



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno”

Autor:

Matías Raimundo Monzó Pérez

Dirigida por:

Dra. Lourdes Sánchez Nácher

Dr. David García Sanoguera

Fecha de depósito: Octubre 2015



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

“Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno”

Matías Raimundo Monzó Pérez

A Maribel, Alberto y Matías.

Agradecimientos.

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

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

Al Dr. Juan López Martínez por su apoyo y ánimo.

A mis compañeros Dr. Octavio Fenollar, Dr. Vicent Fombuena y la Dra. Amparo Jordá por toda la ayuda prestada.

A Dani, David, Alfredo, Mado y en general a todos aquellos que en algún momento han pasado por aquí, por la ayuda prestada durante la realización de este trabajo.

Y en general a todos aquellos que han hecho posible este trabajo y me han apoyado en su realización.

“Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno”

RESUMEN.

El polipropileno es uno de los termoplásticos de mayor consumo a nivel mundial, con una demanda anual estimada de 790000 toneladas. La elevada demanda del polipropileno está directamente relacionada con su versatilidad y sus buenas propiedades físicas y químicas. El polipropileno es un plástico idóneo para muchas aplicaciones por su baja densidad, buena resistencia química y mecánica, falta de olor, no tóxico, poca permeabilidad para el vapor de agua y buenas propiedades eléctricas. Debido a estas propiedades tanto químicas como físicas, el polipropileno lo podemos encontrar en multitud de sectores industriales, principalmente en los sectores de embalaje, construcción y automoción.

Una de las principales limitaciones del polipropileno es su baja humectabilidad ya que por su naturaleza química el polipropileno no tiene buenas propiedades adhesivas. Debido a la demanda en sectores industriales como el sector de automoción, construcción, industria alimentaria, embalaje, etc., se requiere mejorar las propiedades de humectabilidad del polipropileno. Existen distintos tipos de tratamientos de modificación superficial, tanto físicos como químicos. Los tratamientos químicos, en general, al utilizar productos químicos que atacan la superficie polimérica suelen originar residuos, que por su naturaleza son perjudiciales para el medioambiente. Por este motivo, son más interesantes los tratamientos que no generen residuos. Dentro de este ámbito, son óptimos los tratamientos basados en la tecnología de plasma, ya que además de ser medioambientalmente correctos, sólo modifican la superficie a tratar sin cambiar las propiedades generales de comportamiento del propio material.

El presente trabajo pretende mejorar la adhesión de la superficie del polipropileno mediante la utilización del tratamiento de plasma atmosférico con dos atmósferas diferentes, aire y nitrógeno. La mejora de las propiedades adhesivas se ha estudiado a través de los cambios de energía superficial mediante la determinación del ángulo de contacto para diferentes condiciones de tratamiento en función de la velocidad de paso y de la distancia sustrato/tobera sobre la superficie del polipropileno. 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 resistencia a la cizalla, para uniones polipropileno/polipropileno con un adhesivo de poliuretano y tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno en diferentes condiciones. Para finalizar se determina la durabilidad del proceso mediante un análisis de la recuperación hidrofóbica del sustrato de polipropileno.

Los resultados obtenidos demuestran que el tratamiento con plasma atmosférico utilizando atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno en condiciones de bajas velocidades de paso y bajas distancias sustrato/boquilla mejora sustancialmente la humectabilidad del polipropileno. 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 decir que el tratamiento de plasma atmosférico es un método apropiado para la mejora de las propiedades adhesivas de las superficies del polipropileno, así como muy interesante desde el punto de vista industrial, debido a la fácil implantación y flexibilidad en un proceso de producción en continuo y por tratarse de una tecnología muy respetuosa con el medio ambiente.

"Investigació de la influència del tipus de gas utilitzat en el plasma atmosfèric en modificació de la superfície de polipropilè."

RESUM.

El polipropilè és un dels termoplàstics més consumits a tot el món, amb una demanda anual estimada de 790.000 tones. L'alta demanda de polipropilè està directament relacionada amb la seva versatilitat i bones propietats tant físiques com químiques. El polipropilè és un plàstic adequat per a moltes aplicacions per la seva baixa densitat, bona resistència mecànica i química, manca d'olor, no tòxicitat, baixa permeabilitat al vapor d'aigua i bones propietats elèctriques. Degut a aquestes propietats químiques i físiques, el polipropilè es pot trobar en molts sectors industrials, principalment en l'emalatge, la construcció i l'automoció.

No obstant això, una de les principals limitacions de polipropilè es troba als sectors que exigeixen materials d'alta qualitat i prestacions i major contingut tecnològic, com ara l'automoció, la construcció, la indústria alimentària, interiorisme i aplicacions esportives. La naturalesa química del propilè atorga a aquestes baixes propietats adhesives, les quals deuen ser incrementades si es vol aplicar el polipropilè a aquests sectors industrials. Per tant, hi ha una demanda en sectors industrials que requereix una millora en les propietats de humectabilitat de polipropilè. Hi ha diferents tipus de tractament de modificació superficial com tractaments físics i químics. Els tractaments químics en general, empenyen productes químics que ataquen la superfície polimèrica. Aquest tractament, sovint, generen residus que per la seva naturalesa són perjudicials per al medi ambient. Per tant, és interessant la utilització de tractaments que no generen residus. Dins d'aquesta àrea, els tractaments de tecnologia de plasma són òptims, sent tractaments ecològics, modificant la superfície sense canviar les propietats generals del propi material.

Aquest treball té com a objectiu millorar l'adherència de la superfície del polipropilè mitjançant tractaments atmosfèrics de plasma amb dos ambients atmosfèrics diferents: aire i nitrogen. La millora de les propietats adhesives amb el càlcul d'energia superficial mitjançant la determinació de l'angle de contacte per a les diferents condicions de tractament en funció de la velocitat de tractament i la distància substrat/tobera. s'Estudien els mecanismes d'acció de plasma atmosfèric, analitzant canvis químics i físics. D'altra banda, es du a terme un estudi de la màxima força de pelat en "T" i resistència a la caçalladura de unions polipropilè/polipropilè tractats amb plasma atmosfèric en atmosfera d'aire i atmosfera de nitrogen sota condicions diferents. Per finalitzar la durabilitat del procés està determinada per una anàlisi de la recuperació de la hidrofobicitat del substrat.

Els resultats mostren que el tractament amb plasma atmosfèric utilitzant atmosfera d'aire i nitrogen amb una velocitat de tractament baixa i baixes distàncies substrat/tobera millora substancialment la humectabilitat de polipropilè. El principal mecanisme d'acció d'activació de la superfície de plasma és mitjançant la inserció d'espècies polars, com es mostra a l'estudi XPS. Aquestes espècies són altament reactives, el que dona lloc a la pèrdua de humectabilitat observat en l'estudi d'envelliment. També hi ha canvis físics com ho demostra l'augment de la rugositat i la pèrdua de massa, que contribueixen positivament a la millora de les propietats adhesives. Així, és possible afirmar que el tractament de plasma atmosfèric és un mètode apropiat per millorar les propietats adhesives de les superfícies del polipropilè, i el tractament és molt interessant des d'un punt de vista industrial, a causa de la fàcil aplicació, possibilitat de flexibilitat en produccions en continu i degut a ser a una tecnologia respectuosa amb el medi ambient.

“Investigation of the influence of the type of gas used in atmospheric plasma in surface modification of polypropylene.”

ABSTRACT.

Polypropylene is one of the most consumed thermoplastics worldwide, with an estimated annual demand of 790,000 tons. High demand for polypropylene is directly related to its versatility and good physical and chemical properties. Polypropylene is a suitable plastic for many applications because of its low density, good mechanical and chemical resistance, lack of odor, nontoxic, low permeability to water vapor and good electrical properties. Because of these both chemical and physical properties, polypropylene can be found in many industrial sectors, mainly in the packaging, construction and automotive.

One of the main limitations of polypropylene is, in industries demanding high quality materials and benefits, and higher technological content, such as automotive, construction, food industry, interior and sports applications that require improved adhesive properties because their chemical nature polypropylene does not have good adhesive properties. Because of this demand in industrial sectors it requires improving the wettability properties of polypropylene. Different types of surface modification treatment, both physical and chemical. The chemical treatments generally using chemicals that attack the polymeric surface often result in waste, which by their nature are harmful to the environment. Therefore, treatments that do not generate waste are more interesting. Within this area are optimal treatments based on plasma technology, as well as being environmentally correct only modify the surface to be treated without changing the general performance properties of the material itself.

This paper aims to improve the adhesion of the surface of the polypropylene using atmospheric plasma treatment with two different atmospheres, air and nitrogen. Improving the adhesive properties it has been studied by surface energy changes by determining the contact angle for different treatment conditions depending on the running speed and the substrate/nozzle distance polypropylene. For this, the mechanisms of action of atmospheric plasma are studied, analyzing both chemical and physical changes. Moreover, a study of the maximum peel force "T" and shear strength for polypropylene/polypropylene joints is done with an adhesive and atmospheric plasma treated in an air atmosphere and nitrogen atmosphere under different conditions. To end the durability of the process is determined by an analysis of the recovery of the substrate hydrophobic.

The results show that the atmospheric plasma treatment using air atmosphere and nitrogen under low throughput speeds and low substrate/nozzle distances substantially improves the wettability of polypropylene. The main mechanism of action of plasma

surface activation is by insertion of polar species, as shown by the study by XPS. These species are highly reactive, which results in the loss of wettability observed in the study of aging. Also there are physical changes as evidenced by increased roughness and mass loss, which contribute positively to the improvement of the adhesive properties. Generally, one can say that the treatment of atmospheric plasma is an appropriate method for improving the adhesive properties of the surfaces of the polypropylene, and very interesting from the industrial viewpoint, due to easy implementation and flexibility in a continuous production process and because it is a very friendly technology environment.

RESUMEN	9
RESUM	11
ABSTRACT	13
I. INTRODUCCIÓN	21
1. POLIPROPILENO.....	23
1.1. HISTORIA DEL POLIPROPILENO.	23
1.2. OBTENCIÓN DEL POLIPROPILENO.....	23
1.3. ESTRUCTURA DEL POLIPROPILENO.....	26
1.3.1. ESTRUCTURA CRISTALINA Y MICROESTRUCTURA.	27
1.4. PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO.	28
1.4.1. PROPIEDADES TÉRMICAS.....	29
1.4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	30
1.4.3. TRANSPARENCIA.....	30
1.5. PROCESADO DEL POLIPROPILENO.....	30
1.6. PRODUCTOS DE POLIPROPILENO.....	31
1.7. CONSUMO Y PRODUCCIÓN.....	32
2. UNIONES ADHESIVAS.....	35
2.1. INTRODUCCIÓN.....	35
2.2. MODELOS DE ADHESIÓN.....	36
2.3. FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA.....	39
2.4. MODELOS DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS.....	40
3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES PARA MEJORAR LA ADHESIÓN.....	42
3.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON DISOLVENTES.....	42
3.2. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MECÁNICOS.....	43
3.3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES QUÍMICOS.....	43
3.4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A LA LLAMA.....	44
3.5. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MEDIANTE RADIACIONES.....	44
4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES BASADOS EN TECNOLOGÍA DE PLASMA.....	46
4.1. INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DEL PLASMA.....	46

4.2.	TIPOS DE MODIFICACIONES SUPERFICIALES GENERADAS POR PLASMA..	47
4.3.	TIPOS DE GENERACIÓN DE PLASMA.....	50
4.4.	TECNOLOGÍA DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	55
II.	OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....	61
1.	OBJETIVOS.....	63
2.	PLANIFICACIÓN.....	64
2.1.	CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUSTRATO DE POLIPROPILENO.....	64
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	64
2.3.	CARACTERIZACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	65
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	65
2.5.	CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	65
2.6.	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL POLIPROPILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	66
2.7.	ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	67
III.	EXPERIMENTAL.....	69
1.	MATERIALES.....	71
1.1.	SUSTRATO DE POLIPROPILENO (PP).....	71
1.2.	LÍQUIDOS DE CONTACTO.....	71
1.3.	ADHESIVO.....	72
2.	MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.....	73
2.1.	TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	73
2.2.	MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO.....	75
2.3.	CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES.....	76
2.4.	PROCESO DE RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA DE LOS SUSTRATOS DE PP TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	78
3.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	79

3.1.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).	79
3.2.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).	80
3.3.	ANÁLISIS TÉRMICO DINAMICO-MECÁNICO (DMA).	81
3.4.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	82
3.5.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).	83
3.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).	84
3.7.	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	85
3.8.	OTRAS TÉCNICAS DE ENSAYO.	85
3.8.1.	CÁMARA TERMOGRÁFICA.	85
3.8.2.	MICROBALANZA.	86
3.8.3.	MÁQUINA DE ENSAYOS UNIVERSAL.	86
3.8.4.	LUPA ESTEREOSCÓPICA.	88

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 89

1.	ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL POLIPROPILENO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO CON ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	91
1.1.	CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUSTRATO DE POLIPROPILENO.	91
1.2.	INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE APLICACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL DEL POLIPROPILENO, EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	96
1.2.1.	VARIACIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO EN LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	96
1.2.2.	VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	113
1.2.3.	ESTUDIO TERMOGRÁFICO DE LAS SUPERFICIES DE POLIPROPILENO DURANTE EL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO CON ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	136
1.3.	ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS FÍSICOS DE LAS SUPERFICIES DE POLIPROPILENO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	141
1.3.1.	ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE MASA EN LAS MUESTRAS DE POLIPROPILENO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.	141

1.3.2. ESTUDIO MORFOLÓGICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS SUPERFICIES DE PP TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.....	145
1.3.3. ESTUDIO TOPOGRÁFICO MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA EN LAS MUESTRAS DE PP TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.....	158
1.4. ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS DE LAS SUPERFICIES DE POLIPROPILENO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.....	174
1.4.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR).....	174
1.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	179
1.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	199
2. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, CON ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DEL POLIPROPILENO.....	202
2.1. OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO DE POLIURETANO.....	202
2.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO, MEDIANTE ENSAYO DE PELADO EN "T".....	203
2.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO, EN ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO, MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA.....	207
2.4. ANÁLISIS DE LAS MORFOLOGÍAS DE LAS SUPERFICIES DE ROTURA DE LAS UNIONES ADHESIVAS PP/PP.....	210
2.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	218
3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, CON ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO.....	220
3.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO MEDIANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS DE POLIPROPILENO TRATADAS CON ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO.....	221
3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE POLIPROPILENO TRATADA CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	226
3.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	234

V. CONCLUSIONES.....	237
1. CONCLUSIONES.....	239
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	245
1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	247
VII. APÉNDICES.....	261
1. ÍNDICE DE TABLAS.....	263
2. ÍNDICE DE FIGURAS.....	267

I. INTRODUCCIÓN.

1. POLIPROPILENO.

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico comercial, semicristalino, blanco, semiofaco, y que actualmente se elabora en una amplia variedad de calidades y modificaciones. Un plástico termo conformado o técnico que básicamente se utiliza para la construcción de piezas que necesitan resistencia química, peso ligero y fricción suave.

Es un material muy rígido y duro, que tiene una excelente resistencia al impacto, a los productos líquidos corrosivos y a la dieléctrica.

1.1. HISTORIA DEL POLIPROPILENO.

En 1954 el italiano G. Natta, siguiendo los trabajos elaborados por K. Ziegler en Alemania, logró obtener polipropileno de estructura muy regular denominado isotáctico. Su comercialización en Europa y Norteamérica se inició rápidamente en 1957, en aplicaciones para enseres domésticos.

Los trabajos de Natta y Ziegler que permitieron conseguir polímeros de etileno a partir de las olefinas, abrieron el camino para la obtención de otros polímeros. Este plástico, también con una estructura semicristalino, superaba en propiedades mecánicas al polietileno, su densidad era la más baja de todos los plásticos, y su precio también era muy bajo, pero tenía una gran sensibilidad al frío, y a la luz ultravioleta, lo que le hacía envejecer rápidamente. Por este motivo su uso se vio reducido a unas pocas aplicaciones. La amplia gama de propiedades del polipropileno, lo hace adecuado para una gran variabilidad de aplicaciones en diferentes sectores, y marca la parada ante los materiales del futuro, además de suponer una alternativa, mucho más económica. Debido a esto, el empleo de este material está creciendo, gracias en gran parte, al desarrollo de nuevos y mejores productos. (W. Hellerich et al. 1992)

1.2. OBTENCIÓN DEL POLIPROPILENO.

El polipropileno se obtiene a partir de la polimerización del propileno (2-propeno), producto gaseoso obtenido a partir del proceso de refinado de petróleo, en presencia de un catalizador y en condiciones de presión y temperatura controladas. El propeno es un hidrocarburo saturado que únicamente contiene átomos de carbono y de hidrógeno. (Figura 1)

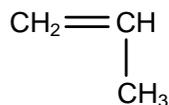


Figura 1.- Molécula de propeno.

En la reacción de polimerización muchas moléculas de propileno (monómero) reaccionan para formar una gran molécula de polipropileno (Figura 2). La síntesis de este polímero requiere la utilización de un catalizador, generalmente un compuesto organometálico donde el centro activo es un metal de transición. El catalizador actúa como soporte para que la reacción de polimerización tenga lugar, las moléculas de propeno se unen de forma secuencial a la cadena polimérica introduciéndose en la posición inicial entre el metal de transición y el enlace con la primera unidad monomérica de la cadena polimérica.

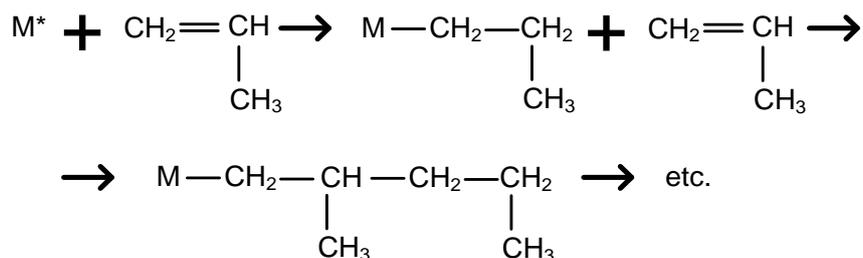


Figura 2.- Mecanismo de polimerización del polipropileno.

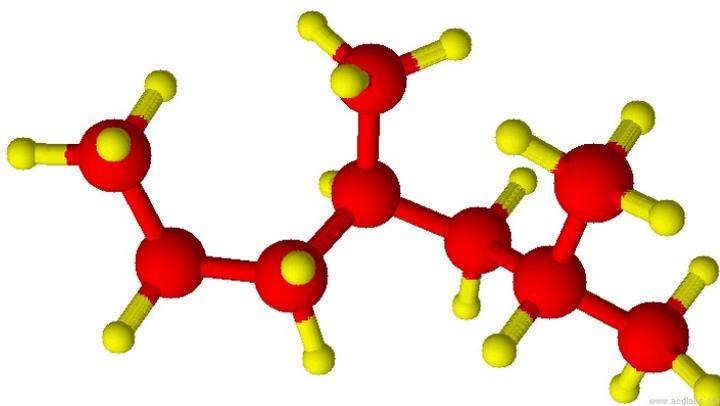


Figura 3.- Estructura 3D del polipropileno. Color rojo: Carbono; color amarillo: Hidrógeno.

Uno de los átomos de carbono que forman el doble enlace de la molécula de propileno se inserta entre el catalizador metálico y el átomo de carbono de la cadena de polímero.

Fruto de esta reacción de síntesis se obtiene una cadena lineal de carbonos con sustituyentes tipo metilo en posiciones determinadas. Miles de moléculas de propeno pueden unirse de forma secuencial antes de que se dé por finalizada la reacción de polimerización. En la (Figura 3) se puede observar parte de la estructura en 3 dimensiones de la macromolécula de polipropileno.

La síntesis de polipropileno, bien sea mediante el empleo de catalizadores tipo Ziegler-Natta o bien metalocénicos, es una reacción altamente estereoespecífica. La orientación de las moléculas de propileno en la cadena polimérica depende de la estructura química y cristalina del catalizador, hecho éste que condiciona la estructura tridimensional resultante de la cadena polimérica. Las moléculas de propileno se unen a la cadena principal, incrementando la longitud de ésta, y no se unen a los grupos metilo ya que esto originaría una estructura ramificada que daría lugar a nuevas propiedades en el material. La unión entre las moléculas de propileno es, generalmente, del tipo cabeza-cola (Figura 4) y no cola-cola o cabeza-cabeza (Figura 5). La adición cabeza-cola tiene como resultado la obtención de una cadena de polipropileno donde los grupos metilo se hallan en posiciones alternadas mientras que en los otros tipos de adición se pierde esta regularidad.

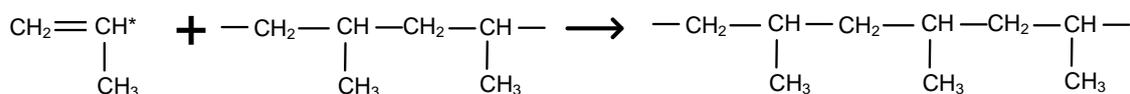


Figura 4.- Adición cabeza-cola del propileno en la cadena principal.

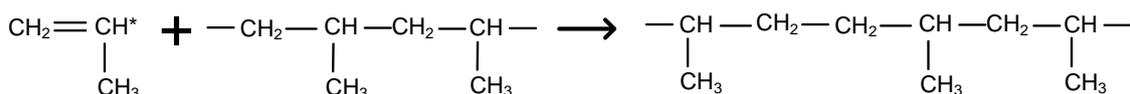


Figura 5.- Adición cola-cola del propileno en la cadena principal.

Cuando tienen lugar adiciones tipo cola-cola o cabeza-cola en la cadena principal, puede verse alterada la estructura cristalina de la molécula, hecho éste que hace disminuir el punto de fusión del polímero; formulaciones en las que este fenómeno ocurre son usadas en procesos de termoconformado o blow-molding.

En función de la orientación de los grupos metilo en la cadena principal, la estructura polimérica se denomina de diferente forma; en base a esta consideración se distingue entre polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico (Figura 6).

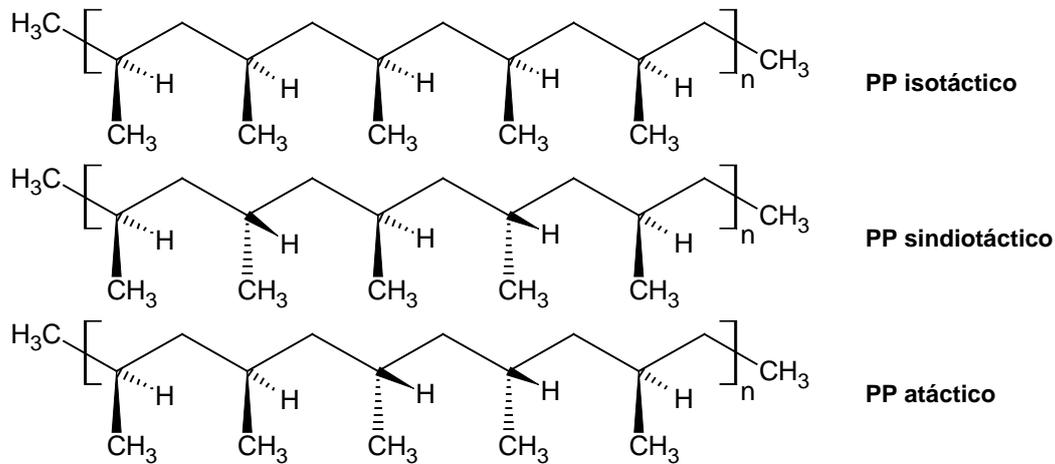


Figura 6.- Estereoisómeros de polipropileno.

En el polipropileno isotático, el estereoisómero más habitual a nivel comercial, los grupos metilo poseen la misma configuración y se sitúan en el mismo lado de la cadena polimérica. Esta regularidad espacial es la principal causa que este tipo de polipropileno posea un elevado grado de cristalinidad. En el polipropileno sindiotático, los grupos metilo, de forma alterna, se sitúan a ambos lados de la cadena principal. El polipropileno sindiotático se produce empleando catalizadores metalocénicos durante el proceso de síntesis. En las moléculas de polipropileno atático los grupos metilo se orientan a lo largo de la cadena principal de forma aleatoria. La proporción de cada uno de los estereoisómeros en el producto final dependerá del tipo de catalizador y de las condiciones de proceso empleados. La mayoría de polímeros comercializados son predominantemente isotáticos con pequeñas regiones de polímeros atático. Nuevos catalizadores metalocénicos hacen posible la obtención de otras configuraciones estereoquímicas como, por ejemplo, el polipropileno hemi-isotático. En esta configuración la mayoría de los grupos metilo se encuentran en el mismo lado de la cadena, sin embargo, otros grupos metilo se ubican con cierta regularidad en el otro lado de la cadena. (A. Razavi 2013)

1.3. ESTRUCTURA DEL POLIPROPILENO.

Cuando el polipropileno se encuentra a una temperatura por debajo de su punto de fusión (temperatura de cristalización), las moléculas de polímero se asocian para formar una estructura supramolecular. El polipropileno es un polímero semicristalino, siendo posibles diferentes grados de cristalinidad y distintas estructuras cristalinas, características éstas que van a depender de varios factores tales como la

estereoquímica del polímero, las condiciones de proceso o cristalización y la presencia de aditivos.

La estereoregularidad de la estructura molecular determina sobremanera el grado de cristalinidad del material; irregularidades ocasionales como ramificaciones o uniones cola-cola acontecidas durante el proceso de polimerización afectan la cristalinidad del material. Por ejemplo, el polipropileno atáctico con una estructura altamente irregular es mayoritariamente amorfo. Los polímeros semicristalinos poseen una mayor densidad, resistencia y rigidez. Los polímeros amorfos son más dúctiles, con mayor resistencia al impacto y menos densos.

El proceso de cristalización del polímero tiene lugar cuando el material fundido solidifica o cuando se evapora el disolvente. En la medida en que fundido libera la energía calorífica contenida en su estructura, las moléculas empiezan a perder su habilidad para moverse libremente y, por tanto, el fundido se vuelve más viscoso. Cuando se alcanza la temperatura de cristalización, las moléculas adoptan estructuras cristalinas en el seno de una matriz amorfa.

El crecimiento de la fase cristalina puede ser un proceso espontáneo (si la estructura molecular posee cierta predisposición a adoptar estructuras altamente ordenadas) o inducido en presencia de partículas externas (agentes nucleantes, la superficie de un molde en un proceso de inyección, etc.). (W. Kaminsky 2013)

1.3.1. ESTRUCTURA CRISTALINA Y MICROESTRUCTURA.

En el polipropileno, la cadena polimérica forma una estructura helicoidal (que recuerda a una escalera de caracol) durante el proceso de cristalización. Esta forma de empaquetamiento es consecuencia de los sustituyentes metilo presentes en la estructura. Este empaquetamiento es propio de polímeros que poseen sustituyentes próximos entre sí donde pueden existir impedimentos estéricos; esta estructura helicoidal permite el acoplamiento de las cadenas de polímero sin distorsión de los enlaces situados a lo largo de la cadena.

Las cadenas helicoidales se pliegan sobre sí mismas para adoptar formas ordenadas, bien en forma de lámina o de fibrilla, estas estructuras se denominan lamelas. El grosor de una lamela suele estar comprendido entre 20 y 500 Angstroms, mientras que sus dimensiones laterales suelen estar en torno a ~105 Angstroms. Las lamelas tipo lámina se apilan de modo paralelo, estableciéndose una distancia entre ellas de, aproximadamente, 100-300 Angstroms. Las lamelas que crecen de forma radial forman estructuras esféricas que crecen a partir de un núcleo central denominadas esferulitas. Las lamelas están conectadas por medio de regiones amorfas resultado de las

irregularidades en la cadena polimérica. Estas regiones cristalinas proporcionan flexibilidad y resistencia al impacto al polímero en su conjunto. La estructura esferulítica en el polipropileno varía desde 1 hasta 50 micrómetros. Las esferulitas pueden apreciarse mediante un microscopio óptico con un sistema de polarizadores cruzados; las esferulitas de polipropileno se asemejan a una cruz maltesa. (W. Kaminsky 2013)

1.4. PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas del polipropileno.

Tabla 1.- Propiedades físicas del polipropileno.

Propiedades Físicas	Valores Típicos
Ganancia de humedad	< 0,1 %
Índice de refracción n_D	1,49
Conductividad térmica (20°C)	0,14-0,22 W.m/°K
Coefficiente lineal de expansión térmica (20-60°C)	100 10^{-6} °C ⁻¹
Calor de fusión	21 cal/gr
Calor específico	0,46 cal/gr.°C
Densidad del fundido a 180°C	0,769 gr/cc
Calor de combustión	10.725 Kcal/Kg
Índice de oxígeno	17,4
Rango temperatura de descomposición	328 – 410 °C
Constante dieléctrica (20-80°C)	2,25 kHz
Factor de disipación ($10^2 - 10^6$ Hz)	< 0,0002 %
Resistividad volumétrica específica	> 10^{16} Ω.cm

En general el PP puede considerarse químicamente inerte dada su estructura estable, lo que le otorga buenas propiedades de resistencia química, excepto frente a hidrocarburos aromáticos a elevada temperatura y compuestos halogenados. Es resistente a la mayoría de compuestos inorgánicos excepto al ácido nítrico y sulfúrico. Por otra parte, el PP no es adecuado para utilizarlo con disolventes orgánicos (hinchamiento). Estas propiedades, junto con su resistencia al agua, baja densidad y buena relación precio/propiedades otorgan al PP gran importancia a nivel industrial. (W. Hellerich et al. 1992)

Debido a su ordenada estructura cristalina, los polímeros semicristalinos generalmente presentan una resistencia mecánica y química superior a los polímeros amorfos. Los materiales semicristalinos son más opacos y pueden ser procesados a temperaturas superiores mientras que los materiales amorfos son generalmente más transparentes y

poseen una mayor ductilidad y dureza. A continuación se detallan las principales propiedades del polipropileno.

1.4.1. PROPIEDADES TÉRMICAS.

El punto de fusión de un polímero varía en función del grado de cristalinidad que presente. Una resina de polipropileno isotáctico perfecta desde el punto de vista estructural presenta un punto de fusión de 171°C; sin embargo las resinas de polipropileno isotáctico comerciales tienen un punto de fusión comprendido entre 160°C y 166°C como consecuencia de la presencia de polipropileno atáctico y no cristalino. El punto de fusión desciende drásticamente a medida que disminuye el porcentaje de cristalinidad en el material; así pues, un polipropileno sindiotáctico cristalino en un porcentaje próximo al 30% funde a 130°C.

El elevado punto de fusión del polipropileno permite la aplicación de este polímero en requerimientos técnicos donde se alcanzan temperaturas de servicio próximas a 107°C, pudiendo llegar a soportar temperaturas de uso superiores a 121°C durante cortos periodos de tiempo sin reblandecer. Las regiones amorfas del polipropileno experimentan un proceso de transición vítrea cuando es sometido a una temperatura comprendida entre 35 y 26°C, dependiendo de la velocidad de calentamiento, el historial térmico del material y su microestructura. La temperatura de transición vítrea (T_g) es un parámetro de utilidad a la hora de estimar el volumen libre de un polímero. Cuando el material se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea las moléculas y segmentos de cadena polimérica vibran y se mueven a lo largo de la región amorfa del material. Cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea, disminuye el volumen libre dentro de la estructura polimérica y por tanto existen mayores limitaciones en términos de movimiento para las moléculas de polímeros.

Aquellas resinas con bajos pesos moleculares presentan una temperatura de transición menor debido al aumento de volumen libre y el menor grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que constituyen el material. Las temperaturas de servicio habituales para polipropileno se encuentran comprendidas entre las temperaturas de transición vítrea y de fusión, de tal forma que la resistencia térmica y la rigidez de la fase cristalina se combinan con la dureza propia de las regiones amorfas. (T. Taniike et al. 2013)

1.4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Las propiedades mecánicas del polipropileno varían drásticamente en función del grado de cristalinidad. Un aumento de la cristalinidad en el material se traduce en un incremento en la rigidez, en la resistencia a la flexión pero hace disminuir ciertas propiedades como la dureza y la resistencia a impacto.

1.4.3. TRANSPARENCIA.

La transparencia de un material semicristalino está íntimamente relacionado con su grado de cristalinidad. Las esferulitas son superiores en tamaño a la longitud de onda de la radiación visible (0,4-0,7 micrómetros), y el índice de refracción de las regiones cristalinas es superior al de las regiones amorfas. Cuando un haz de luz atraviesa una región amorfa y alcanza una región cristalina tiene lugar un fenómeno de dispersión de la radiación como consecuencia del encuentro con las esferulitas de polímero. Como consecuencia de este hecho, disminuye la transparencia del material y se vuelve más opaco. Debido a su estructura no cristalina, los materiales amorfos presentan una elevada transparencia.

Disminuyendo el grado de cristalinidad de un polímero semicristalino es posible aumentar su transparencia, pero disminuyen ciertas propiedades mecánicas y térmicas, tal y como se ha comentado anteriormente. Mediante el uso de agentes nucleantes es posible disminuir el tamaño de las esferulitas de polímero por debajo de la longitud de onda de la radiación visible, lo cual se traduce en un aumento de la transparencia del polímero.

1.5. PROCESADO DEL POLIPROPILENO.

El polipropileno ha sido uno de los plásticos con mayor crecimiento en los últimos años y se prevé que su consumo continúe creciendo más que el de los otros grandes termoplásticos (PE, PS, PVC, PET). El PP se transforma mediante muchos procesos diferentes. Los más utilizados son:

- Moldeo por inyección de una gran diversidad de piezas, desde juguetes hasta parachoques de automóviles.
- Moldeo por soplado de recipientes huecos como por ejemplo botellas o depósitos de combustible.

- Termoformado de, por ejemplo, contenedores de alimentos. En particular se utiliza PP para aplicaciones que requieren resistencia a alta temperatura (microondas) o baja temperatura (congelados).
- Producción de fibras, tanto tejidas como no tejidas.
- Extrusión de perfiles, láminas y tubos.
- Producción de película o film.

1.6. PRODUCTOS DE POLIPROPILENO.

Uno de los plásticos más duros, resistentes al calor y al agua, es el polipropileno, el cual posee características que lo diferencian de entre otros materiales. Este material es utilizado para crear objetos de todo tipo debido a que sus componentes lo hacen flexible en el uso. A partir de los procesos industriales se pueden preparar un sin fin de productos de polipropileno diferentes, cuyas propiedades varían según la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular), de su polidispersidad, de los comonomeros eventualmente incorporados, etc.

Una gran parte de los grados de PP son aptos para contacto con alimentos y una minoría puede utilizarse en aplicaciones médicas o farmacéuticas. A partir de los procesos industriales se pueden preparar un sin fin de productos de polipropileno diferentes, cuyas propiedades varían según la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular), de su polidispersidad, de los comonomeros eventualmente incorporados, etc. Estas características básicas definen las propiedades mecánicas del material y sus aplicaciones finales. Por todo esto, la gran diversidad de productos producidos con esta poliolefina le permite tener aplicaciones tan variadas como:

- Componentes de automoción.
- Baldes, recipientes, botellas.
- Muebles.
- Juguetes.
- Películas para envases de alimentos.
- Fibras y filamentos.
- Bolsas y bolsones.
- Fondo de alfombras.
- Pañales, toallas higiénicas, ropa.

Por su parte, es distribuido por diferentes proveedores con diferentes nombres comerciales. Las marcas comerciales más importantes del polipropileno son las siguientes: Isplen (Repsol), Appryl (ATO), Daplen (PCD), Eltex P (Solvay), Hostalen PP

(Hoechst), Lacqtene P (ATO), Mplen (Himont), Novolen (BASF), Propathene, Procom (ICI), Stamyln (DSM), Vestolen P (Hüls).

1.7. CONSUMO Y PRODUCCIÓN.

En 2013, el sector de los plásticos de los 27 países miembros de la UE siguió recuperándose de la crisis de 2008. Los fabricantes de plástico experimentaron un aumento de la facturación hasta alcanzar los 99 billones de euros, mientras que la industria de transformación logró crecer hasta facturar 212 billones de euros. A pesar de la reducción de los puestos de trabajo desde 2008, el sector del plástico, incluidas las fábricas de maquinaria para la transformación de plásticos, cuenta con 1,4 millones de empleados por toda Europa. Además, muchos otros trabajos dependen de los plásticos, como por ejemplo el sector del equipamiento deportivo, la industria de los electrodomésticos y el sector de los dispositivos médicos.

La Figura 7 muestra el incremento paulatino en la producción mundial de plásticos con el paso de los años. Desde 1950 hasta 2013, la producción se ha disparado desde las 1,7 MTn hasta las 299 MTn, incluyendo un ligero retroceso durante el año 2009. Por su parte la Figura 8 muestra el reparto de consumo de plásticos por países en el año 2013. Como se puede observar China se presenta como el principal consumidor de plásticos a nivel mundial con un 24,8%. Europa por su parte con un 20 % del consumo total de plásticos es la segunda región con más consumo de plásticos. Dentro de Europa el reparto es el siguiente: Alemania 5%, España 1,5%, Reino Unido 1,6%, Italia 3%, Francia 2%, Benelux 1,7% del total de 299 MTn que consume en todo el planeta.

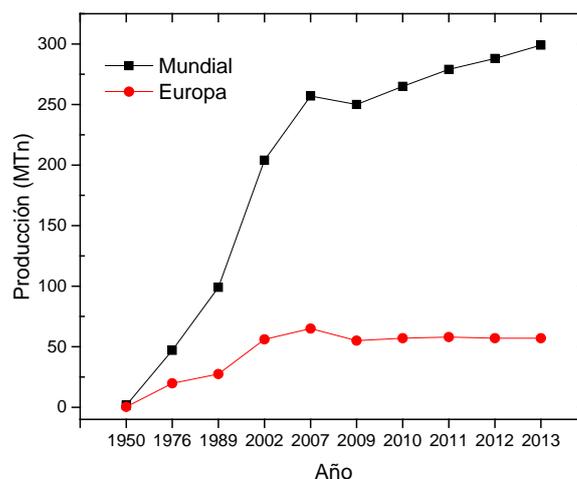


Figura 7.- Producción de Plásticos (1950-2013).

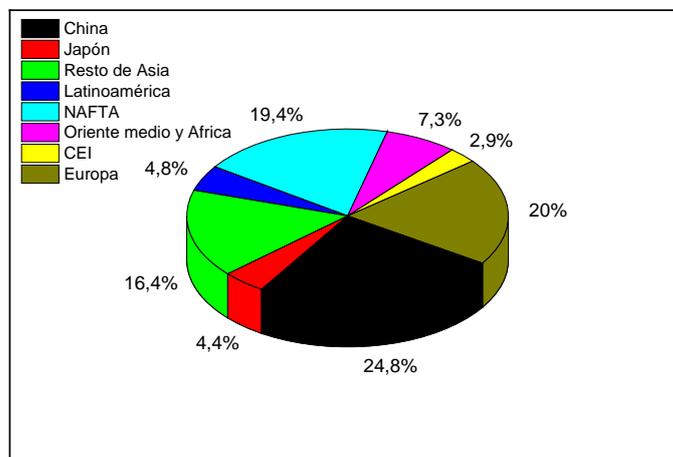


Figura 8.- Consumo de plásticos por regiones (2013).

Por otro lado, el reparto de la producción de las diferentes familias más importantes de polímeros en Europa se ve reflejado en la Figura 9. Como se aprecia, el principal polímero producido en Europa es el polipropileno seguido del polietileno de baja densidad y de alta densidad respectivamente. Completan la lista de los principales plásticos en Europa el policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET) y poliuretano (PUR).

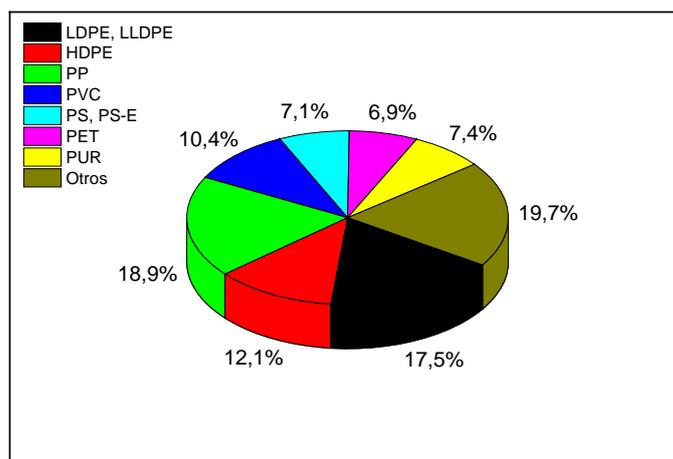


Figura 9.- Producción europea de polímeros (2013).

En relación a los sectores donde mayoritariamente se utilizan los polímeros en Europa la Figura 10 muestra el peso relativo de cada uno de los sectores donde la utilización de

plásticos es más importante. Cabe destacar que el principal sector es el del embalaje seguido de la construcción y el sector de la automoción.

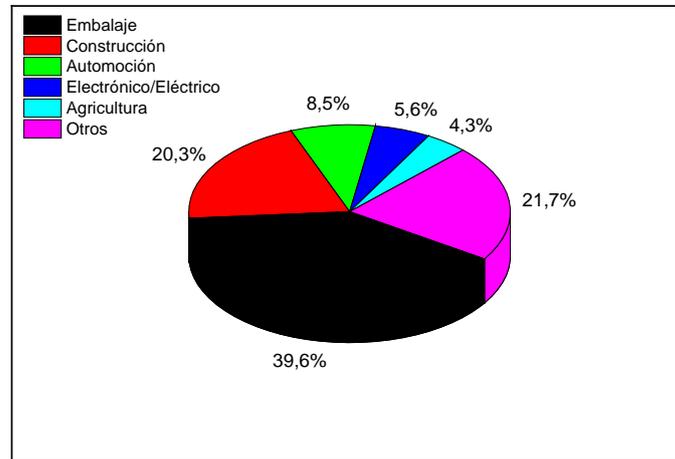


Figura 10.- Polímeros por sector de aplicación en Europa sobre 46.3 MTn. (2013).

