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization - II. Amines plasma." *European Polymer Journal*.
- [39] Hollander, A. and Kropke, S. (2009). "Surface Modification with Pressure Pulse Plasmas." *Plasma Processes And Polymers*, 6 (6-7), 451-459.
- [40] Wang, A. X., Gao, J. Z., Yuan, L. and Yang, W. (2009). "Synthesis and Characterization of Polymethylmethacrylate by Using Glow Discharge Electrolysis Plasma." *Plasma Chemistry And Plasma Processing*, 29 (5), 387-398.
- [41] Drachev. (2005). "Crystal phase transformations within propylene/hexene-1 copolymers films as induced by direct current discharge treatment." *European Polymer Journal*, 41 (7), , 1688-1698.
- [42] Walsh, J. L., Liu, D. X., Iza, F., Rong, M. Z. and Kong, M. G. "Contrasting characteristics of sub-microsecond pulsed atmospheric air and atmospheric pressure helium-oxygen glow discharges." *Journal Of Physics D-Applied Physics*, 43 (3).
- [43] Pandiyaraj, K. N., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R. and Bousmina, M. (2008). "The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film." *Surface & Coatings Technology*, 202 (17), 4218-4226.
- [44] Reichen, P., Sonnenfeld, A. and von Rohr, P. R. (2009). "Remote Plasma Device for Surface Modification at Atmospheric Pressure." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S382-S386.

- [45] Ma, Z. H., Han, H. S., Tan, K. L., Kang, E. T. and Neoh, K. G. (1999). "Surface graft copolymerization induced adhesion of polyaniline film to polytetrafluoroethylene film and copper foil." *European Polymer Journal*, 35 (7), 1279-1288.
- [46] Lynch, J. B. (1999). "Atmospheric pressure plasma treatment of polyethylene via a pulse dielectric barrier discharge: Comparison using various gas compositions versus corona discharge in air." *Journal Of Applied Polymer Science*, 71 (2), 319-331.
- [47] Yang, S. and Gupta, M. C. (2004). "Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source." *Surface & Coatings Technology*, 187 (2-3), 172-176.
- [48] Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P. and Moraczewski, K. (2009). "Some Effects of Corona Plasma Treatment of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposite Films." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S387-S391.
- [49] Sapiuha, S., Cerny, J., Klembergsapiuha, J. E. and Martinu, L. (1993). "Corona versus low-pressure plasma treatment - effect on surface properties and adhesion of polymers." *Journal of Adhesion*, 42 (1-2), 91-102.
- [50] Teodoru, S., Kusano, Y., Rozlosnik, N. and Michelsen, P. K. (2009). "Continuous Plasma Treatment of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) Fibres for Adhesion Improvement." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S375-S381.
- [51] Stohr, U., Dohse, A., Hoppe, P., Gehringer, A., Thomas, M., Klages, C. P. and Reinecke, H. (2010). "Porous Photoresist Stamps for Selective Plasma Treatment." *Plasma Processes And Polymers*, 7 (1), 9-15.
- [52] Urushihara, Y. and Nishino, T. (2009). "Surface properties of O₂-plasma-treated thermoplastic fluoroelastomers under mechanical stretching." *Polymer*, 50 (14), 3245-3249.

- [53] Lachmann, K., Michel, B. and Klages, C. P. (2009). "Density and Aging Behavior of Primary Amino Groups on Afterglow Plasma-Treated Low-Density Polyethylene (LDPE)." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S401-S405.
- [54] Saxena, N., Prabhavathy, C., De, S. and DasGupta, S. (2009). "Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes." *Separation And Purification Technology*, 70 (2), 160-165.
- [55] Ko, T. M. and Cooper, S. L. (1993). "Surface-properties and platelet-adhesion characteristics of acrylic-acid and allylamine plasma-treated polyethylene." *Journal Of Applied Polymer Science*, 47 (9), 1601-1619.
- [56] Keidar, M. and Beilis, II. (2009). "Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes." *Journal Of Applied Physics*, 106 (10).
- [57] Tang, S., Lu, N., Myung, S. W. and Choi, H. S. (2006). "Enhancement of adhesion strength between two AISI 316 L stainless steel plates through atmospheric pressure plasma treatment." *Surface & Coatings Technology*, 200 (18-19), 5220-5228.
- [58] Chen, T. H., Liu, C. H., Teng, J. T., Su, C. H., Huang, C., Sheu, H. L. and Lin, S. (2009). "Atmospheric-pressure spin plasma jets processing of polymethylmethacrylate surface using experimental design methodology." *Surface And Interface Analysis*, 41 (11), 886-892.
- [59] Gonzalez, E. and Hicks, R. F. (2010). "Surface Analysis of Polymers Treated by Remote Atmospheric Pressure Plasma." *Langmuir*, 26 (5), 3710-3719.
- [60] Huang, C., Chang, Y. C. and Wu, S. Y. (2010). "Contact angle analysis of low-temperature cyclonic atmospheric pressure plasma modified polyethylene terephthalate." *Thin Solid Films*, 518 (13), 3575-3580.

- [61] Yamada, K., Kimura, J. and Hirata, M. (2003). "Autohesive properties of polyolefins photografted with hydrophilic monomers." *Journal Of Applied Polymer Science*, 87 (14), 2244-2252.
- [62] Duan, Y. X., Huang, C. and Yu, Q. S. (2007). "Cold plasma brush generated at atmospheric pressure." *Review Of Scientific Instruments*, 78 (1).
- [63] Bonizzoni, G. and Vassallo, E. (2002). "Plasma physics and technology; industrial applications." *Vacuum*, 64 (3-4), 327-336.
- [64] Ionita, E. R., Ionita, M. D., Stancu, E. C., Teodorescu, M. and Dinescu, G. (2009). "Small size plasma tools for material processing at atmospheric pressure." *Applied Surface Science*, 255 (10), 5448-5452.
- [65] Bewilogua, K. (2009). "Surface technology for automotive engineering." *Cirp Annals-Manufacturing Technology*, 58 (2), 608-627.
- [66] Kan, C. W. and Yuen, C. W. M. (2009). "A comparative study of wool fibre surface modified by physical and chemical methods." *Fibers And Polymers*, 10 (5), 681-686.
- [67] Gisbert, R. S. (2006). "Investigación de los mecanismos de actuación del plasma de baja presión por descarga luminiscente sobre films poliméricos. Optimización de laminados film-espuma de polietileno para aplicaciones en el sector del automóvil"., Universidad Politecnica de Valencia.
- [68] Martín Martínez, J. M. and Orgilés Barceló, A. C. (2005). "Adhesión. Tecnología y Fundamentos."
- [69] O'Connell, C., Sherlock, R., Ball, M. D., Aszalos-Kiss, B., Prendergast, U. and Glynn, T. J. (2009). "Investigation of the hydrophobic recovery of various polymeric biomaterials after 172 nm UV treatment using contact angle, surface free energy and XPS measurements." *Applied Surface Science*, 255 (8), 4405-4413.

- [70] Albella, J. M. (2004). "Láminas Delgadas y Recubrimientos".
- [71] Allen, K. W. (1992). "Joining of Plastics".
- [72] Dunn, D. J. (2003). "Adhesives and Sealants - Technology, Applications and Markets".
- [73] Martínez, J. M. M. (2001). "II Jornadas sobre Adhesivos." U. d. Alicante, ed., Alicante.
- [74] Bilurbina, F. L. y. L. (2006). "Adhesivos industriales." B. Marcombo, ed.
- [75] Ebnesajjad, S. (2011). "Handbook of Adhesives and Surface Preparation, Technology, Applications and Manufacturing".
- [76] Vannessa Goodship. (2010). "The Instant Expert: Plastics, Processing and Properties".
- [77] IHC. (1990). "Materials Handbook "Adhesives and Sealants".".
- [78] Nihlstrand, A., Hjertberg, T. and Johansson, K. (1997). "Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition .2. Lacquer adhesion and locus of failure." *Journal of polymer*, 38 (14), 3591-3599.
- [79] Troughton, M. J. (2008). "Handbook of Plastic Joining 2nd Edition".
- [80] Press, O. (1998). "Polymer Data Handbook".
- [81] Encinas, N. (2009). "Estudio Estadístico del comportamiento mecánico de adhesivos elásticos sobre superficies poliméricas." M. Universidad Carlos III, ed., Alicante.
- [82] Bin Lee, S. and Kim, Y. K. (2009). "Adhesion Improvement of Polyimide/Metal Interface by He/O-2/NF3 Atmospheric Pressure Plasma." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S525-S529.
- [83] Sanoguera-García, D. (2004). "Investigación de los mecanismos de compatibilización de materiales reciclados de policloruro de vinilo

procedentes de láminas flexibles con materiales estirénicos, para aplicaciones en conducciones hidrosanitarias," Universidad Politecnica de Valencia.

- [84] Zhang, S. Z., Cheng, C., Lan, Y. and Meng, Y. D. (2009). "A Comparative Study of Hydrophilic Modification of Polypropylene Membranes by Remote and Direct Ar Plasma." *Plasma Science & Technology*, 11 (5), 576-581.
- [85] Yang, S. J. and Yin, H. (2007). "Two atmospheric-pressure plasma sources for polymer surface modification." *Plasma Chemistry And Plasma Processing*, 27 (1), 23-33.
- [86] Wildberger, A., Geisler, H. and Schuster, R. H. (2007). "Modification of elastomer surfaces using atmospheric plasma." *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 60 (1-2), 24.
- [87] Turner. (2003). "Electron Microscope Techniques for Surface Characterization." *Surface Analysis Methods in Materials Science*.
- [88] Guimond, S. and Wertheimer, M. R. (2004). "Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge." *Journal Of Applied Polymer Science*, 94 (3), 1291-1303.
- [89] Raffaele-Addamo, A., Selli, E., Barni, R., Riccardi, C., Orsini, F., Poletti, G., Meda, L., Massafra, M. R. and Marcandalli, B. (2006). "Cold plasma-induced modification of the dyeing properties of poly(ethylene terephthalate) fibers." *Applied Surface Science*, 252 (6), 2265-2275.
- [90] Dudek, M. M., Gandhiraman, R. P., Volcke, C., Daniels, S. and Killard, A. J. (2009). "Evaluation of a Range of Surface Modifications for the Enhancement of Lateral Flow Assays on Cyclic Polyolefin Micropillar Devices." *Plasma Processes And Polymers*, 6 (10), 620-630.

- [91] Simon, D., Liesegang, J., Pigram, P. J., Brack, N. and Pura, J. L. (2001). "XPS and surface resistivity measurements of plasma-treated LDPE and ageing effects." *Surface And Interface Analysis*, 32 (1), 148-153.
- [92] Moreno-Couranjou, M., Choquet, P., Guillot, J. and Migeon, H. N. (2009). "Surface Modification of Natural Vulcanized Rubbers by Atmospheric Dielectric Barrier Discharges Plasma Treatments." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S397-S400.
- [93] Warren, B. E. (1969). "X-ray diffraction".
- [94] Murthya, N. S. and Minora, H. (1989). "General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers." *Polymer Degradation and Stability*, 31 (6), 996-1002.
- [95] Hammond, C. (1990). "Introduction to Crystallography", Oxford
- [96] Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T. and Serratosa, J. M. (1993). "Introducción a la ciencia de los materiales ", 20.
- [97] Mathot, V. (1994). "Calorimetry and thermal analysis of polymers".
- [98] Charsley, E. L. and Warrington, S. (1992). "Thermal analysis, techniques and applications".
- [99] Kissinger, H. E. (1957). "Reaction kinetics in differential thermal analysis.", 29 (11).
- [100] Nairn, J. A. (2003). "Polymer Characterization".
- [101] Coats, A. W. and Redfern, J. P. (1965). "Kinetic parameters from thermogravimetric data. II.", 3.
- [102] Socrates, G. (1997). "Infrared characteristic group frequencies: tables and charts", Chichester.