Con respecto al polipropileno, los niveles de producción y consumo de este plástico se muestran en la Figura 11. Como se puede apreciar, la producción en los últimos años se sitúa en valores cercanos a las 900.000 Tm al año. En lo relativo al consumo de este plástico, la tendencia descendente de los últimos años se ha revertido en el año 2013 con un aumento apreciable de hasta las 790.000 Tm. (Centro español de plásticos 2014)

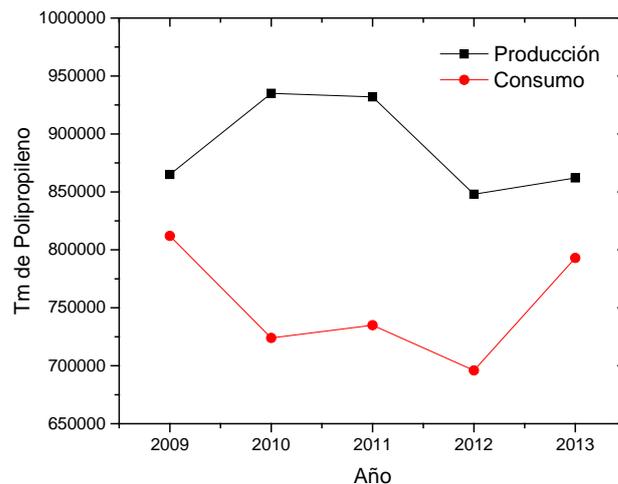


Figura 11.- Producción y consumo de PP en el mundo (2013).

2. UNIONES ADHESIVAS.

2.1. INTRODUCCIÓN.

Desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas se han desarrollado muchos métodos de unión como la soldadura, uniones roscadas, remachado, etc...inicialmente desarrolladas para aplicaciones en materiales metálicos, principalmente. Con el amplio campo de aplicación que han adquirido los materiales poliméricos también crece el desarrollo de los adhesivos. Un adhesivo es 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. (J. M. Martín Martínez et al. 2005)

Las principales ventajas que presentan los denominados adhesivos son que se pueden utilizar para unir materiales de distinta naturaleza, distribuyen homogéneamente las sollicitaciones mecánicas, son económicos, versátiles, no se produce distorsión del sustrato, permiten el aislamiento de la unión, y favorece un buen acabado externo del producto. (S. Ebnesajjad 2011) Pero hay que tener en cuenta algunas de las principales desventajas de los adhesivos como que se debe cuantificar la calidad de la unión adhesiva mediante ensayos destructivos, (D. J. Dunn 2003) la temperatura de uso de este tipo de uniones generalmente es baja, incorporar este proceso en la línea de producción, necesidad de preparación de las superficies a unir, dificultad de desmontaje, espera en los tiempos de curado, etc. (IHC 1990, K. W. Allen 1992, J. M. Albella 2004)

La adhesión se define como un 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 $0,1 \mu\text{m}$, 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. (J. B. Lynch 1999) Puesto que la adhesión es un fenómeno superficial que implica la unión de dos superficies, es necesario el conocimiento y control de las superficies que intervienen en dicha unión y del adhesivo.

Desde el punto de vista de control de las superficies a unir, una de las principales características a tener en cuenta en el proceso de adhesión es la energía libre de superficie o energía superficial de un sólido. Esta propiedad 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. (C. 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. 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. (K. W. Allen 1992, J. M. Albella 2004)

Dunn y col. establecen que en la fuerza de unión en la interfase de contacto presenta un importante factor 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. (D. J. Dunn 2003)

Según los trabajos de Martínez y col. el factor determinante para seleccionar el adhesivo óptimo para una aplicación es su *grado de mojado*, 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° . (J. M. M. Martínez 2001, J. M. Martín Martínez and A. C. Orgilés Barceló 2005)

2.2. MODELOS DE ADHESIÓN.

El mecanismo exacto por el que se produce el fenómeno de adhesión entre dos superficies no es un mecanismo único, sino que en el proceso de la unión intervienen varios procesos simultáneamente. De forma general existen varios modelos de adhesión aunque los más comúnmente aceptados son el modelo de adhesión mecánica, el modelo de difusión y el modelo de capas débiles de ruptura preferencial. (A. J. Kinloch. 1987, J. Schultz et al. 1994)

El modelo de adhesión mecánica determina el proceso de adhesión en superficies porosas y/o irregulares. En este modelo la adhesión se debe al anclaje del adhesivo en

las rugosidades superficiales del sustrato, como se observa en el esquema de la Figura 12. La rugosidad superficial actúa como método de anclaje mecánico cuando se producen esfuerzos de cizalla, impidiendo el deslizamiento de las superficies y mejorando las propiedades adhesivas. De esta manera, provocando un aumento de la rugosidad de la superficie del sustrato y con la selección del adhesivo adecuado capaz de penetrar en las oquedades del sustrato, se incrementa la adhesión. Es necesario que haya buena humectabilidad del sustrato por el adhesivo, ya que las zonas donde este no llega, son zonas de posible rotura. (M. Wiegemann et al. 2003)

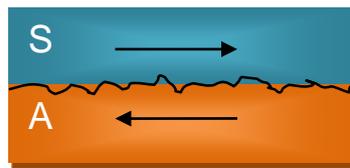


Figura 12.- Modelo de adhesión mecánica.

El modelo de adhesión eléctrica determina el proceso de adhesión en superficies de dos materiales de distinta naturaleza, como un vidrio y un polímero, o metal y adhesivo. La transferencia de electrones del metal al adhesivo para equilibrar los niveles de Fermi, produce una doble capa eléctrica en la interfase. La adhesión formada por fuerzas de van der Waals, es en ocasiones mayor que la adhesión creada por interacciones electrostáticas, Figura 13.

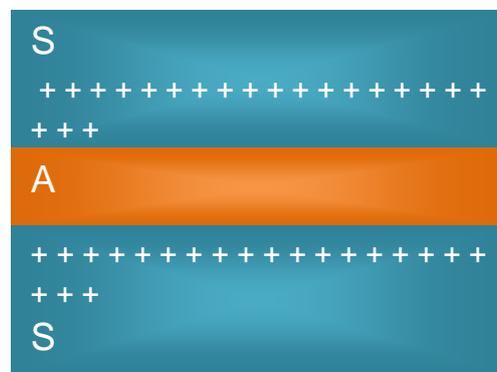


Figura 13.- Modelo de adhesión eléctrica.

La teoría de adhesión según procesos de difusión, establece la formación de una zona de transición entre el sustrato y el adhesivo como consecuencia de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, como se observa en la Figura 14. Esta zona de transición es una interfase espesa con distinta composición química a la del adhesivo y a la del adherente. La zona de transición aparece por la migración de las cadenas poliméricas. Este fenómeno sólo aparece en la autoadhesión, la adhesión de polímeros compatibles y la soldadura con disolvente o termoplástica.

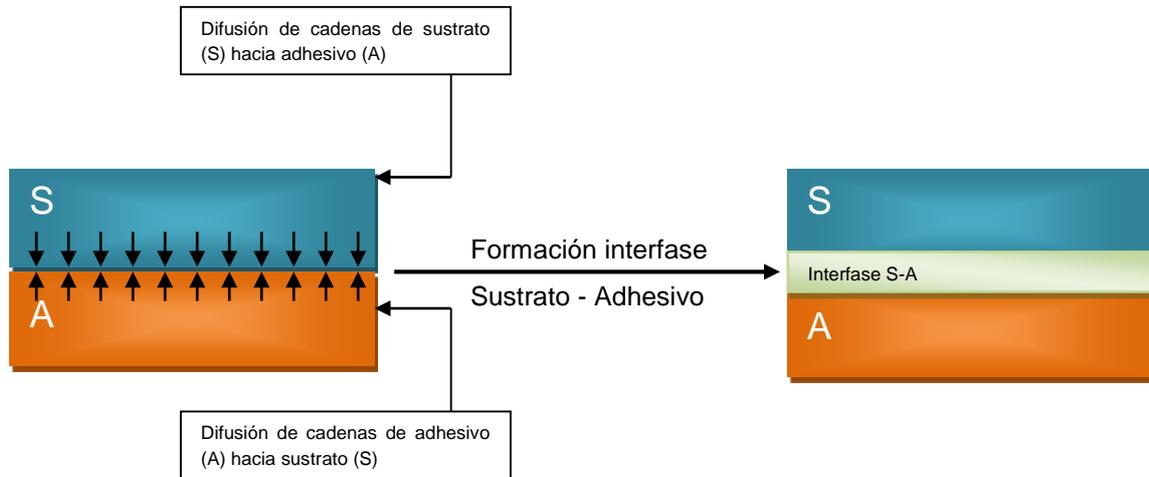


Figura 14. Modelo de adhesión por difusión.

El modelo de adhesión por adsorción termodinámica establece la formación de fuerzas intermoleculares, tipo puentes de hidrógeno o Fuerzas de van der Waals, en la interfase sustrato/adhesivo. Aunque este tipo de fuerzas de enlace son de naturaleza débil, la existencia de muchos puntos de enlace entre el sustrato y el adhesivo, aporta la resistencia a la unión. Por lo tanto se requiere mucho contacto entre el adhesivo y la superficie de la unión, por lo que se requiere buena mojabilidad sustrato/adhesivo.

Si durante el proceso de adhesión se generan enlaces químicos energéticos tipo iónico y/o covalente, es un modelo de tipo químico. Este tipo de uniones se genera principalmente entre organometales y agentes de acoplamiento. Dentro de los modelos químicos, la adhesión mediante interacciones ácido-base forma una interacción por enlace de hidrógeno. El oxígeno actúa como ácido y el hidrógeno como base. Este tipo de adhesión predomina en las uniones entre vidrios y adhesivos tipo acrílico.

Finalmente, el modelo de capas interfaciales de débil cohesión establece que la fractura no se produce en la zona interfacial, sino que se desplaza hacia la superficie del sustrato o del adhesivo, por la existencia de zonas de poca cohesión. Este fenómeno provoca pobre adhesión debida a diferentes causas como contaminación o suciedad de la superficie del sustrato, migración a la interfase de sustancias de bajo peso molecular después de realizarse la unión, reacción entre el sustrato y el adhesivo después de la unión adhesiva que cambian las propiedades de la interfase, aplicación de pretratamientos en la superficie inadecuados, etc...

2.3. FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA.

Durante el proceso de formación de la unión adhesiva, intervienen los adhesivos y selladores químicos que son sustancias con propiedades muy específicas antes y después de realizar la unión. Antes de la misma, 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. *(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. *(S. Ebnasajjad 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. *(J. M. M. 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. *(D. J. 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. (O. Press 1998, N. Encinas 2009)

2.4. MODELOS DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS.

El mecanismo de unión adhesiva 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. (K. W. 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 como se esquematiza en la Figura 15. (A. Nihlstrand et al. 1997)

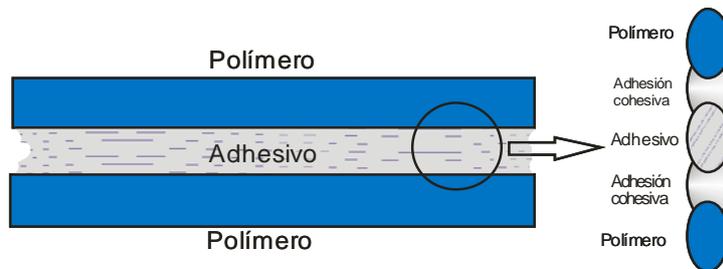


Figura 15.- Fuerzas de cohesión y adhesión.

Mediante determinados ensayos destructivos de las uniones adhesivas se analiza el mecanismo o fallo que ha producido la rotura de la unión. Estudios previos determinan tres modelos de fallo, Figura 16. El primero de ellos, 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. (M. J. Troughton 2008)

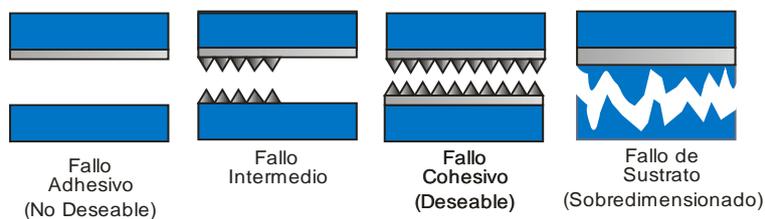


Figura 16. Modos de fallo de una unión adhesiva.

El fallo de tipo adhesivo es el menos deseable y ocurre en la entrecara debido a que el fenómeno de adhesión entre el sustrato y el adhesivo no ha sido correcto y aparece una separación de los sustratos a unir. Esto es debido a la naturaleza del sustrato o que el adhesivo no es el correcto. El fallo de tipo cohesivo sucede cuando la rotura aparece en el mismo adhesivo. Es el tipo de fallo deseable ya que no afecta a los sustratos solo al adhesivo en sí. Esto confirma que los fenómenos de adhesión entre las caras se han producido correctamente y de este modo el conjunto presenta una total coherencia. El fallo de tipo intermedio es una mezcla entre el fallo adhesivo y el cohesivo. El fallo de tipo sustrato aparece cuando uno de los sustratos tiene un problema de adhesión. El problema es del sustrato y no del adhesivo, y es debido a un sobredimensionamiento de la unión aunque lo que se pretende es obtener una adhesión óptima. *(J. M. M. Martínez 2001, M. Ashby 2008)*

Ebnesajjad y col. concluyen que uno de los principales factores determinantes de la calidad de la unión adhesiva es la relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato y las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar. La tensión superficial del sustrato tiene que ser mayor que la del adhesivo para que haya una buena mojabilidad entre las superficies a unir. *(S. Ebnesajjad 2011)* A este respecto, hay que tener en cuenta la intrínsecamente baja energía superficial que presentan la mayoría de los materiales poliméricos. Sus superficies son poco polares, como la superficie de un polietileno o polipropileno, por lo que se requiere un pretratamiento superficial que aumente sus propiedades polares y mejore su energía superficial.

3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES PARA MEJORAR LA ADHESIÓN.

Desde el punto de vista tecnológico y con la finalidad de mejorar las condiciones y la calidad de las uniones adhesivas, se han desarrollado distintos tipos de pretratamiento de las superficies que potencien la relación superficie/adhesivo. Como ya se conocen los principales mecanismos que actúan en la formación de las uniones adhesivas, estos tratamientos superficiales pretenden potenciar o favorecer alguno de ello, o varios, para conseguir una unión adhesiva óptima. La principal finalidad de los tratamientos superficiales es modificar solamente la superficie del material a tratar para mejorar su aptitud frente a adhesión pero sin cambiar las propiedades generales que presenta el material.

Los principales efectos que producen los tratamiento superficiales en los materiales poliméricos que nos ocupan en el presente estudio son, entre otros, la eliminación de contaminantes superficiales y sustancias capaces de formar capas débiles de rotura preferencial; formación de grupos polares en la superficie del material para favorecer sobre todo la mojabilidad del adhesivo; modificación de la topografía superficial aumentando la rugosidad de la misma para facilitar el anclaje del adhesivo, aumentando la superficie de contacto; mejorar las propiedades de adhesión en materiales de baja energía superficial o comportamiento hidrofóbico, etc... A continuación se revisan brevemente los principales tratamientos superficiales utilizados en la mejora de adhesión de los sustratos. (J. M. M. Martínez 1988)

3.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON DISOLVENTES.

La aplicación de disolventes orgánicos sobre las superficies pretende eliminar contaminantes superficiales o sustancias de bajo peso molecular, sin provocar alteraciones físicas o químicas en la superficie tratada. Los disolventes seleccionados para esta finalidad deben cumplir con la normativa de seguridad y medioambiental, además de no provocar reacciones ni disoluciones de la superficie tratada. Por este motivo, este tipo de tratamiento no se aplica a superficies poliméricas y es más habitual para procesos de adhesión de materiales metálicos. (N. A. Bullett et al. 2004) No obstante, aunque su uso está bastante extendido, el consumo de disolventes es elevado, por lo que se encarecen los costes de procesado. Es un tratamiento en discontinuo difícil de automatizar.

3.2. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MECÁNICOS.

La principal finalidad de los tratamientos superficiales de tipo mecánico es la modificación de la topografía en la superficie del sustrato, o lo que es lo mismo, aumentar su rugosidad mediante abrasión. De esta forma se favorece el mecanismo de adhesión mecánica al producirse más superficie de contacto con el adhesivo y más puntos de unión. Puesto que generalmente se utilizan abrasivos, hay que controlar la homogeneidad del tratamiento en toda la superficie, la profundidad de la acción del abrasivo, la selección del abrasivo adecuado y la eliminación de los restos del mismo tras el proceso de abrasión. Desde el punto de vista de la aplicación tecnológica de este tipo de tratamiento existen muchos métodos como lijado, granallado, decapado químico, etc...

3.3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES QUÍMICOS.

Mediante una modificación química adecuada de la superficie tratada se pretende introducir grupos funcionales que favorezcan la reactividad con el adhesivo y de esta forma mejore la adhesión sustrato/adhesivo, o lo que es lo mismo, se potencia el mecanismo de adhesión química. Principalmente estos tratamientos se basan en la reactividad de productos oxidantes o reactivos que se anclan en la superficie tratada mediante reacciones químicas, aumentando la polaridad de la misma. Esta mayor polaridad mejora la unión sustrato/adhesivo favoreciendo el proceso de adhesión. Este tipo de tratamientos está siendo muy utilizado en la modificación de superficies poliméricas. Un ejemplo son los baños sulfocrómicos analizados por Kurek y col., en concentraciones de 350 g/L de ácido crómico y 400 g/L de ácido sulfúrico, a temperaturas de 50, 60 y 70°C y tiempos de inmersión entre 5 y 15 minutos, que permiten obtener una mayor humectabilidad de las superficies poliméricas en blends de PVC y ABS. Payrow y col. comparan los efectos de distintas disoluciones químicas sobre la hidrofiliidad de polietileno y polipropileno. Concretamente se utilizan disoluciones de ácido crómico, permanganato potásico y peróxido de hidrógeno, obteniendo los mejores resultados para las disoluciones de ácido crómico, aunque concluye que este tipo de tratamientos superficiales no son tan efectivos como las técnicas de modificación superficial con plasma. De la misma forma, otros trabajos utilizan disoluciones halogenadas que por la introducción de grupos polares en la superficie polimérica tratada, junto con aumento de la rugosidad, mejoran la adhesión del material. García-Martín y col. optimizan las formulaciones de disoluciones con ácido tricloroisocianúrico (1,3,5-tricloro-1,3,5-triacin-2,4,6-trione-TCI) para elastómeros estireno-butadieno. (Z. Hruska et al. 2000, Debnath Subir et al. 2004, C. García-Martín et al. 2010, Payrow et al. 2011, A. P. Kurek et al. 2015)

3.4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A LA LLAMA.

De la misma forma que en caso anterior, esta tecnología se aplica principalmente en modificaciones superficiales de materiales poliméricos. Como su propio nombre indica se basa en la actuación de una llama durante tiempos muy cortos, inferiores a 1 segundo, sobre la superficie polimérica. Su efecto sobre la superficie favorece los mecanismos de adhesión por difusión y mecanismo químico por los grupos polares que se forman en la superficie por la oxidación de la misma que provoca la llama. En este tipo de tratamientos resulta imprescindible el control del tiempo de exposición, tipo de combustible utilizado, distancia de tratamiento, tipo de superficie a tratar,...Las investigaciones de Waldemar y col. optimizan el tratamiento de superficies poliméricas con llama aumentando considerablemente la mojabilidad y rugosidad de las superficies tratadas, y por lo tanto, mejora la adhesión. Los tiempos de tratamiento son muy cortos, entre 5 y 60 segundos. (C. H. Douglas 1999, S. Farris et al. 2010, H. T. Lindland 2010, F. M. Waldemar et al. 2010)

3.5. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MEDIANTE RADIACIONES.

La utilización de distintos tipos de radiaciones para provocar modificaciones superficiales en los materiales, es una de las tecnologías más novedosas en el sector de la adhesión. En la actualidad están resultando ser tecnologías óptimas para el campo de aplicación de los materiales poliméricos porque generan modificaciones superficiales tanto de tipo químico como físico, son tratamientos eficientes desde el punto de vista ecológico al no generar residuos, requieren bajos tiempos de aplicación por lo que favorecen los procesados en comparación con otro tipo de tratamientos y son fácilmente implementables en un proceso de producción automatizado. Los más ampliamente utilizados a nivel industrial para materiales poliméricos son las tecnologías basadas en plasma y en radiación ultravioleta.

El tratamiento superficial mediante radiación ultravioleta se basa en la aplicación de esta radiación sobre el sustrato polimérico. Una fuente de radiación capaz de emitir diferentes longitudes de onda de la misma, emite una luz UV sobre la superficie a tratar. Esta radiación provoca la formación de diferentes especies químicas reactivas derivadas del oxígeno. Por ejemplo, una radiación UV con una alta longitud de onda (185 nm) produce oxígeno atómico reactivo, que por reacción con el oxígeno de la atmósfera produce ozono (O_3). El ozono así formado absorbe la radiación UV con longitud de onda de 254 nm creando un ambiente oxidante muy agresivo. Esta atmósfera altamente oxidante provoca en la superficie polimérica grupos funcionales oxigenados como $-C=O$, $-C-O$, $-COO$,... Estos grupos funcionales presentan alta polaridad, que aumentan la energía superficial y por lo tanto, mejora el comportamiento hidrofílico de la superficie polimérica. Mejora la mojabilidad con el adhesivo favoreciendo la unión sustrato/adhesivo por

optimizar el mecanismo de adhesión químico. Sancaktar y col. Optimizan la utilización de laser con una longitud de onda de 157 nm en la activación superficial del PMMA por la rotura de cadenas moleculares superficiales del polímero, nuevos entrecruzamientos y formación de nuevos enlaces. Otras investigaciones sobre la autoadhesión de polímeros como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), nylon (PA6), polietilenterftalato (PET) y poliiimida (PI) con la utilización de laser ponen de manifiesto el importante aumento de las resistencias de las uniones de superficies tratadas. Concretamente uniones PS/PS aumentan su resistencia alrededor del 816%, y 464% para ABS/ABS. (E. Sancaktar et al. 2004, E. Sarantopoulou et al. 2008, D. G. Waugh et al. 2009) La principal desventaja de esta metodología es que estas radiaciones altamente energéticas pueden provocar una degradación considerable en el polímero si no se controlan adecuadamente las condiciones de trabajo.

El tratamiento superficial mediante la tecnología de plasma favorece la combinación de los mecanismos de adhesión de químico y mecánico. De la misma forma que el anterior, favorece la inserción superficial de especies activas junto con una microabrasión que aumenta la microrugosidad superficial. Estas actuaciones aumentan la energía superficial de los materiales poliméricos mejorando su humectabilidad y favoreciendo la unión sustrato/adhesivo. Como esta tecnología es la que se ha elegido como mecanismo de modificación superficial para el polipropileno en el presente estudio, en el siguiente apartado se analiza con más detalle.

4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES BASADOS EN TECNOLOGÍA DE PLASMA.

4.1. INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DEL 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. Según S. Mukhopadhyay los componentes del plasma incluyen iones de energías comprendidas entre 10-30 eV, electrones entre 0-10 eV, radiación UV con amplitudes de onda entre 200-400 nm y UV en vacío con longitudes de onda inferiores a 200 nm y energías de 3-40 eV. (S. Mukhopadhyay et al. 2009)

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 sencillo. (N. Inagaki et al. 2004, C. Tendero et al. 2005, F. Awaja et al. 2008)

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. (G. Borcia et al. 2007, P. Heyse et al. 2007) 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. (M. Pascual et al. 2008, V. Fombuena-Borras et al. 2012, O. G. Armagan et al. 2013, O. G. Armagan et al. 2014, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

La actual y óptima implantación de la tecnología de plasma en aplicaciones industriales, es debida principalmente a, por un lado, su carácter ecoeficiente, y por otra parte, a los nuevos procesados. Las restricciones medioambientales impuestas por las legislaciones de varios países dificultan los tratamientos químicos con productos altamente contaminantes. Como se ha visto anteriormente, los tratamientos químicos para la modificación superficial utilizan ácidos fuertes con el inconveniente de generar un residuo en el proceso de producción nocivo para el medio ambiente. (J. K. Park et al. 2003, C. Canal 2008, V. Fombuena-Borras et al. 2012, S. Shahidi et al. 2014) La investigación y desarrollo de nuevos procesos de plasma y de nuevas instalaciones para producirlo (tecnologías de vacío, alta frecuencia, microondas...), también han favorecido su implementación en el mundo industrial. (S. Brzezinski et al. 2009)

4.2. 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 el bombardeo, el microarraque de material (etching), polimerización física o química y la modificación superficial, como se puede ver en la Figura 17. (M. J. Shenton et al. 2002, J. Yang et al. 2002, G. Borcia et al. 2004, Y. M. Chung et al. 2004)

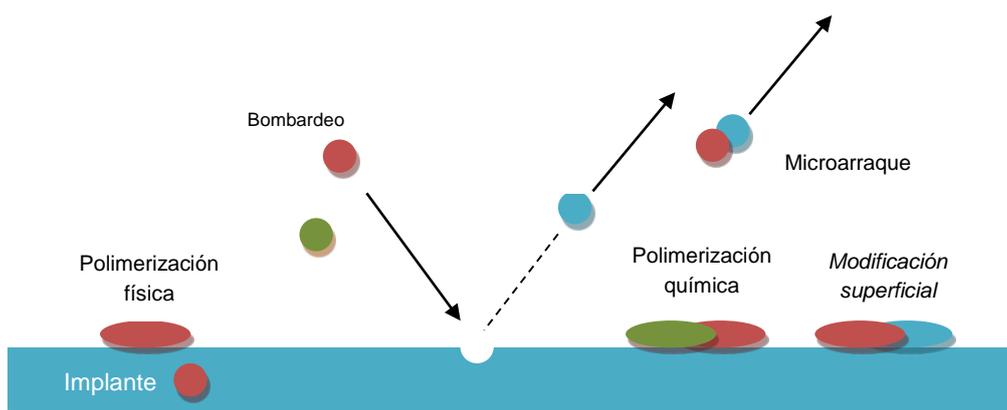


Figura 17.- Efectos de modificación superficial del plasma.

El bombardeo de superficies poliméricas con especies reactivas, como es el caso de la tecnología de plasma, produce la rotura de cadenas poliméricas superficiales. Cuando

las especies activas alcanzan la superficie del sustrato, se pueden generar nuevos grupos funcionales por la rotura de la cadena molecular, se pueden producir sustituciones de átomos y/o recombinación. En las modificaciones químicas sobre la superficie polimérica, las especies activas ricas en oxígeno se unen a sitios activos de la molécula polimérica en la superficie, principalmente carbono, formando grupos polares funcionales: carboxilo (-COOH), carbonilo (-CO), hidroxilo (-OH), grupos amino (-NH₂), otros grupos funcionales, que producen la activación de la superficie del sustrato a tratar. Este proceso es difícil de obtener por métodos convencionales. Por lo tanto, la energía libre superficial aumenta de forma considerable. Los radicales libres también pueden producir polimerización y reacciones de entrecruzamiento. La formación de los grupos funcionales depende directamente del estado de plasma, de los parámetros de tratamiento, del gas de trabajo utilizado y de las condiciones de aplicación del tratamiento. Sin embargo, las reacciones que ocurren en la superficie polimérica a tratar son muy complejas y en la mayoría de los casos resultan de la combinación de varios mecanismos de actuación. (N. Y. Cui et al. 2002, H. Wang et al. 2002, A. Anders 2005, C. Borcia et al. 2008) 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. (S. U. Norihiro Inagaki, Japan 1996, Y. M. Chung et al. 2004, E. Bozaci et al. 2009, P. M. Martin 2010)

Otro posible efecto del tratamiento de plasma es el denominado microarranque (o *microetching*). Este mecanismo produce la rotura de enlaces covalentes débiles entre átomos de las capas más externas de la superficie del sustrato. Físicamente produce una microabrasión superficial, que también contribuye a un efecto limpieza. Si el gas utilizado es oxígeno puede producir moléculas oxidadas de bajo peso molecular (LMWOM) en las capas externas del sustrato polimérico. (R. Prat et al. 2000) 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. (K. Ogata et al. 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. Esta degradación de la superficie se manifiesta, además con una pérdida de peso. (C. Tendero 2005, S. H. Gao et al. 2009, Z. Q. Gao et al. 2009, V. Fombuena-Borras et al. 2012, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

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 sílice. 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. (A. T. B. Mitchel Shen 1979) (N. D. Tran et al. 2005, M. F. Dubreuil et al. 2008) (S. U. Norihiro Inagaki, Japan 1996) (G. 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 2. 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 interaccionan 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. (Gancarz 2003, Liu 2003, R. M. Thurston et al. 2007, F. Awaja et al. 2008, A. Hollander et al. 2009, E. Gonzalez et al. 2010)

Tabla 2.- Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma.

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

4.3. TIPOS DE GENERACIÓN DE PLASMA.

Hay diferentes tecnologías para generar el plasma, y varían según la tecnología empleada en la activación del gas. Los más importantes son: plasma a baja presión o descarga luminiscente, plasma por descarga de corona, plasma por descarga de barrera dieléctrica y plasma atmosférico.

El plasma a baja presión o descarga luminiscente es una tecnología basada en procesado a presiones reducidas, 0,1 a 1 Mbar, por lo que requiere una cámara de vacío, como se observa en el esquema de la Figura 18. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que se necesita 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, que se ioniza mediante un generador de alta frecuencia que para disociarlo usa la energía de un campo eléctrico, consiguiéndose de este modo "el plasma", dependiendo del gas ionizado aparecerá una luz brillante de color azul, rosa, violeta. La modificación superficial sólo afecta a una pequeña capa que varía entre 10 y 100 Angstroms, por lo cual las partículas ionizadas no dañan la superficie del sustrato, solo la modifican pudiendo activarla, limpiarla o polimerizarla. Pueden utilizarse un gran número de gases como oxígeno, nitrógeno, helio y aire. Este método presenta la ventaja de 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. (A. X. 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 serie. Además se limita el tamaño de pieza a tratar en función del tamaño de cámara de vacío. (Z. H. Ma et al. 1999, Drachev 2005, K. N. Pandiyaraj et al. 2008, S. Mukhopadhyay and R. Fanguero 2009, P. Reichen et al. 2009, J. L. Walsh et al. 2010)

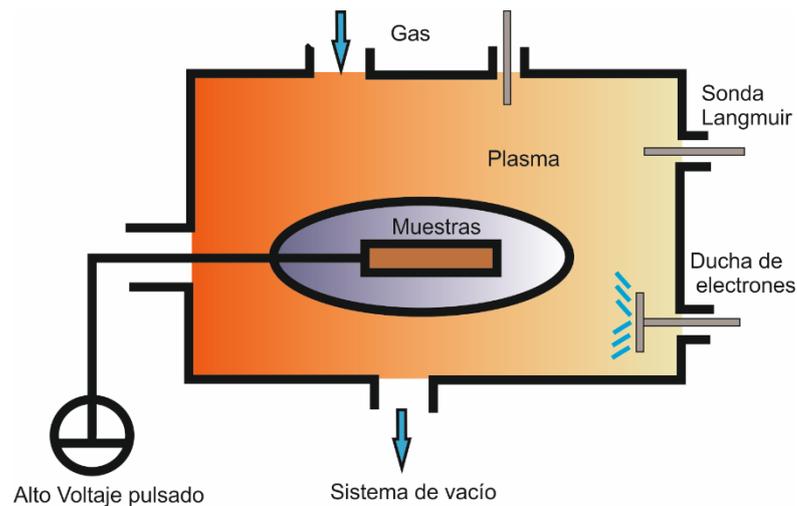


Figura 18.- Principio de funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o plasma a baja presión.

La tecnología del plasma corona se representa en el esquema de la Figura 19. Este tipo de plasma 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. El material pasa por dos electrodos uno metálico de alto voltaje, conectado con el sustrato, y otro unido a una toma de tierra en forma de rodillo. La no homogeneidad en los efectos del tratamiento sobre el sustrato 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. (S. Sapielha et al. 1993, J. B. Lynch 1999, S. Yang et al. 2004, C. Tendero 2005, M. M. Hossain et al. 2006, M. Zenkiewicz et al. 2009)

El tratamiento con plasma corona se aplica en films, láminas o películas de pequeño espesor, donde la energía es aplicada por un rodillo metálico el cual genera alta tensión y elevada frecuencia. Esta técnica se utiliza como pretratamiento, la cual se aplica al mismo instante que se extruye el material, en la misma línea de trabajo. (J. X. Lei et al. 2001, J. X. Lei et al. 2001, G. Nersisyan et al. 2005)

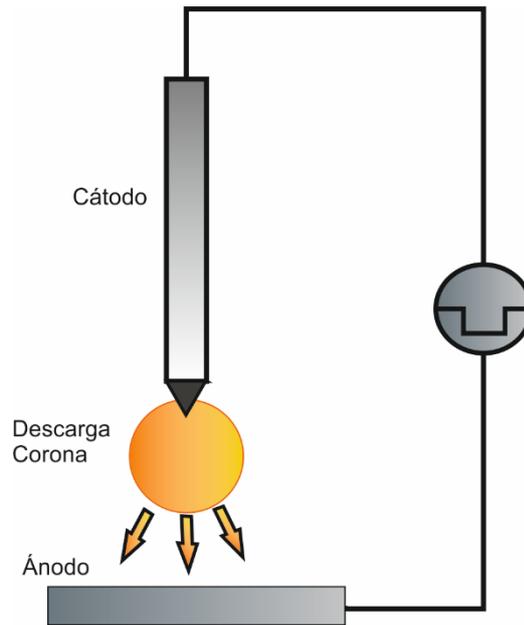


Figura 19.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga corona.

La tecnología de plasma por descarga de barrera dieléctrica se representa esquemáticamente en la Figura 20. 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. (C. Tendero et al. 2005, F. Leroux et al. 2006, R. Kumar et al. 2007, S. Teodoru et al. 2009, U. Stohr et al. 2010, C. Wang et al. 2010)

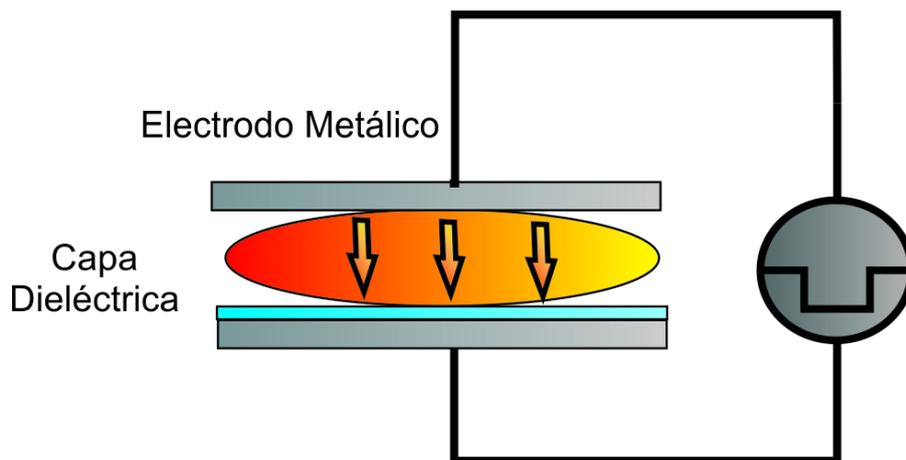


Figura 20.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica.

En la tecnología denominada plasma atmosférico, se trabaja 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, como se observa en la Figura 21. 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. (C. Tendero et al. 2005, K. Lachmann et al. 2009, Y. Urushihara et al. 2009)

Esta tecnología de plasma tiene un potencial casi ilimitado por sus múltiples aplicaciones. Se puede aplicar a distintos materiales como el metal, el tejido, el vidrio o el plástico, con el que se puede tratar el sustrato a nivel superficial para limpiarlo, activar o recubrirlo, es un proceso muy eficaz. Representa una interesante alternativa desde el punto de vista medioambiental a otro tipo de tratamientos de modificación superficial. El plasma atmosférico limpia, activa y/o recubre una superficie antes de decorar-imprimir, adherir y/o espumar sobre materiales plásticos, vidrios o metales. Debido a las ventajas que aporta esta tecnología como bajos costes de procesado, cortos tiempos de tratamiento y alta flexibilidad porque no necesita cámaras de vacío, es la tecnología a adoptar en el presente trabajo, por lo que se analiza con detalle a continuación. (M. J. Shenton et al. 2002, S. Mukhopadhyay and R. Fanguero 2009, J. Zou et al. 2009) No se trata de plasma a presión atmosférica, sino que es plasma creado, mantenido y utilizado a la misma presión, evitando cámaras de vacío. La metodología empleada no varía respecto al tratamiento con plasma corona. (M. J. Shenton et al. 2002)

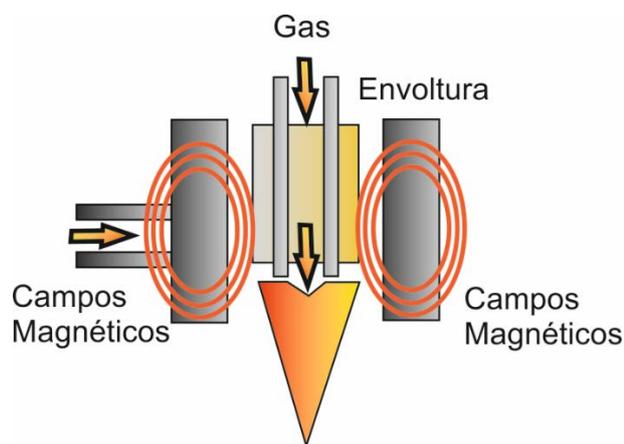


Figura 21.- Principio de funcionamiento de una boquilla de un sistema de plasma atmosférico.

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. (T. M. Ko et al. 1993, N. Saxena et al. 2009)

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. (S. Tang et al. 2006, T. H. Chen et al. 2009, M. Keidar et al. 2009, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

Tabla 3.- Resumen comparativo de las principales características de las distintas técnicas de plasma utilizadas en modificación superficial de polímeros mediante funcionalización.

TECNOLOGÍA DE PLASMA			
CARACTERÍSTICAS	PLASMA DE BAJA PRESIÓN	PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	
	DESCARGA LUMINISCENTE	DESCARGA CORONA	PLASMA ATMOSFÉRICO
Presión de trabajo	Vacío	Atmosférica	Atmosférica
Potencia de trabajo	Bajo voltaje	Alto voltaje	Medio voltaje
Gases empleados	Flexible, N ₂ , O ₂ , principalmente	Aire	Flexible
Temperatura generada	Alta	Puntualmente alta	Baja
Optimización de superficies a tratar	Piezas individuales tamaño pequeño-medio	Film, láminas delgadas, tejido	Todas
Efecto superficial	Arranque de material considerable	Degradación	Alta activación química sin degradación
Automatización Proceso en continuo	NO	SI	SI
Coste del equipo	Muy alto	Bueno	Alto
Funcionalización del sustrato	Óptima Uniforme	No homogéneo Poca durabilidad	Óptima Uniforme
Ecológico	SI	NO, genera O ₃	SI

En la Tabla 3 se resumen comparativamente las principales características de las distintas tecnologías de plasma. (H. R. Yousefi et al. 2003, F. S. Denes et al. 2004, E. Temmerman et al. 2005, K. Turney et al. 2006, Y. L. Zhang et al. 2007, R. Kakei et al. 2010)

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 a presión atmosférica.