- [103] Camacho, W. and Karlsson, S. (2001). "NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste." *Polymer Engineering and Science*, 41 (9), 1626-1635.
- [104] Balart, R and Lopez, J. (2001). "Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros".
- [105] Krump, H., Hudec, I., Jasso, M., Dayss, E. and Luyt, A. S. (2006). "Physical-morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix." *Applied Surface Science*, 252 (12), 4264-4278.
- [106] Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M. and Akcelrud, L. (2002). "Polyethylene characterization by FTIR." *Polymer Testing* 21 557–563.
- [107] Lin, J. C., Ko, T. M. and Cooper, S. L. (1994). "Polyethylene surface sulfonation - surface characterization and platelet-adhesion studies." *Journal Of Colloid And Interface Science*, 164 (1), 99-106.
- [108] Nwankire, C. E. and Dowling, D. P. (2010). "Influence of nm-Thick Atmospheric Plasma Deposited Coatings on the Adhesion of Silicone Elastomer to Stainless Steel." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24 (7), 1291-1302.
- [109] Khunova, V., Hurst, J., Janigova, I. and Smatko, V. (1999). "Plasma treatment of particulate polymer composites for analyses by scanning electron microscopy II. A study of highly filled polypropylene/calcium carbonate composites." *Polymer Testing*, 18 (7), 501-509.
- [110] Abenojar, J., Torregrosa-Coque, R., Martinez, M. A. and Martin-Martinez, J. M. (2009). "Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma." *Surface & Coatings Technology*, 203 (16), 2173-2180.

- [111] Takke, V., Behary, N., Perwuelz, A. and Campagne, C. (2009). "Studies on the Atmospheric Air-Plasma Treatment of PET (Polyethylene Terephthalate) Woven Fabrics: Effect of Process Parameters and of Aging." *Journal Of Applied Polymer Science*, 114 (1), 348-357.
- [112] Inagaki, N., Narushim, K., Tuchida, N. and Miyazak, K. (2004). "Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces." *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 42 (20), 3727-3740.
- [113] Liu, D. P., Yin, Y. J., Li, D. M., Niu, J. H. and Feng, Z. X. (2009). "Surface modification of materials by dielectric barrier discharge deposition of fluorocarbon films." *Thin Solid Films*, 517 (13), 3656-3660.
- [114] Wang, Y., Liu, Z. M., Xu, Z. K. and Yao, K. (2009). "Surface modification of acrylate intraocular lenses with dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure." *Science In China Series B-Chemistry*, 52 (8), 1235-1243.
- [115] Cheng, C., Zhang, L. Y. and Zhan, R. J. (2006). "Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet." *Surface & Coatings Technology*, 200 (24), 6659-6665.
- [116] Wang, J. K., Liu, X. Y. and Choi, H. S. (2008). "Graft copolymerization kinetics of acrylic acid onto the poly(ethylene terephthalate) surface by atmospheric pressure plasma inducement." *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 46 (15), 1594-1601.
- [117] Hurley, C. R. and Leggett, G. J. (2009). "Quantitative Investigation of the Photodegradation of Polyethylene Terephthalate Film by Friction Force Microscopy, Contact-Angle Goniometry, and X-ray Photoelectron Spectroscopy." *Acs Applied Materials & Interfaces*, 1 (8), 1688-1697.
- [118] Wertheimer, M. R. and Bartnikas, R. (1997). "Degradation effects of plasma and corona on polymers." *Plasma Processing of Polymers*, R. F. P. F. F. Dagostino, ed., Springer, Dordrecht, 435-450.

- [119] Kostov, K. G., dos Santos, A. L. R., Honda, R. Y., Nascente, P. A. P., Kayama, M. E., Algatti, M. A. and Mota, R. P. (2010). "Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air." *Surface & Coatings Technology*, 204 (18-19), 3064-3068.
- [120] Gao, Z. Q., Peng, S. J., Sun, J., Yao, L. and Qiu, Y. P. (2010). "The influence of moisture on atmospheric pressure plasma etching of PA6 films." *Current Applied Physics*, 10 (1), 230-234.
- [121] Junkar, I., Vesel, A., Cvelbar, U., Mozetic, M. and Strnad, S. (2009). "Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers." *Vacuum*, 84 (1), 83-85.
- [122] Encinas, N., Diaz-Benito, B., Abenojar, J. and Martinez, M. A. (2010). "Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch." *Surface & Coatings Technology*, 205 (2), 396-402.
- [123] Wei, Q. F., Gao, W. D., Hou, D. Y. and Wang, X. Q. (2005). "Surface modification of polymer nanofibres by plasma treatment." *Applied Surface Science*, 245 (1-4), 16-20.
- [124] Kilic, B., Aksit, A. C. and Mutlu, M. (2009). "Surface modification and characterization of cotton and polyamide fabrics by plasma polymerization of hexamethyldisilane and hexamethyldisiloxane." *International Journal Of Clothing Science And Technology*, 21 (2-3), 137-145.
- [125] Pastor, J. M., Jawhari, T. and Merino, J. C. (2003). "Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la microespectroscopía vibracional (Raman, FTIR y FT-Raman)." *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (3).