4.4. TECNOLOGÍA DE PLASMA ATMOSFÉRICO.

Los tratamientos de plasma atmosférico son una de las técnicas más versátiles en cuanto a la modificación superficial de polímeros. Este tratamiento mejora el comportamiento hidrofílico de las superficies poliméricas favoreciendo procesados adhesión, recubrimientos, imprimaciones, etc... El tratamiento de plasma atmosférico genera la creación de grupos polares (-COOH, -OH) que incrementan la energía superficial y la humectabilidad, favoreciendo los procesos de adhesión. (J. Abenojar et al. 2009)

La tecnología del plasma atmosférico es una herramienta muy útil en la industria, sobre todo por su fácil implementación y automatización en distintos procesos tecnológicos. Esta tecnología no utiliza tratamientos químicos y se aplica sin interrumpir los procesos de fabricación existentes en el producto, esto facilita su aplicación tecnológica al ser económico, utilizar métodos innovadores y ser una tecnología ecoeficiente. (Y. J. Hwang et al. 2003, A. Baltazar-Y-Jimenez et al. 2007)

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. (C. Tendero et al. 2005, E. Gonzalez and R. F. Hicks 2010) Algunos autores han demostrado que estos efectos se deben al aumento de la energía libre superficial de las superficies poliméricas tratadas, provocado por un aumento de los contenidos de oxígeno en la misma. Además el tratamiento de plasma atmosférico produce una modificación de la

rugosidad superficial del polímero, que depende de las condiciones de aplicación del tratamiento. (P. Esenda et al. 2005, P. Esenda et al. 2007, Leroux F et al. (2008), J. Abenojar et al. 2009)

Los distintos efectos producidos por el plasma atmosférico en polímeros de distinta naturaleza se realizan mediante el análisis de la polaridad superficial y sus efectos en la superficie del sustrato, en función de la estructura y composición química del polímero tratado con plasma atmosférico. (R. Gesche et al. 2005, C. Borcia et al. 2008) Una de las aplicaciones de esta tecnología es su utilidad como pretratamiento de una superficie mediante el plasma atmosférico, que sirve para aumentar la energía superficial del sustrato tratado. Esto permite la mejora de la capacidad receptiva del sustrato, facilitando procesos como la impresión, la adhesión, biocompatibilidad o la aplicación de recubrimientos. En la actualidad el tratamiento de plasma atmosférico se utiliza en todos los campos industriales, obteniendo resultados eficaces e innovadores, además de ser un proceso seguro, ecológico y con un nivel óptimo de calidad en sus aplicaciones. (R. M. Thurston et al. 2007)

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. (K. Yamada et al. 2003, C. Huang et al. 2010)

El sistema mecánico consiste en hacer pasar el sustrato por la boquilla a una velocidad y distancia determinada, como se observa en la Figura 22. 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. (Gancarz 2003, Y. X. Duan et al. 2007)

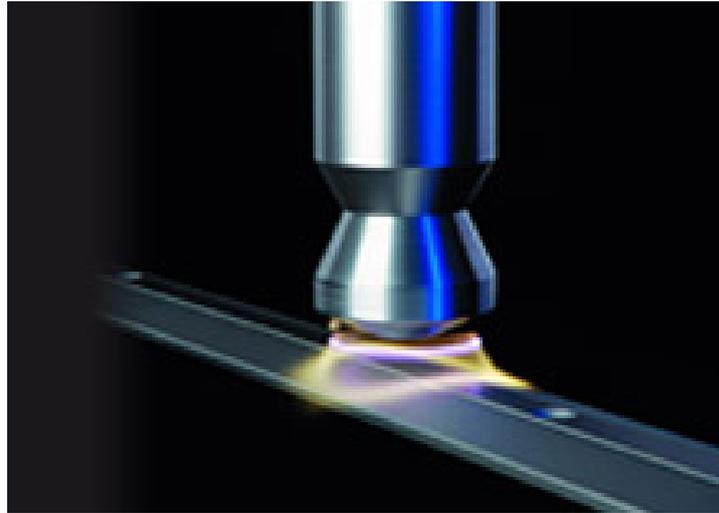


Figura 22.- Tratamiento del plasma atmosférico en superficies distintas “PLASMA TREAT”, GmbH.

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. (S. U. Norihiro Inagaki, Japan 1996)

Esta técnica se utiliza en sectores como el del juguete, donde el polipropileno 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 puedan 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. (G. Bonizzoni et al. 2002, E. R. Ionita et al. 2009, S. Shahidi et al. 2014)

Los efectos del plasma atmosférico en las propiedades de adhesión de films poliméricos, mejoran de forma considerable al aumentar la energía superficial después de realizar el tratamiento con plasma. Los procesos de activación superficial son producidos por una oxidación eficiente surgiendo diferentes grupos carboxilos e hidroxilos en la superficie

tratada. El aumento de la cantidad de grupos funcionales conteniendo oxígeno en la superficie del sustrato, aumenta la energía libre y la polaridad, mejorando la capacidad de adhesión de la superficie tratada. Junto con los cambios de topografía superficial, se consigue un aumento de la hidrofiliidad o mojabilidad del sustrato polimérico. (M. D. Green et al. 2002, Y. M. Chung et al. 2004, M. Noeske et al. 2004, S. J. Park et al. 2005, C. Q. Wang et al. 2006, C. S. Ren et al. 2008, Y. Takemura et al. 2008, M. Moreno-Couranjou et al. 2009)

En materiales termoplásticos para envases voluminosos, se ha propuesto una nueva forma de utilizar el plasma cuando no es posible trabajar en vacío. Las condiciones de trabajo del plasma son a menor presión y temperatura logrando la misma hidrofiliidad sin producir problemas en el sustrato. Los polímeros a los que se les ha aplicado esta técnica son el polietileno, el polipropileno, poliamida, policarbonato los cuales han obtenido resultados muy buenos. (R. Gesche et al. 2005)

En el campo de la medicina, se utiliza desde la fabricación de envases estériles como para fabricar aparatos que mantienen la vida del paciente. (C. Borcia et al. 2008) Desde hace años se fabrican membranas para la fabricación de máquinas de corazón y pulmón y la seguridad de higiene y esterilización la cumplen gracias al tratamiento con plasma atmosférico. Los envases de material médico esterilizan con plasma atmosférico, donde se eliminan todos los gérmenes. (K. T. Lee et al. 2009) Gorgieva y col activan superficialmente una malla de polipropileno pretratado con plasma atmosférico para activar su superficie y facilitar la adhesión de moléculas de gel, mejorando el contacto físico con la fase-gel en la formación de andamios para el tratamiento de heridas. (S. Gorgieva et al. 2015) Labay y col, desarrollan tejidos inteligentes de polipropileno y poliamida, tratados con plasma atmosférico para aplicaciones medicofarmacéuticas. (C. Labay et al. 2010) la activación superficial permite una mayor hidrofiliidad con disoluciones de fármacos.

Otras investigaciones mejoran la adhesión superficial del polipropileno mediante plasma con atmósfera de helio para facilitar la unión de células o proteínas en aplicaciones médicas. (N. Gomathi et al. 2009) La cerámica dental también se trata con plasma atmosférico para mejorar su adhesión con resinas dentales. (G.-J. Han et al. 2012)

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. (K. Bewilogua 2009, C. W. Kan et al. 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 polipropileno. 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.

II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.

1. OBJETIVOS.

El objetivo del trabajo es el estudio de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, concretamente aire y nitrógeno, sobre la modificación superficial del polipropileno. Además se estudian los mecanismos de actuación del plasma atmosférico sobre sustratos de polipropileno, a través del empleo de diversas técnicas de caracterización de superficies, comparando el efecto de utilización de atmósferas de aire y nitrógeno.

La utilización de la tecnología de plasma responde por una parte a la necesidad de mejorar las propiedades de adhesión y humectabilidad de los materiales poliméricos, modificando su superficie utilizando técnicas que no generen residuos químicos que puedan encarecer el posterior tratamiento de estos residuos. 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.

Se van a considerar como variables del proceso, la distancia entre el sustrato y la boquilla generadora del plasma, la velocidad de pasada del sustrato de polipropileno bajo la boquilla, y la atmósfera durante el tratamiento de plasma atmosférico: aire y nitrógeno. Valorando y comparando los resultados obtenidos, se pretende determinar las condiciones de procesado óptimas para el tratamiento del polipropileno.

Los objetivos parciales para conseguir el objetivo general son:

1. Optimizar las condiciones del tratamiento. Se estudiarán tres variables distintas, la velocidad de pasada de la muestra bajo la acción del plasma, la distancia existente entre la muestra de polipropileno y la tobera generadora de plasma, y la atmósfera durante el proceso con plasma atmosférico.
2. Identificar los mecanismos físicos y químicos de actuación del plasma atmosférico y que favorecen el aumento de la humectabilidad del polipropileno, comparativamente para el tratamiento con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.
3. Cuantificar la mejora de las propiedades adhesivas de uniones polipropileno/polipropileno 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, comparativamente para los dos tipos de gases sometidos a estudio.
4. Evaluar la durabilidad conseguida con el proceso mediante un estudio de envejecimiento 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 POLIPROPILENO.

En primer lugar se realizará la caracterización térmica del sustrato de polipropileno mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (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.

En segundo lugar se realiza la caracterización de la estructura química del material mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), esta técnica permite identificar de modo cualitativo los diferentes grupos funcionales de la superficie del polipropileno, mediante la identificación de los picos principales y las bandas de absorción.

Por último se caracteriza el polipropileno mediante la técnica de análisis térmico dinámico mecánico (DMA) para detectar la temperatura de transición vítrea T_g que no ha sido posible obtener mediante el análisis por DSC, debido a la baja sensibilidad del equipo.

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

A continuación se llevará a cabo un estudio preliminar para optimizar las variables del proceso de tratamiento con plasma atmosférico con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno. Se evaluará la distancia entre la tobera generadora de plasma y el sustrato de polipropileno y la velocidad de paso de la muestra bajo la acción del plasma atmosférico, concretamente 4 distancias sustrato/boquilla y 10 velocidades de pasada, obteniendo 40 resultados diferentes para cada gas utilizado. Las distancias entre el sustrato de polipropileno y la boquilla del plasma son 6, 10, 14 y 20 mm; y las velocidades de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, y 1000 mm/s, con esto se pretende determinar la distancia y velocidad óptima de tratamiento que mejoren la humectabilidad en el sustrato de polipropileno, tanto para atmósfera de aire como atmósfera de nitrógeno.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

Se realizará un estudio de la pérdida de masa de las muestras tratadas mediante plasma atmosférico con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno. 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. (S. Z. Zhang et al. 2009) La medida de la masa antes y después del tratamiento se lleva a cabo en las condiciones de tratamiento citadas anteriormente, para poder evaluar, la influencia de dichos parámetros sobre el arranque superficial de material.

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

El tratamiento con plasma atmosférico tiene un efecto microabrasivo sobre la superficie, por lo que se va a observar la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para identificar de forma cualitativa los cambios superficiales sufridos tras el tratamiento. La utilización de esta técnica no permite calcular la topografía ni la variación de la rugosidad, para ello se utiliza técnicas más sensibles como la microscopía de fuerza atómica (AFM). Con la microscopía de fuerza atómica se pretende estudiar la rugosidad y obtener una representación topográfica de la superficie en función de las distintas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, aportando datos cuantitativos sobre la rugosidad superficial del sustrato de polipropileno generada por la acción del plasma atmosférico, tanto con atmósfera de aire como con atmósfera de nitrógeno.

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

En este apartado se estudia la caracterización química de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en distintas condiciones, 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 polipropileno. Tras el tratamiento de plasma atmosférico con este estudio se pretende comparar el efecto de distintas condiciones de aplicación del plasma sobre las estructuras químicas del polipropileno.

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. La técnica de XPS nos permite conocer posibles especies producidas por el tratamiento del plasma en la superficie del polipropileno y obtener una cuantificación de las mismas. De esta forma se pueden comprobar las diferencias producidas con la utilización de atmósferas de aire o nitrógeno durante la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico sobre el polipropileno.

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

En este apartado se evaluará si los cambios químicos y físicos realizados por los distintos sistemas de actuación del plasma atmosférico repercuten en una mejora de las propiedades adhesivas. Para ello se realizarán 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 PP/PP. En el ensayo de pelado en "T" se determinará la fuerza máxima alcanzada y en el ensayo de cizalla se determinará la resistencia máxima alcanzada. Estos ensayos se realizarán para superficies de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en distintas condiciones de procesado. De esta forma se determinará, efectos de las tres variables utilizadas en el proceso.

También 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 de las condiciones de tratamiento que han recibido los sustratos de polipropileno.

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

En este apartado se estudia la durabilidad de los efectos del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie del polipropileno previamente tratada, tanto con atmósfera de aire como de nitrógeno.

Después de realizar el tratamiento de plasma atmosférico en distintas condiciones de procesado, se generan especies altamente inestables, por tal motivo hay que caracterizar la evolución de la humectabilidad del sustrato de polipropileno a través del tiempo. Se realizará mediante la medida de ángulos de contacto en función del tiempo de almacenamiento en condiciones ambientales, para posteriormente evaluar los cambios de energía superficial. La metodología seguida ha sido tratar las muestras de polipropileno en distintas condiciones de distancia, velocidad de pasada tanto con atmósfera de aire como de nitrógeno, y medir los ángulos de contacto tras 2, 4, 6, 8 y 10 horas y tras 1, 3, 6, 9, 15, 20, 25, y 30 días.

La Figura 23 muestra de forma esquemática la planificación de la investigación desarrollada en el presente trabajo.

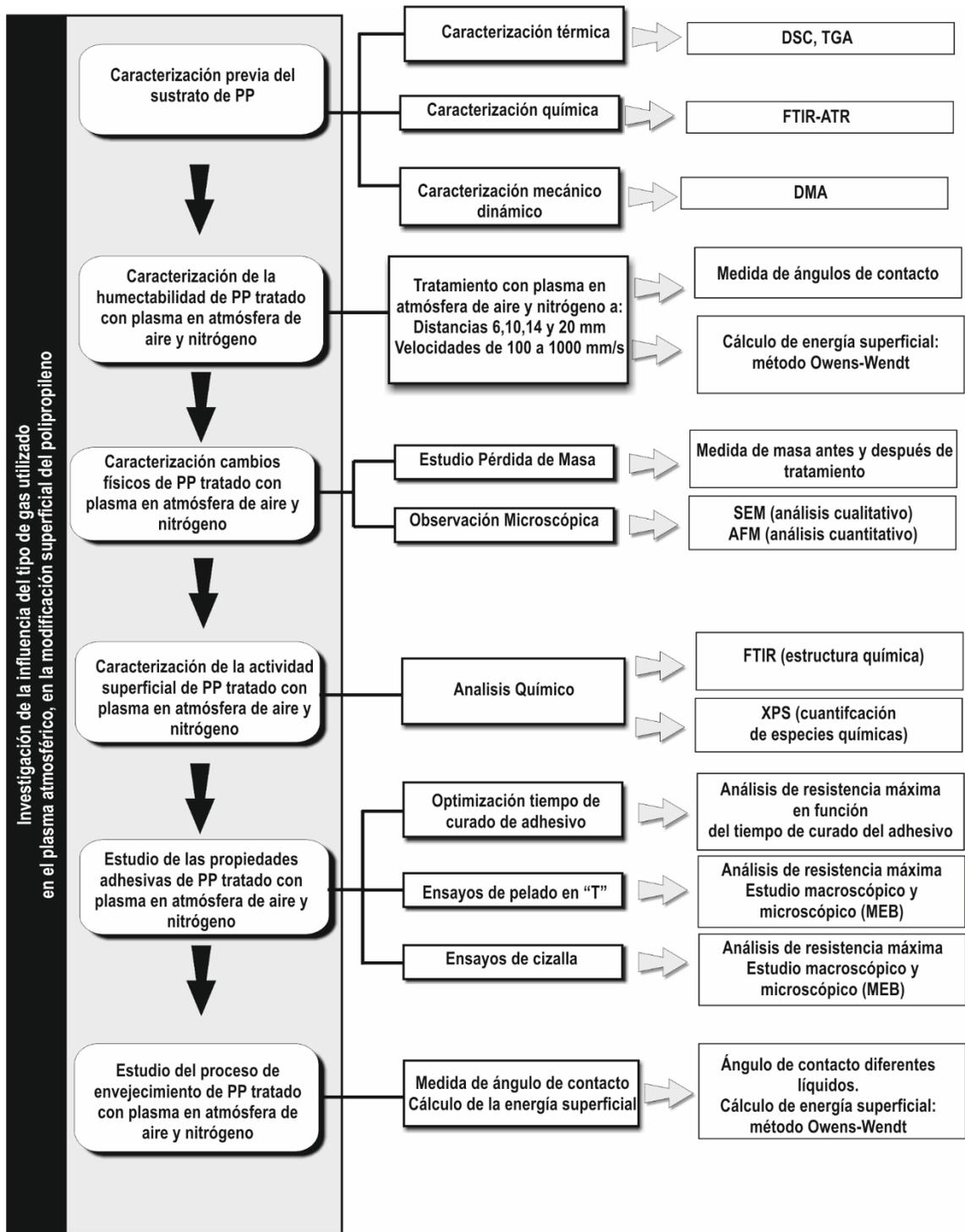


Figura 23.- Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

III. EXPERIMENTAL.

1. MATERIALES.

1.1. SUSTRATO DE POLIPROPILENO (PP).

El polímero utilizado en el presente estudio es un polipropileno, concretamente ISPEN® PB 180 G2M suministrado en forma de granza por la empresa Repsol YPF (Madrid, España). Es un polipropileno de alta fluidez caracterizado, según el fabricante, por sus excelentes propiedades de flujo lo que lo hace adecuado para aplicaciones de moldeo por inyección que permiten la fabricación de objetos de paredes finas donde se necesita buena procesabilidad. Las propiedades físicas del ISPEN® PB 180 G2M se muestran en la Tabla 4. El PP se inyectó en forma de planchas rectangulares de dimensiones (160x60x2,2) mm, en un molde con acabado “brillo espejo” y mediante una inyectora industrial suministrada por Mateu-Sole, Mod.270/5, (Barcelona, España). Las muestras de PP inyectadas se cortaron con tamaños de (40x15x2,2) mm con una sierra vertical para facilitar su uso en la aplicación de plasma.

Tabla 4.- Características físicas del polipropileno utilizado.

Índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg)	20 g/10 min
Densidad nominal a 23°C	905 kg/m ³
Temperatura de deformación bajo carga (0,45 MPa)	88°C
Dureza Shore D	62
Módulo elástico en flexión	1250 MPa
Resistencia al impacto Charpy con entalla (23°C)	6 kJ/m ²

1.2. LÍQUIDOS DE CONTACTO.

Los líquidos utilizados para cuantificar el ángulo de contacto sobre el sustrato de PP se han elegido por presentar distinta polaridad. Los cuatro líquidos de contacto utilizados han sido: diiodometano (99% estabilizado) suministrado por Acros Organics, agua destilada, formamida para análisis (reagent grade) y glicerol (99%, extra puro), ambos de Scharlau Chemie S.A. (Barcelona España).

En la Tabla 5 se muestran las tensiones superficiales (γ_L) de los líquidos de medida, así como sus componentes polares (γ_L^p) y dispersivas (γ_L^d).

Tabla 5.- Propiedades de los líquidos de contacto.

Líquido de contacto	$\gamma_L^d(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma_L^p(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma_L(\text{mJ/m}^2)$
Agua	22,0	50,2	72,2
Glicerol	34,0	30,0	64,0
Diodometano	48,5	2,3	50,8
Formamida	32,3	26,0	58,3

1.3. ADHESIVO.

El adhesivo utilizado es una masilla de poliuretano monocomponente de la marca Kefren. Concretamente se ha utilizado un grado comercial denominado “Poliuretano 801 Gris”, y es comercializado por la empresa Kefren S.A (Alicante, España). Las características técnicas del adhesivo se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6.- 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

2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.

2.1. TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

Con el objeto de realizar el tratamiento con plasma atmosférico de los diferentes sustratos a estudiar en el presente trabajo, se utiliza un equipo de tratamiento de plasma atmosférico provisto de transformador de alta tensión, generador de plasma y controlador de presión. A su vez se dispone de toberas de uso habitual en la industria del sector de tratamientos superficiales. El equipo utilizado es el modelo “Plasma Jet RD1004”, cuyo proveedor es “Plasmatrete GmbH” (Alemania).

Concretamente se utiliza una tobera circular (Figura 24) con una velocidad de sustrato útil de hasta 40 mm/min y una distancia de tobera a sustrato en el rango entre 2 y 45 mm. Si bien existen otros tipos de tobera se utiliza este tipo por su versatilidad y su mayor aplicación en la industria. Además se utiliza un equipo con regulador de la potencia de tratamiento con el objeto de analizar el efecto de la potencia sobre las propiedades del sustrato.

Para garantizar la homogeneidad del tratamiento con plasma en toda la superficie de la muestras (20 x 20 cm) se dispondrá de un bastidor donde se emplazará la tobera para regular la distancia sustrato/boquilla y un actuador lineal de forma que se controle la velocidad de avance del sustrato, como se observa en la Figura 25.

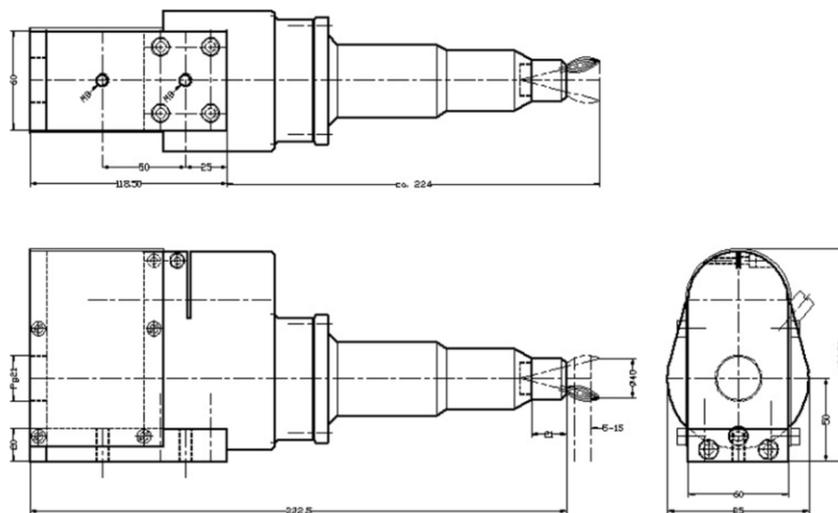


Figura 24.- Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico (esquema Plasmatrete GmbH).

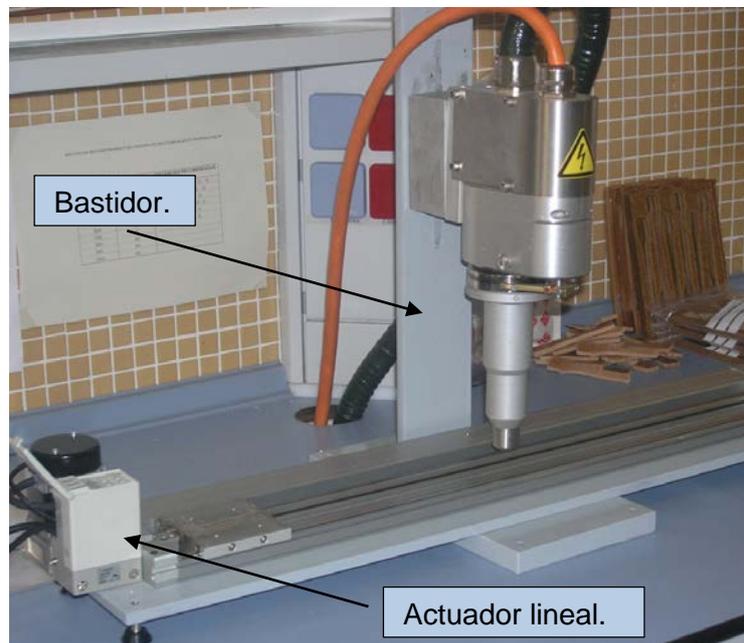


Figura 25.- Fotografía del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

Como se ha mencionado anteriormente, el equipo Plasma Jet RD1004 está provisto de un generador de aire comprimido que lleva incorporado un grupo de regulación de presión para poder trabajar a la presión requerida. También un transformador de alta tensión que se encarga de suministrar entre 5 y 10 kV de tensión. Y por último, el generador de frecuencia, 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.

Las principales características del equipo Plasma Jet, se observan en la Tabla 7.

Tabla 7.- Ficha técnica del equipo de plasma, Plasma Jet RD 1004.

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= \pm 28 mm;
Cable de conexión del motor	tubo protegido: D= \pm 17mm; Lmax= 2,5 m
Rotación	> 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) Nitrógeno (2m ³ /h)

El tratamiento con plasma atmosférico se ha realizado a 80 muestras distintas, a distancias distintas entre la tobera generadora del plasma y la superficie de polipropileno, concretamente a 6, 10, 14 y 20 mm. Además se utilizó una velocidad de paso del sustrato bajo la tobera como otra variable del proceso, y se han realizado tratamientos de plasma para un rango de velocidades entre [100, 1000 mm/s] con incrementos de 100 mm/s. Todas estas cuarenta condiciones de tratamiento de plasma atmosférico se realizan utilizando atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

2.2. MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO.

El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto de las diferentes muestras de PP analizadas en el presente estudio, es el EASYDROP STANDARD de la marca KRÜSS (Alemania), modelo FM140, 110/220 V, 50/60 Hz. Dicho modelo consta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$. El mismo equipo dispone de una cámara para captar imágenes de las gotas, con un zoom de 6 aumentos, y además, el equipo está provisto de un software DROP SHAPE ANALYSIS SW21 DSA1 de análisis de la información obtenida.



Figura 26.- Goniómetro óptico EASYDROP STANDARD.

En la Figura 26, se muestra el equipo utilizado para la determinación de los ángulos de contacto. Mediante el software del sistema de análisis Drop Shape, se realizan 10 medidas por cada gota analizada, con 5 gotas por cada líquido de contacto utilizado. 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. 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.

2.3. 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). (S. J. Yang et al. 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. (R. S. 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 AB de la energía superficial γ_s . 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.

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. (R. S. Gisbert 2006)

2.4. PROCESO DE RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA DE LOS SUSTRATOS DE PP TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

Para cuantificar el fenómeno de recuperación hidrofóbica o envejecimiento de las superficies de PP tratado con plasma atmosférico en distintas condiciones, se realizan medidas de los ángulos de contacto con el mismo procedimiento descrito anteriormente, en muestras que han sido tratadas tras diferentes periodos desde la aplicación del plasma. Las condiciones de envejecimiento utilizadas en este estudio son temperatura ambiente, 25°C, y humedad relativa de 25%, durante 30 días. Estas condiciones se eligen para simular las condiciones de almacenaje en cualquier proceso industrial.

Las medidas de los ángulos de contacto se realizan inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico, transcurridas 2, 4, 6, 8 y 10 horas del mismo. A partir de este tiempo, los ángulos de contacto han sido medidos transcurridos 1, 3, 6, 9, 15, 20, 25, y 30 días. Se ha estudiado una distancia de tratamiento sustrato/boquilla y dos velocidades de pasada, en concreto: 6 mm de distancia sustrato/boquilla y 100 y 300 mm/s de velocidad de pasada.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos. (E. L. Charsley et al. 1992, V. Mathot 1994) 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 polipropileno de partida.

El equipo de calorimetría diferencia de barrido, DSC, utilizado es 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 polipropileno 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 -50°C y 350°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En la Tabla 8 se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Tabla 8.- Características técnicas del equipo DSC.

Rango de temperatura	-50°C hasta 700°C
Precisión en temperatura	$\pm 0,2^{\circ}\text{C}$
Reproducibilidad temperatura	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$
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	$\pm 2 \%$
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100°C	$\pm 350 \text{ mW}$
Rango de medidas 300°C	$\pm 250 \text{ mW}$
Rango de medidas 700°C	$\pm 200 \text{ mW}$

3.2. 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. (E. L. Charsley and S. 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. (A. W. Coats et al. 1965)

El análisis termogravimétrico se ha 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 350°C a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 ml/min. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9.- 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

3.3. ANÁLISIS TÉRMICO DINAMICO-MECÁNICO (DMA).

El análisis térmico dinámico mecánico del polipropileno utilizado en el presente trabajo se lleva a cabo en un reómetro oscilatorio AR-G2 suministrado por TA Instruments (New Castle, EEUU) equipado con una cámara de prueba ambiental (ETC) con un sistema de sujeción o mordazas de torsión para muestras rectangulares sólidas. El tamaño de las muestras utilizadas ha sido de (40x10x4) mm y el ensayo fue realizado con un programa de rampa de temperatura con un calentamiento dinámico entre -30° y 100°C a un ratio de calentamiento de 2°C/min. Las variables de control han sido el porcentaje de tensión de 0,01 Hz y la frecuencia de 1Hz. Las principales características del equipo DMA utilizado se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Características técnicas del equipo DMA.

Fuerza de torsión	0,0003 mNm
Rango de velocidad en flujo CS	De 0 a 300 rad/s CR de 1,4 E-9 a 300 rad/s y rango de frecuencia (7,53 E-7 a 628 rad/s) en oscilación
Resolución de giro	25 nrad.
Cojinetes	Magnéticos en bloqueo axial y de presión de aire a través de carbón poroso en bloqueo radial.
Medición y control de fuerza Normal	De 0,0005 a 50 N
Plato	Peltier con control de temperatura entre -20 y 200°C
Cámara para cocción	De almidones y cilindros concéntricos
Software	Con todos los modelos matemáticos y reológicos existentes
Tipo de ensayos	Posibilidad de realizar todos tipo de ensayos (oscilatorios tanto en esfuerzo como en deformación, ensayos de flujo y ensayos transitorios)
Rango de temperaturas del horno	Desde -150°C hasta 600°C

3.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 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. (G. 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. (W. Camacho et al. 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 polipropileno tras el tratamiento con plasma atmosférico o incluso si existen procesos de degradación en la superficie del polímero.

Antes de realizar el análisis se procede a una "limpieza" o 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 en este estudio 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. Puesto que en el presente estudio se trabaja con láminas opacas de PP de 2,2 mm de espesor, se utilizará la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Las principales características de este equipo se detallan en la Tabla 11.

Tabla 11.- 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

3.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA 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. (D. Simon et al. 2001, T.-H. 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. (M. Moreno-Couranjou et al. 2009)

El análisis XPS de las diversas muestras de PP tratado con plasma atmosférico en distintas condiciones de procesado y distintas atmósferas, se han realizado 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.

3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Debido a que la microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y análisis de características morfológicas y estructurales, en el presente estudio se utiliza para la caracterización superficial de los sustratos de PP tratados con plasma atmosférico bajo distintas condiciones. El microscopio electrónico de barrido utilizado en el presente estudio ha sido suministrado por FEI, modelo PHENOM de la compañía FEI Company, (Eindhoven, Holanda), con un voltaje de aceleración de 5 KV y cuyas principales características se observan en la Tabla 12. Las superficies de las muestras a analizar son recubiertas previamente, mediante un metalizador, con una fina capa de Oro/Paladio con un espesor del orden de nanómetros.

Tabla 12.- Características del microscopio electrónico de barrido PHENOM.

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

3.7. 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 permiten cuantificar los cambios morfológicos y topográficos producidos sobre la superficie del PP. (A. Raffaele-Addamo et al. 2006, M. M. Dudek et al. 2009)

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.

3.8. OTRAS TÉCNICAS DE ENSAYO.

3.8.1. CÁMARA TERMOGRÁFICA.

Para poder cuantificar la temperatura en un instante concreto del tratamiento superficial con plasma atmosférico, se ha utilizado una cámara térmica. Gráficamente se puede obtener una imagen con una gama de colores, donde se observan las temperaturas bajas con colores azulados y las altas temperaturas con colores rojizos. Además se puede obtener un gráfico que marca el punto máximo de temperatura y como esta varía en pocos instantes disminuyendo de forma considerable. La caracterización es muy simple, tan solo hay que colocar la cámara térmica en la posición idónea para poder capturar una imagen en el instante que la muestra de PP pasa por debajo de la tobera del plasma atmosférico. Previamente hay que preparar una muestra de PP y colocarla sobre el bastidor que controla la velocidad del plasma atmosférico a la distancia correspondiente.

En este caso se evaluará la variación de temperatura del PP tratado a una velocidad constante de 100 mm/s y a distintas distancia sustrato/boquilla, (6, 10, 14 y 20 mm), para atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno. Se ha elegido la velocidad más lenta, por ser la velocidad que más tiempo estará actuando el plasma atmosférico sobre el sustrato y por tanto lo que podría provocar algún tipo de degradación superficial en el material. La cámara térmica utilizada es la IR980, suministrada por la empresa CANTRONIC Systems Inc, (Canada).

3.8.2. MICROBALANZA.

La cuantificación de la masa de las muestras de PP antes y después del tratamiento de plasma atmosférico en distintas condiciones, se realiza mediante una microbalanza o balanza de precisión. Esta caracterización se efectuó mediante 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 utilizaron muestras de (8x5x2,2) 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.

3.8.3. MÁQUINA DE ENSAYOS UNIVERSAL.

La cuantificación de la respuesta mecánica de las uniones adhesivas PP/PP con poliuretano se lleva a cabo mediante dos ensayos específicos normalizados: ensayo de pelado en "T" y ensayo de cizalla en bloque. Para la realización de los mismos se utiliza una máquina de ensayos universal electromecánica Elib 50 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España).

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". Las muestras de PP utilizadas son de unas dimensiones de (200x25x2,2) mm, siendo la parte encolada y sometida a ensayo de pelado en "T" a 180° de (150x25x2,2) mm, mientras que la parte para la sujeción en las mordazas es de (50x25x2,2) mm, según se muestra en la Figura 27. La velocidad de apertura de las mordazas en el ensayo de tracción, es la establecida por la normativa, 300 mm/min. Se han realizado un promedio de cinco probetas para cada ensayo. Además los ensayos se han realizado a temperatura ambiente y con una célula de carga de 5 kN.

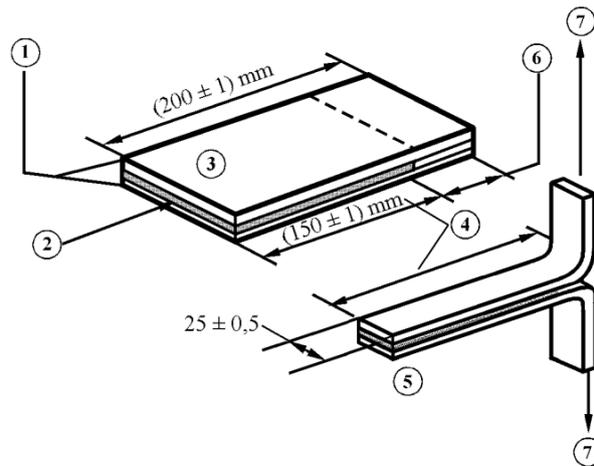


Figura 27.- Dimensiones de las probetas de pelado en “T” según la normativa.

Posteriormente, los ensayos de cizalla se han realizado 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. (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 (25x25x2,2) mm, con una superficie de unión con el adhesivo comprendida entre 10 y 12 mm según se indica en la Figura 28.

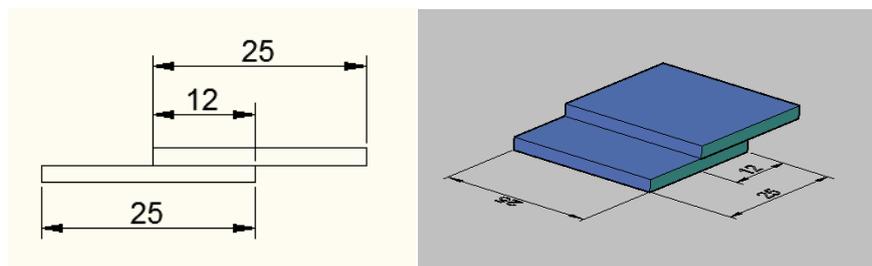


Figura 28.- Vistas de la colocación de las muestras en 2D y simulación de las muestras en 3D.

3.8.4. LUPA ESTEREOSCÓPICA.

Para caracterizar morfológicamente la superficie de rotura de la unión adhesiva PP/PP con poliuretano, se ha utilizado la lupa estereoscópica observando la zona producida en la rotura y en la unión sustrato-adhesivo. En este caso se ha utilizado una lupa estereoscópica modelo Olympus SZX7, (Japón) donde se han tomado una serie de imágenes para poder explicar las distintas morfologías de las muestras de PP ensayadas mediante el ensayo de cizalla y de pelado en "T". La lupa estereoscópica está compuesta por unos oculares con aumentos 10x y unos objetivos con un rango regulable de aumentos de 0,8x-5,6x. Para caracterizar la muestra, se ha visualizado el sustrato mediante una lente de aumento, donde se coloca la probeta ya ensayada, y se observará en distintos aumentos, bajo luz blanca.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

1. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL POLIPROPILENO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO CON ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

En el apartado de introducción del presente trabajo sobre la naturaleza del polipropileno y su aplicación a nivel industrial, se ha puesto de manifiesto el uso del mismo en sectores como la automoción y el envase entre otros que requieren mayores características de humectabilidad superficial que permitan una mejor adhesión. El plasma atmosférico es una solución a esta limitación del polipropileno al aumentar sus características de hidrofiliidad que mejoran una de las principales propiedades que existe en este campo de aplicación: la adhesión.

En este primer apartado del capítulo se pretende estudiar, mediante la cuantificación e identificación, los mecanismos de activación de esta técnica de tratamiento superficial y de bajo impacto medioambiental, sobre el PP. Para ello, en primer lugar se caracterizará el material utilizado como sustrato, y posteriormente se cuantificará el efecto del tratamiento con plasma atmosférico sobre la humectabilidad del material y los cambios que provoca.

1.1. CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUSTRATO DE POLIPROPILENO.

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pretende determinar las transiciones térmicas, el punto de fusión del sustrato y la temperatura de transición vítrea del PP. Para ello se ha ensayado la muestra sin tratar después de ser inyectada, obteniendo el termograma de la Figura 29.

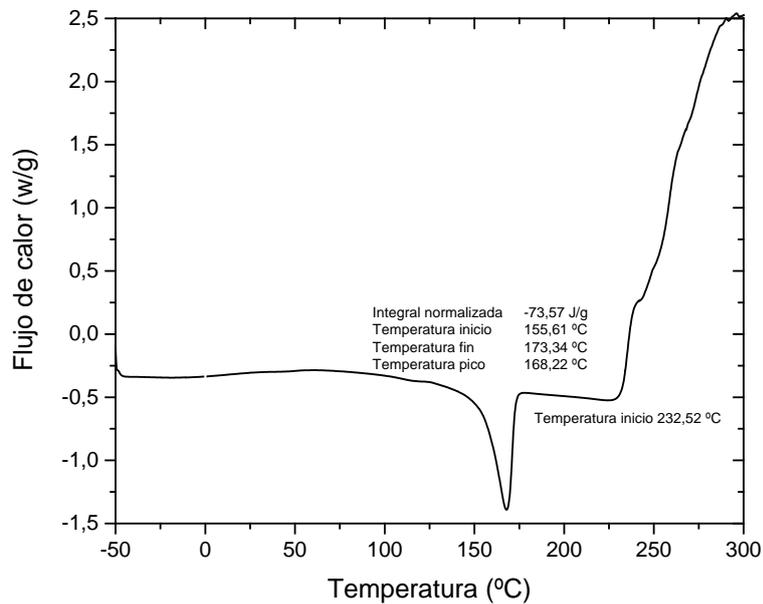


Figura 29.- Termograma (DSC) de la muestra de polipropileno.

Si se analiza el gráfico obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido, en torno a los 168°C aparece un pico endotérmico, que corresponde a la temperatura de fusión, T_m del polipropileno con una energía absorbida de -73,57 J/g (ΔH_m entalpía de fusión). El análisis termográfico se realiza con calentamiento desde muy baja temperatura, -50°C, porque según la bibliografía consultada, la temperatura de transición vítrea T_g (-30°C, -10 C) es muy baja. El equipo DSC utilizado no presenta la suficiente sensibilidad para registrar este parámetro.

La entalpía correspondiente al punto de fusión (ΔH_m) permite calcular el grado de cristalinidad (% X_c) del termoplástico, en función de la entalpía de fusión que presentaría con un 100% de cristalinidad ($\Delta H_{m\infty}$). En el caso del polipropileno utilizado en este estudio presenta $\Delta H_{m\infty} = 165$ J/g para el polipropileno 100% cristalino.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m\infty}} \times 100 = \frac{73,57}{165} \times 100 = 44,6\%$$

El polipropileno inyectado utilizado presenta un 44,6 % de cristalinidad, valor considerado como habitual para este material.

En el termograma DSC se observa la temperatura de degradación del polipropileno a 232,5°C.

A continuación se ha realizado el análisis térmico dinamo-mecánico DMA para determinar la temperatura de transición vítrea T_g ya que debido a la poca sensibilidad del calorímetro diferencial de barrido DSC no aparece en el termograma.

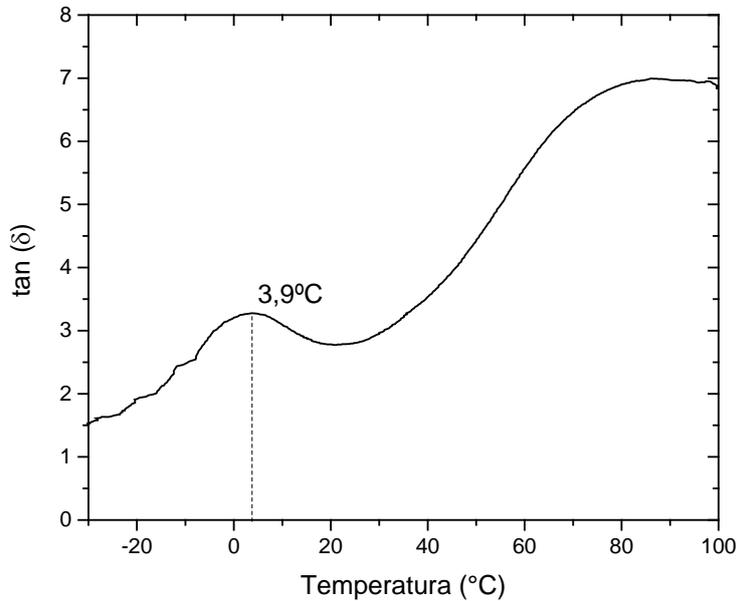


Figura 30.- Análisis termo dinámico-mecánico DMA de la muestra de polipropileno.

El tamaño de las muestras utilizadas han sido de (40x10x4) mm y el ensayo fue realizado con un programa de rampa de temperatura con un calentamiento dinámico entre -30° y 100°C a un ratio de calentamiento de 2°C/min.

Si se analiza el gráfico obtenido mediante el análisis térmico dinamo-mecánico, en torno a los 3,9°C aparece un pico, que corresponde a la temperatura de transición vítrea T_g del polipropileno.

Mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) se determina la temperatura de degradación de la muestra de PP sin tratamiento de plasma atmosférico. La curva obtenida mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA), se observa en la Figura 31. El ensayo se ha iniciado a 30°C de temperatura hasta alcanzar los 350°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en atmósfera de nitrógeno.

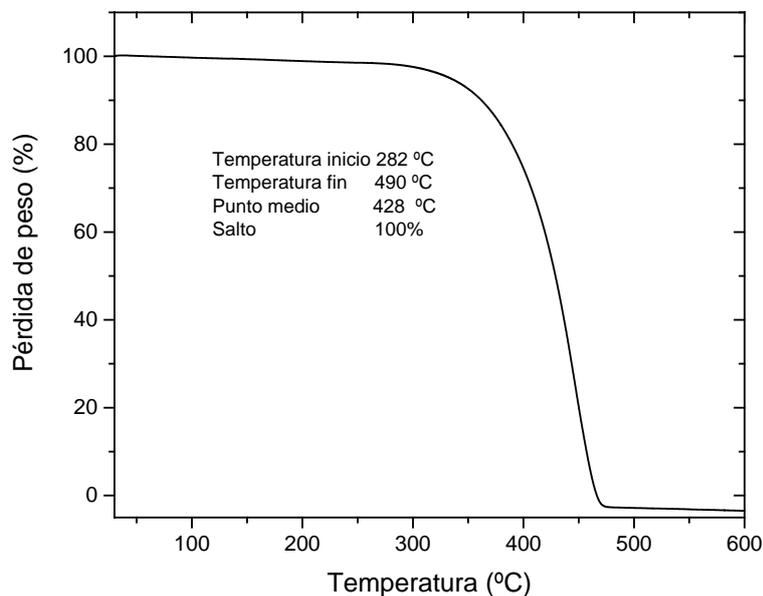


Figura 31.- Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra de polipropileno.

El peso inicial de la muestra fue de 13,45 mg y al finalizar el ensayo desaparece el 100 % de su peso. La degradación térmica del PP empieza entorno a los 282°C, iniciándose la rotura de enlaces y finalizando el proceso de degradación a 490°C.

Para concluir el análisis térmico del polipropileno, cabe comentar que mediante el estudio calorimétrico y termogravimétrico el polipropileno utilizado en este estudio, tiene una temperatura de fusión (T_m) de 168°C, y el proceso de degradación se inicia a partir de los 282°C perdiendo prácticamente el 100% de su masa tras alcanzar los 490°C.

A continuación se ha realizado el análisis estructural del sustrato de polipropileno, mediante el análisis de FTIR-ATR. En la Figura 32 se puede observar el espectro obtenido donde aparecen los picos de absorbancia a longitudes de onda determinadas, que permiten estudiar los principales tipos de enlaces o naturaleza química del polipropileno.

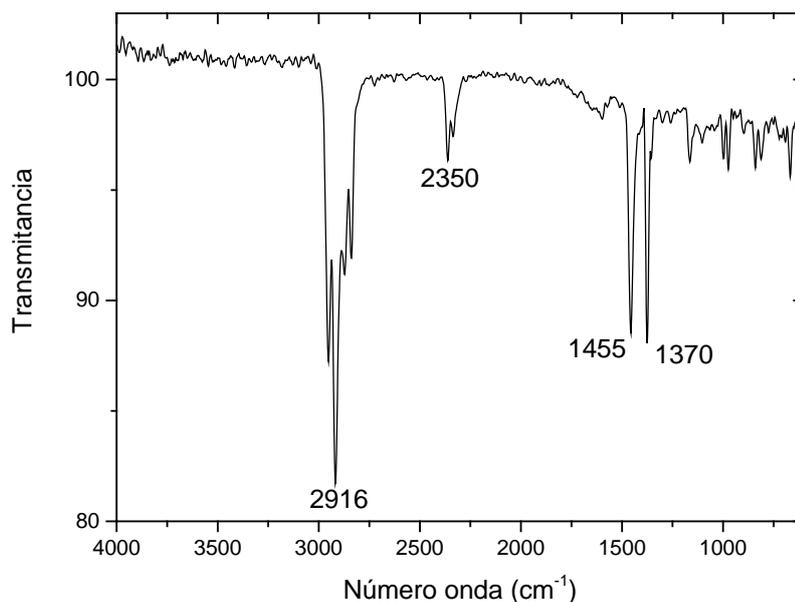


Figura 32.- Espectro por FTIR-ATR de la muestra del polipropileno.

En el espectro FTIR destacan los picos situados en 2916 cm^{-1} ; 2350 cm^{-1} ; 1455 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} . Estos números de onda corresponden a enlaces tipo CH_2 , $\text{C}=\text{O}=\text{C}$, CH_3 y CH_3 respectivamente.

Los picos más representativos de la estructura química de un polipropileno se resumen en la Tabla 13. (W. Urbaniak-Domagala 2011)

Tabla 13. Bandas de absorción para el espectro FTIR-ATR del polipropileno.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación (grupo)	Tipo de vibración
2916	CH_2	Tensión asimétrica
2952	CH_3	Tensión asimétrica
2872	CH_3	Tensión estiramiento
2838	CH_2	Tensión estiramiento
1456	CH_3	Flexión asimétrica
1325	CH_3	Flexión asimétrica
1162	CH_3 , CH_2 , CH	Aleteo, flexión, flexión
874	CH_3 , CH_2 , CH	Balaceo, balaceo, balaceo
842	CH_2 , CH , CH_3	Balaceo, balaceo, balaceo
776	CH_2	Aleteo

1.2. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE APLICACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL DEL POLIPROPILENO, EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

1.2.1. VARIACIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO EN LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

En este apartado se analiza el efecto la variación de los parámetros de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico con la velocidad de pasada y distancia boquilla-sustrato con atmósfera de aire y nitrógeno. La influencia de la velocidad de pasada durante la aplicación del tratamiento superficial de plasma atmosférico, se cuantifica en el intervalo de velocidades variables de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mm/s. Las distancias de aplicación del tratamiento de modificación superficial analizadas son 6, 10, 14 y 20 mm.

Para cuantificar el efecto de los parámetros de procesado del plasma se miden los ángulos de contacto como indicación del cambio hidrofóbico obtenidos en la toma de datos de las muestras tratadas, (R. M. Thurston et al. 2007, M. Pascual et al. 2008, Y. Takemura et al. 2008, T. Lee Keun et al. 2009) se aporta en la Tabla 14 los ángulos de contacto obtenidos para el polipropileno sin tratamiento utilizando los cuatro líquidos de contacto seleccionados.

Tabla 14.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el polipropileno sin tratar en función del líquido utilizado.

PP sin tratar	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
	103,74	0,57	97,29	0,69	92,28	0,47	95,12	1,82

Hay que tener en cuenta que, una superficie con ángulos de contacto entre 0 y 30° se considera hidrofílica, mientras que es hidrofóbica para valores de ángulo de contacto superiores a 90°, para 180° de ángulo se considera la máxima hidrofobicidad o no mojado de una superficie. Por lo tanto, podemos considerar que el comportamiento superficial del PP, es bastante hidrofóbico. Los valores de ángulo de contacto de 103,74° para el agua indica la baja humectabilidad o mojabilidad de la superficie del polímero.

En la Figura 33, se observa la forma geométrica de la gota para cada líquido de medida, sobre la superficie sin tratar de una muestra de polipropileno seleccionado.

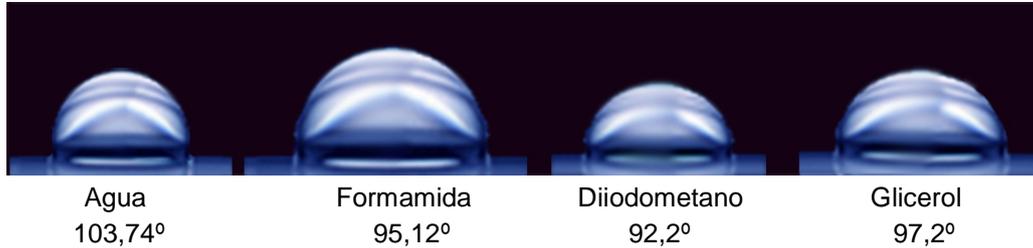


Figura 33.- Imágenes de las gotas de cada líquido de medida sobre la superficie del polipropileno.

A continuación se desarrolla el análisis de la variación del ángulo de contacto en función de la velocidad de pasada para los cuatro líquidos de ensayo establecidos, de distinta polaridad.

En la Tabla 15 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos en cada ensayo. Las muestras han sido tratadas con aire a una distancia de 6 mm y a todas las velocidades anteriormente detalladas.

Tabla 15.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 6 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	43,50	2,40	34,90	2,09	37,00	0,85	20,10	1,46
200	44,40	2,58	37,90	1,66	41,20	0,89	23,90	2,29
300	51,30	2,76	43,40	2,52	44,20	1,95	27,90	1,94
400	52,40	1,70	47,50	2,96	45,10	1,18	39,60	2,67
500	57,50	1,53	54,50	1,66	46,80	2,61	43,40	1,50
600	59,80	2,29	60,30	2,77	48,90	1,24	44,60	0,68
700	62,80	2,54	66,90	0,22	51,00	2,51	50,40	1,24
800	62,90	2,67	67,10	0,97	51,80	1,40	53,70	2,68
900	66,40	2,92	69,60	1,92	52,30	0,99	56,60	2,17
1000	73,50	0,93	71,00	0,32	55,50	2,19	57,60	1,82

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 34, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto a la velocidad de pasada, para una distancia de 6 mm, entre el sustrato de PP y la boquilla generadora de plasma.

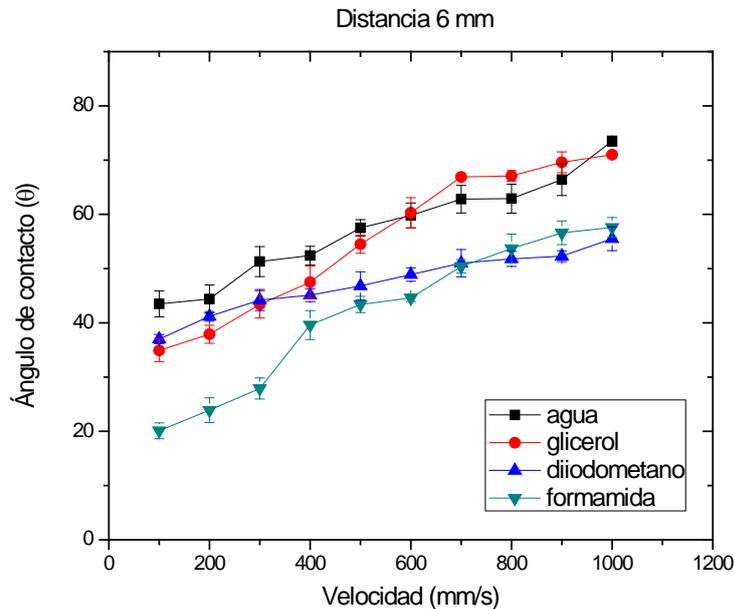


Figura 34.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 6 mm.

Gráficamente, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento de la velocidad de paso de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca un aumento en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que las condiciones de bajas velocidades de pasada son las responsables de la mejora de la humectabilidad, cuantificada con los valores más bajos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor mínimo de $43,50^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Como el ángulo de contacto del agua sobre el PP sin tratar es de $103,74^\circ$, esto supone una reducción de alrededor del 58%, respecto al valor inicial. Para el caso más desfavorable, que es para una velocidad de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $73,50^\circ$. Esto supone una reducción de un 29%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $97,29^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $34,90^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 64%. Sin embargo, con glicerol y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se consigue tan solo una reducción del 27%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de $71,0^\circ$. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la

variación es de $92,28^\circ$ para la muestra no tratada a $37,0^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 6 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 60%, mientras que para una velocidad de 1000 mm/s, es del 41%. Utilizando formamida, el efecto es algo más acentuado, siendo el valor para la muestra sin tratamiento de $95,12^\circ$ y el valor mínimo de $20,10^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 80%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s tiene una reducción del ángulo de contacto del 39%.

De la misma forma que en el estudio anterior, la Tabla 16 muestra los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y a todas las velocidades de pasada anteriormente definidas con nitrógeno.

Tabla 16.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 6 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	36,20	0,69	21,04	0,84	42,24	0,95	18,58	2,85
200	35,58	2,32	32,75	1,88	43,78	1,29	21,15	1,52
300	36,68	2,06	43,78	1,34	44,58	1,10	28,35	0,83
400	39,28	1,64	49,04	1,77	49,18	0,63	29,93	2,56
500	53,10	2,07	52,20	1,91	53,20	2,37	33,28	2,74
600	58,53	1,82	54,68	1,53	53,02	1,28	40,00	0,74
700	58,65	1,57	59,84	1,20	53,98	0,71	44,94	1,26
800	60,28	1,68	61,12	1,47	55,32	1,54	46,83	1,17
900	69,10	1,63	63,74	1,10	56,70	1,33	48,98	1,61
1000	70,33	0,93	65,74	1,24	58,48	0,61	54,58	2,27

Los datos de la tabla anterior se representan en la gráfica de la Figura 35, donde se observa que utilizando agua como líquido de contacto el valor obtenido del ángulo es de $36,20^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Al ser el ángulo de contacto del agua sobre el PP sin tratar de $103,74^\circ$ supone una reducción superior al 65,1%. En el caso más desfavorable, 1000 mm/s el ángulo de contacto es de $70,30^\circ$ por lo que la reducción del ángulo es del 32,2%. Comparando estos valores con los obtenidos para el PP tratado con aire se observa que al tratar la superficie con nitrógeno la reducción del ángulo de contacto es un 10% mayor para la velocidad de 100 mm/s y para la velocidad de 1000 mm/s tenemos una reducción del 3% superior al obtenido en la superficie tratada con aire. En el caso del glicerol como líquido de contacto el ángulo para una velocidad de 100 mm/s es de $21,04^\circ$ lo que supone una reducción con respecto a la muestra sin tratar del 78% y un 14% mayor que la muestra tratada con aire. Sin embargo para una velocidad de pasada de 1000 mm/s el ángulo de contacto es de

65,74° suponiendo una reducción de aproximadamente un 32%, un 5% más que la muestra tratada con aire. Utilizando diiodometano como líquido de contacto el ángulo para una velocidad de 100 mm/s es de 42,24° siendo la reducción del ángulo de contacto un 54,2%, un 14% menor que la muestra tratada con aire y para una velocidad de 1000 mm/s el ángulo de contacto es de 58,48° lo que supone un aumento del 36,6% con respecto a la muestra no tratada y un 5% menor con respecto a la superficie tratada con aire. Por último usando formamida como líquido de contacto para la muestra tratada con nitrógeno el ángulo de contacto para una velocidad de 100 mm/s es de 18,58° y para la muestra sin tratar es de 95,12° lo que supone un 80,4% de reducción del ángulo. Para la velocidad más alta 1000 mm/s, el ángulo de contacto es de 54,58°, esto es un 42,6% de reducción con respecto a la muestra sin tratar, y un 3,6% más que la muestra tratada con aire.

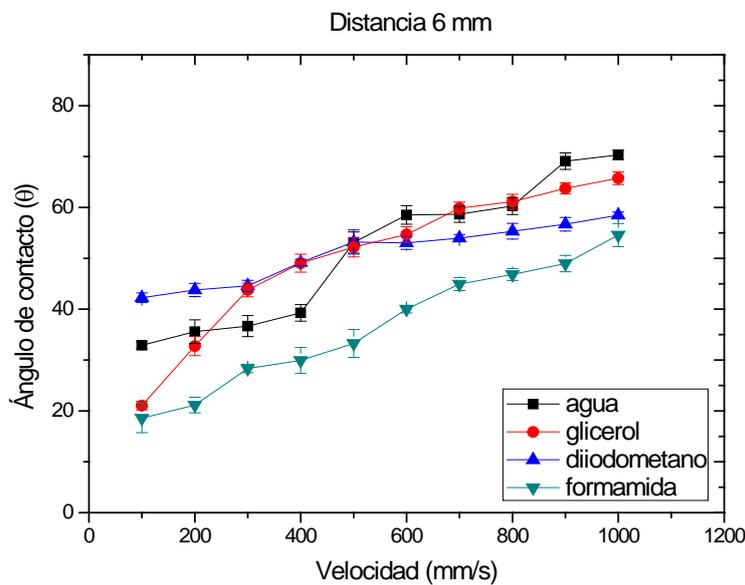


Figura 35.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una distancia de 6 mm.

En la Tabla 17 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 17.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 10 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	48,80	1,64	32,70	2,42	42,10	1,81	31,40	1,97
200	51,40	2,62	46,50	1,40	45,20	2,62	37,00	2,84
300	56,90	2,14	54,20	1,10	45,70	2,43	42,70	1,79
400	57,70	2,15	58,90	2,42	46,60	0,98	46,40	2,79
500	59,10	1,25	60,50	0,65	47,50	2,30	51,40	2,56
600	64,90	2,22	66,50	0,62	48,40	2,42	55,00	1,13
700	65,90	2,80	69,30	2,77	49,50	2,38	55,70	1,07
800	66,90	2,15	71,60	2,65	51,10	1,23	58,40	2,87
900	69,90	2,72	74,10	1,24	51,70	1,33	59,00	1,77
1000	71,00	2,84	75,20	2,01	53,90	2,30	61,00	2,79

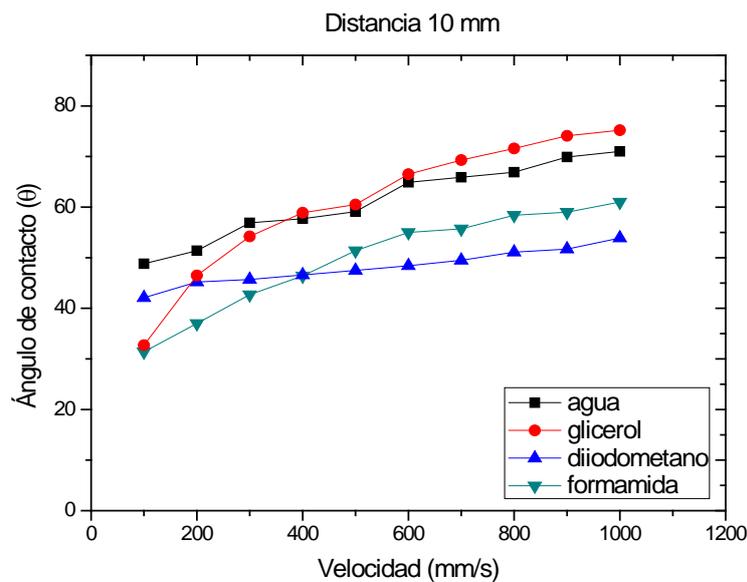


Figura 36.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 10 mm.

En la gráfica de la Figura 36 se representan los datos obtenidos, donde se puede ver que utilizando agua como líquido de medida, el valor obtenido del ángulo de contacto presenta un valor mínimo de $48,80^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Como el ángulo de contacto del agua sobre el PP sin tratar es de $103,74^\circ$, esto supone una reducción de alrededor del 53%, respecto del valor inicial. Para el caso más desfavorable, que es para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor

del ángulo de contacto de 71,00°. Esto supone una reducción de un 31%. Utilizando glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre 97,28° para la muestra sin tratar y un valor mínimo de 32,70° para el caso con una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 66%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de 75,2°. Esto supone una reducción del 22%.

De forma similar, para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de 92,28° para la muestra no tratada a 42,1° para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 10 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 54%, mientras que para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, es del 41,6%. Con formamida como líquido de contacto, el valor mínimo es de 31,40° y el valor para la muestra sin tratamiento de 95,12°. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 67%. A una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción del ángulo de contacto es del 36%. A altas velocidades disminuye el efecto de la reducción del ángulo de contacto, debido al tratamiento de plasma atmosférico.

En la Tabla 18 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y a todas las velocidades definidas.

Tabla 18.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 10 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	38,26	1,08	36,96	1,70	42,46	1,69	19,74	1,69
200	48,58	1,19	39,04	1,69	46,82	0,64	24,64	0,98
300	51,78	1,01	54,56	1,43	47,82	1,37	44,16	1,10
400	58,44	1,31	62,78	1,02	49,40	1,40	52,78	1,34
500	65,02	1,12	70,70	1,32	51,56	1,03	53,56	1,13
600	70,16	0,98	73,56	1,27	52,32	0,38	55,20	0,72
700	75,32	0,37	75,16	1,09	54,44	1,35	56,12	0,82
800	80,22	0,66	77,16	0,64	56,10	0,40	56,86	0,77
900	82,00	0,62	78,54	1,61	58,80	0,87	57,00	0,72
1000	84,34	1,03	79,78	1,11	60,76	1,68	58,34	0,86

La gráfica de la Figura 37 representa los datos obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de nitrógeno, para una distancia de 10 mm. Se puede observar que utilizando agua como líquido de medida el ángulo de contacto es de 38,26° que al compararlo con el mismo líquido para el sustrato sin tratar que es de 103,74° la variación

del ángulo es del 63,12% y en comparación con la muestra tratada con aire la variación es un 10,12% mayor. A alta velocidad 1000 mm/s, el ángulo es de 84,34° y comparándolo con la muestra sin tratar es un 18,7% menor al compararlo con el aire. Al utilizar glicerol como líquido de contacto el ángulo es de 36,96° para una velocidad de pasada de 100 mm/s, comparando este ángulo con el obtenido para la muestra sin tratar 97,29° la variación del ángulo ha sido del 62%, un 4% menor que para la muestra tratada con aire. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, el ángulo de contacto es de 79,78° un 18% menor que la superficie sin tratar, un 4% menor que la superficie tratada con aire.

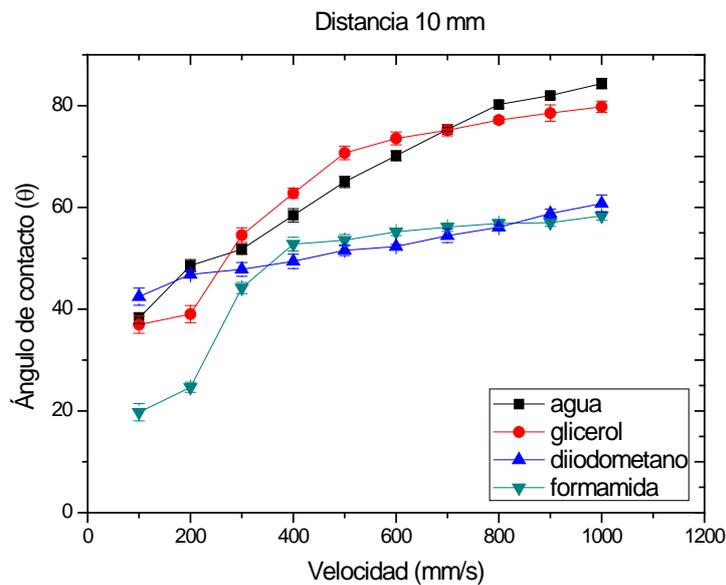


Figura 37.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una distancia de 10 mm.

Utilizando diiodometano como líquido de contacto el ángulo obtenido para una velocidad de 100 mm/s es 42,46° y al compararlo con el ángulo de la muestra sin tratar 92,28°, la variación ha sido aproximadamente del 54% y con respecto a la superficie tratada con aire no ha habido variación. Para una velocidad de 1000 mm/s el ángulo de contacto es de 60,76°, un 34,15% de variación y con respecto a la muestra tratada con aire una disminución del 7% aproximadamente. Por último utilizando formamida como líquido para medir el ángulo de contacto, el ángulo obtenido ha sido para una velocidad de pasada de 100 mm/s de 19,74° un 79,24% menor, y con respecto a la superficie tratada con aire el porcentaje ha sido un 12,24% mayor. Para la velocidad de 1000 mm/s se ha obtenido un ángulo de contacto de 58,34° que al compararlo con la superficie sin tratar la variación es del 38,66% y con respecto a la superficie tratada con el aire la variación ha sido mínima, siendo un 2,66% mayor.

De la misma forma que en el estudio anterior en la Tabla 19 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire a una distancia sustrato/boquilla de 14 mm y a todas las velocidades definidas.

Tabla 19.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 14 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	55,10	1,51	49,90	2,31	43,00	1,81	40,20	1,20
200	60,60	1,78	53,40	2,29	48,10	1,36	53,10	2,88
300	66,30	1,51	66,20	0,95	48,60	1,86	55,60	1,49
400	67,60	0,18	66,70	0,62	49,10	1,64	56,80	2,20
500	67,60	2,18	66,80	2,49	50,50	1,19	56,80	2,50
600	68,00	2,11	67,20	2,45	52,30	2,14	57,80	1,82
700	68,80	1,02	68,10	2,51	52,00	1,46	60,00	2,97
800	69,00	2,24	69,70	1,36	52,70	2,66	61,60	2,42
900	73,90	0,93	71,50	1,90	52,80	2,54	62,10	1,89
1000	74,40	2,06	72,30	0,88	53,50	2,52	65,90	1,98

En la Figura 38 se observa la representación gráfica del ángulo de contacto en función de la velocidad de pasada utilizando agua como líquido de medida, el valor obtenido del ángulo de contacto muestra un valor mínimo de $55,10^\circ$ a una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción de alrededor del 47%, respecto al valor inicial. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción de un 28%.

Utilizando glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $97,29^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $49,90^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 49%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $72,3^\circ$ y una reducción aproximadamente del 25%. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano, la variación es de $92,28^\circ$ para la muestra no tratada a $43,0^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 14 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 53%, mientras que para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, es del 42%. Con formamida como líquido de contacto, el valor mínimo es de $40,20^\circ$ y el valor para la muestra sin tratamiento de $95,12^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 57,7%. A una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción del ángulo de contacto es del 30%.

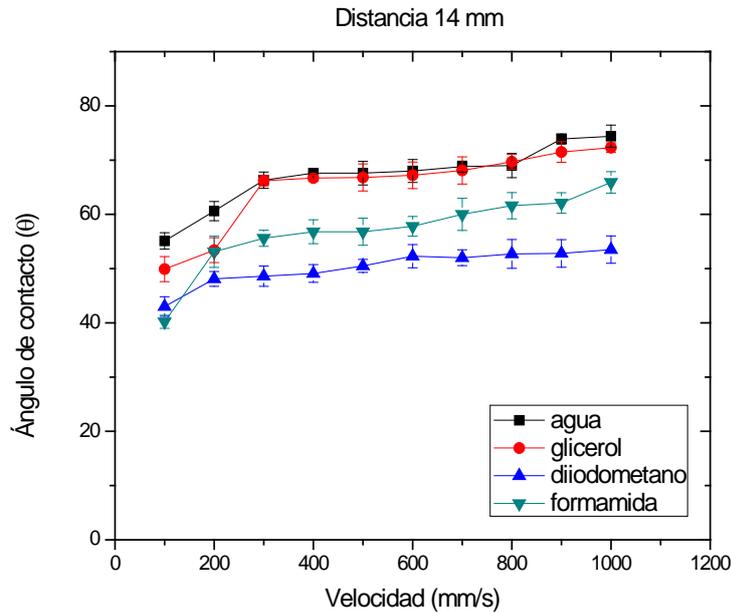


Figura 38.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 14 mm.

En la Tabla 20 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 14 mm y a todas las velocidades definidas.

Tabla 20.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 14 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	46,26	0,51	40,30	0,45	46,14	0,77	32,02	1,42
200	53,46	0,96	44,52	1,00	51,74	0,50	43,16	0,61
300	59,84	0,69	51,44	0,81	55,10	0,61	51,72	0,96
400	72,48	2,00	59,82	0,63	56,74	0,49	55,28	0,79
500	74,58	0,78	69,64	0,96	60,10	0,80	61,64	1,18
600	76,74	1,48	72,80	0,39	62,22	0,92	62,62	0,97
700	80,80	0,95	76,80	0,86	64,72	0,55	64,20	0,85
800	82,96	0,64	80,92	0,85	66,28	0,43	66,02	0,86
900	84,98	1,00	85,42	0,43	69,32	0,63	69,14	0,89
1000	86,12	1,36	86,24	0,78	71,36	1,17	72,02	0,64

En la Figura 39 se observa gráficamente que utilizando agua como líquido de contacto se obtiene un ángulo de $46,26^\circ$ para una velocidad de 100 mm/s , para la muestra sin tratar el ángulo de contacto es de $103,74^\circ$, lo que supone un $55,4\%$ de variación; y una reducción del $8,4\%$ mayor que con respecto a la muestra tratada con aire. Para la velocidad de 1000 mm/s el ángulo obtenido es de $86,12^\circ$, un 17% menor que el obtenido con la superficie sin tratar.

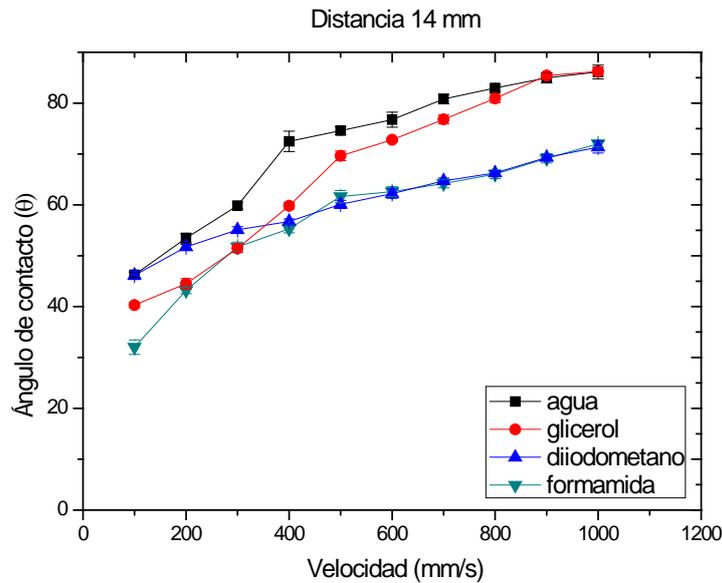


Figura 39.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una distancia de 14 mm.

Utilizando glicerol como líquido de contacto para una velocidad de 100 mm/s se obtiene un ángulo de $40,3^\circ$, esto supone una variación del $58,57\%$ y un $9,57\%$ mayor con respecto a la superficie tratada con aire. Para una velocidad de 1000 mm/s el ángulo medio obtenido es de $86,24^\circ$ un $11,35\%$ de variación con respecto a la muestra sin tratamiento con plasma y una variación del $13,65\%$ con respecto a la muestra tratada con aire. Utilizando diiodometano se ha obtenido un ángulo de $92,28^\circ$ para la muestra sin tratar y para la muestra tratada con nitrógeno y una velocidad de 100 mm/s un ángulo de $46,14^\circ$ lo que supone una variación del 50% , prácticamente igual a la muestra tratada con aire. Para una velocidad de 1000 mm/s , el ángulo de contacto es de $71,36^\circ$ lo que supone una variación del $22,6\%$. Usando formamida como líquido de contacto el ángulo obtenido para la muestra sin tratar es de $95,12^\circ$ y para la muestra tratada con nitrógeno a una velocidad de pasada de 100 mm/s es de $32,02^\circ$ la variación es del $66,3\%$. A la velocidad de 1000 mm/s el ángulo obtenido es de $72,02^\circ$ un $24,28\%$ de variación.

Siguiendo con el mismo planteamiento anterior, en la Tabla 21 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico

con atmósfera de aire a una distancia sustrato/tobera de 20 mm y a todas las velocidades concretadas.

Tabla 21.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una altura de 20 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	67,40	1,44	67,70	1,88	41,70	1,88	57,90	0,92
200	68,80	1,69	70,10	1,07	42,10	2,97	58,20	2,94
300	69,10	2,02	70,80	2,68	43,70	2,99	61,80	2,66
400	69,50	0,93	71,50	1,08	43,90	2,25	62,50	2,73
500	70,50	2,78	72,20	2,10	45,80	2,69	61,30	1,99
600	72,50	2,84	74,30	0,46	46,50	2,42	61,80	2,57
700	73,50	1,56	75,30	1,90	50,10	3,05	64,20	2,30
800	74,00	1,76	76,70	2,68	54,30	2,31	65,80	1,73
900	74,20	1,34	76,70	2,60	54,10	1,59	71,70	1,70
1000	79,90	1,69	77,00	1,71	55,10	2,69	72,80	2,52

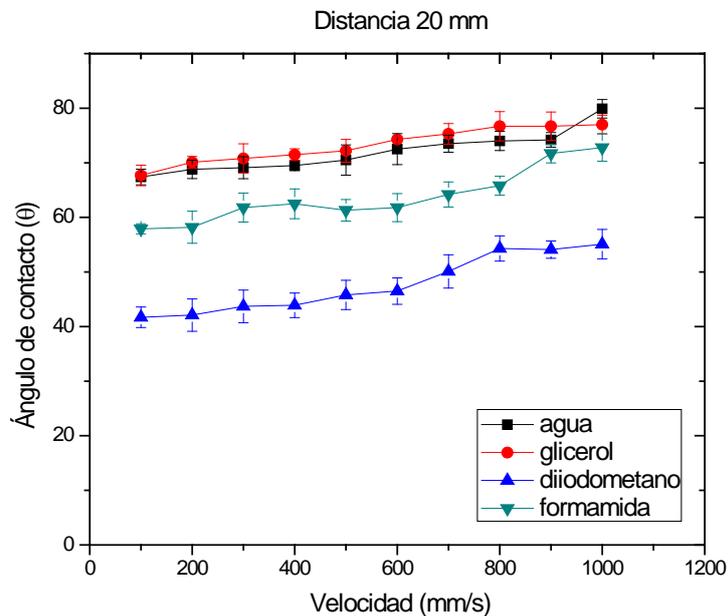


Figura 40.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 20 mm.

En la Figura 40 se representan gráficamente los ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos de medida, a una distancia de tratamiento de 20 mm y en función de la

velocidad de pasada del PP bajo la tobera del plasma, se observa que utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo de contacto presenta un valor mínimo de $67,40^\circ$ a una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción de alrededor del 35%, respecto al valor inicial. Para el caso más desfavorable, que es a una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $79,9^\circ$ y una reducción del 23%. Empleando glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $97,29^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $67,70^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto crea una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 30,4%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $77,0^\circ$. Esto supone una reducción del 20%. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano, la variación es de $92,28^\circ$ para la muestra no tratada a $41,7^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s y una altura boquilla-sustrato de 20 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 55%, mientras que para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, es del 40%.

Finalmente con formamida como líquido de contacto, el valor mínimo es de $57,90^\circ$ y el valor para la muestra sin tratamiento de $95,2^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 39%. A una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción del ángulo de contacto es del 23,4%.

En la Tabla 22 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/tobera de 20 mm y a todas las velocidades concretadas.

Tabla 22.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 20 mm.

Velocidad (mm/s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
100	67,16	0,73	49,24	0,43	46,48	0,65	44,00	0,53
200	74,10	0,35	62,60	0,44	52,94	0,87	49,46	0,79
300	80,46	0,17	70,10	0,48	57,20	0,57	55,20	0,50
400	85,26	0,68	76,92	0,39	59,64	0,59	61,24	0,70
500	87,18	0,87	80,22	0,73	61,50	0,52	65,44	0,76
600	91,52	0,63	82,00	0,79	62,66	0,45	76,16	0,69
700	93,82	0,49	84,20	0,43	64,20	0,38	81,14	0,74
800	95,36	0,61	85,90	0,29	66,20	0,47	81,92	0,25
900	97,16	0,22	90,46	0,35	68,04	0,79	84,42	0,36
1000	100,66	0,87	94,40	0,32	70,08	0,60	85,22	0,58

En la Figura 41 se representa gráficamente los valores de la Tabla 22 en la que se puede observar que utilizando agua como líquido de contacto se obtiene un ángulo de $67,16^\circ$

y al compararlo con el ángulo obtenido para una muestra sin tratar que es de $103,74^\circ$, la variación es del 35,26%, apenas hay variación con respecto a la superficie tratada con aire. Para una velocidad de 1000 mm/s el ángulo medio obtenido es de $100,66^\circ$ y su variación del 3% aproximadamente. Utilizando glicerol como líquido de contacto el ángulo medido para una velocidad de 100 mm/s es de $49,24^\circ$ un 49,4% de variación con respecto a la superficie sin tratar, un 14,4% mayor con respecto a la muestra tratada con aire. Empleando diiodometano como líquido de contacto se ha obtenido un valor medio del ángulo de $46,48^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s, 49,63% de reducción con respecto a la muestra sin tratar. Con una velocidad de pasada de 1000 mm/s el ángulo medio es de $70,08^\circ$, un 24% de reducción.

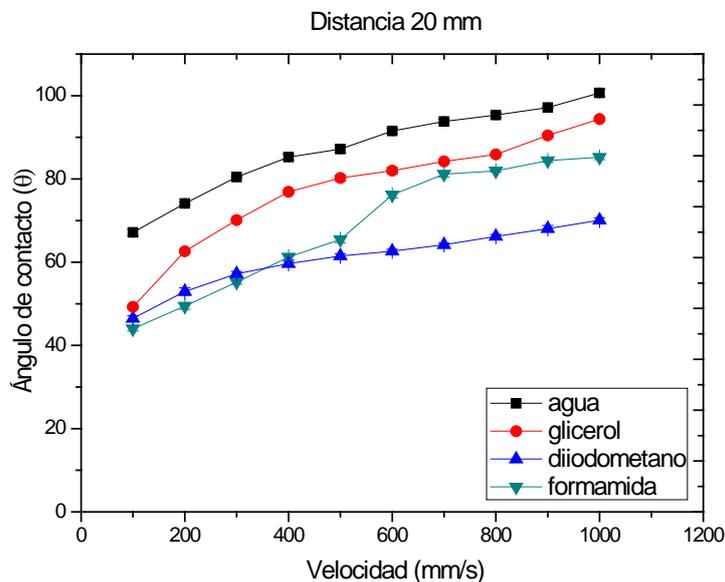


Figura 41.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una altura de 20 mm.

Utilizando formamida como líquido de contacto el ángulo de contacto medido en la muestra sin tratar es de $95,12^\circ$ y para la muestra tratada con nitrógeno y una velocidad de 100 mm/s, el ángulo es de 44° , un 53,74% de reducción y para una velocidad de 1000 mm/s el ángulo ha sido de $85,22^\circ$ lo que supone una variación del 10,4%.

Analizando la distancia sustrato/boquilla de 6 mm, se puede decir que hay una gran variación en la reducción del ángulo de contacto, para el rango de velocidades de pasada ensayadas, siendo la reducción menor según va aumentando la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico tanto con aire como con nitrógeno, y de forma más o menos proporcional, aunque con gran pendiente. Esto quiere decir que en la variación de velocidad de pasada, se observan desde reducciones muy grandes a muy pequeñas. También se puede ver como este comportamiento es característico de

todos los líquidos menos del diiodometano porque, ya que este es menos polar que los otros y ello hace que ésta variación en la reducción, dentro del rango de velocidades, sea menor.

Para la distancia sustrato/boquilla de 10 mm, se observa todavía una gran variación en la reducción del ángulo de contacto, aunque solamente hasta velocidades de pasada de 600 mm/s. A partir de esa velocidad de pasada existe un cambio de pendiente, siendo inferior esta, y por lo tanto notándose un menor efecto del tratamiento de plasma atmosférico para altas velocidades de pasada tanto con aire como con nitrógeno.

A una distancia sustrato/boquilla de 14 mm, se observa una gran variación en la reducción del ángulo de contacto, aunque solamente hasta velocidades de pasada de 300 mm/s. A partir de esa velocidad de pasada existe un cambio de pendiente, siendo inferior esta, y por lo tanto notándose todavía un menor efecto del tratamiento de plasma atmosférico para altas velocidades de pasada para aire y nitrógeno. Por último para una distancia sustrato/boquilla de 20 mm, se observa una pequeña variación en la reducción del ángulo de contacto en todo su rango de velocidades. Existe una pendiente pequeña y por lo tanto se consigue poco efecto del tratamiento de plasma atmosférico desde bajas a altas velocidades de pasada tanto para las superficies tratadas con aire como para las tratadas con nitrógeno.

De forma general, si se comparan los resultados obtenidos en la medida de los ángulos de contacto de la superficie de PP después de la aplicación del tratamiento con plasma atmosférico, utilizando atmósferas de aire y de nitrógeno, se observa una ligera tendencia a obtener menores valores de ángulo de contacto con atmósfera de nitrógeno. (M. R. Sanchis et al. 2007, Y. Yanagisawa and Y. Yoshioka 2009) Para las mismas condiciones de aplicación del tratamiento de modificación superficial por plasma, distancia tobera/sustrato de PP y velocidad de pasada por debajo de la tobera generadora del plasma, los valores medidos para los ángulos de contacto de los cuatro líquidos de medida utilizados, son menores cuando se utiliza una atmósfera de nitrógeno que cuando es atmósfera de aire. O lo que es lo mismo, la humectabilidad o mojabilidad superficial del PP, en principio, aumenta más con la utilización de atmósferas de nitrógeno. En las Figura 42 y Figura 43 se representa, en porcentaje, la disminución de los valores de los ángulos de contacto obtenidos tras el tratamiento con plasma atmosférico respecto al valor inicial de la muestra de PP sin tratamiento. Se analiza comparativamente está marcada disminución del ángulo para las dos atmósferas estudiadas: aire y nitrógeno, y para las distintas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma. Para simplificar el análisis comparativo se representan en las gráficas cuatro velocidades: 100, 300, 700 y 1000 mm/s. La Figura 42 representa comparativamente los resultados obtenidos en condiciones de bajas distancias tobera/sustrato: 6mm; y la Figura 43 condiciones de mayores distancias 20 mm.

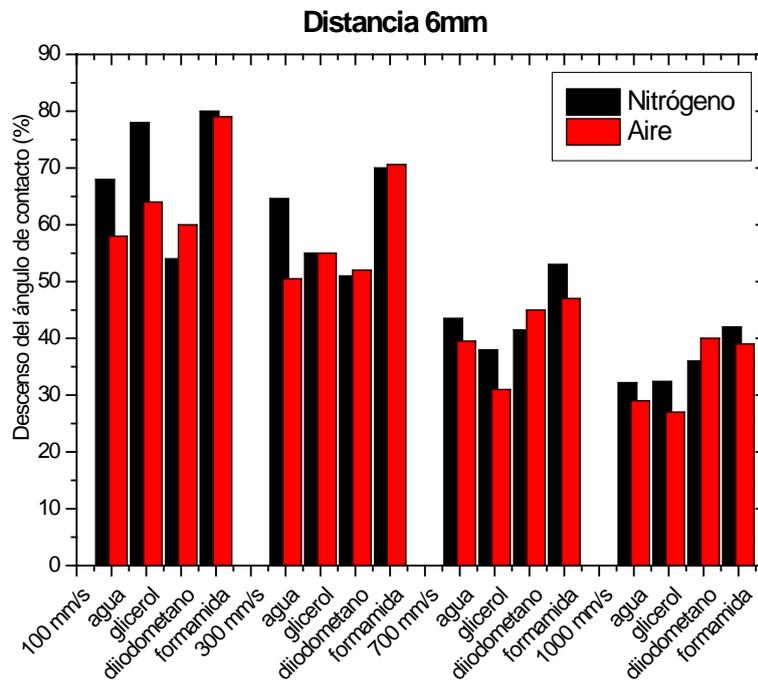


Figura 42. Variación de la disminución de los ángulos de contacto (%) en atmósferas de nitrógeno y aire, con distintas velocidades de pasada y 6 mm de distancia tobera/sustrato de PP.

Para bajas distancias de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, se observa un mayor porcentaje de disminución de los valores de los ángulos de contacto obtenidos con atmósfera de nitrógeno que con atmósfera de aire, respecto a los de la muestra sin tratamiento. En función de la polaridad de los líquidos de medida utilizados, estas diferencias de medida son algo mayores o menores. Para condiciones de baja velocidad de pasada, 100 mm/s, la diferencia entre nitrógeno/aire es más marcada. A medida que las velocidades de paso son mayores, estas diferencias no son tan pronunciadas.

Al analizar el mismo efecto en condiciones de altas distancias de tratamiento de plasma atmosférico, 20 mm, esta tendencia no está tan clara. En la Figura 43 se aprecia claramente, que para altas distancia y bajas velocidades de paso la disminución de los ángulos de contacto es algo mayor en atmósfera de nitrógeno, pero al aumentar la velocidad de paso por encima de 300 mm/s esta tendencia no se mantiene. Para mayores velocidades de paso y/o altas distancias tobera/sustrato, la mayor disminución de los ángulos de contacto respecto a la muestra de PP sin tratar, se obtienen con atmósfera de aire durante el tratamiento de plasma.

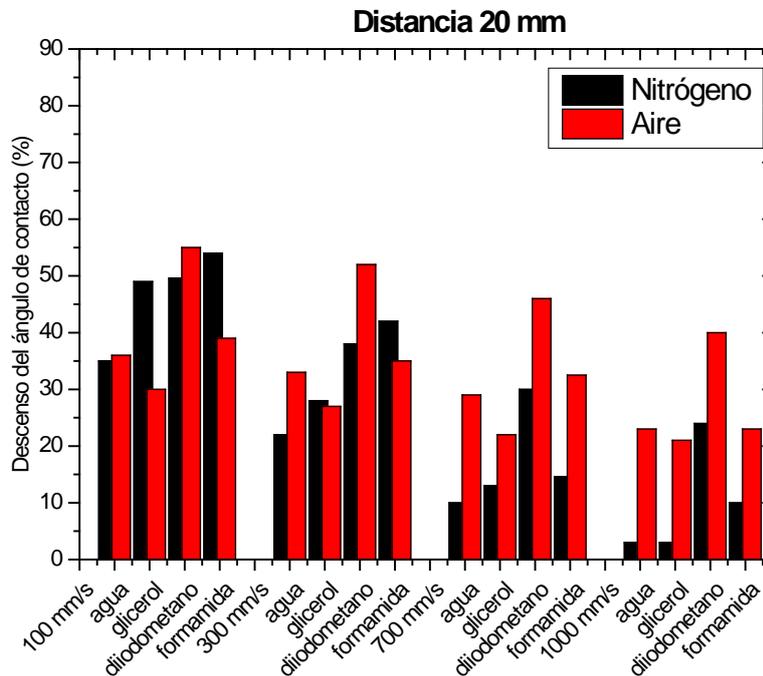


Figura 43. Variación de la disminución de los ángulos de contacto (%) en atmósferas de nitrógeno y aire, con distintas velocidades de pasada y 20 mm de distancia tobera/sustrato de PP.

Este análisis comparativo pone de manifiesto que, respecto a la mejora de la hidrofiliidad de la superficie del PP mediante el tratamiento de modificación superficial con plasma atmosférico, se obtienen mejores resultados utilizando atmósfera de nitrógeno en condiciones de aplicación del tratamiento de bajas distancias tobera sustrato entre 6 y 10 mm y/o baja velocidad de pasada de entre 100 y 300 mm/s. Mientras que en condiciones de altas distancias tobera sustrato y/o altas velocidad de pasada, son mejores los resultados con la utilización de atmósferas de aire durante el tratamiento.

Este efecto es debido al tamaño de la llama del plasma. Al observar físicamente la llama del plasma generada en la tobera, se observa mayor longitud de la misma cuando se utiliza atmósfera de aire. La tobera se alimenta con un caudal de aire comprimido de 2 m³/h y forma una llama de base circular por el movimiento de giro de la tobera de 2000 rpm y de color blanquecino. Mientras que cuando la tobera se alimenta de nitrógeno, en las mismas condiciones de caudal y velocidad de giro, se forma una llama de base circular por el movimiento de giro de la tobera y que cambia de tonalidad, desde amarillo en la base a tonos azulados al final de la llama, pero de tamaño longitudinal es menor que la anterior como se observa en la Figura 44.

Esto provocará que a altas distancias entre la tobera y la superficie de la muestra de PP a tratar, el efecto del plasma con atmósfera de aire será más efectivo porque alcanza la

superficie. En el caso de utilizar atmósfera de nitrógeno, su efectividad es menor a altas distancias porque la llama es más corta y su interacción con la superficie polimérica es mucho más débil.

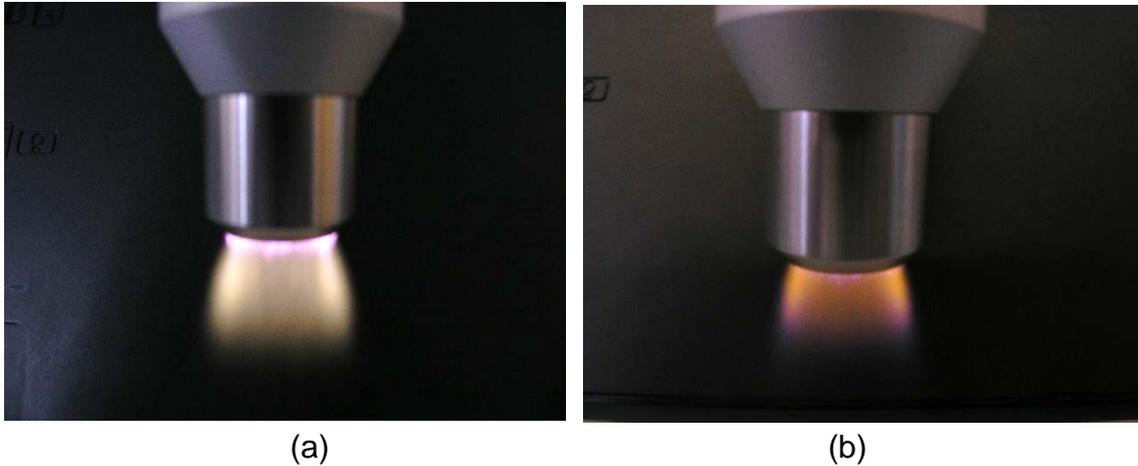


Figura 44. Aspecto físico de la llama de plasma generada en la tobera: (a) con atmósfera de aire y (b) con atmósfera de nitrógeno.

Los resultados de los parámetros analizados del tratamiento de plasma atmosférico para los que se observan las mejores condiciones para obtener valores óptimos de humectabilidad, mojabilidad o hidrofiliidad en las planchas de PP, son para una altura de sustrato/boquilla entre 6 y 10 mm y velocidades de pasada entre 100 y 300 mm/s, para las dos atmósferas estudiadas porque las reducciones de los ángulos de contacto estudiadas son superiores al 50%. Esto demuestra la importante mejora de la humectabilidad de la superficie del PP tratado con plasma atmosférico con aire y/o nitrógeno. (O. G. Armagan et al. 2013, O. G. Armagan et al. 2014)

1.2.2. VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

Este estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, permite calcular la energía superficial de cada muestra tratada, a través de diversas teorías o modelos termodinámicos. El método utilizado en este estudio es el de Owens-Wendt, que estima los valores de la energía superficial de las planchas mediante una aproximación lineal de la expresión general para la energía superficial de Fowkes a partir de los ángulos de contacto para diferentes líquidos. (M. Martínez-Martínez et al. 2006, M. Pascual et al. 2008)

Los valores obtenidos de energías libres superficiales (γ_s) se observan a continuación, en función de la altura de aplicación del plasma y la velocidad de pasada, para las dos atmósferas estudiadas aire y nitrógeno.

Para poder contrastar la mejora de los valores de las energías superficiales se debe de analizar primero los valores obtenidos de energía superficial para el PP sin tratar, que se representa en la Tabla 23 desglosado en sus valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d).

Tabla 23.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PP sin tratar.

PP sin tratar	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
	12,82	3,34	9,48

En la Tabla 24 se observan los valores de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para una distancia tobera/sustrato de 6 mm tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire y distintas velocidades de pasada.

Tabla 24.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia 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	55,20	26,80	28,40
200	53,83	27,43	26,40
300	50,07	23,20	26,87
400	47,46	22,52	24,94
500	43,93	19,02	24,91
600	41,71	17,77	23,94
700	38,42	16,03	22,39
800	37,70	16,17	21,53
900	35,79	13,81	21,98
1000	33,66	10,10	23,56

La gráfica que representa los valores de la Tabla 24 se visualiza en la Figura 45 , donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia sustrato PP/tobera de 6 mm y atmósfera de aire.

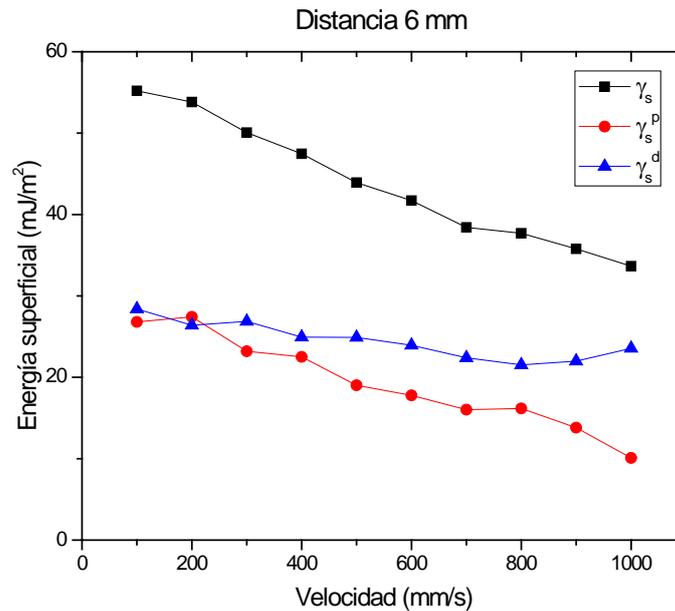


Figura 45.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PP tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, disminuye la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. Khunova et al. 1999, J. M. M. Martínez 2001) La componente dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial disminuye también conforme va aumentando la velocidad de pasada, aunque de forma poco importante. La componente de la energía que más depende de la velocidad de pasada es la polar (γ_s^p), disminuyendo bastante esta energía con el aumento de la misma y siendo importante incluso para velocidades altas.

Del análisis de la información de la Tabla 24 se puede decir que la energía superficial muestra un importante aumento, desde valores bajos de 12,82 mJ/m² para la muestra sin tratar, hasta valores de 55,20 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s. Esto supone prácticamente cuatriplicar la energía superficial.

La componente polar de la energía superficial (γ_s^p) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 3,34 mJ/m² para la muestra sin tratar, hasta valores de 27,43 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de boquilla de 6 mm y una velocidad de pasada de 200 mm/s.

Respecto a la componente dispersiva se observan menores variaciones. Varía de 9,48 mJ/m² para la muestra sin tratamiento, hasta un mínimo de 21,53 mJ/m² para las muestras tratadas a 6 mm de distancia y una velocidad de pasada de 800 mm/s.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones polares (γ_s^p) sobre el valor total de la energía superficial del sustrato, mientras que las contribuciones dispersivas (γ_s^d) se mantienen en valores prácticamente invariantes para el rango de velocidades de pasada. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

En la Tabla 25 se observan los valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico con atmosfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y distintas velocidades de pasada.

Tabla 25.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia 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	60,41	36,40	24,01
200	57,93	34,90	23,02
300	55,22	34,02	21,19
400	53,24	33,92	19,32
500	46,58	24,84	21,74
600	43,38	20,41	22,96
700	41,56	20,44	21,12
800	40,37	19,63	20,74
900	37,02	13,59	23,43
1000	35,13	13,22	21,92

En la gráfica de la Figura 46 que representa los valores de la Tabla 25 se observa que la energía superficial total (γ_s) tiene una representación cuasi lineal, muy parecida a la gráfica que representa las muestras tratadas con aire, con un importante aumento desde valores bajos de velocidad para muestras sin tratar (12,82 mJ/m²) hasta valores de 60,41 mJ/m² para las muestras tratadas a velocidad de 100 mm/s. La energía superficial total (γ_s) es superior a la obtenida en el tratamiento con plasma atmosférico tratado con aire (55,20 mJ/m²) en un 9,5% para la velocidad de 100 mm/s, sin embargo para una velocidad de 1000 mm/s es de un 4% superior a la tratada con nitrógeno.

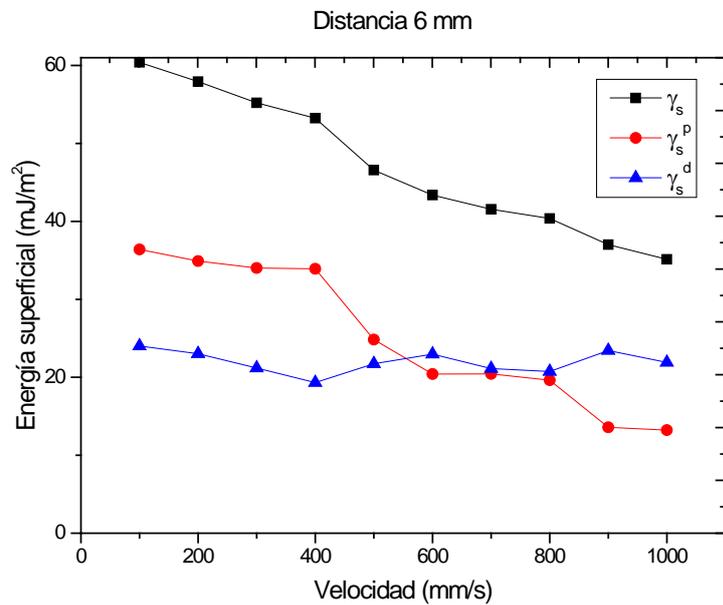


Figura 46.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PP tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad variable.

Al comparar los valores de la componente polar (γ_s^p), en condiciones de 6 mm y 100 mm/s, con el tratamiento en atmósfera de nitrógeno, es alrededor del 35% superior con respecto al aire, mientras que la componente dispersiva (γ_s^d) se mantiene en los mismos rangos de magnitud. Para una velocidad de 1000 mm/s la componente polar (γ_s^p) para el tratamiento con aire es de 10,10 mJ/m² y para el tratamiento con nitrógeno es de 13,22 mJ/m², esto supone un 30% de diferencia mientras que para la componente dispersiva (γ_s^d) a la misma velocidad se obtiene un valor de 23,56 mJ/m² para la superficie tratada con aire y un valor de 21,92 mJ/m² para la superficie tratada con nitrógeno, lo que supone aproximadamente un 7% de variación.

La Tabla 26 presenta los datos de la energía superficial total y sus componentes polar y dispersiva, para una distancia de tratamiento de plasma atmosférico tratadas con aire sobre un sustrato de PP a 10 mm y velocidad variable.

Tabla 26- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia 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	52,30	24,68	27,62
200	48,27	23,32	24,95
300	44,37	19,10	25,27
400	42,54	18,60	23,94
500	40,92	17,81	23,11
600	37,65	13,78	23,87
700	36,57	13,33	23,24
800	35,17	13,05	22,12
900	33,95	11,17	22,78
1000	32,80	11,07	21,73

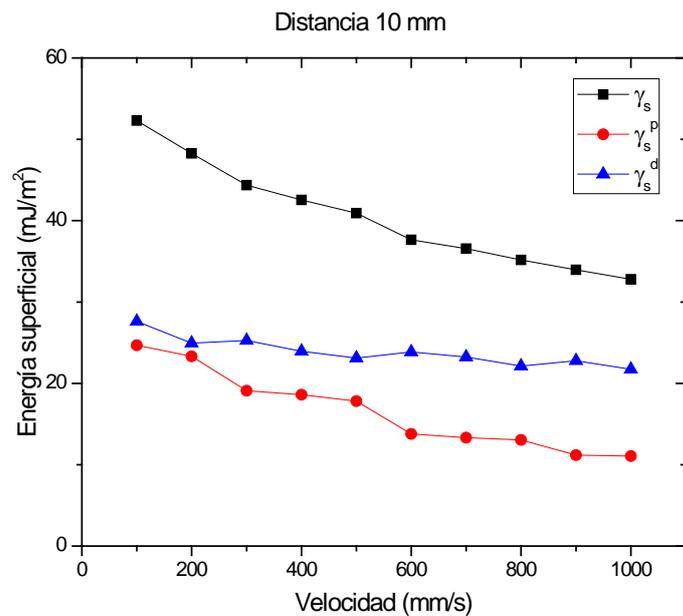


Figura 47.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad variable.

La gráfica que representa los valores de Tabla 26 se visualiza en la Figura 47 donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.

En la gráfica representada se puede observar que al aumentar la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, disminuye la energía superficial. La componente dispersiva de la energía superficial disminuye también conforme va aumentando la velocidad de pasada, aunque en general, de poca importancia, salvo para la velocidad de pasada de 100 mm/s, donde se observa un valor algo más elevado. La componente polar presenta altos valores hasta una velocidad de pasada de 500 mm/s y algo menores para las restantes velocidades.

Analizando la Tabla 26 se puede decir que la energía superficial total también muestra importantes aumentos, desde valores bajos de 12,82 mJ/m² para la muestra sin tratar, hasta valores de 52,30 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone prácticamente cuatriplicar la energía superficial.

La componente polar (γ_s^p) de la energía superficial es la que presenta todavía un mayor aumento, incrementando su valor de 3,34 mJ/m² para la muestra sin tratar, hasta valores de 24,68 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de boquilla de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s. En este caso es prácticamente siete veces mayor la componente polar (γ_s^p).

Respecto a la componente dispersiva varía de 9,48 mJ/m² para la muestra sin tratamiento hasta un mínimo de 21,73 mJ/m² para las muestras tratadas a 10 mm de altura y una velocidad de pasada de 1000 mm/s.

Si se comparan las gráficas de las Figura 45 y Figura 47, se puede decir que en las dos hay una contribución muy importante de la componente polar y que la componente dispersiva permanece invariante, pese a haber cambiado la altura del tratamiento. Se diferencian en que para una altura de 10 mm se obtienen menores contribuciones polares en las velocidades de pasada de 100, 200, 300, 400 y 500 mm/s. Con las otras velocidades no varía casi la energía comparándolos con los valores a 6 mm de distancia de tratamiento de plasma.

En la Tabla 27 se indican los valores obtenidos de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con nitrógeno a una distancia de 10 mm y distintas velocidades de pasada.

Tabla 27.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno a una distancia 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	56,44	32,37	24,07
200	51,79	26,38	25,41
300	45,49	23,63	21,87
400	40,23	18,81	21,42
500	36,51	14,50	22,00
600	34,60	11,24	23,36
700	33,18	8,66	24,53
800	32,19	6,38	25,81
900	31,14	6,05	25,08
1000	30,17	5,33	24,84

La gráfica de la Figura 48 representa los valores de la Tabla 27 en la que se observa que los valores de la energía total (γ_s) se reducen desde un valor de 56,44 mJ/m² hasta valores de 30,17 mJ/m², una reducción considerable respecto a velocidades de 100 mm/s y 1000 mm/s, sin embargo los valores de la componente dispersiva (γ_s^d) prácticamente se mantienen constantes independientemente de la velocidad a la que se trate la muestra.

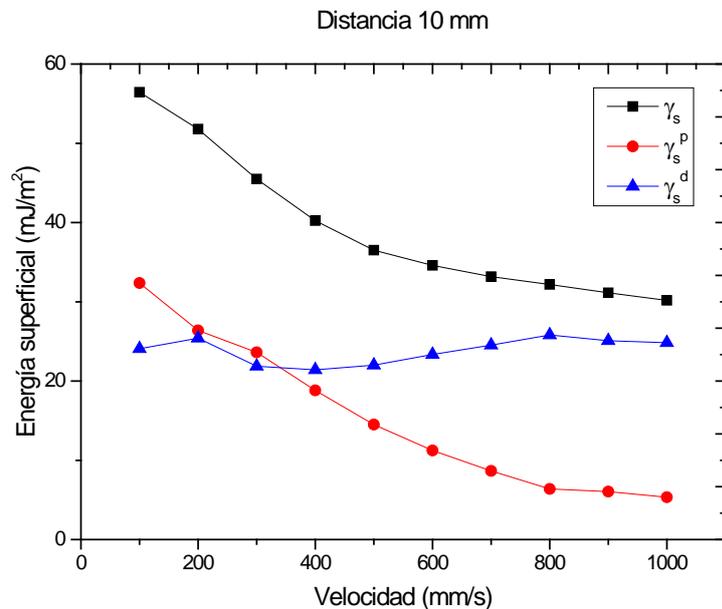


Figura 48.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad variable.

La componente polar de la energía superficial es la que presenta todavía un mayor aumento, aumentando de 3,34 mJ/m² para la muestra sin tratar, hasta valores de 32,37 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de boquilla de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s. En este caso es prácticamente diez veces mayor la componente polar (γ_s^p).

Respecto a la componente dispersiva varía de 9,48 mJ/m² para la muestra sin tratamiento hasta un mínimo de 24,84 mJ/m² para las muestras tratadas a 10 mm de altura y una velocidad de pasada de 1000 mm/s.

Si se comparan las gráficas de las Figura 46 y Figura 48, se puede decir que en las dos hay una contribución muy importante de la componente polar y que la componente dispersiva permanece invariante, pese a haber cambiado la altura del tratamiento. (R. Kumar 2007, N. Bhatnagar et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013) Se diferencian en que para una altura de 10 mm se obtienen menores contribuciones polares en las velocidades de pasada de 100, 200, 300, 400 y 500 mm/s. Con las otras velocidades no varía casi la energía comparándolos con los valores a 6 mm de distancia de tratamiento de plasma.

Por otra parte los valores de la componente polar (γ_s^p) son prácticamente paralelos a los valores de la energía superficial total (γ_s). Al comparar estos valores de energía obtenidos sobre la superficie tratada con nitrógeno a los valores obtenidos sobre la superficie tratada con aire, tenemos que para una velocidad de 100 mm/s la energía superficial total (γ_s) para la superficie tratada con aire es de 52,30 mJ/m² y para la superficie tratada con nitrógeno es de 56,44 mJ/m² lo que supone un 8% de variación. Para la velocidad de 1000 mm/s la variación es del 8% por lo que a esta altura apenas influye el valor de energía superficial total (γ_s) con respecto a la velocidad a la que se haga el tratamiento. Para la componente polar (γ_s^p) se obtiene un valor de 24,68 mJ/m² para la superficie tratada con aire y 32,37 mJ/m² para la superficie tratada con nitrógeno a una velocidad de 100 mm/s. Esto supone una variación del 31%. Con respecto a la componente dispersiva (γ_s^d), para una velocidad de 100 mm/s y velocidad de 1000 mm/s apenas influye la velocidad pues para 100 mm/s la variación es del 12% y para 1000 mm/s el 14,3% de variación con respecto al aire.

Tabla 28.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 14 mm y velocidad variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m²)	γ_s^p (mJ/m²)	γ_s^d (mJ/m²)
100	46,37	19,73	26,64
200	41,56	17,20	24,36
300	37,35	12,95	24,40
400	36,72	12,25	24,47
500	36,43	12,64	23,79
600	35,79	12,81	22,98
700	35,12	12,17	22,95
800	34,34	12,19	22,15
900	33,29	9,15	24,14
1000	32,21	8,99	23,21

La gráfica que representa los valores de la Tabla 28 se visualiza en la Figura 49 donde se analiza la variación de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico y para una distancia de aplicación de 14 mm desde la boquilla de la tobera hasta el sustrato utilizando atmósfera de aire.

En esta gráfica se observa como al aumentar la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, disminuye la energía superficial, aunque existe un cambio de pendiente importante a partir de una velocidad de pasada de 300 mm/s. Lo mismo pasa con la componente polar de la energía superficial, donde también se observa este cambio. La componente dispersiva de la energía superficial se mantiene más o menos en todo el rango de velocidades de pasada, salvo para la velocidad de pasada de 100 mm/s, donde se observa un valor algo más elevado.

En la Tabla 28 se aprecia como la energía superficial total ha disminuido bastante con respecto al tratamiento a 10 mm de altura para las velocidades de 100, 200, 300, 400 y 500 mm/s, manteniéndose más o menos en los mismos valores para las restantes velocidades de aplicación. Pero continúan siendo valores mucho más elevados que la de la muestra sin tratamiento de plasma 12,82 mJ/m².

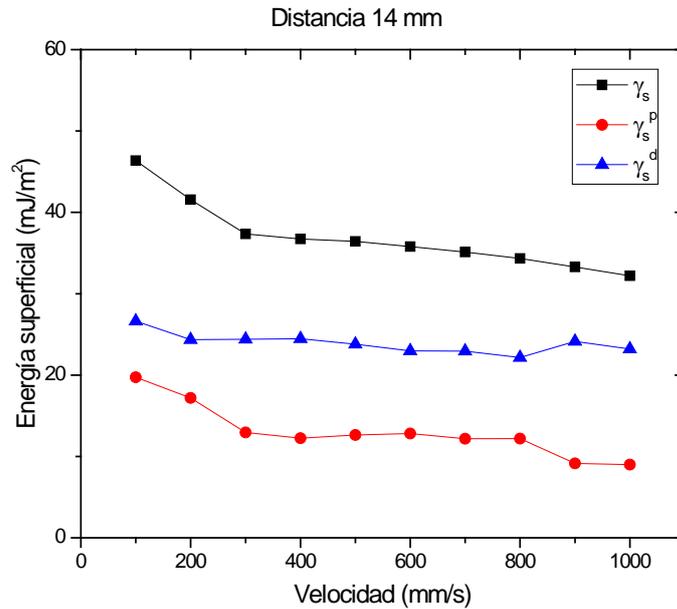


Figura 49.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 14 mm y velocidad variable.

Esto hace pensar, otra vez, que la altura influye aunque no tanto como la velocidad de pasada, ya que para velocidades mayores a 500 mm/s no varía prácticamente ni la energía superficial total (γ_s), ni la componente polar (γ_s^P), ni la componente dispersiva (γ_s^d).

Tabla 29.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia 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	51,68	27,80	23,88
200	46,58	24,24	22,34
300	41,57	20,26	21,31
400	36,18	11,47	24,71
500	32,10	8,77	23,33
600	30,57	7,94	22,64
700	28,54	6,12	22,42
800	26,90	5,22	21,68
900	24,64	4,79	19,85
1000	23,44	4,68	18,76

En la Tabla 29 se muestran los valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 14 mm y distintas velocidades de pasada, en la que se puede observar que para velocidades mayores a 400 mm/s la componente dispersiva (γ_s^d) se mantiene prácticamente constante.

En la Figura 50 se representan los valores de la Tabla 29 en la que se puede observar que la variación de la energía superficial total (γ_s) se mantiene proporcional entre los valores de velocidad de 100 mm/s y 400 mm/s y también existe una cierta proporcionalidad para valores superiores a 400 mm/s hasta 1000 mm/s.

En la Tabla 29 se observa que la energía superficial total (γ_s) ha disminuido bastante con respecto al tratamiento a 10 mm de altura para todas las velocidades de tratamiento. Pero continúan siendo valores mucho más elevados que la de la muestra sin tratamiento de plasma 12,82 mJ/m².

Al comparar estos valores con respecto a las muestras tratadas con aire, coincide la tendencia de proporcionalidad respecto a velocidades de entre 100 mm/s y 400 mm/s, sin embargo la tendencia a partir de 400 mm/s es más acusada para el caso de las muestras tratadas con nitrógeno que las muestras tratadas con aire, en la que la tendencia es prácticamente constante.

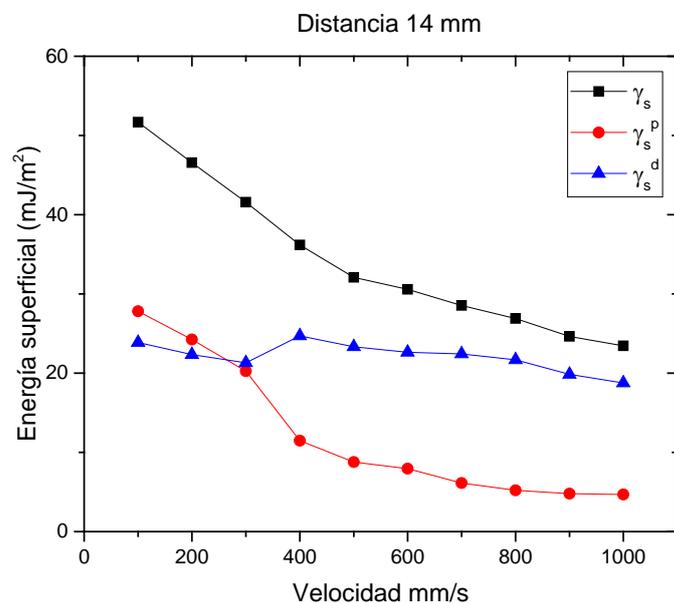


Figura 50.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^d) y dispersiva (γ_s^p), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 14 mm y velocidad variable.

Con respecto a la componente dispersiva (γ_s^d) prácticamente permanecen constantes tanto en las muestras tratadas con aire como en las muestras tratadas con nitrógeno. Si tomamos como referencia la velocidad de 100 mm/s en el caso de la muestra tratada con aire la componente polar (γ_s^p) tiene un valor de 19,73 mJ/m² y un valor de 27,80 mJ/m² para la muestra tratada con nitrógeno. La componente polar (γ_s^p) para la distancia de 14 mm al igual que la energía superficial total (γ_s) tiene una tendencia proporcional hasta la velocidad de 400 mm/s y a partir de este valor la tendencia es constante hasta la velocidad de 1000 mm/s.

Finalmente en la gráfica que representa los valores de la Tabla 30, que se visualiza en la Figura 51, se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico para una distancia de aplicación de 20 mm desde la boquilla de la tobera hasta el sustrato con atmósfera de aire.

Tabla 30.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia 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	37,80	10,51	27,29
200	37,06	9,72	27,34
300	35,83	9,79	26,04
400	35,47	9,62	25,85
500	35,08	9,44	25,64
600	34,30	8,39	25,91
700	32,74	8,59	24,15
800	32,56	9,45	22,89
900	32,04	9,10	22,94
1000	31,55	8,31	23,24

Analizando la Tabla 30 se puede decir que la energía superficial total muestra los valores más bajos respecto a las cuatro distancias analizadas, pasando de cuatuplicar la energía superficial global para una distancia de 6 mm y velocidad de 100 mm/s, a casi triplicarla para una distancia de 20 mm y velocidad de 100 mm/s. El incremento de la energía es menor a medida que aumenta la velocidad de pasada de la muestra de PP bajo la tobera generadora del plasma.

Gráficamente se observa en la Figura 51 una disminución menos acentuada de la variación de la energía superficial total (γ_s) en función de la velocidad de pasada, desde valores de 37,80 mJ/m² para 100 mm/s. Respecto a la componente polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) no se observa casi variación al aumentar la velocidad de paso.

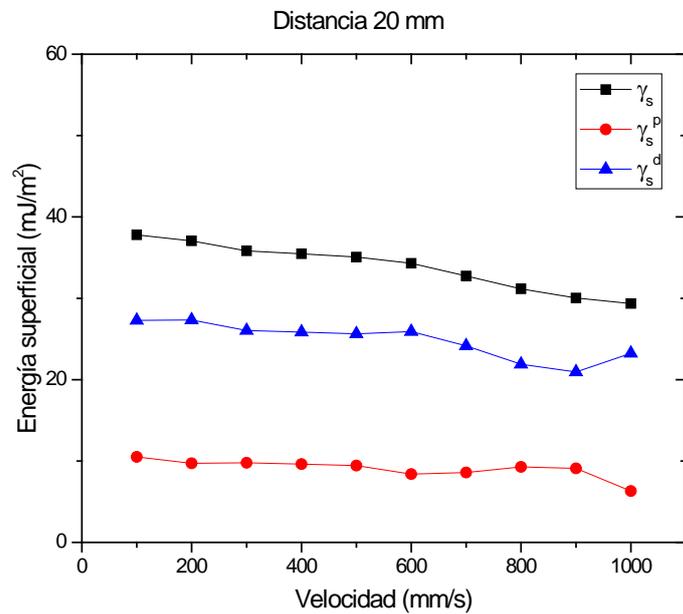


Figura 51.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 20 mm y velocidad variable.

En la Tabla 31 se muestran los valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras tratadas con nitrógeno a una distancia de 20 mm y distintas velocidades de pasada.

Tabla 31.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia 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	43,14	12,42	30,71
200	37,49	10,15	27,75
300	33,69	9,06	24,63
400	30,69	8,55	22,14
500	28,77	7,41	21,36
600	26,52	5,47	21,05
700	24,95	4,36	20,59
800	24,02	3,97	20,05
900	22,35	3,34	19,01
1000	21,54	3,34	18,20

En la Figura 52 se representan los valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) dadas en la Tabla 31, en la que se puede observar que para la energía superficial total (γ_s) existe una gran variación de los valores entre velocidades de 100 mm/s y 300 mm/s, sin embargo esta tendencia se suaviza para valores comprendidos entre 400 mm/s y 1000 mm/s. Si comparamos estos valores con las muestras tratadas con aire vemos que para el caso de las muestras tratadas con aire apenas hay variación entre las muestras tratadas a 100 mm/s y las tratadas a 1000 mm/s.

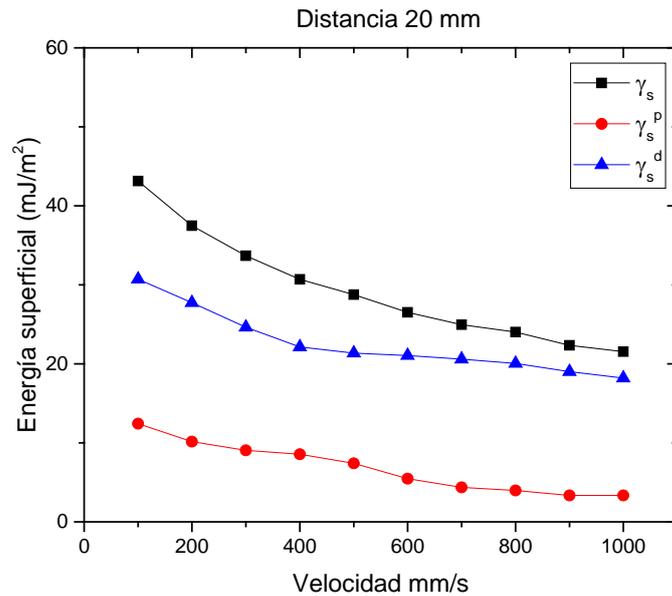


Figura 52.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 20 mm y velocidad variable.

Con respecto a las componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) hay una variación acusada para valores de entre 100 mm/s y 300 mm/s y a partir de 400 mm/s las energías polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) prácticamente permanecen constantes. Si comparamos estos valores con las muestras tratadas con aire vemos que hay una clara diferencia en la tendencia para las muestras tratadas a velocidades de entre 100 mm/s y 300 mm/s, ya que para las muestras tratadas con aire no hay prácticamente variación entre las muestras tratadas a baja velocidad o a alta velocidad. Respecto a los valores numéricos, la (γ_s^p) se mantienen en los mismos rangos de magnitud que los obtenidos para la atmósfera de aire, aunque cabe destacar que la (γ_s^p) es ligeramente superior con atmósfera de nitrógeno.

A continuación se va a hacer una comparativa, en porcentaje de la variación, entre la energía total (γ_s) y la componente polar (γ_s^P) de la superficie de polipropileno sin tratar y la superficie tratada con plasma atmosférico en atmósfera de aire y de nitrógeno para comparar la evolución de la variación de energías para distancias de tratamiento de 6 y 20 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s. No se va a hacer la comparación de la componente dispersiva (γ_s^d), pues como se ha visto durante todo el estudio apenas sufre variación en los distintos tratamientos tanto de distancia de aplicación del plasma atmosférico como de velocidad de pasada.

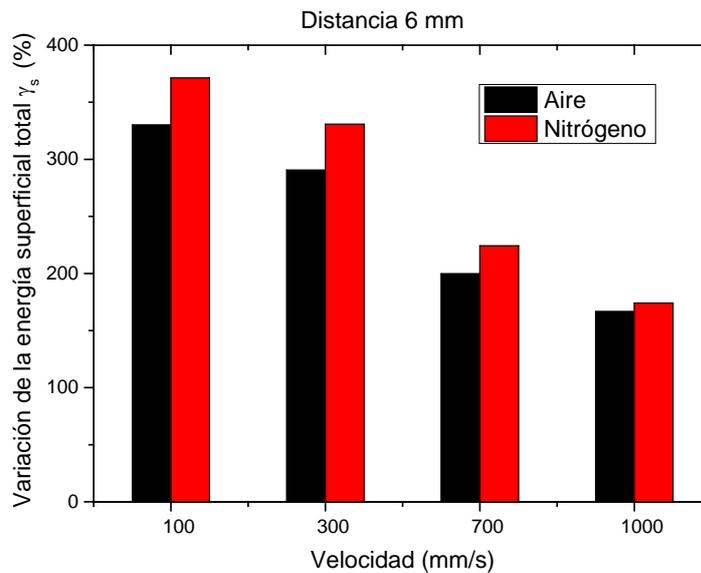


Figura 53.- Incremento en porcentaje, de la energía superficial total (γ_s) para una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En las gráficas de las Figura 53 y Figura 54 que representan los valores del incremento, en porcentaje, de la energía superficial total (γ_s), para las distancias de 6 y 20 mm respectivamente, de las muestras tratadas con plasma atmosférico con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno las velocidades de 100, 300, 700 y 1000 mm/s. Se puede observar que para las muestras tratadas a una distancia de 6 mm es mayor el porcentaje de variación de la energía superficial (γ_s) al utilizar nitrógeno en las muestras tratadas con plasma atmosférico para las velocidades de 100, 300, y 700 mm/s. Sin embargo para la velocidad de pasada de 1000 mm/s los porcentajes de las energías superficiales totales (γ_s) son muy similares en las muestras tratadas con atmósfera de aire y las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno.

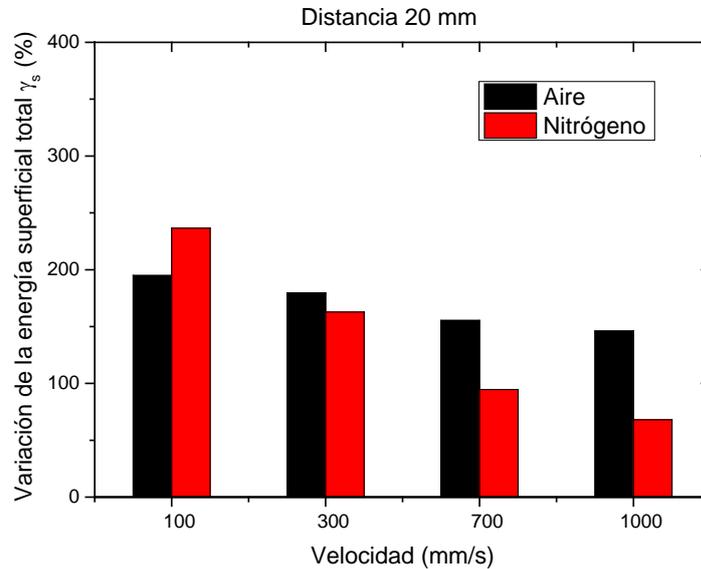


Figura 54.- Incremento en porcentaje de la energía superficial total (γ_s) para una distancia de 20 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Por otra parte para la distancia de 20 mm se observa que para la velocidad de 100 el porcentaje de incremento de la energía superficial (γ_s) es superior en las muestras tratadas con nitrógeno que en las muestras tratadas con aire. Sin embargo conforme se va aumentando la velocidad de pasada predomina el porcentaje de variación de la energía superficial (γ_s) de las muestras tratadas con atmósfera de aire respecto a las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno, siendo este valor más acentuado para las muestras tratadas con nitrógeno a una velocidad de 1000 mm/s.