- [126] Gulmine, J. V., Janissekb, P. R., Heise, H. M. and Akcelrudd, L. (2002). "Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering." *Polymer Degradation and Stability* 79, 385–397.
- [127] Krishnan, K. and Hill, S. L. (1990). "Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy", San Diego.
- [128] Sarra-Bournet, Lippitz, C. and Turgeon, S. (2006). "Comparison of atmospheric-pressure plasma versus low-pressure RF plasma for surface functionalization of PTFE for biomedical applications." *Plasma Processes And Polymers*, 3, 3461-3469.
- [129] Borris, J., Dohse, A., Hinze, A., Thomas, M., Klages, C. P., Mobius, A., Elbick, D. and Weidlich, E. R. (2009). "Improvement of the Adhesion of a Galvanic Metallization of Polymers by Surface Functionalization Using Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S258-S263.
- [130] De Geyter, N., Morent, R., Jacobs, T., Axisa, F., Gengembre, L., Leys, C., Vanfleteren, J. and Payen, E. (2009). "Remote Atmospheric Pressure DC Glow Discharge Treatment for Adhesion Improvement of PDMS." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S406-S411.
- [131] Quitzau, M., Wolter, M. and Kersten, H. (2009). "Plasma Treatment of Polyethylene Powder Particles in a Hollow Cathode Glow Discharge." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S392-S396.
- [132] Nihlstrand, A., Hjertberg, T. and Johansson, K. (1997). "Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition .1. Bulk and surface characterization." *Polymer*, 38 (14), 3581-3589.
- [133] Matsunaga, M. and Whitney, P. J. (2000). "Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation " *Polymer Degradation and Stability*, 70 (3), 325-332.

- [134] Lee, K. T., Goddard, J. M. and Hotchkiss, J. H. (2009). "Plasma Modification of Polyolefin Surfaces." *Packaging Technology And Science*, 22 (3), 139-150.
- [135] Truica-Marasescu, F., Guimond, S., Jedrzejowski, P. and Wertheimer, M. R. (2005). "Hydrophobic recovery of VUV/NH₃ modified polyolefin surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen." *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms*, 236, 117-122.
- [136] Borcia, G. and Anderson, A. (2003). "The surface oxidation of selected polymers usina an atmospheric pressure air dilectric barrier discharge. Part II." *Applied Surface Science*, 225 (1-4), 203-214.
- [137] Friedrich, J., Mix, R., Schulze, R. D. and Rau, A. (2010). "Ultra-Thin Polymer Layer Deposition by Aerosol-Dielectric Barrier Discharge (DBD) and Electrospray Ionization (ESI) at Atmospheric Pressure." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24 (7), 1329-1350.
- [138] Hong, S. I., Kim, K. B., Lee, Y., Cho, S. Y., Ko, J. A., Hong, S. K. and Park, H. J. (2009). "Surface Modification of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Treated with Plasma Source Ion Implantation." *Journal Of Applied Polymer Science*, 113 (5), 2988-2996.
- [139] Milani, R., Gleria, M., Sassi, A., De Jaeger, R., Mazzah, A., Gengembre, L., Frere, M. and Jama, C. (2007). "Surface functionalization with phosphazenes, Part 3: surface modification of plasma-treated polyethylene with fluorinated alcohols using chlorinated phosphazenes as coupling agents." *Chemistry Of Materials*, 19 (20), 4975-4981.
- [140] Akishev, Y., Grushin, M., Dyatko, N., Kochetov, I., Napartovich, A., Trushkin, N., Duc, T. M. and Descours, S. (2008). "Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films." *Journal Of Physics D-Applied Physics*, 41 (23).

- [141] Kim, E. S., Kim, Y. J., Yu, Q. S. and Deng, B. L. (2009). "Preparation and characterization of polyamide thin-film composite (TFC) membranes on plasma-modified polyvinylidene fluoride (PVDF)." *Journal Of Membrane Science*, 344 (1-2), 71-81.
- [142] Fontana, L., Diep, Q., Vinh, M., Santoro, S., Scandolo, F., Gorelli, R., Bini, A. and Hanfland, M. (2007). "High-pressure crystalline polyethylene studied by x-ray diffraction and ab initio simulations." *The American Physical Society*, 75.
- [143] Albertsson, A.-C., Barenstedt, C., Sigbritt, K. and Torbjörn, L. (1995). "Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene." *Polymer Degradation and Stability*, 36 (16), 3075-3083.
- [144] Ataefard, M. M., S. Mirabedini, M. Ebrahimi, M. Asiaban, S. (2009). "Investigating the effect of power/time in the wettability of Ar and O-2 gas plasma-treated low-density polyethylene." *Progress in Organic Coatings*, 64 (4), 482-488.
- [145] Madani, M. (2009). "Structure, optical and thermal decomposition characters of LDPE graft copolymers synthesized by gamma irradiation." *Bulletin of Material Science*, 33 (1), 65-73.
- [146] Friedrich, J. F., Unger, W., Lippitz, A., Gross, T., Rohrer, P., Saur, W., Erdmann, J. and Gorsler, H. V. (1995). "The improvement in adhesion of polyurethane-polypropylene composites by short-time exposure of polypropylene to low and atmospheric-pressure plasmas." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9 (5), 575-598.
- [147] Garg, S., Hurren, C. and Kaynak, A. (2007). "Improvement of adhesion of conductive polypyrrole coating on wool and polyester fabrics using atmospheric plasma treatment." *Synthetic Metals*, 157 (1), 41-47.
- [148] Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B. and Pigram, P. J. (2009). "Adhesion of polymers." *Progress In Polymer Science*, 34 (9), 948-968.