Resumiendo, en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm los porcentajes de incremento de la energía superficial (γ_s) son más acusados para velocidades de 100 y 300 mm/s. Para las muestras tratadas con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia de 20 mm el porcentaje de variación de la energía superficial total (γ_s) de las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno va decreciendo progresivamente conforme se incrementa la velocidad a partir de 100 mm/s. Esta comparativa pone de manifiesto una mayor efectividad del tratamiento de plasma atmosférico al utilizar atmósfera de nitrógeno, pero en condiciones de bajas distancias tobera/sustrato. Para altas distancias, sólo es efectivo a baja velocidad de pasada y en menor medida que en el caso anterior.

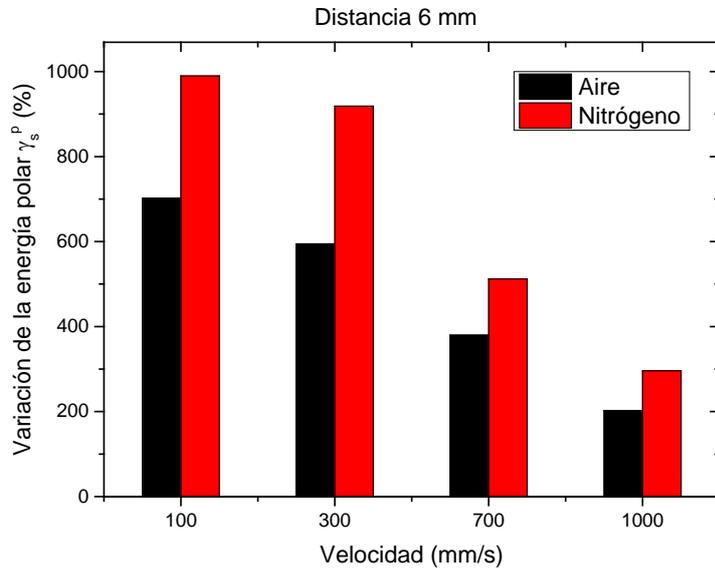


Figura 55.- Incremento en porcentaje, de la componente polar (γ_s^P) para una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

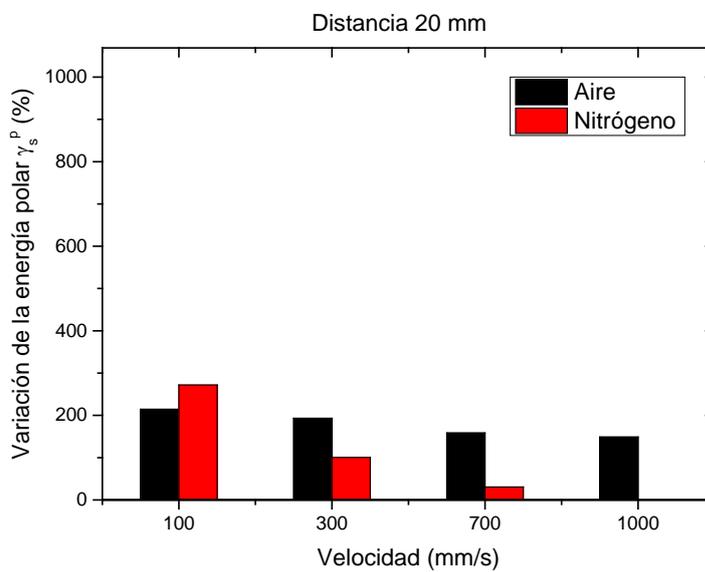


Figura 56.- Incremento en porcentaje, de la componente polar (γ_s^P) para una distancia de 20 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Las gráficas de las Figura 55 y Figura 56 representan los valores de la variación en porcentaje de la componente polar (γ_s^P) para las distancias de 6 y 20 mm y velocidades

de 100, 300, 700 y 1000 mm/s respectivamente. Se observa que hay una clara diferencia entre las muestras tratadas tanto con atmósfera de aire como con atmósfera de nitrógeno dependiendo de la distancia, el porcentaje de incremento de la componente polar (γ_s^p) para ambas atmósferas de tratamiento con plasma atmosférico es muy inferior para las muestras tratadas a una distancia de 20 mm al compararlo con las muestras tratadas a 6 mm.

Por otra parte al observar la gráfica de la Figura 55 correspondiente a la variación del porcentaje de la componente polar (γ_s^p) para una distancia de 6 mm se distinguen claramente la mayor efectividad del tratamiento utilizando atmósfera de nitrógeno. Los aumentos obtenidos en porcentaje de la componente polar son bastante más elevados con atmósfera de nitrógeno que con atmósfera de aire, para 6 mm de distancia tobera/sustrato y cualquier velocidad de pasada.

En la gráfica de la Figura 56 que representa a las muestras tratadas a la distancia de 20 mm se puede observar que, al compararla con la gráfica de la Figura 55 de las muestras tratadas a 6 mm, el porcentaje de variación de la componente polar (γ_s^p) es muy inferior. Sin embargo para la velocidad de 100 mm/s predomina el porcentaje de incremento de la atmósfera de nitrógeno respecto a las muestras tratadas con atmósfera de aire. Para velocidades de 300, 700 y 1000 mm/s, predomina el porcentaje de variación de la componente polar tratada con atmósfera de aire. El porcentaje de variación de la componente polar (γ_s^p) tratado con atmósfera de nitrógeno va disminuyendo hasta ser prácticamente nulo a la velocidad de 1000 mm/s. A altas distancias tobera/sustrato, la atmósfera de nitrógeno sólo es efectiva a baja velocidad de tratamiento.

Para resumir el volumen de datos analizados en el estudio de la variación de la energía superficial total (γ_s), para todas las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie del PP, en la Figura 57 se representan mediante un gráfico en 3D la energía superficial total (γ_s) para las 4 distancias de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera aire.

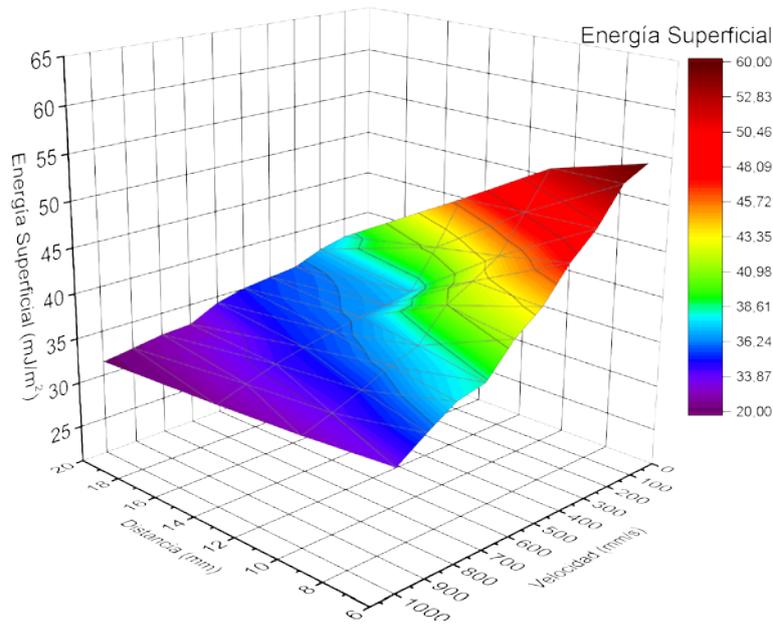


Figura 57.- Gráfico de la variación de la energía superficial total (γ_s) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de aire.

En el gráfico de la Figura 57 se pueden observar claramente cinco franjas con distinto color. En color marrón se encuentra la franja con mejores resultados obtenidos para la energía superficial total (γ_s) en el estudio, siendo para las velocidades de pasada del sustrato de PP bajo la boquilla de plasma atmosférico de 100 y 300 mm/s y unas distancias de 6 y 10 mm entre el sustrato y la boquilla de la tobera, en esta franja se consiguen aumentos de la energía superficial total entorno a un 310%.

De color rojo se encuentra una franja todavía con muy buenos resultados, siendo el aumento de la energía superficial total (γ_s) entorno a un 259% para las condiciones de distancia/velocidad de pasada de 10/500 ó 14/200. Sobre un 188% de incremento de la energía superficial total (γ_s), se encuentra la franja de color amarillo-verde y la componen condiciones distancia/velocidad como 10/500 ó 20/200, siendo estos, buenos resultados de incremento de hidrofiliadad. Bajando un poco de intensidad del color verde, se encuentra la franja azul, que la componen las condiciones de distancia/velocidad como 14/700 ó 20/500. Esta franja tiene un incremento medio de la energía superficial total (γ_s) de un 165%, siendo resultados relativamente buenos, aunque ya se va notando un menor efecto del tratamiento de plasma atmosférico. Estos resultados son relativamente pequeños al compararlos con los valores obtenidos en la franja marrón. Para dar fin a esta descripción se puede decir que para la franja de color violeta, los resultados son menores a un 150%, para condiciones de distancia/velocidad mayores a 14/900 ó 20/600.

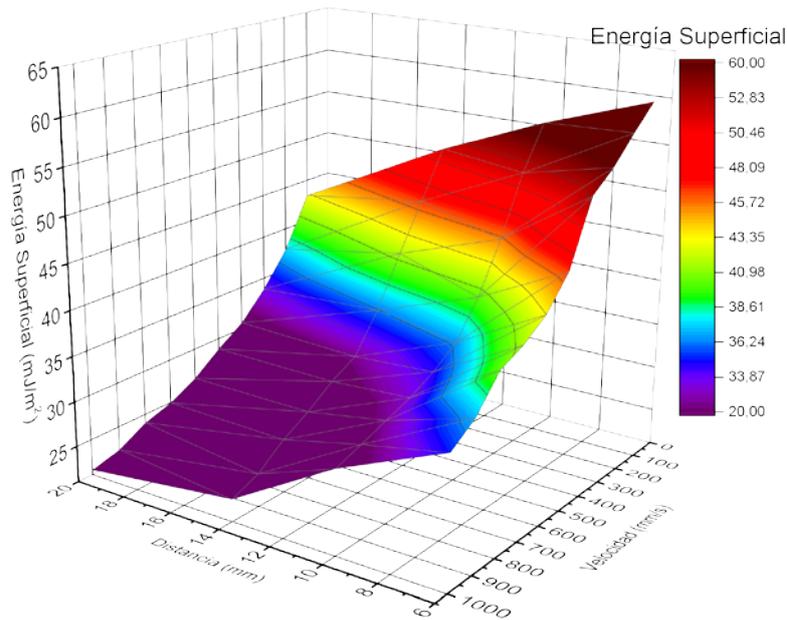


Figura 58.- Gráfico de la variación de la energía superficial total (γ_s) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno.

En la gráfica 3D de la Figura 58 se observa que hay cinco franjas de distinto color. En color marrón se encuentra la franja con los mejores resultados obtenidos para la energía superficial total (γ_s) de las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de nitrógeno para las velocidades de pasada del sustrato de PP bajo la boquilla del plasma atmosférico a 100 y 300 mm/s y distancias de 6 y 10 mm entre el sustrato y la boquilla de la tobera, obteniéndose incrementos de hasta el 368% en los valores de energía superficial total (γ_s). En la franja de color rojo se encuentran las condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 6/300 ó 14/100, obteniéndose un promedio de incremento de energías superficial total (γ_s) del 313%, valores muy significativos si los comparamos con las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire.

Por otra parte le sigue la franja de color amarillo-verde que corresponde a condiciones de tratamiento distancia/velocidad de pasada entre 6/400 o 14/200, obteniéndose un incremento de la energía superficial total (γ_s) del 266%, un significativo descenso con respecto a las muestras tratadas a bajas velocidades de pasada y bajas distancias. En la franja de color azul obtenemos resultados para distancia/velocidad de pasada entre 14/500 ó 20/300 con un incremento del 165% de la energía superficial total (γ_s). Por último en la franja de color violeta obtenemos los peores resultados para distancias/velocidad de pasada entre 10/900 ó 20/1000 con un incremento del 72% de la energía superficial total (γ_s), valores muy inferiores a los obtenidos en las muestras tratadas con atmósfera de aire.

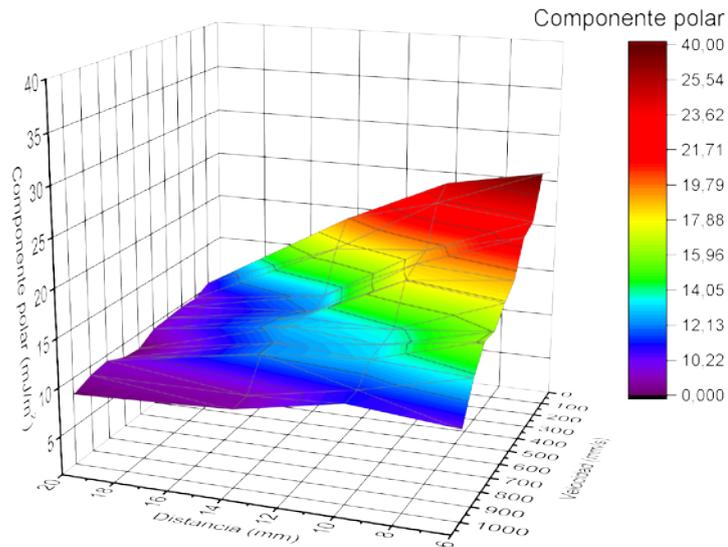


Figura 59.- Gráfico de la variación de la componente polar (γ_s^P) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de aire.

Como la componente polar (γ_s^P) de la energía superficial (γ_s) es la que más influye en la variación de la misma, como se ha visto con anterioridad, se realiza el mismo estudio 3D de la energía superficial (γ_s) para su componente polar (γ_s^P).

En la gráfica de la Figura 59, que representa la variación de la componente polar (γ_s^P) para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno, se distinguen cinco franjas de distinto color. En la franja de color marrón que representa las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire a una distancia/velocidad de pasada entre 6/100 ó 10/300 el incremento de la componente polar (γ_s^P) es alrededor del 648%, un incremento muy significativo. En la franja de color rojo todavía se encuentran valores muy buenos con aumentos del 500% de la componente polar (γ_s^P), para condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 6/400 ó 10/500. Sobre un 289% de incremento de la componente polar (γ_s^P) se encuentra la franja de color amarillo-verde y la componen condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 10/700 ó 14/300.

En color azul se representan las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire en condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 14/600 ó 20/100, el incremento de la componente polar es alrededor del 219%. En la franja donde se obtienen peores resultados es la franja de color violeta que solamente se obtienen incrementos de la componente polar del 154%, muy inferiores a los valores obtenidos a bajas distancias y bajas velocidades de pasada, pero aún así aumenta la polaridad de la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico

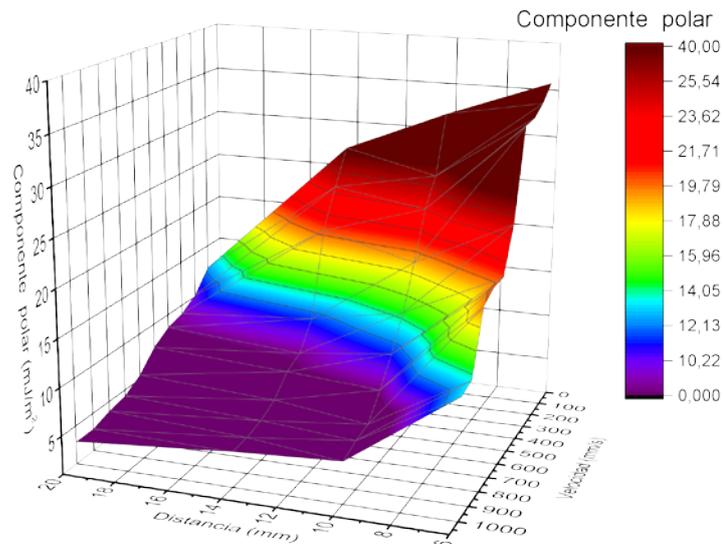


Figura 60.- Gráfico de la variación de la componente polar (γ_s^p) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno.

En la gráfica de la Figura 60, que representa la variación de la componente polar (γ_s^p) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno se distinguen cinco franjas de distinto color. En color marrón se encuentra la franja con los valores obtenidos para la componente polar (γ_s^p) estudiado sobre el sustrato de PP a una distancia/velocidad de pasada entre 6/100 ó 10/300, obteniéndose un incremento de la componente polar (γ_s^p) de alrededor del 850%. Un incremento muy significativo si lo comparamos con los mismos valores obtenidos en las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire. Sobre un 528% de incremento de la componente polar (γ_s^p) se encuentra la franja de color rojo y la componen condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 6/500 ó 10/400.

En la franja de color amarillo-verde se encuentran resultados de incrementos de la componente polar (γ_s^p) alrededor del 409% en condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 10/500 ó 14/300. En la franja de color azul el porcentaje de incremento de la componente polar (γ_s^p) es solamente del 169% para las condiciones de distancia/velocidad de pasada entre 14/500 ó 20/300, este valor es muy inferior al compararlo con las muestras tratadas con plasma atmosférico y atmósfera de aire. Por último la franja violeta representa los peores valores para condiciones de distancia/velocidad de pasada en 14/600 ó 20/1000. Se obtiene un incremento de la componente polar (γ_s^p) del 50% llegando a valer 0% para el caso de distancia de 20 mm y velocidades de pasada de 900 y 1000 mm/s.

Después de estudiar exhaustivamente las condiciones del proceso del tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, llegamos a la

conclusión de que el tratamiento atmosférico con atmósfera de nitrógeno es más efectivo para bajas distancias y bajas velocidades de pasada, para el tratamiento atmosférico con atmósfera de aire también se obtienen mejores resultados para bajas distancias y bajas velocidades de pasada pero es menos efectivo que el tratamiento atmosférico con atmósfera de nitrógeno.

Las condiciones óptimas para el tratamiento atmosférico con atmósfera de nitrógeno se obtienen a distancias de 6/10 mm y velocidades de pasada de 100/300 mm/s. Utilizando aire como atmósfera en el tratamiento del plasma atmosférico las condiciones óptimas se obtienen para las mismas distancias y velocidades de pasada, pero es menor el porcentaje de incremento en la mejora de humectabilidad las muestras tratadas respecto a las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno.

1.2.3. ESTUDIO TERMOGRÁFICO DE LAS SUPERFICIES DE POLIPROPILENO DURANTE EL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO CON ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

Aunque la tecnología de tratamiento superficial con plasma atmosférico se denomina "plasma frío", con la finalidad de determinar si la superficie de polipropileno tratado con ésta técnica pueda sufrir degradación térmica durante el proceso, se estudia mediante imágenes térmicas distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico sobre el polipropileno.

Se realiza un estudio termográfico del calentamiento instantáneo que produce el haz de plasma atmosférico sobre la superficie del PP, para determinar si se produce degradación térmica sobre su superficie cuando se tratan las muestras en condiciones de procesado más agresivas. Concretamente se va a realizar el estudio a distintas distancias de 6, 10, 14 y 20 mm y velocidad de pasada constante de 100 mm/s. Se ha elegido esta velocidad de pasada por ser la más lenta, y por tanto la que más tiempo está el haz de plasma atmosférico actuando sobre la superficie del PP.

En las Figura 61, hasta la Figura 68 se muestra como la temperatura que se alcanza en la superficie del sustrato disminuye conforme aumenta la distancia entre la boquilla del plasma atmosférico y la superficie del PP, tanto para las superficies tratadas con atmósfera de aire como en las superficies de las muestras tratadas con nitrógeno.

Las imágenes de la derecha de las figuras representan una fotografía infrarroja en el instante en el que pasa el sustrato de polipropileno bajo la tobera del plasma atmosférico. Se observan distintos colores sobre la superficie del polímero que varían en color e intensidad. El color blanco indica la máxima temperatura que alcanza el

polipropileno en ese instante y varía de color desde el blanco, pasando por el rojo, amarillo, naranja, hasta el verde que es la menor temperatura alcanzada sobre la superficie del polipropileno.

Las gráficas de la izquierda de las figuras representan la temperatura a lo largo de la superficie del sustrato conforme pasa bajo la tobera del plasma atmosférico.

La Figura 61, representa la imagen obtenida por la cámara termográfica a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s y atmósfera de aire.

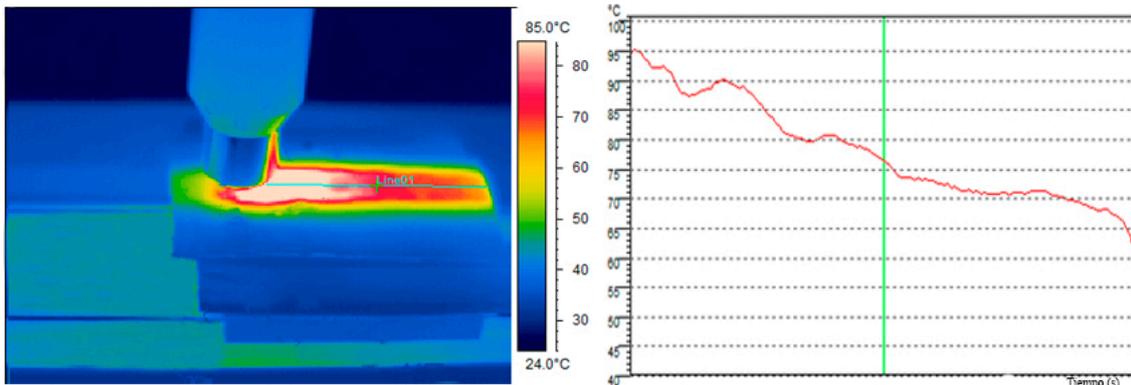


Figura 61.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.

Si se compara la Figura 61 de la muestra tratada con atmósfera de aire con la Figura 62 de la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno, se observa que la temperatura máxima alcanzada con tratamiento en atmósfera de aire es de 95°C muy superior a los 84°C obtenidos en la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno

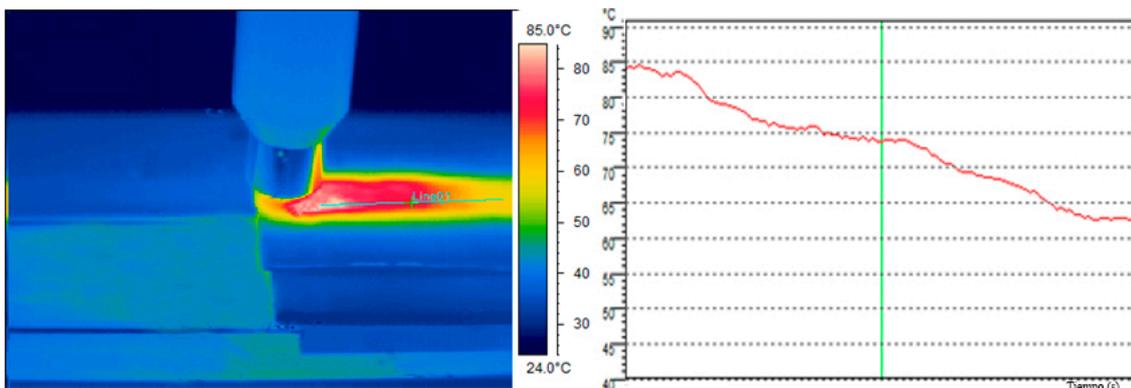


Figura 62.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.

En las Figura 63 y Figura 64 se muestran las imágenes obtenidas con la cámara termográfica a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno respectivamente.

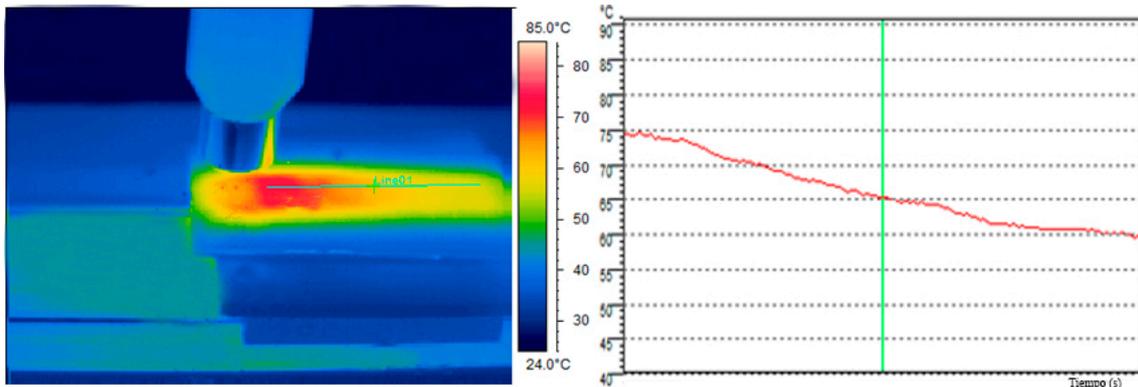


Figura 63.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.

Al comparar la imagen de la Figura 63 con la Figura 64, se observa que la temperatura máxima alcanzada en la superficie del sustrato es de 68°C para la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia y 75°C en la muestra tratada con atmósfera de aire. Hay una ligera mayor temperatura con atmósfera de aire. Se alcanza menor temperatura en la superficie de las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno.

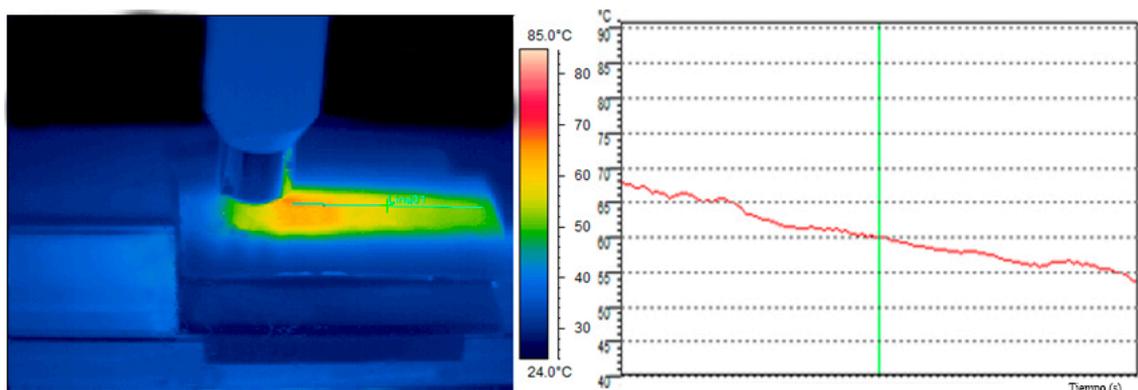


Figura 64.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.

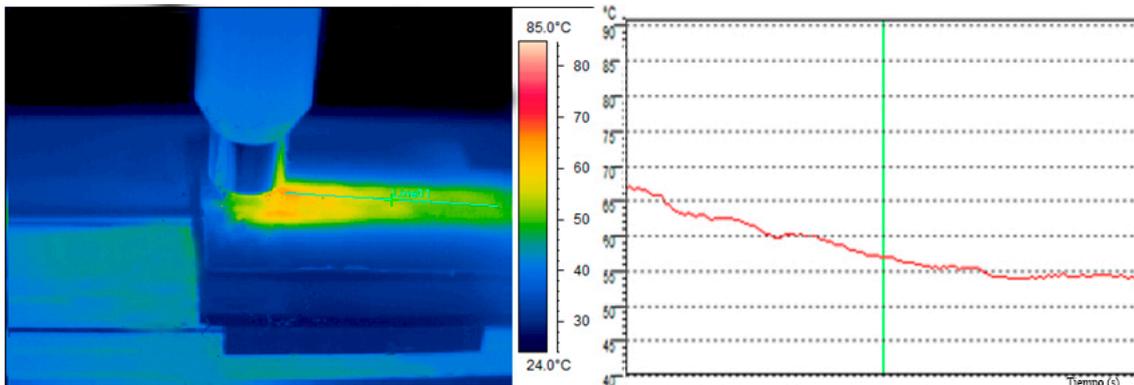


Figura 65.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 14 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.

Si comparamos la Figura 65 con la Figura 66 obtenidas con la cámara termográfica a una distancia de 14 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno se observa que prácticamente se alcanza la misma temperatura 68°C en la superficie del sustrato de PP.

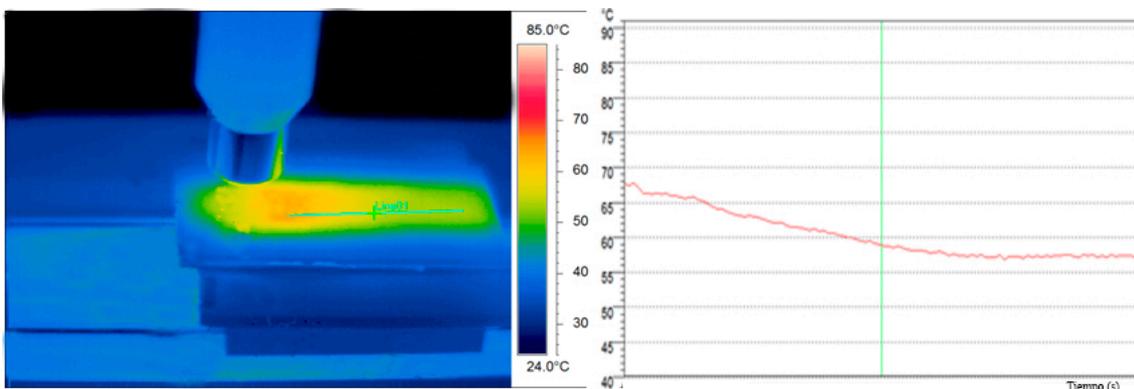


Figura 66.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 14 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.

Para finalizar se comparan las Figura 67 y Figura 68 que son las imágenes obtenidas con la cámara termográfica a una distancia de 20 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno respectivamente, se observa que la temperatura alcanzada en la superficie tratada con atmósfera de nitrógeno es de 65°C superior a la temperatura alcanzada con atmósfera de aire 58°C.

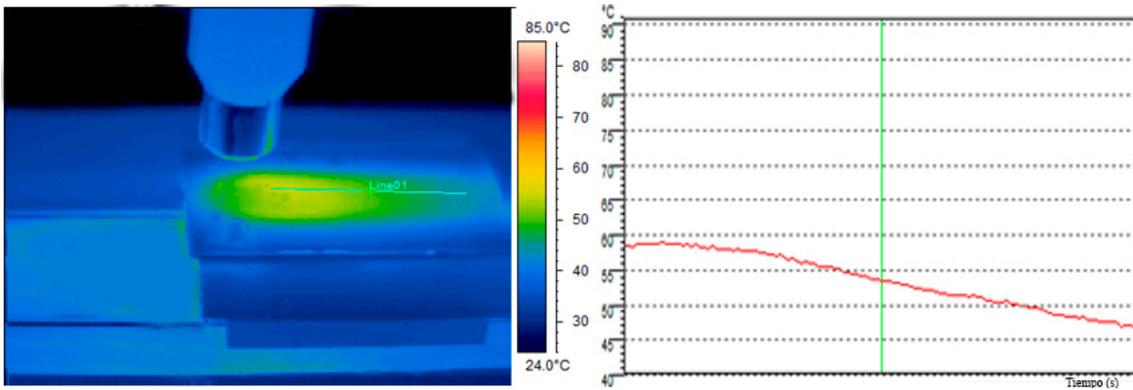


Figura 67.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 20 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.

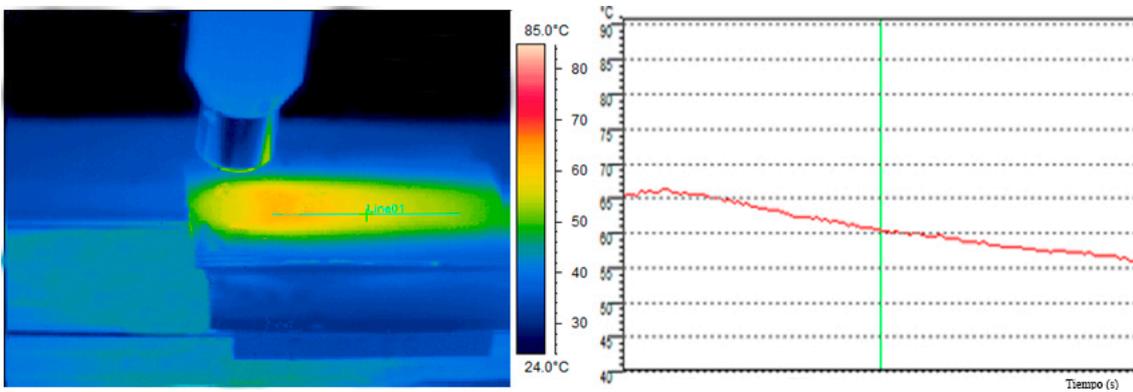


Figura 68.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 20 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.

Como era de esperar, el calentamiento superficial del polipropileno durante la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico es mayor a menores distancias tobera/sustrato y comparativamente este calentamiento, que sólo ocurre durante un corto periodo de tiempo, es ligeramente superior para el tratamiento con atmósfera de aire. Esto es debido a que el haz de plasma en atmósfera de nitrógeno es más pequeño en longitud y repercute algo menos sobre la superficie tratada (Figura 44). El máximo calentamiento superficial sobre la superficie de polipropileno es de 95°C en atmósfera de aire y 85°C en atmósfera de nitrógeno, para 6 mm de distancia sustrato/boquilla y baja velocidad de pasada 100 mm/s. O lo que es lo mismo, las condiciones más agresivas de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Si tenemos en cuenta que las características térmicas del polipropileno analizadas con anterioridad el inicio de degradación comienza a 150°C y finaliza a 260°C y la temperatura de fusión, T_m es 168°C, el calentamiento que provoca el haz del plasma sobre la superficie del polipropileno no causa ninguna degradación térmica en la misma.

1.3. ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS FÍSICOS DE LAS SUPERFICIES DE POLIPROPILENO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

1.3.1. ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE MASA EN LAS MUESTRAS DE POLIPROPILENO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

Al interaccionar el plasma atmosférico sobre la superficie de las muestras de polipropileno, puede provocar un fenómeno denominado microarranque de material. Este efecto, se produce como consecuencia del impacto de especies activas generadas en el plasma sobre la superficie polimérica. Dicho efecto, modifica la topografía o rugosidad superficial, y por lo tanto, contribuye a una mejora de la humectabilidad en el polímero. (Liu 2003, H. S. Choi et al. 2006, F. Leroux et al. 2006, M. R. Sanchis et al. 2007, N. De Geyter et al. 2008, M. Pascual et al. 2008, S. Z. Zhang et al. 2009, O. G. Armagan et al. 2014)

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 las muestras de polipropileno comparativamente con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno. Las muestras utilizadas tienen dimensiones de 8 x 5 x 2,2 mm, y se mide la diferencia de peso antes y después del tratamiento. La caracterización se ha efectuado para cuatro velocidades de pasada distintas, 100, 300, 700 y 1000 mm/s, y para cuatro distancias tobera/sustrato representativas, 6, 10, 14 y 20 mm, con las dos atmósferas de plasma estudiadas: aire y nitrógeno.

En la Tabla 32 se recogen la media de la pérdida de masa en porcentaje de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla diferentes y una velocidad de pasada variable.

Tabla 32.- Media de la pérdida de masa en % de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla diferentes y una velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	Pérdida de masa media en %	Desviación σ
6	100	0,0065	0,0004
	300	0,0038	0,0005
	700	0,0021	0,0002
	1000	0,0023	0,0002
10	100	0,0052	0,0003
	300	0,0033	0,0003
	700	0,0028	0,0001
	1000	0,0020	0,0001
14	100	0,0039	0,0005
	300	0,0026	0,0004
	700	0,0019	0,0003
	1000	0,0019	0,0002
20	100	0,0038	0,0004
	300	0,0021	0,0005
	700	0,0020	0,0004
	1000	0,0010	0,0003

La pérdida de masa depende en gran medida de la estructura del polímero y de las condiciones utilizadas en los ensayos realizados. Por los datos de la Tabla 32 se deduce que cuanto menor es la velocidad del tratamiento más agresivo es el proceso de microarranque y mayor cantidad de material la que se arranca de la superficie del polipropileno.

La gráfica de la Figura 69 muestra la pérdida de masa en porcentaje para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire.

Para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire se observa que la mayor pérdida de masa se produce para la velocidad de 100 mm/s y para todas las distancias utilizadas en el ensayo, 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. (H. S. Choi et al. 2006, C. Q. Wang and X. N. He 2006, N. Y. Cui et al. 2007, Z. Zhou et al. 2011) La disminución de masa se reduce progresivamente a partir de velocidades de pasada de 300 mm/s hasta alcanzar un valor mínimo de pérdida de masa en las muestras tratadas a velocidad de pasada de 1000 mm/s.

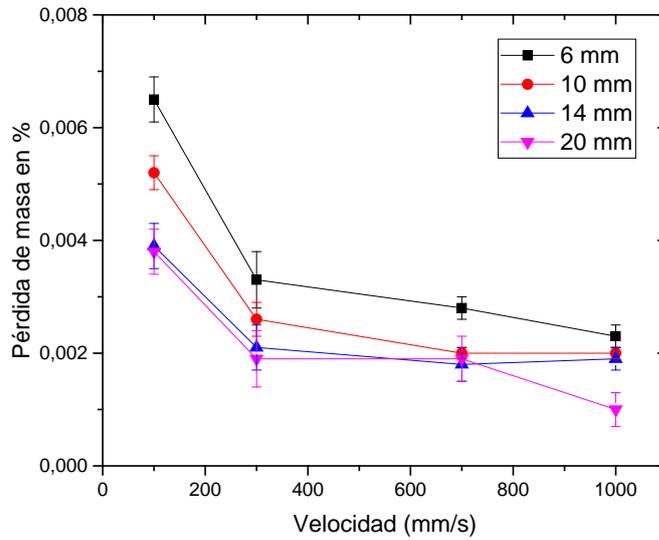


Figura 69.- Pérdida de masa en porcentaje para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire.

Se observa claramente, como el mayor porcentaje en pérdidas de masa, se encuentra para velocidades inferiores a 300 mm/s y como aumenta de forma considerable, al disminuir la altura sustrato/boquilla.

En la Tabla 33 se recogen la media de la pérdida de masa en porcentaje de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla diferentes y una velocidad de pasada variable.

Para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno se observa que la mayor pérdida de masa se produce para la velocidad de 100 mm/s y para todas las distancias utilizadas en el tratamiento. Esto es debido a que el bombardeo de especies es mucho más intenso y menos dispersado. Produciendo así, muchas más roturas de cadenas poliméricas. La disminución de masa se mantiene más o menos constante a partir de velocidades de pasada de 300 mm/s.

Tabla 33.- Media de la pérdida de masa en % de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla diferentes y una velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	Pérdida de masa media en %	Desviación σ
6	100	0,0097	0,0004
	300	0,0096	0,0003
	700	0,0095	0,0002
	1000	0,0095	0,0002
10	100	0,0095	0,0003
	300	0,0095	0,0003
	700	0,0094	0,0002
	1000	0,0094	0,0005
14	100	0,0094	0,0005
	300	0,0094	0,0004
	700	0,0093	0,0004
	1000	0,0093	0,0002
20	100	0,0093	0,0005
	300	0,0093	0,0005
	700	0,0093	0,0004
	1000	0,0092	0,0003

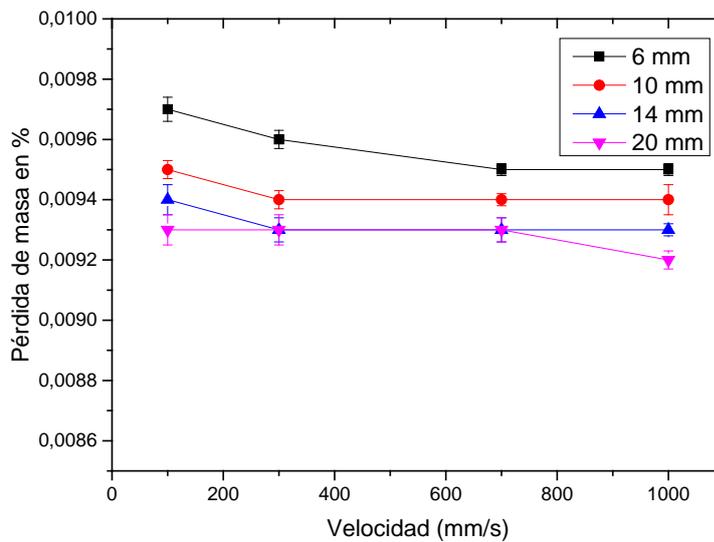


Figura 70.- Pérdida de masa en porcentaje para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno.

El la Figura 70 se observa que para distancias de 6 y 10 mm hay cierta pérdida de masa, para las distancias de tratamiento de 14 y 20 mm la pérdida de masa permanece casi constante para todas las velocidades de tratamiento atmosférico.

Si comparamos estos valores con las muestras tratadas con atmósfera de aire podemos decir que en el tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno, el porcentaje de pérdida de masa es mayor para todas las distancias y velocidades de tratamiento con respecto a las muestras tratadas con aire.

Los muy bajos valores de la pérdida de masa de las muestras, ponen de manifiesto la baja agresividad del plasma atmosférico, respecto a otras tecnologías de modificación superficial con plasma, como el plasma corona o por descarga dieléctrica. Estos valores tan pequeños obtenidos en muestras tratadas a distintas condiciones de procesado, se corresponden directamente con los cambios de rugosidad.

No obstante, dentro de la baja agresividad del plasma atmosférico en cuanto a arranque superficial de material, y aunque los porcentajes obtenidos en el cálculo de pérdida de masa sean muy pequeños, se puede ver cierta dependencia con las condiciones de aplicación del plasma atmosférico.

1.3.2. ESTUDIO MORFOLÓGICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS SUPERFICIES DE PP TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

Una vez determinada la influencia de la velocidad de pasada del plasma y la distancia entre la boquilla y el sustrato de PP, que hacen disminuir el ángulo de contacto, y por lo tanto, aumentar la energía superficial total (γ_s), se realiza un estudio para verificar cuales son los mecanismos que hacen que existan estas mejoras y el porqué de ellas.

En primer lugar se observan mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) las superficies de las muestras tratadas, para poder analizar el efecto del tratamiento de plasma atmosférico aplicado a los sustratos de PP en distintas condiciones.

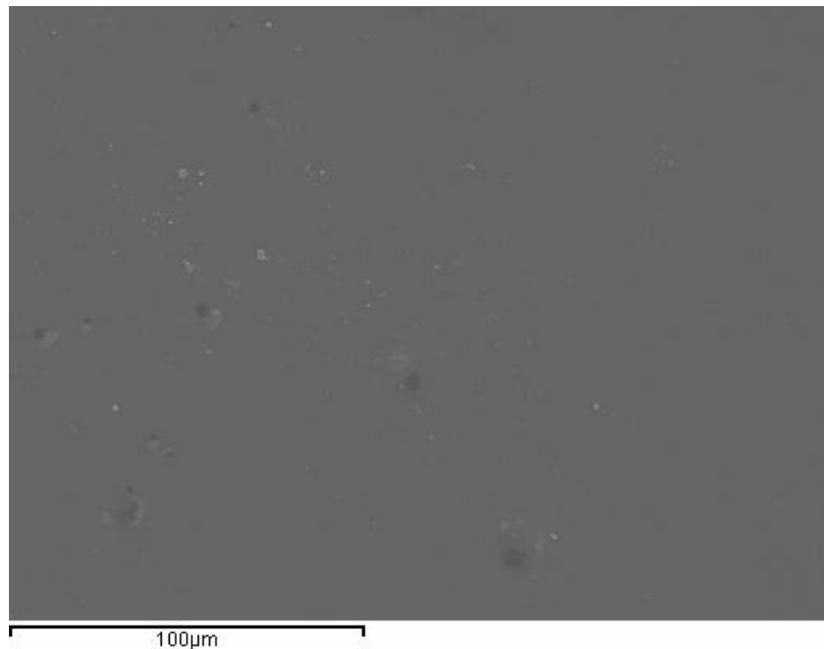


Figura 71.- Micrografía de la superficie de polipropileno sin tratamiento de plasma atmosférico (500 x).

Como se observa en la Figura 71 de la muestra de polipropileno sin tratamiento, la superficie es lisa, homogénea y con aspecto uniforme. No se observa ninguna discontinuidad sobre la superficie. Hay que tener en cuenta que las muestras se obtienen por inyección en un molde cuya superficie tiene un acabado superficial de pulido espejo.

Para realizar este análisis se han escogido una serie de muestras representativas, en concreto ocho muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y ocho muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno, a 6 y 10 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato y para las velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

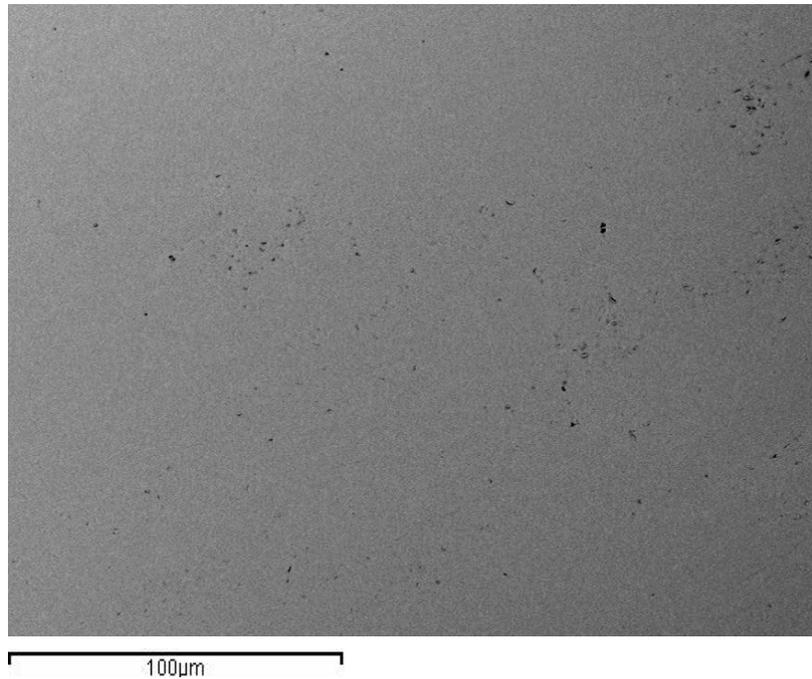


Figura 72.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).

La imagen de la Figura 72 corresponde a la muestra tratada en atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s en la que se puede observar una superficie bastante homogénea con cierta alteración de la superficie debido a que la superficie ha sido tratada en condiciones agresivas. Hay zonas donde puede haberse producido arranque de material.

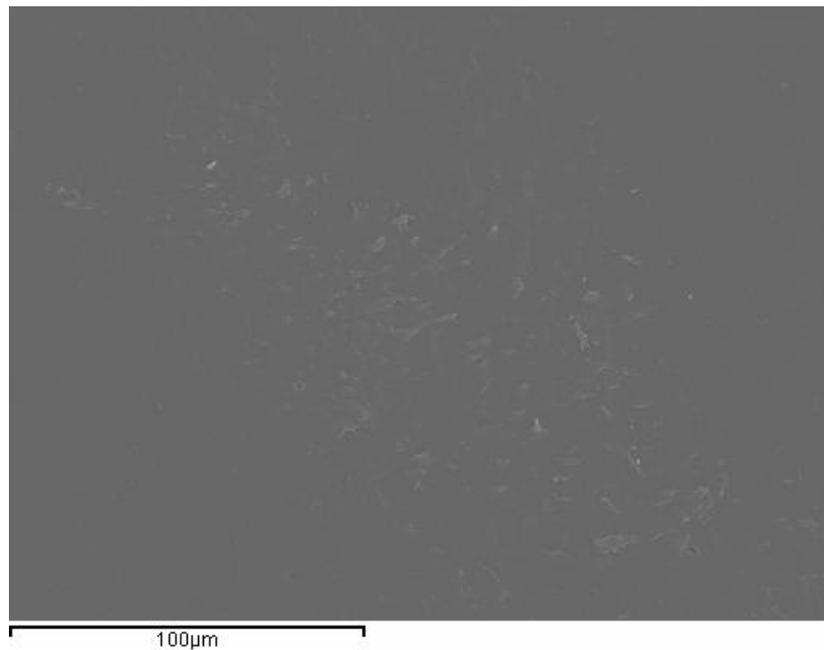


Figura 73.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).

En la micrografía de la Figura 73, no se observan elementos morfológicos significativos. En general el aspecto es liso, regular y bastante homogéneo.

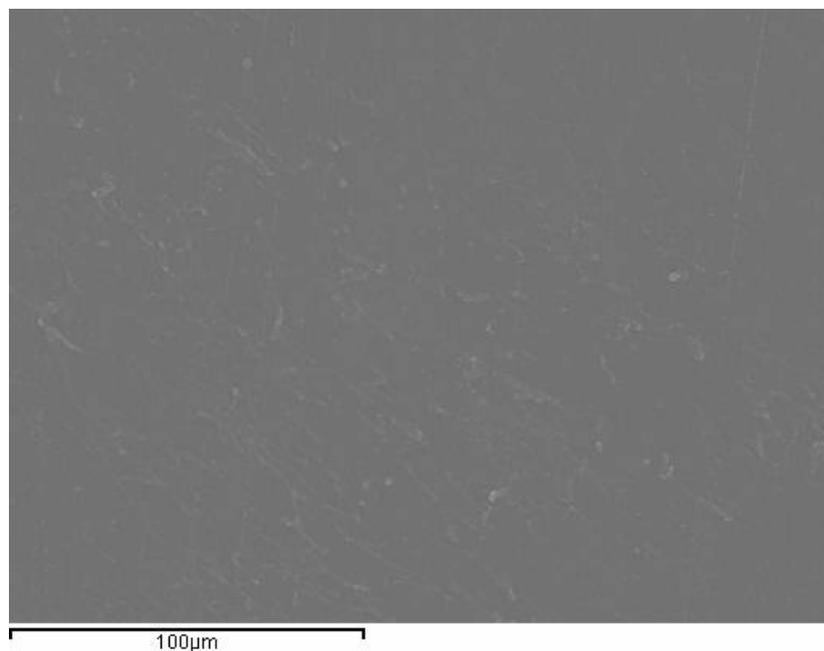


Figura 74.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).

La imagen en la Figura 74 corresponde a la muestra del polipropileno tratada con plasma atmosférico en atmósfera de aire para unas condiciones menos agresivas con una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s. El aspecto superficial es muy similar al caso anterior.

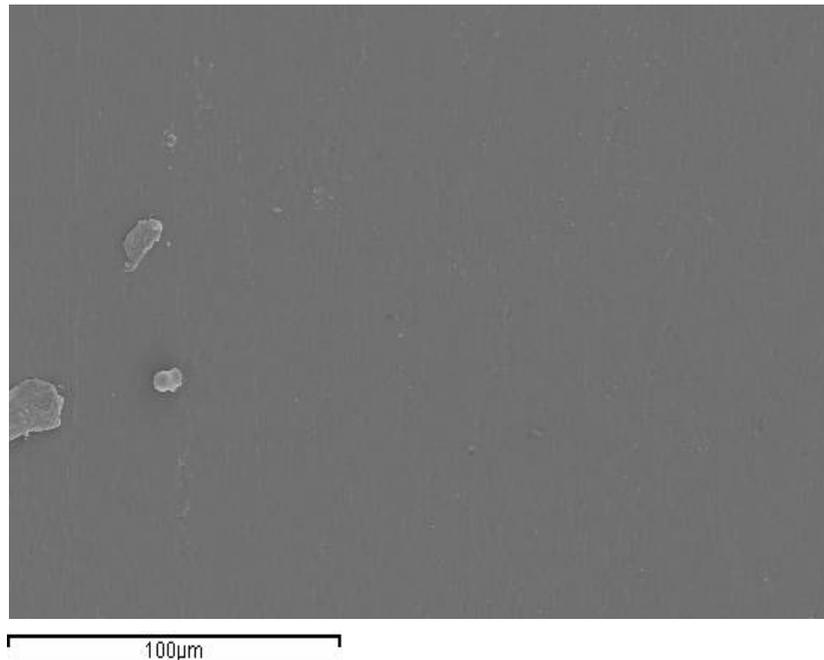


Figura 75.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).

En la muestra tratada con plasma atmosférico a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s, representada en la Figura 75 se observa una superficie muy homogénea con muy pocas alteraciones en su superficie y muy parecida a la muestra de polipropileno sin tratar.

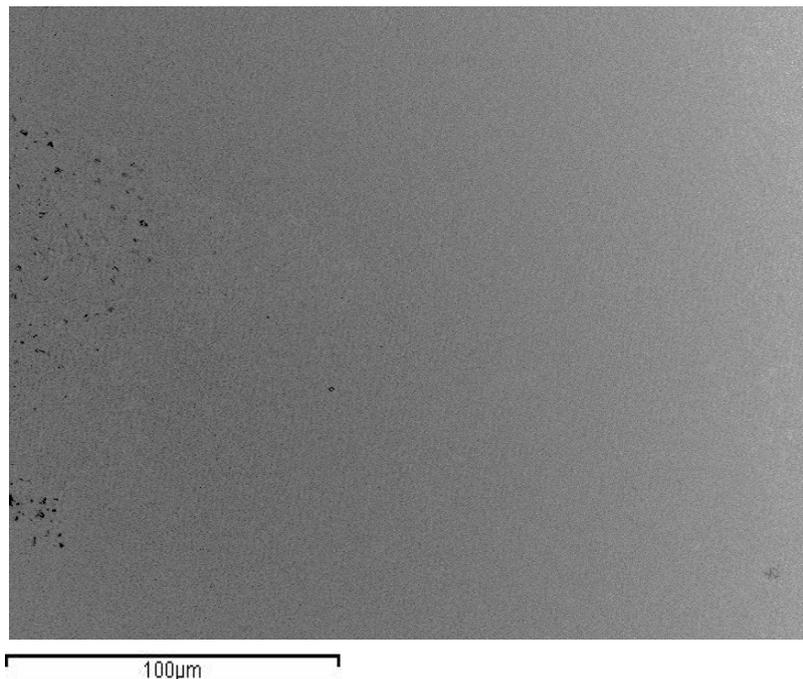


Figura 76.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).

La Figura 76 representa la imagen de una muestra tratada con atmósfera de aire a 10 mm de distancia sustrato/boquilla y 100 mm/s de velocidad de pasada en la que se puede observar una morfología lisa, uniforme y homogénea.

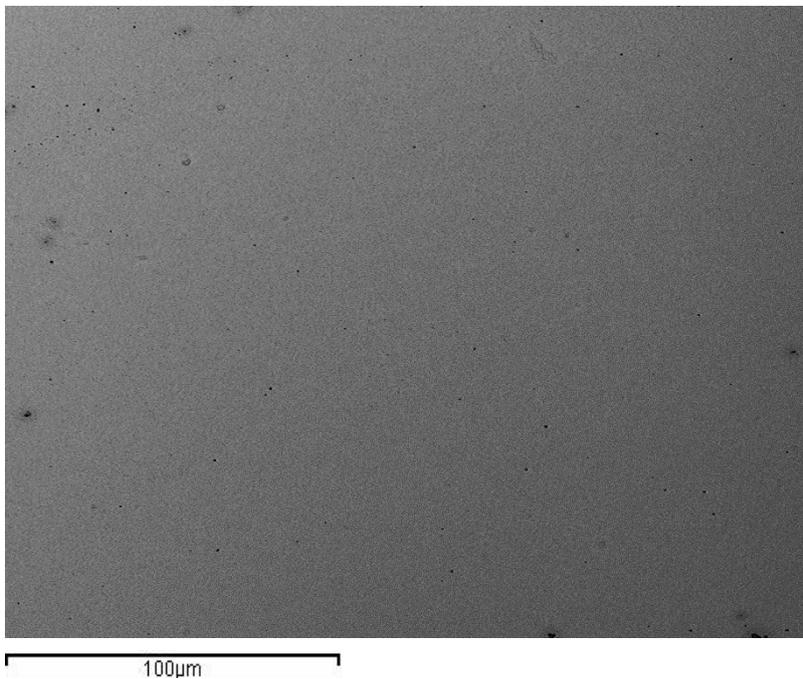


Figura 77.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).

Para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire, 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 300, 700, y 1000 mm/s (Figura 77, Figura 78 y Figura 79) las morfologías superficiales observadas son muy similares. Se caracterizan por su aspecto uniforme, sin irregularidades y lisas. La morfología de la superficie apenas sufre variación respecto a la muestra sin tratamiento debido a las condiciones poco agresivas que se producen con estos parámetros de aplicación del plasma atmosférico.

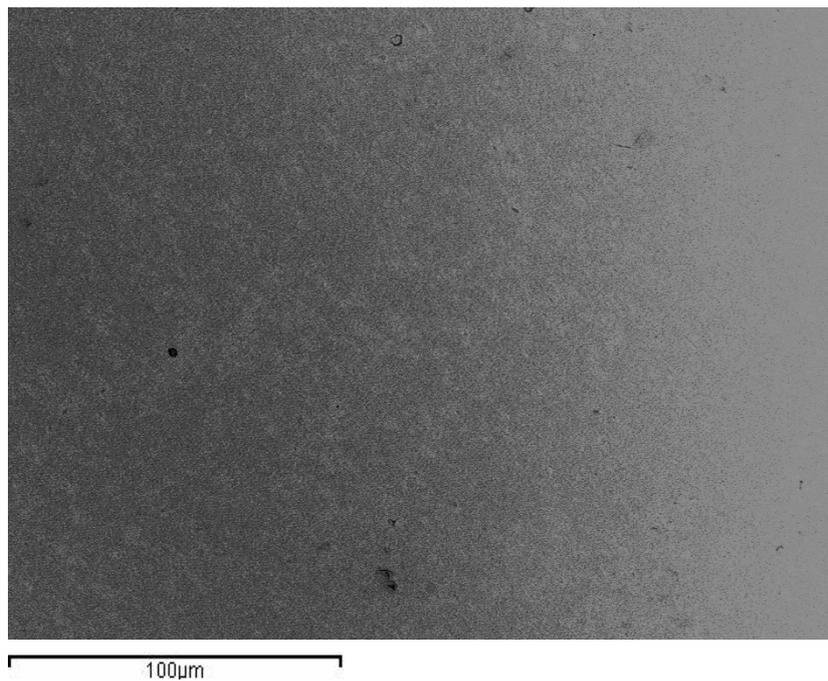


Figura 78.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).

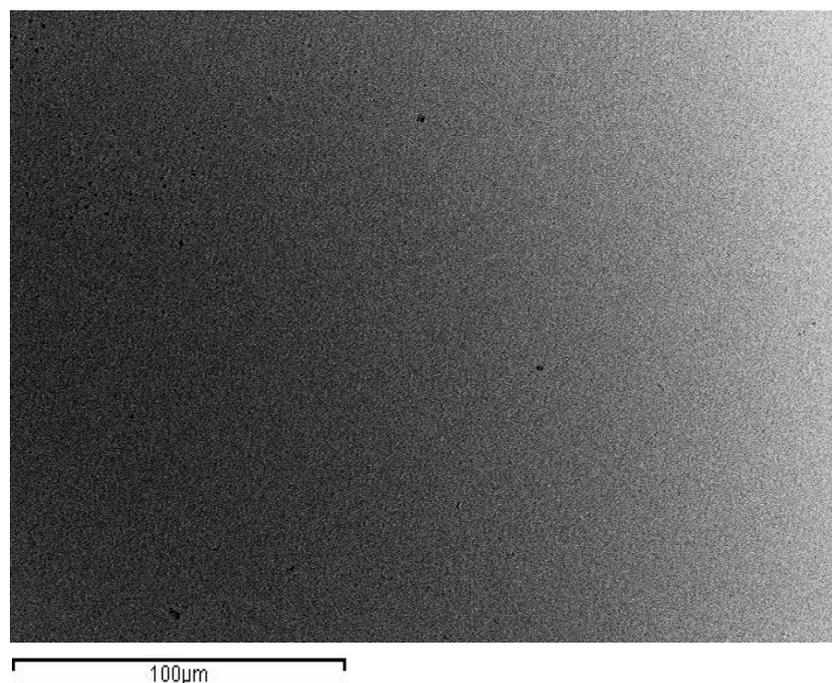


Figura 79.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).

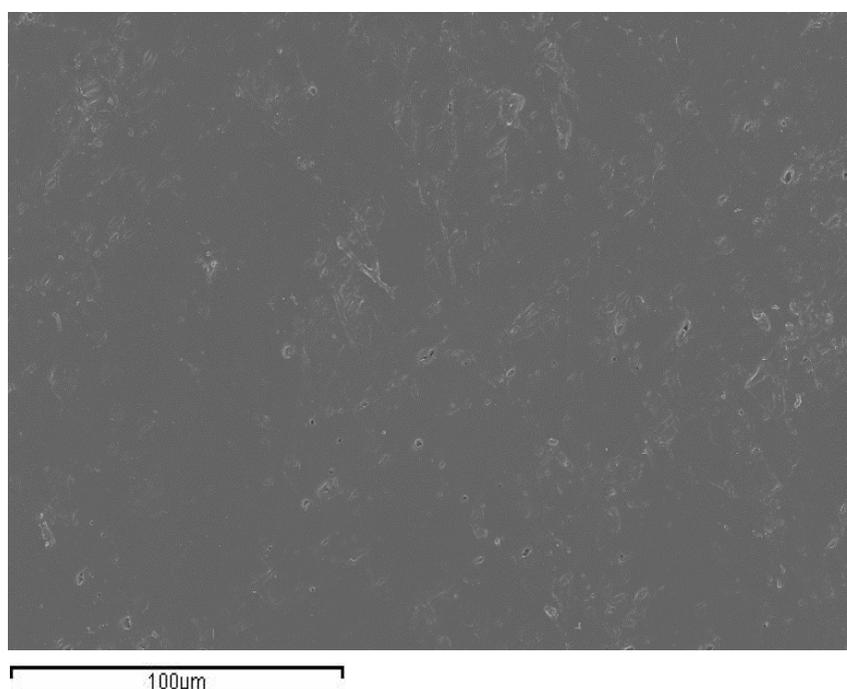


Figura 80.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).

A continuación se estudian las superficies del polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, en las mismas condiciones que anteriormente: distancia sustrato/boquilla 6 y 10 mm, y velocidad de pasada 100, 300, 700 y 1000 mm/s. La Figura 80 representa la superficie del polipropileno tratado con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s, en la que se puede observar que la variación de la morfología de la superficie es similar a la muestra tratada con atmósfera de aire en las mismas condiciones (Figura 72), hay zonas con variación morfológica donde puede haber algo de arranque de material.

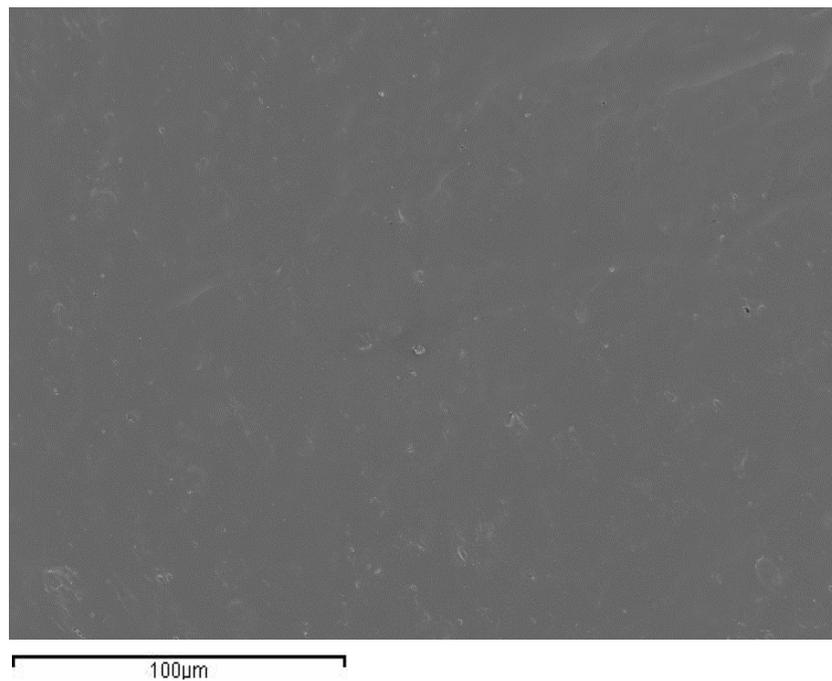


Figura 81.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).

La Figura 81 representa la imagen de la muestra del polipropileno tratado con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s, en la que se observa una morfología de la superficie lisa y bastante homogénea.

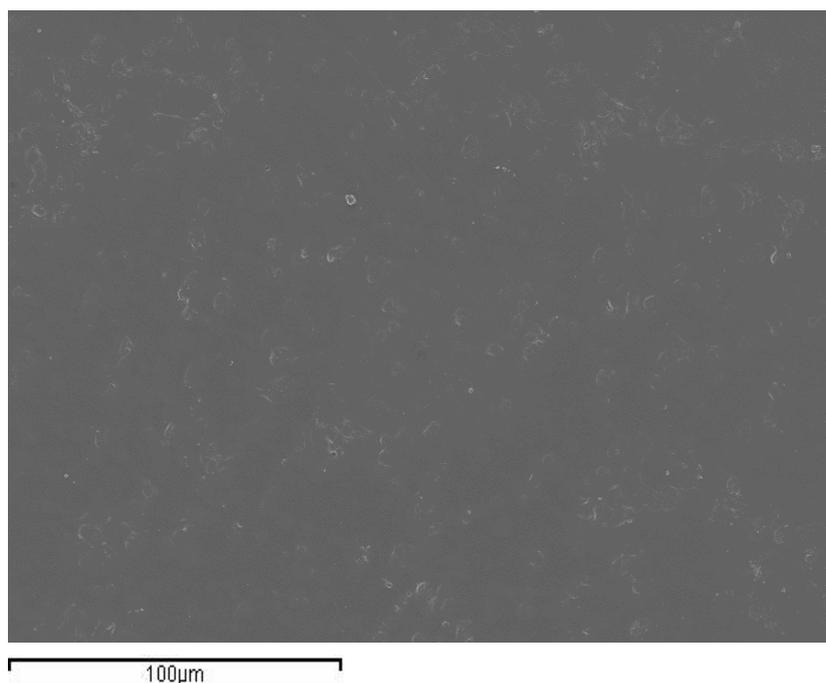


Figura 82.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).

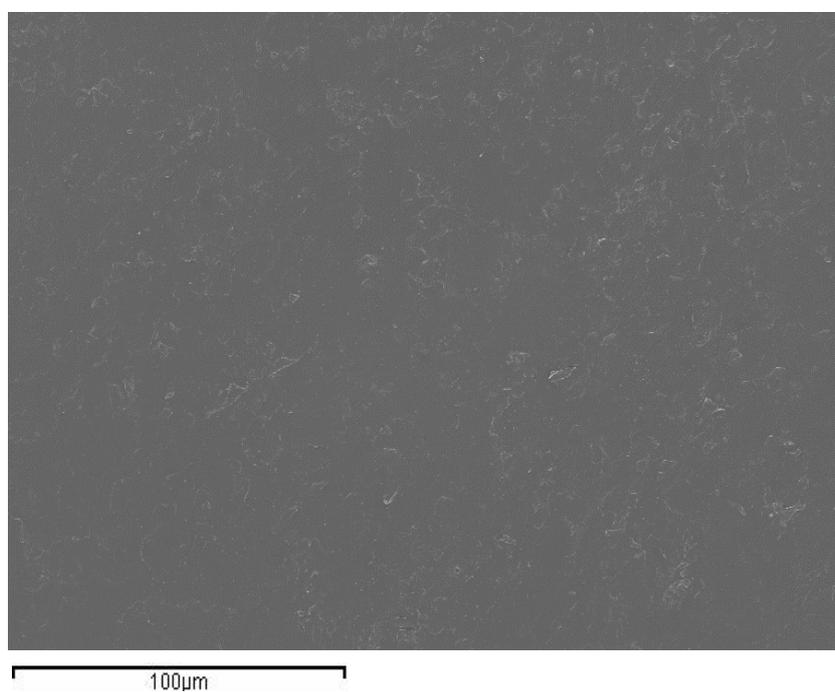


Figura 83.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).

En las Figura 82 y Figura 83 se muestran las superficies del polipropileno tratadas con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s respectivamente, en las que la superficie del polipropileno apenas sufre variación en su morfología. Las superficies son muy similares a las muestras tratadas con atmósfera de aire en las mismas condiciones (Figura 74 y Figura 75).

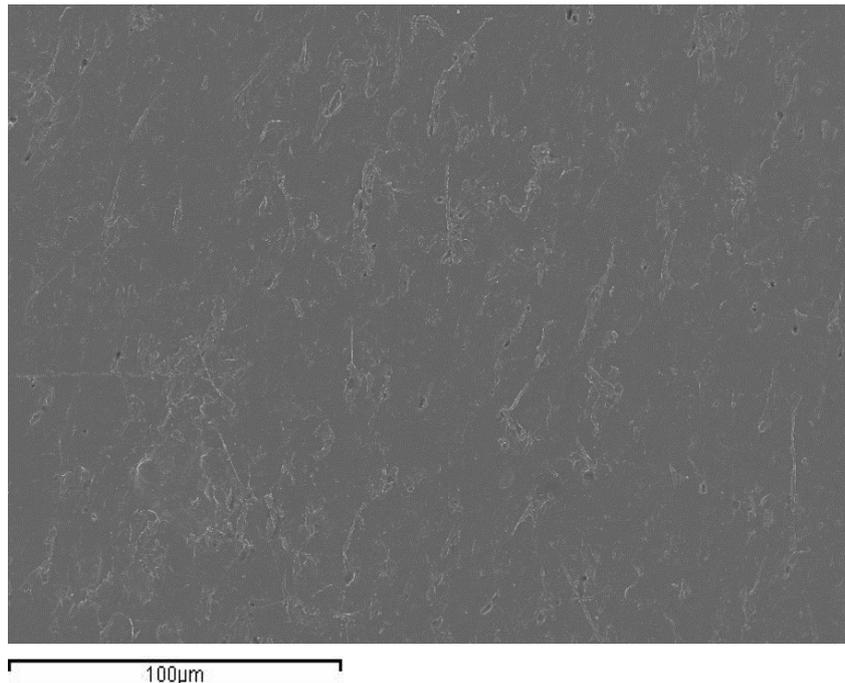


Figura 84.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).

Continuando con el estudio morfológico de la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, las Figura 84 y Figura 85 muestran la superficie del polipropileno tratado con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s respectivamente, donde se observa una variación de la morfología de la superficie inferior a las muestras tratadas con nitrógeno a distancias de 6 mm y en las mismas condiciones de tratamiento.

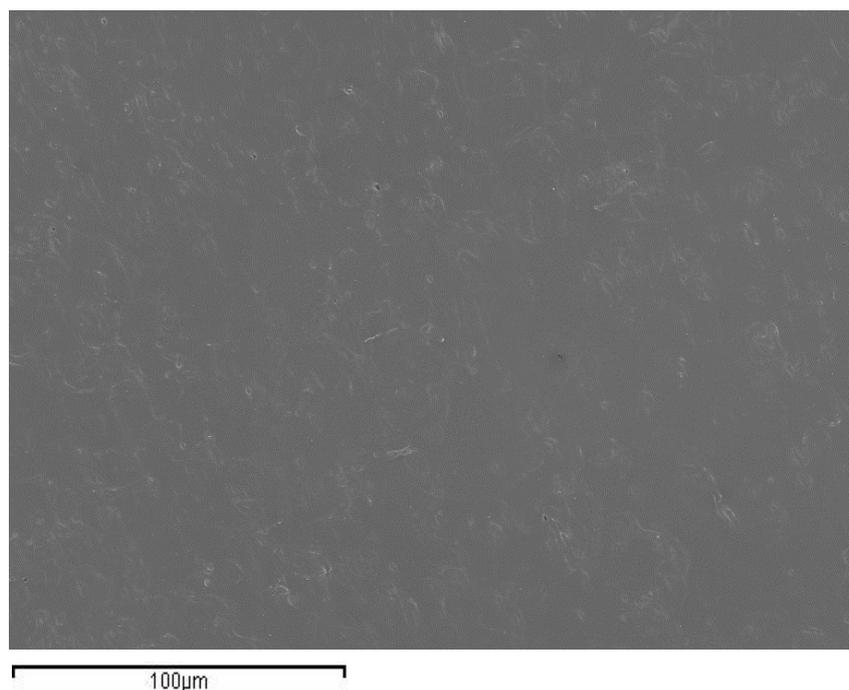


Figura 85.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).

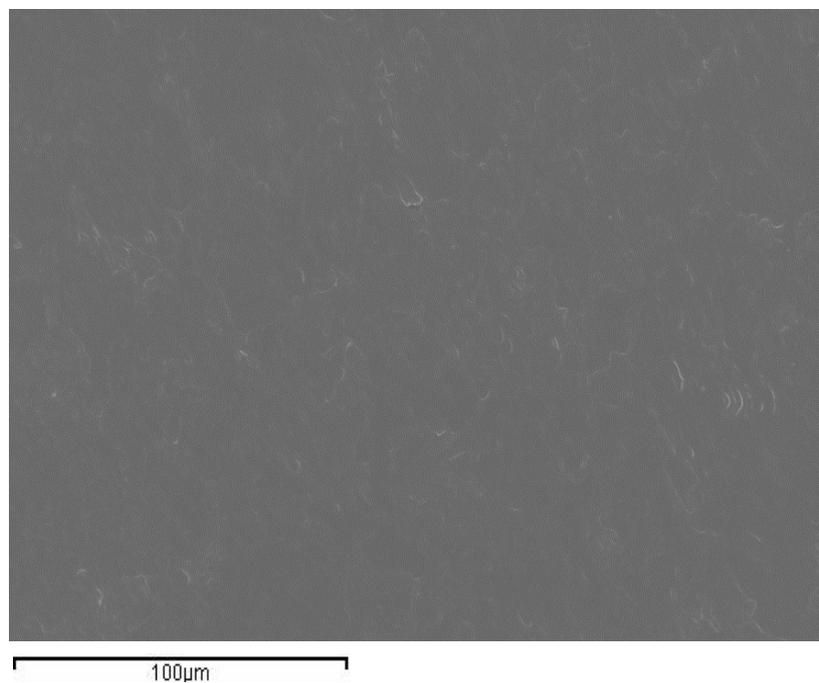


Figura 86.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).

Para finalizar, las imágenes de las Figura 86 y Figura 87 muestran la superficie del polipropileno tratado con atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidad de pasada de 700 y 1000 mm/s, en las que se puede observar que apenas hay variación en la morfología de la superficie, esto es debido a la baja agresividad del tratamiento.

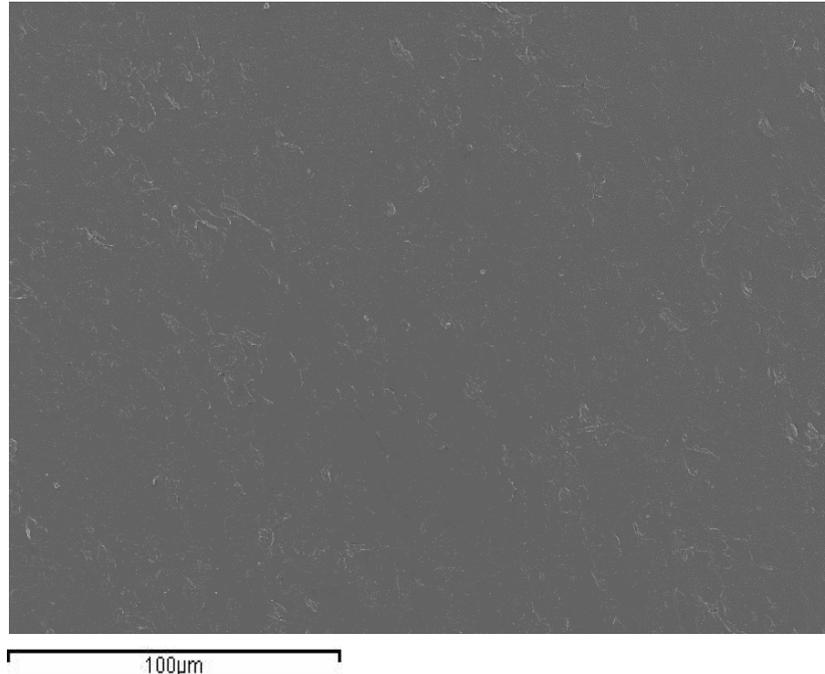


Figura 87.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).

La tendencia observada en las muestras tratadas tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/ boquilla de 6 y 10 mm es que todas las muestras poseen muy poca variación de la morfología de la superficie respecto a la muestra sin tratamiento. No obstante, la variación de la morfología superficial parece disminuir a medida que las muestras son tratadas a mayor velocidad y mayor distancia. La morfología de la superficie parece modificarse más a medida que el tratamiento es más agresivo. (M. R. Wertheimer et al. 1997, E. Bozaci et al. 2009)

El análisis de la superficie mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) no proporciona datos cuantitativos del proceso. La técnica SEM sólo se ha mostrado como una herramienta útil a la hora de hacer una observación de la superficie y de caracterizarla a nivel cualitativo. 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 de las superficies tratadas con plasma atmosférico, y que se desarrolla a continuación.

1.3.3. ESTUDIO TOPOGRÁFICO MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA EN LAS MUESTRAS DE PP TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

Se analiza mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), las propiedades topográficas que caracterizan la rugosidad producida, en las superficies de los sustratos, tratadas a las distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidad de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s, con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno. Seguidamente, se exponen unas imágenes en forma bidimensional y tridimensional de las muestras tratadas con plasma atmosférico, para distintas distancias sustrato/boquilla y velocidades de pasada, además de un perfil topográfico de las muestras. También se puede obtener información numérica que cuantifica el proceso de abrasión sobre la superficie del PP tratado, mediante el valor de rugosidad cuadrática media (R_{rms}) dada por el microscopio de fuerza atómica, es el parámetro estadístico más significativo para describir y comparar diferentes estructuras superficiales. Esta abrasión, o eliminación del material superficial de las muestras, "microetching", es un fenómeno que puede aportar mejoras de las propiedades adhesivas. (N. Bhatnagar et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

En primer lugar, se exponen las imágenes obtenidas, mediante la técnica de AFM, de las muestras de PP tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno y con una distancia fija sustrato/boquilla de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s. Las imágenes que se representan de las muestras son de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. Éstas se comparan con la imagen del polipropileno sin tratar (Figura 88), que se caracteriza por tener una rugosidad baja (18,14 nm), factor que se verifica con las imágenes tridimensionales de la superficie polimérica. Se observa una superficie bastante regular y homogénea, correspondiente a una rugosidad baja.

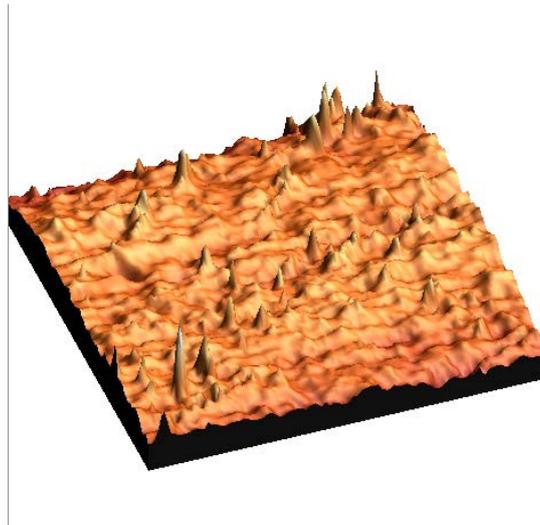
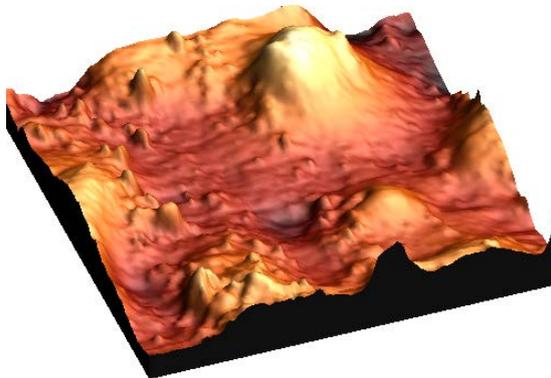


Figura 88.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP sin tratar (escala: $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$).

Distancia 6 mm.
Velocidad 100 mm/s.



Distancia 6 mm.
Velocidad 300 mm/s.

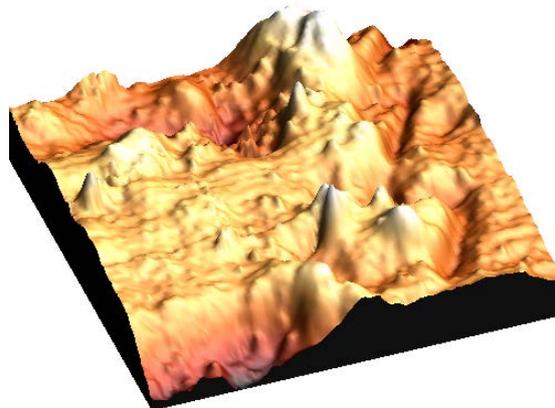


Figura 89.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$).

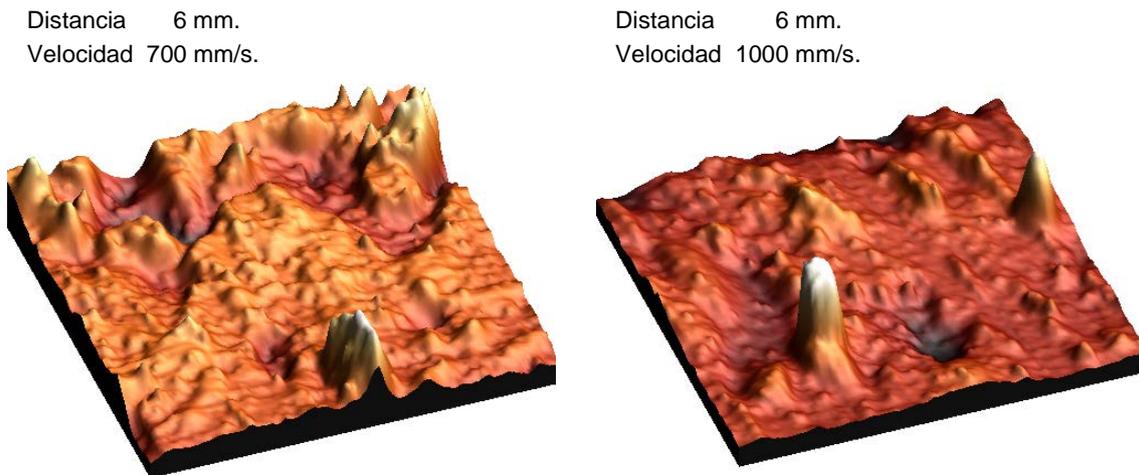


Figura 90.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20 μ m x 20 μ m).