- [149] Novak, I., Steviar, M., Chodak, I., Krupa, I., Nedelcev, T., Spirkova, M., Chehimi, M. M., Mosnacek, J. and Klienova, A. (2007). "Study of adhesion and surface properties of low-density poly(ethylene) pre-treated by cold discharge plasma." *Polymers For Advanced Technologies*, 18 (2), 97-105.
- [150] Bronco, S., Bertoldo, M., Taburoni, E., Cepek, C. and Sancrotti, M. (2004). "The effects of cold plasma treatments on LDPE wettability and curing kinetic of a polyurethane adhesive." *Macromolecular Symposia*, 218, 71-80.
- [151] Dmitriev, S. N., Kravets, L. I., Sleptsov, V. V. and Elinson, V. M. (2002). "Water permeability of poly(ethylene) terephthalate track membranes modified in plasma." *Desalination*, 146 (1-3), 279-286.
- [152] Fundeanu, I., Klee, D., Kwakernaak, A. and Poulis, J. A. (2010). "The effect of substituted poly(p-xylylene) on the quality of bonded joints when used as a primer replacement." *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 30 (2), 111-116.
- [153] Erden, S., Ho, K. C., Lamoriniere, S., Lee, A. F., Yildiz, H. and Bismarck, A. (2010). "Continuous Atmospheric Plasma Oxidation of Carbon Fibres: Influence on the Fibre Surface and Bulk Properties and Adhesion to Polyamide 12." *Plasma Chemistry And Plasma Processing*, 30 (4), 471-487.
- [154] Zhang, C., Gopalaratnam, V. S. and Yasuda, H. K. (2000). "Plasma treatment of polymeric fibers for improved performance in cement matrices." *Journal Of Applied Polymer Science*, 76 (14), 1985-1996.
- [155] Kang, E. T., Neoh, K. G., Shi, J. L., Tan, K. L. and Liaw, D. J. (1999). "Surface modification of polymers for adhesion enhancement." *Polymers For Advanced Technologies*, 10 (1-2), 20-29.
- [156] Martinez-Martinez, M. and Romero-Sanchez, M. D. (2006). "Strategies to improve the adhesion of rubbers to adhesives by means of plasma

- surface modification." *European Physical Journal-Applied Physics*, 34 (2), 125-138.
- [157] Sanchis, M. R., Calvo, O., Fenollar, O., Garcia, D. and Balart, R. (2007). "Surface modification of a polyurethane film by low pressure glow discharge oxygen plasma treatment." *Journal Of Applied Polymer Science*, 105 (3), 1077-1085.
- [158] Novak, I., Pollak, V. and Chodak, I. (2006). "Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma." *Plasma Processes And Polymers*, 3 (4-5), 355-364.
- [159] Jacobs, T., Morent, R., De Geyter, N. and Leys, C. (2009). "Effect of He/CF₄ DBD Operating Parameters on PET Surface Modification." *Plasma Processes And Polymers*, 6, S412-S418.
- [160] Stewart, R. and Goodship, V. (2005). "Investigation and Demonstration of th durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers." *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 25 (2), 93-99.
- [161] Truica-Marasescu, F., Girard-Lauriault, P. L., Lippitz, A., Unger, W. E. S. and Wertheimer, M. R. (2008). "Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas." *Thin Solid Films*, 516 (21), 7406-7417.
- [162] Morent, R. and de Geyter, N. (2007). "Study of ageing behaviour of polymer films trated with a dilectric barriere discharge in air, helium and argon at medium pressure." *Surface & Coatings Technology*, 201 (18), 7847-7854.
- [163] Liu, L., Jiang, Q., Zhu, T., Guo, X., Sun, Y., Guan, Y. and Qiu, Y. (2006). "Influence of moisture regain of aramid fibers on effects of atmospheric pressure plasma treatment on improving adhesion with epoxy." *Journal Of Applied Polymer Science*, 102 (1), 242-247.

- [164] Won, D. S., Kim, T. K. and Lee, W. G. (2010). "Formation of multi-layered inorganic film on polycarbonate surface modified by an atmospheric plasma discharge." *Surface And Interface Analysis*, 42 (6-7), 1209-1212.
- [165] Lei, J. and Liao, X. (2001). "Surface structure of low density polyethylene films grafted with acrylic acid using corona discharge." *Journal of Adhesion*, 15 (8), 939-999.
- [166] Liu, Y. C. and Fu, Y. P. (2009). "Inductively Coupling Plasma (ICP) Treatment of Propylene (PP) Surface and Adhesion Improvement." *Plasma Science & Technology*, 11 (6), 704-708.
- [167] Zanini, S., Riccardi, C., Grimoldi, E., Colombo, C., Villa, A. M., Natalello, A., Gatti-Lafranconi, P., Lotti, M. and Doglia, S. M. "Plasma-induced graft-polymerization of polyethylene glycol acrylate on polypropylene films: Chemical characterization and evaluation of the protein adsorption." *Journal Of Colloid And Interface Science*, 341 (1), 53-58.
- [168] Novak, I. and Pollak, V. (2006). "Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma." *Plasma Processes And Polymers*, 3 (4-5), 355-364.
- [169] Little, U., Buchanan, F., Harkin-Jones, E., Graham, B., Fox, B., Boyd, A., Meenan, B. and Dickson, G. (2009). "Surface modification of poly(epsilon-caprolactone) using a dielectric barrier discharge in atmospheric pressure glow discharge mode." *Acta Biomaterialia*, 5 (6), 2025-2032.
- [170] Hauser, J., Zietlow, J., Koller, M., Esenwein, S. A., Halfmann, H., Awakowicz, P. and Steinau, H. U. (2009). "Enhanced cell adhesion to silicone implant material through plasma surface modification." *Journal Of Materials Science-Materials In Medicine*, 20 (12), 2541-2548.
- [171] Cioffi, M. O. H., Voorwald, H. J. C., Hein, L. R. O. and Ambrosio, L. (2005). "Effect of cold plasma treatment on mechanical properties of

- PET/PMMA composites." *Composites Part A-Applied Science And Manufacturing*, 36 (5), 615-623.
- [172] Chen, Q. (2003). "Investigation of corona charge stability mechanisms in polytetrafluoroethylene (PTFE) Teflon films after plasma treatments." *Journal of Electrostatics*, 59 (1), 3-13.
- [173] Claire Tendero a, Christelle Tixier a, Pascal Tristant a, Jean Desmaison a, Philippe Leprince b. (2005). "Atmospheric pressure plasmas: A review." *Spectrochimica Acta Part B*.
- [174] Friedrich, J., Unger, W. and Lippitz, A. (1995). "Plasma modification of polymer surfaces." *Macromolecular Symposia*, 100, 111-115.
- [175] Gilliam, M. A. and Yu, Q. S. (2006). "Surface characterization of low-temperature cascade arc plasma-treated low-density polyethylene using contact angle measurements." *Journal Of Applied Polymer Science*, 99 (5), 2528-2541.

APÉNDICES

ÍNDICE DE TABLAS.

I. INTRODUCCIÓN

Tabla 1. Relación entre densidad, cristalinidad y ramificación de las cadenas de polietileno.	30
Tabla 2. Propiedades típicas para un polietileno de peso molecular aproximado de 25000 u.	31
Tabla 3. Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma.	38
Tabla 4. Número de artículos encontrados y seleccionados en función de la búsqueda realizada.	50
Tabla 5. Factor de impacto de las principales revista en el campo de los tratamientos con plasma.	54

III. EXPERIMENTAL

Tabla 6. Características físicas y químicas del LDPE utilizado.....	69
Tabla 7. Energía superficial de los cuatro líquidos utilizados y sus componentes polar y dispersiva.	70
Tabla 8. Ficha técnica del adhesivo utilizado: "Poliuretano 801 gris".....	70
Tabla 9. Ficha técnica del equipo de plasma.....	75
Tabla 10. Ficha técnica del SEM.	82
Tabla 11. Condiciones de caracterización DRX sobre muestras de polietileno.	86
Tabla 12. Características técnicas del equipo DSC.....	87
Tabla 13. Características técnicas del equipo TGA.	88

Tabla 14. Características técnicas del equipo FTIR-ATR.	89
---	----

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 15. Bandas de absorción para el espectro ATR de LDPE.	95
---	----

Tabla 16. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE sin tratamiento en función del líquido utilizado.....	96
--	----

Tabla 17. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE sin tratar.....	96
--	----

Tabla 18. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 6 mm.	97
--	----

Tabla 19. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 6 mm y velocidad variable.....	98
--	----

Tabla 20. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 10 mm.	100
---	-----

Tabla 21. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 10 mm y velocidad variable.....	101
---	-----

Tabla 22. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 14 mm.	103
---	-----

Tabla 23. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 14 mm y velocidad variable.....	104
---	-----

Tabla 24. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el LDPE en función de la velocidad de aplicación del plasma para una altura determinada de 20 mm.	105
Tabla 25. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una altura de 20 mm y velocidad variable.....	106
Tabla 26. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 6 mm de distancia y a distintas velocidades.	110
Tabla 27. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 10 mm de distancia y a distintas velocidades.	111
Tabla 28. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 14 mm de distancia y a distintas velocidades.	112
Tabla 29. Pérdida de peso experimentado por las muestras tras el tratamiento de plasma a 20 mm de distancia y a distintas velocidades.	113
Tabla 30. Rugosidad media y rugosidad máxima de un sustrato de LDPE sin tratamiento.	122
Tabla 31. Parámetros de la morfología superficial de los sustratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 6 mm y diferentes velocidades de paso.	126
Tabla 32. Parámetros de la morfología superficial de los sustratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 10 mm y diferentes velocidades de paso.	130
Tabla 33. Parámetros de la morfología superficial de los sustratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 14 mm y diferentes velocidades de paso.	134

Tabla 34. Parámetros de la morfología superficial de los substratos de LDPE tratados con plasma a una distancia fija de 20 mm y diferentes velocidades de paso.	138
Tabla 35. Bandas de absorción para el espectro ATR de LDPE.	141
Tabla 36. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 6 mm y diferentes velocidades.	145
Tabla 37. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 6 mm de distancia y diferentes velocidades.	147
Tabla 38. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 10 mm y diferentes velocidades.	149
Tabla 39. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 10 mm de distancia y diferentes velocidades.	150
Tabla 40. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 14 mm y diferentes velocidades.	152
Tabla 41. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 14 mm de distancia y diferentes velocidades.	153
Tabla 42. Composición de la superficie del LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas a una distancia de 14 mm y diferentes velocidades.	155
Tabla 43. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento y tratadas a 20 mm de distancia y diferentes velocidades.	155

Tabla 44. Evolución de la resistencia mecánica de los ensayos de pelado en “T” en función del tiempo de curado del adhesivo.....	161
Tabla 45. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T”, para una altura boquilla/substrato de 6 mm y velocidad de paso variable.	164
Tabla 46. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T”, para una altura boquilla/substrato de 10 mm y velocidad de paso variable.	165
Tabla 47. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T”, para una altura boquilla/substrato de 14 mm y velocidad de paso variable.	166
Tabla 48. Fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T”, para una altura boquilla/substrato de 20 mm y velocidad de paso variable.	167
Tabla 49. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 6 mm y velocidad de paso variable.	178
Tabla 50. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 10 mm y velocidad de paso variable.	179
Tabla 51. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 14 mm y velocidad de paso variable.	180
Tabla 52. Fuerza obtenida en el ensayo de cizalla, para una altura boquilla/substrato de 20 mm y velocidad de paso variable.	180
Tabla 53. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	189
Tabla 54. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.	191
Tabla 55. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.....	193

Tabla 56. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.	195
Tabla 57. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.....	196
Tabla 58. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.	198
Tabla 59. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	199
Tabla 60. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.	201
Tabla 61. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.....	202
Tabla 62. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.	204
Tabla 63. Ángulos de contacto a diferentes tiempos de envejecimiento de una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.....	205
Tabla 64. Valores de la energía superficial y sus componentes a diferentes tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.	206
Tabla 65. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla de sustratos de LDPE tratados con plasma atmosférico a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.	208

Tabla 66. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla de sustratos de LDPE tratados con plasma atmosférico a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso. 210

ÍNDICE DE FIGURAS

I. INTRODUCCIÓN

Figura 1. Estructura química del polietileno.	25
Figura 2. Estructura del polietileno con estructuras cristalinas y amorfas.	25
Figura 3. Consumo de HDPE, LDPE y LLDPE a nivel nacional entre los años 2004 y 2010.	27
Figura 4. Unidad química repetida del polietileno.	28
Figura 5. Estructura química de diferentes tipos de polietileno.	28
Figura 6. Consumo estimado de plásticos por mercados.	32
Figura 7. Consumo de HDPE a nivel nacional por mercados.	33
Figura 8. Consumo de LDPE y LLDPE a nivel nacional por mercados.	34
Figura 9. Efectos de modificación superficial del plasma.	36
Figura 10. Principio de funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o “glow discharge.”	39
Figura 11. Principio de funcionamiento de un sistema de descarga corona. ...	40
Figura 12. Principio de funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica.	40
Figura 13. Principio de funcionamiento de una boquilla de un sistema de plasma atmosférico.	41
Figura 14. Tratamiento de plasma a presión atmosférica.	42
Figura 15. Fuerzas de cohesión y adhesión.	46
Figura 16. Modos de fallo de una unión adhesiva.	46

Figura 17. Principales solicitaciones de las uniones adhesivas.....	48
Figura 18. Representación del número de artículos encontrados y seleccionados en función del patrón de búsqueda: a) Plasma atmospheric polyolefine, b) Plasma treatment polyolefine, c) Modification superficial plasma, d) Cold plasma polymer, e) Plasma atmospheric adhesión polymers.	51
Figura 19. Número de artículos seleccionados en función del año de publicación.....	52
Figura 20. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos relacionados a los tratamientos mediante técnicas de plasma.....	53
Figura 21. Clasificación de artículos según la temática tratada sobre los tratamientos de plasma.	56

II. OBJETIVOS

Figura 22. Esquema de la planificación de la investigación desarrollada en la investigación.....	65
---	----

III. EXPERIMENTAL

Figura 23. Inyectora utilizada Mateu Sole.....	72
Figura 24. Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.....	73
Figura 25. Fotografía del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.....	73
Figura 26. Generador y grupo regulador de aire comprimido (derecha) junto a transformador de alta tensión (izquierda).....	74
Figura 27. Generador de frecuencia y controlador de parámetros.....	74

Figura 28. Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida.	75
Figura 29. Goniómetro óptico utilizado.....	76
Figura 30. Dimensiones de las probetas de pelado en “T” según la normativa.	79
Figura 31. Fotografías de la máquina de tracción Elib 50 (Ibertest) y detalle de las mordazas empleadas.....	79
Figura 32. Microscopio electrónico de barrido utilizado.	83
Figura 33. Metalizador.	83
Figura 34. Representación esquemática del funcionamiento de un detector del equipo de AFM.....	84

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 35. Análisis calorimétrico de una muestra de LDPE.	93
Figura 36. Análisis termogravimétrico de una muestra de LDPE.	94
Figura 37. Espectro ATR de una muestra de LDPE.	95
Figura 38. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 6 mm.	97
Figura 39. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 6 mm y velocidad variable.	99
Figura 40. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 10 mm.	100

Figura 41. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 10 mm y velocidad variable.....	102
Figura 42. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 14 mm.....	103
Figura 43. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 14 mm y velocidad variable.....	104
Figura 44. Variación del ángulo de contacto en la superficie de LDPE en función de diferentes velocidades de aplicación de plasma para una altura determinada de 20 mm.....	105
Figura 45. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de LDPE tratadas a una altura de 20 mm y velocidad variable.....	107
Figura 46. Gráfico de la variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de paso y la distancia. Vista en 3D	108
Figura 47. Gráfico de la variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de paso y la distancia. Vista en 3D.	108
Figura 48. Gráfico de la variación de la energía superficial (γ_s) visto en 3D. .	109
Figura 49. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 6 mm y diferentes velocidades.	111
Figura 50. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 10 mm y diferentes velocidades.....	112
Figura 51. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 14 mm y diferentes velocidades.....	113

Figura 52. Evolución de la pérdida de masa experimentada por las muestras tratadas a 20 mm y diferentes velocidades.....	114
Figura 53. Micrografía de la morfología superficial de la lámina de LDPE sin tratar (1000x).....	116
Figura 54. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 6 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).	117
Figura 55. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 10 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).	118
Figura 56. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 14 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).	119
Figura 57. Microfotografías de la morfología superficial de las láminas de LDPE tratadas a 20 mm y a 100 mm/s (izquierda superior), 300 mm/s (derecha superior), 700 mm/s (abajo izquierda) y 1000 mm/s (abajo derecha) (1000x).	120
Figura 58. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE sin tratamiento.	122
Figura 59. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	122
Figura 60. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	123
Figura 61. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	123

Figura 62. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s. (Escala 20 μ m x 20 μ m).....	123
Figura 63. Perfil de rugosidad de la superficie del LDPE sin tratamiento.	124
Figura 64. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 6 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μ m x 20 μ m).....	125
Figura 65. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 6 mm para diferentes velocidades de paso.	126
Figura 66. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s. (Escala 20 μ m x 20 μ m).....	127
Figura 67. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s. (Escala 20 μ m x 20 μ m).....	127
Figura 68. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s. (Escala 20 μ m x 20 μ m).....	127
Figura 69. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s. (Escala 20 μ m x 20 μ m).....	128
Figura 70. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE no tratado y tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso a una distancia de 10 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μ m x 20 μ m)	129
Figura 71. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 10 mm para diferentes velocidades de paso	130

Figura 72. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	131
Figura 73. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	131
Figura 74. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	132
Figura 75. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	132
Figura 76. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE no tratado y tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso a una distancia de 14 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)	133
Figura 77. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 14 mm para diferentes velocidades de paso.	134
Figura 78. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	135
Figura 79. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	135
Figura 80. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	136

Figura 81. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del LDPE tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de paso de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm).....	136
Figura 82. Perfil de rugosidades de la superficie del LDPE no tratado y tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso a una distancia de 20 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)	137
Figura 83. Representación de la Rrms correspondiente a una distancia de 20 mm para diferentes velocidades de paso.	138
Figura 84. Representación de la Rrms en función de las diferentes velocidades y distancias de tratamiento.	139
Figura 85. Espectros FTIR-ATR de una muestra sin tratamiento de LDPE, de una muestra tratada a 6 mm y 100 mm/s y una muestra tratada a 20 mm y 1000 mm/s.	141
Figura 86. Espectro XPS de baja resolución de una muestra sin tratamiento de LDPE.....	143
Figura 87. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 6 mm y diferentes velocidades.	144
Figura 88. Esquema de funcionalización de la superficie del LDPE en un proceso de plasma atmosférico.	146
Figura 89. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 10 mm y diferentes velocidades.	149
Figura 90. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 14 mm y diferentes velocidades.	151
Figura 91. Espectro XPS de baja resolución de muestras tratadas a una distancia fija de 20 mm y diferentes velocidades.	154

Figura 92. Difractograma DRX de una muestra de LDPE sin tratar, una tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad y una tratada a 20 de distancia y 1000 mm/s de velocidad.....	156
Figura 93. Evolución de la fuerza máxima de los ensayos de pelado en “T” en función del tiempo de curado del adhesivo.	162
Figura 94. Aspectos morfológicos de las muestras tratadas a 6 mm y 100 mm/s y la muestra sin tratamiento en función del tiempo de curado del adhesivo. ...	163
Figura 95. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 6 mm.....	165
Figura 96. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 10 mm.....	166
Figura 97. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 14 mm.....	167
Figura 98. Variación de la fuerza máxima de pelado a distintas velocidades y una distancia de 20 mm.....	168
Figura 99. Representación de la fuerza máxima de pelado en “T” en función de las diferentes velocidades y distancias de tratamiento.	169
Figura 100. Aspectos morfológicos de las muestras tratadas a una altura de 6 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.	170
Figura 101. Aspectos morfológicos de las muestras tratadas a una altura de 10 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.	171
Figura 102. Aspectos morfológicos de las muestras tratadas a una altura de 14 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.	172

Figura 103. Aspectos morfológicos de las muestras tratadas a una altura de 20 mm y diferentes velocidades de pasada, comparadas con la muestra sin tratar.	173
Figura 104. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayo de pelado, obtenido mediante lupa estereoscópica (15x) de una muestra sin tratar (superior), tratada a velocidades y distancias intermedias (centro) y tratada a bajas velocidades y distancias (inferior).	174
Figura 105. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayo de pelado, obtenido mediante SEM (500x) de una muestra sin tratar (superior), tratada a velocidades y distancias intermedias (centro) y tratada a bajas velocidades y distancias (inferior).	176
Figura 106. Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 6 mm.	178
Figura 107. Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 10 mm.	179
Figura 108. Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 14 mm.	180
Figura 109. Variación de la fuerza máxima de cizalla a distintas velocidades y una distancia de 20 mm.	181
Figura 110. Representación de la fuerza máxima de cizalla en función de las diferentes velocidades y distancias de tratamiento.	182
Figura 111. Aspecto morfológico de las series analizadas en los ensayos de cizalla.	183
Figura 112. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayos de cizalla obtenido mediante lupa estereoscópica (15x) de una muestra sin tratar (superior), tratada a velocidades y distancias intermedias (centro) y tratada a bajas velocidades y distancias (inferior).	184

Figura 113. Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano tras ensayos de cizalla obtenido mediante SEM (500x) de una muestra sin tratar (superior), tratada a velocidades y distancias intermedias (centro) y tratada a bajas velocidades y distancias (inferior).....	186
Figura 114. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.....	190
Figura 115. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	192
Figura 116. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad de paso.....	194
Figura 117. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.....	195
Figura 118. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad de paso.....	197
Figura 119. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 6 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.....	198
Figura 120. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso.....	200
Figura 121. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	201
Figura 122. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad de paso.....	203

Figura 123. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s de velocidad.....	204
Figura 124. Recuperación hidrofóbica en una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad de paso.....	206
Figura 125. Energía total y componentes polar y dispersiva en función del tiempo de envejecimiento para una muestra tratada a 10 mm de distancia y 700 mm/s de velocidad.....	207
Figura 126. Representación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo de envejecimiento para muestras tratadas a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	209
Figura 127. Representación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo de envejecimiento para muestras tratadas a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	210
Figura 128. Comparación de las fuerzas máxima de cizalla en función del tiempo de envejecimiento para muestras tratadas a 6 mm y 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad.....	211