En las Figura 89 y Figura 90, se muestran las imágenes obtenidas mediante AFM, sobre las muestras de PP tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire, a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y para las velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Para bajas velocidades de pasada durante el tratamiento de plasma atmosférico, la topografía superficial de las muestras de polipropileno se caracteriza por presentar irregularidades muy marcadas. Se puede observar una morfología abrupta con picos altos y valles profundos, de tamaños relativamente grandes al compararlo con el polipropileno sin tratamiento. Esta topografía superficial tan marcada es característica de rugosidades superficiales importantes. Este fenómeno pone de manifiesto que ha habido una abrasión física en la superficie de polipropileno durante el tratamiento de plasma atmosférico. Como se ha mencionado con anterioridad, uno de los efectos del haz de plasma sobre la superficie polimérica es la microabrasión o arranque de material de la superficie. (D. Simon et al. 2001, M. R. Sanchis et al. 2007) Esta microabrasión provoca irregularidades en la superficie cuantificables con el aumento de rugosidad de la misma, y que se pueden observar en las imágenes 3D de las figuras anteriores.

Para velocidades de pasada de más de 700 mm/s, existe una rugosidad superficial algo inferior, en comparación a las muestras del polipropileno tratadas a velocidades de 100 y 300 mm/s. A medida que aumenta esta velocidad de paso del sustrato de polipropileno bajo la boquilla del plasma atmosférico, se puede observar como la rugosidad superficial del material es menor, dando lugar a una serie de picos y valles de menor profundidad, y por tanto, a una rugosidad media obtenida menor que a velocidades de pasada bajas. (S. Zanini et al. , Q. F. Wei et al. 2006, Gao Zhiqiang et al. 2009, N. S. Gomathi N. 2009, Y. K. Jung et al. 2010)

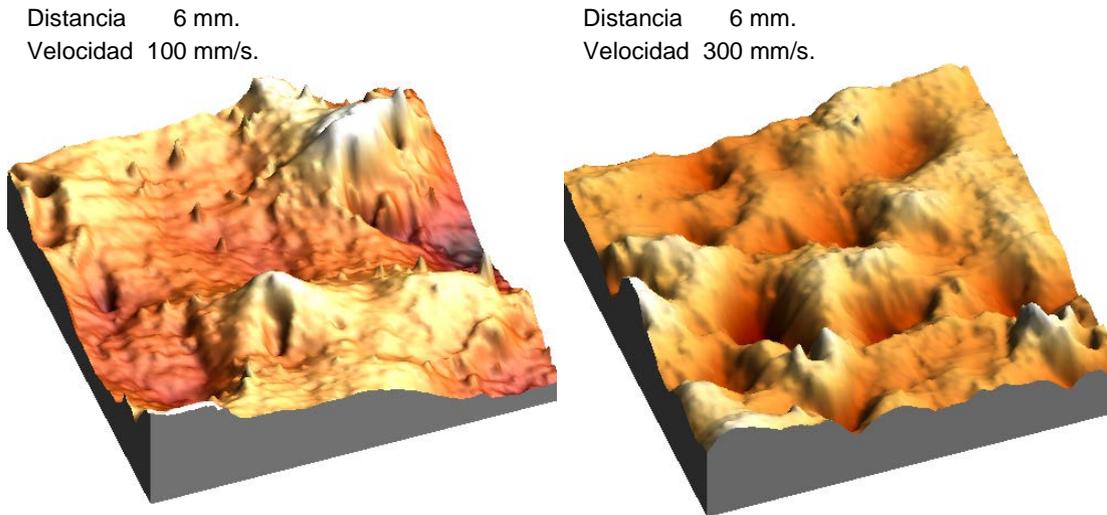


Figura 91.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20 μ m x 20 μ m).

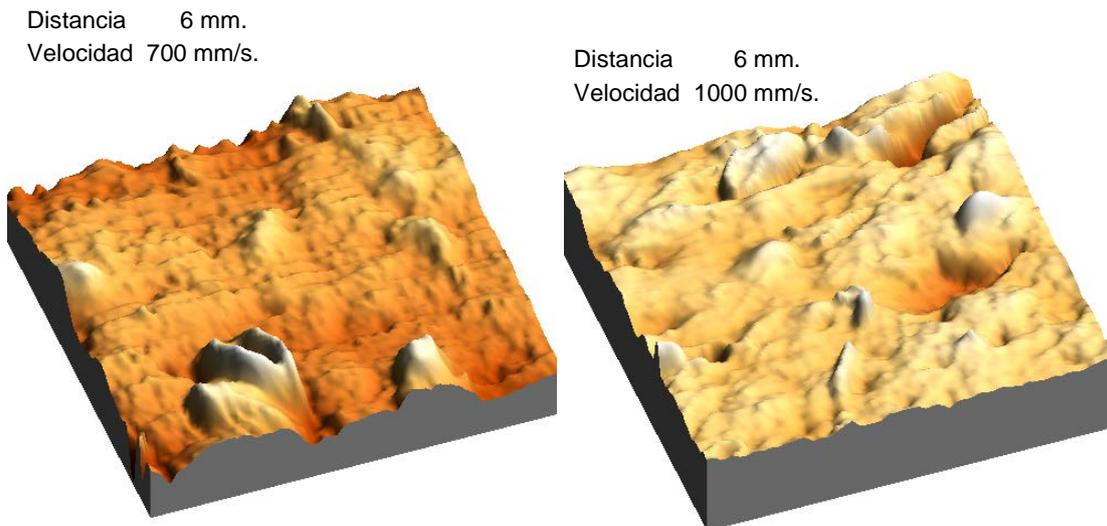


Figura 92.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20 μ m x 20 μ m).

En las Figura 91 y Figura 92 se muestran las imágenes en 3D de la superficie del polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s en las que se puede observar una disminución de la rugosidad de las muestras conforme disminuye la velocidad de tratamiento, de la misma forma que en el caso anterior. Las muestras tratadas a menor velocidad presentan más irregularidades, y picos y valles más

diferenciados que las tratadas a velocidades superiores. El efecto de microabrasión del haz del plasma atmosférico sobre la superficie de polipropileno es más fuerte para velocidades lentas porque tiene más tiempo de actuación y arranca más material. (B. Kilić et al. 2009) Por otra parte al comparar la morfología con las muestras tratadas con atmósfera de aire (Figura 89 y Figura 90) se observa una menor variación de la morfología respecto a la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 93 se representa la variación de la rugosidad cuadrática media de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada.

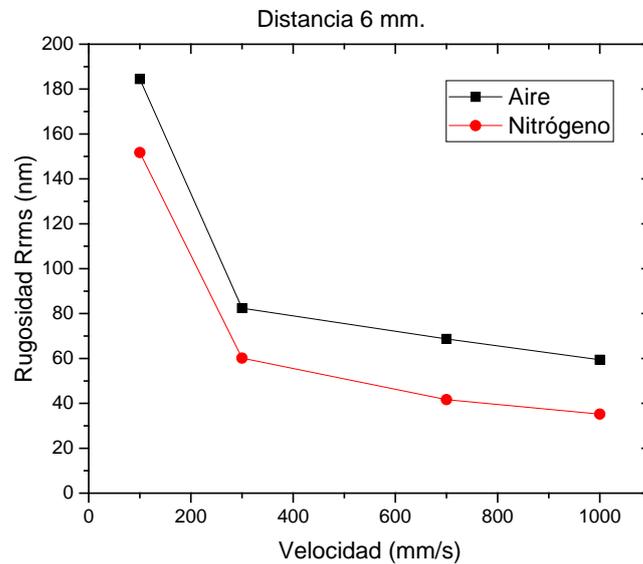


Figura 93.- Rugosidad de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En la gráfica se observa que es mayor la rugosidad obtenida con el tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire, que la rugosidad obtenida con tratamiento en atmósfera de nitrógeno. Esto significa que la atmósfera de aire durante la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico es más agresiva hacia la superficie polimérica que la atmósfera de nitrógeno. La utilización de atmósfera de aire provoca mayor arranque de material en la superficie del polipropileno, que se traduce en mayor rugosidad a cualquiera de las velocidades de paso ensayadas, como se observa en la gráfica anterior. Este fenómeno puede ser causado por el hecho de que el tamaño de la llama generada en el haz de plasma tiene mayor longitud al utilizarse atmósfera de aire que con atmósfera de nitrógeno, como ya se ha analizado con anterioridad. Lo que favorece una mayor agresividad al utilizar atmósfera de aire durante la aplicación del plasma

atmosférico. Por otra parte tanto para las muestras tratadas con atmósfera de aire como para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno la rugosidad decrece muy poco a partir de una velocidad de 300 mm/s. Por lo que el tratamiento con plasma atmosférico tiene menor influencia en la morfología de la superficie de las muestras de polipropileno para las muestras tratadas a altas velocidades.

Se observa que a bajas velocidades de tratamiento mayores incrementos de rugosidad obtenemos. Para las muestras tratadas con atmósfera de aire a una distancia entre sustrato/tobera de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s la rugosidad se incrementa un 916%, mientras que en el tratamiento con atmósfera de nitrógeno el incremento de rugosidad es del 736%.

Por otra parte para las muestras tratadas con atmósfera de aire a una distancia entre sustrato/tobera de 6 mm y velocidad de 300 mm/s la rugosidad se incrementa un 354% y un 231% en el tratamiento con atmósfera de nitrógeno.

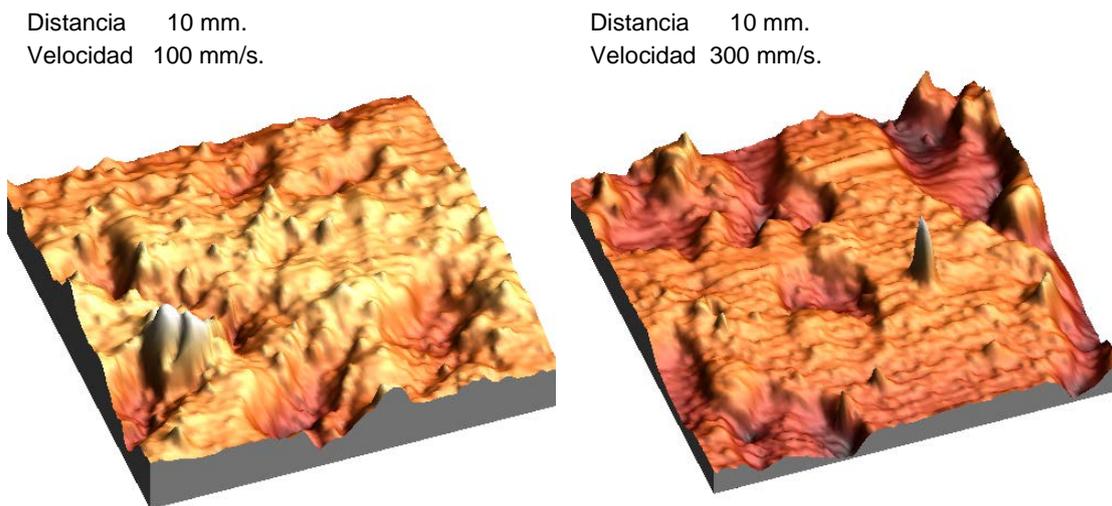


Figura 94.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20µm x 20µm).

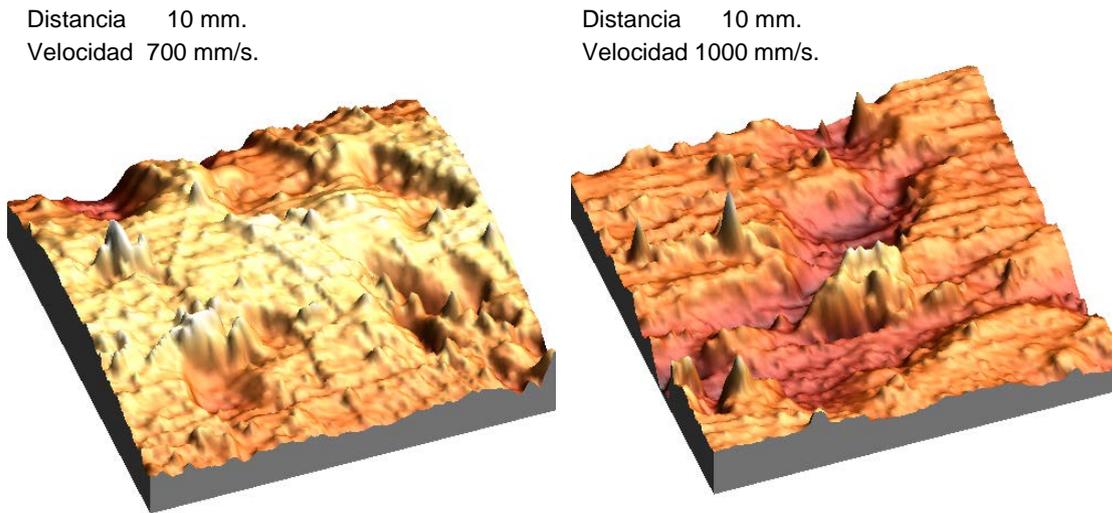
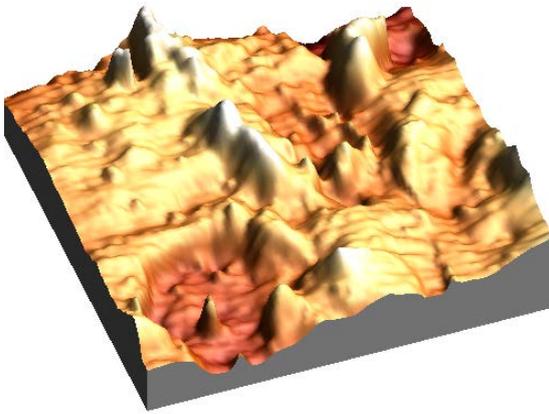


Figura 95.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20 μ m x 20 μ m).

Siguiendo el mismo planteamiento anterior, a continuación se analizan las imágenes 3D obtenidas mediante AFM, sobre las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm, y para las mismas velocidades de pasada. En las Figura 94 y Figura 95 se observan las imágenes 3D de las superficies de polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y diferentes velocidades de pasada, en las que de la misma forma que en el caso anterior, las bajas velocidades de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico son más agresivas. En estas condiciones se observa una marcada rugosidad al presentar una topografía irregular, con picos y valles muy marcados. Se puede observar que el cambio de la morfología de las superficies tratadas a 100 y 300 mm/s es menor que la morfología de las superficies tratadas a distancias de 6 mm en las mismas condiciones (Figura 89). Por otra parte a velocidades de pasada mayores de 300 mm/s (Figura 95) la morfología de las superficies se asemeja a la superficie de la muestra de polipropileno sin tratar, debido a la baja agresividad del tratamiento de plasma atmosférico a esas altas velocidades.

Las Figura 96 y Figura 97 muestran las imágenes 3D de las superficies de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y diferentes velocidades de pasada. La rugosidad es muy marcada en condiciones de baja velocidad de pasada y se va suavizando para mayores velocidades de pasada. El fenómeno de microarranque es más pronunciado en estas condiciones de baja velocidad porque el plasma actúa más tiempo sobre la superficie del polipropileno. Además se observa una menor variación de la morfología de la superficie comparada con las muestras tratadas en atmósfera de aire en las mismas condiciones de tratamiento.

Distancia 10 mm.
Velocidad 100 mm/s.



Distancia 10 mm.
Velocidad 300 mm/s.

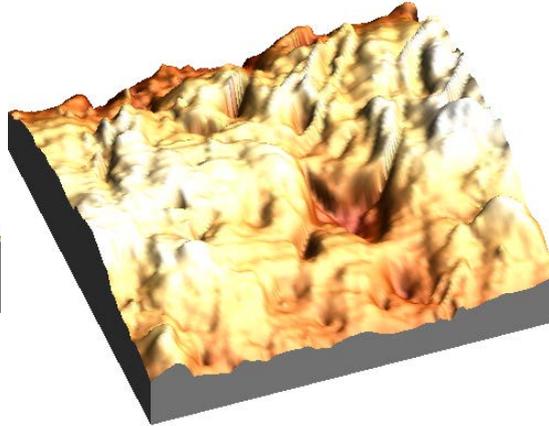
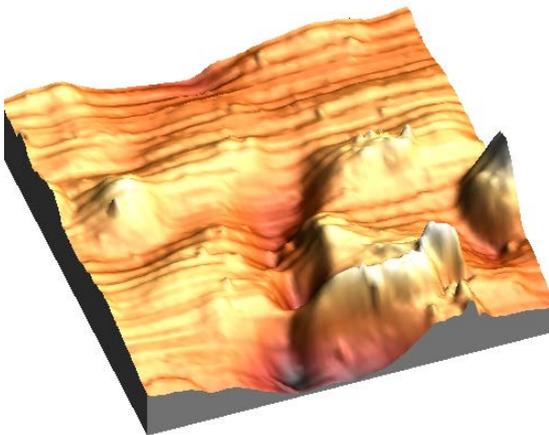


Figura 96.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20 μ m x 20 μ m).

Distancia 10 mm.
Velocidad 700 mm/s.



Distancia 10 mm.
Velocidad 1000 mm/s.

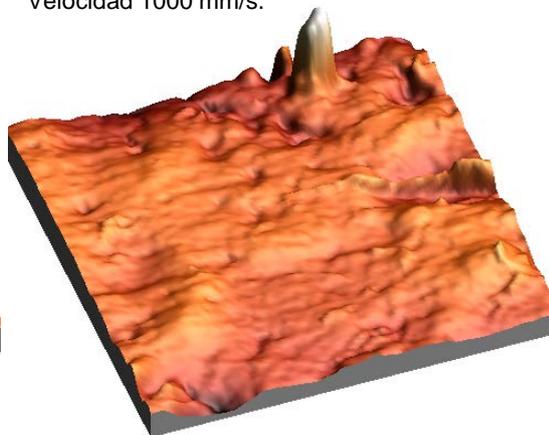


Figura 97. - Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20 μ m x 20 μ m).

En la Figura 98 se representa la variación de la rugosidad de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno para una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y distintas velocidades de pasada.

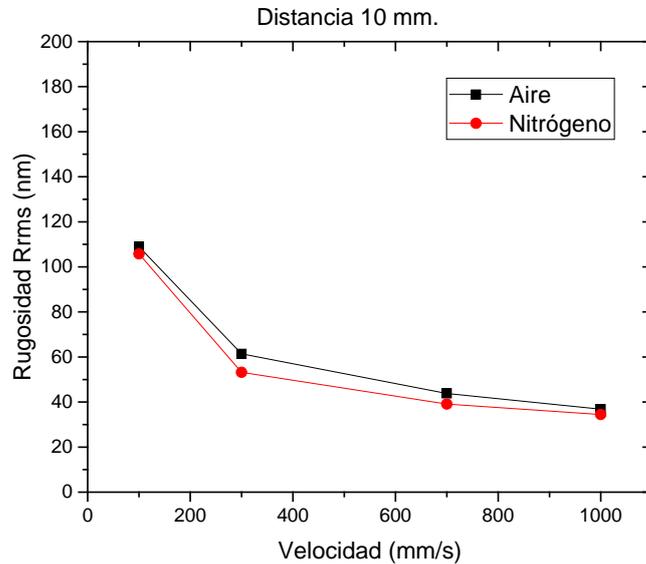


Figura 98.- Rugosidad de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Se observa que apenas hay diferencia de rugosidades entre las muestras tratadas con atmósfera de aire y las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. Para el caso de las muestras tratadas a una velocidad de pasada de 100 mm/s, se produce un incremento de la rugosidad de alrededor del 484% tanto para las muestras tratadas con aire como para las muestras tratadas con nitrógeno. Este incremento de rugosidad es inferior al producido en las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y en las mismas condiciones de tratamiento. Para las muestras tratadas a 300 mm/s de velocidad de pasada el incremento de rugosidad es alrededor del 214%.

El procedimiento experimental con el microscopio de fuerza atómica, permite la representación de perfil de rugosidad de la muestra de forma gráfica al seleccionar una línea de representación sobre perfil superficial. Estas gráficas son una herramienta de comparación de cómo es la rugosidad de distintas superficies. A continuación se muestra una serie de figuras, en las que la imagen de la derecha de las mismas corresponde a imágenes obtenidas en el microscopio de fuerza atómica y a la izquierda el perfil de rugosidad de una zona determinada marcada por la línea que se muestra en la imagen.

La Figura 99 muestra la imagen y el perfil de rugosidad de la muestra de polipropileno sin tratar en el que se puede observar que hay poca diferencia entre los picos y valles, correspondiente a una baja rugosidad. En el perfil se obtiene un valor de rugosidad cuadrática media Rrms de 18,14 nm.

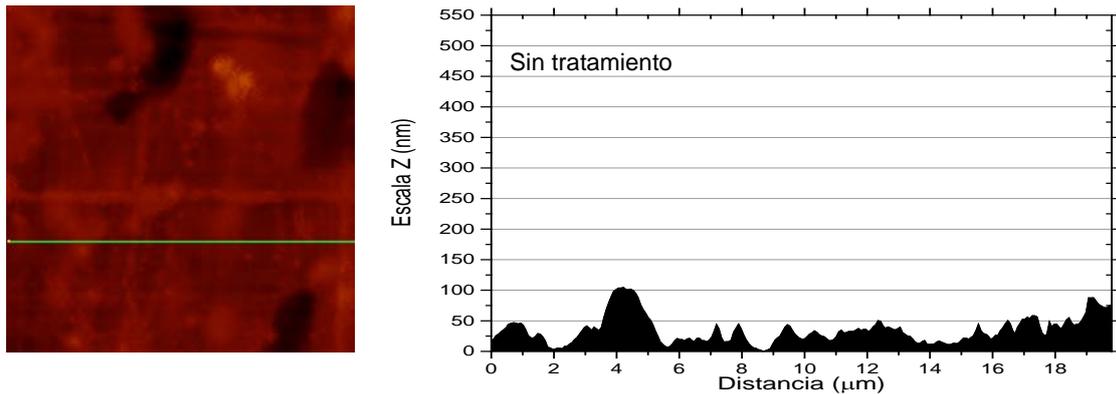


Figura 99.- Perfil de rugosidad de la superficie de PP sin tratar. (Escala 20μm x 20μm).

A continuación en la Figura 100 se muestran las imágenes y los perfiles de rugosidad para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

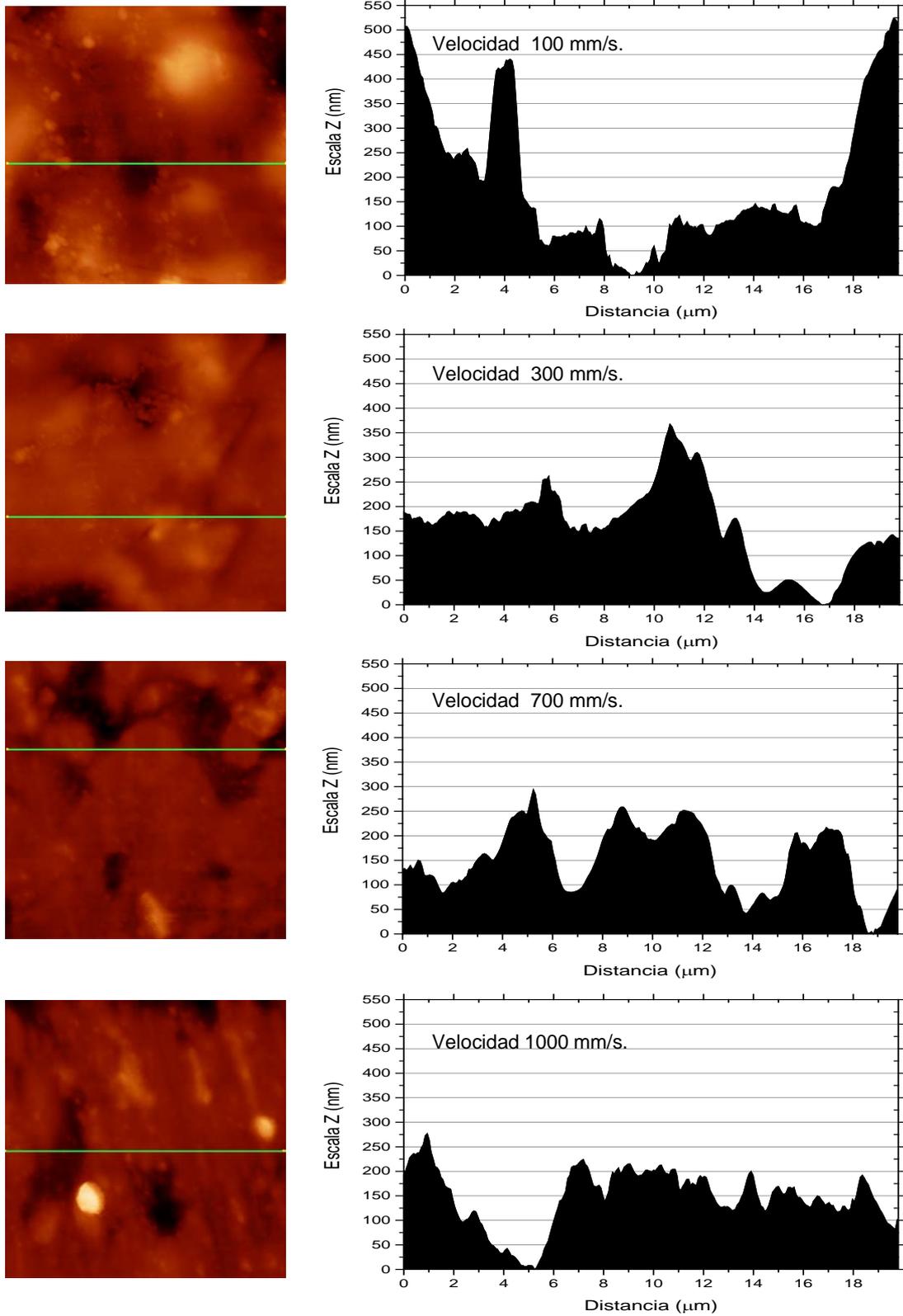


Figura 100.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm. (Escala 20 μm x 20 μm).

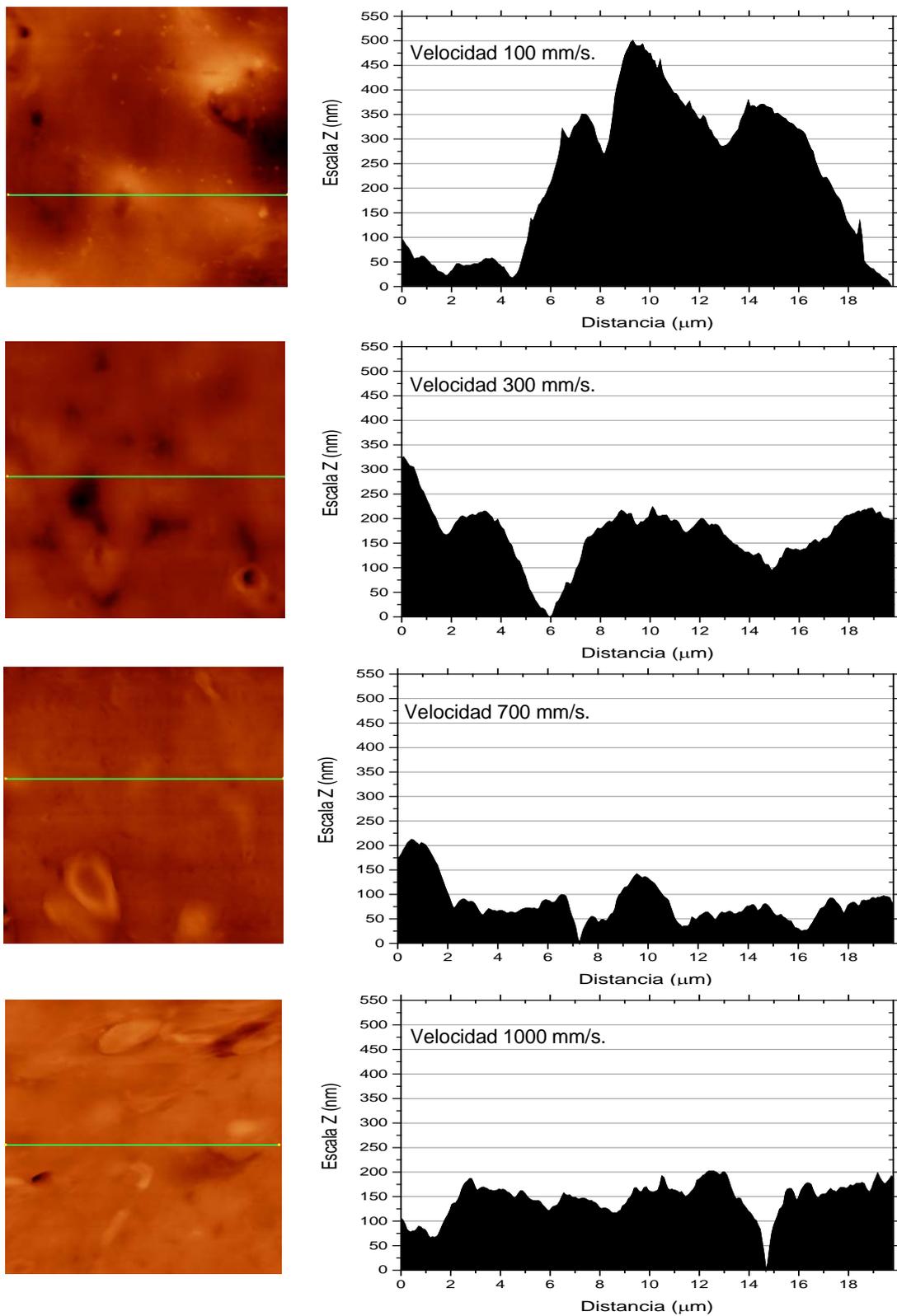


Figura 101.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm. (Escala 20 μ m x 20 μ m).

Observando las imágenes de la Figura 100 que representa los perfiles de rugosidad de las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de sustrato/tobera de 6 mm y distintas velocidades de pasada, se puede afirmar cómo a velocidades de paso pequeñas existe una mayor abrasión sobre la superficie del sustrato. 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 mayor proporción. Esto se observa con una mayor diferencia de distancia entre los picos y valles generados en el material. Conforme aumenta la velocidad de paso del sustrato, 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 adquirida menor que a velocidades de paso menores.

La Figura 101 muestra los perfiles de rugosidad de la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno para una distancia sustrato/boquilla e 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s, en la que se observa que a bajas velocidades de pasada la diferencia de alturas entre picos y valles son más acusadas a bajas velocidades obteniéndose altos valores de rugosidad, para altas velocidades la diferencia de alturas entre picos y valles se atenúa obteniéndose menores valores de rugosidad.

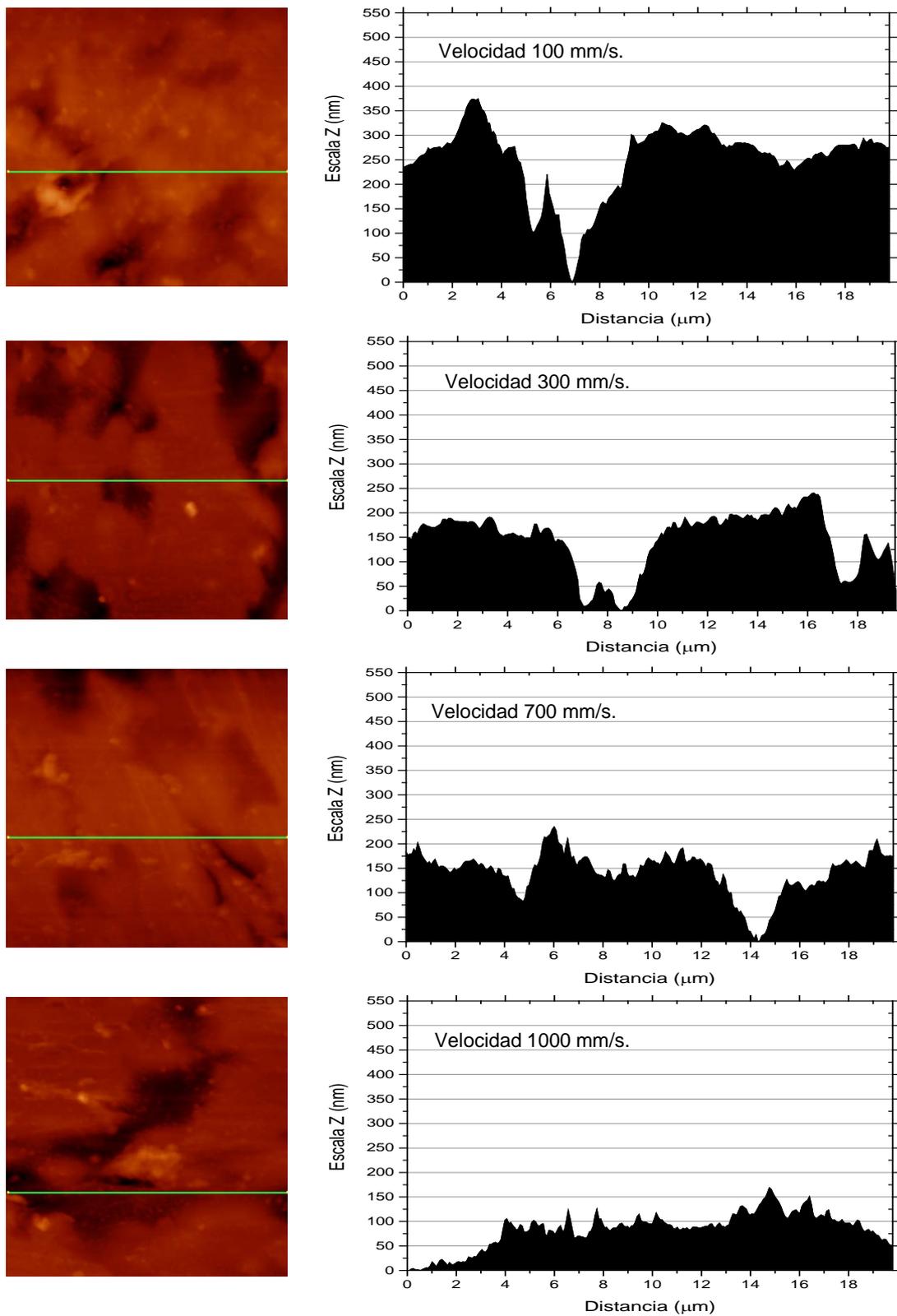


Figura 102.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 10 mm. (Escala 20 μm x 20 μm).

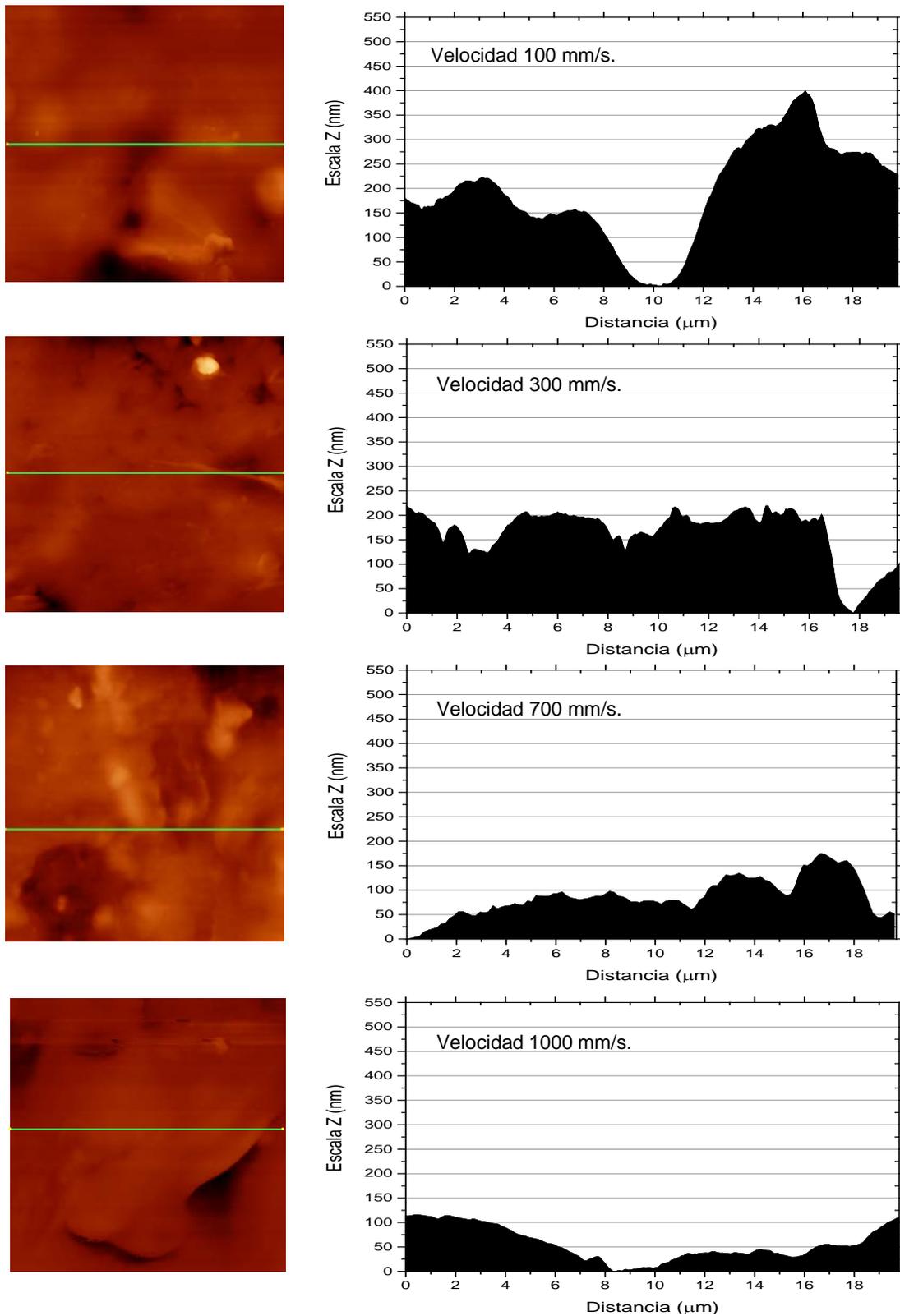


Figura 103.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 10 mm. (Escala 20μm x 20μm).

Las Figura 102 y Figura 103 representan los perfiles de rugosidad obtenidos sobre las muestras de polipropileno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y diferentes velocidades de pasada tratadas en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno respectivamente. A bajas velocidades de pasada se siguen obteniendo altos valores de rugosidad, a altas velocidades de pasada la diferencia entre picos y valles es menos acentuada pareciéndose más a la muestra de polipropileno sin tratamiento.

A la vista de los perfiles de rugosidades obtenidos, se observa cómo la muestra sin tratar se caracteriza por presentar un perfil regular sin picos ni valles destacables, de ahí que su rugosidad sea muy baja (18,14 nm). Por el contrario, la muestra tratada a bajas velocidades de pasada presenta distancias de pico y valle considerables que hacen aumentar el valor de la rugosidad de la muestra tratada en estas condiciones. (M. R. Sanchis et al. 2007, N. Bhatnagar et al. 2012, V. Fombuena-Borras et al. 2012, O. G. Armagan et al. 2013, O. G. Armagan et al. 2014, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014) A medida que aumenta la velocidad de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico tanto con atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno van disminuyendo las distancias de los picos y valles obtenidos en los perfiles de rugosidad.

1.4. ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS DE LAS SUPERFICIES DE POLIPROPILENO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

En anteriores apartados se ha llevado a cabo, por un lado, la constatación de una mejora en la humectabilidad del polipropileno con el tratamiento con plasma atmosférico, y por otro, cómo 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 superficie de polipropileno tratada con plasma atmosférico. No obstante, mediante la componente polar de la energía superficial, no se permite identificar que especies son las causantes de esta contribución.

Por tanto, se pretende profundizar el conocimiento sobre los mecanismos de actuación del plasma atmosférico 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 y especies presentes en la superficie estudiada. Las técnicas utilizadas son por un lado la espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier en modo de trabajo ATR (FTIR-ATR) y la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Estas técnicas son especialmente adecuadas y sensibles para poder evaluar posibles cambios químicos llevados a cabo mediante el tratamiento con plasma atmosférico.

1.4.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR).

El análisis de los materiales poliméricos a través de la espectroscopía Infrarroja, es un método experimental que permite analizar las especies químicas presentes en el compuesto. Además la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR) también permite estudiar los efectos del tratamiento del plasma atmosférico sobre la superficie.

La técnica FTIR-ATR permite obtener información cualitativa sobre las especies presentes en la superficie del polipropileno. Para poder determinar si la técnica es lo suficientemente precisa para poder determinar cambios estructurales en la superficie del polipropileno, se comparan los espectros FTIR-ATR de muestras tratadas en las

condiciones más favorables de tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, Estos espectros son comparados con los de una muestra de polipropileno sin tratamiento.

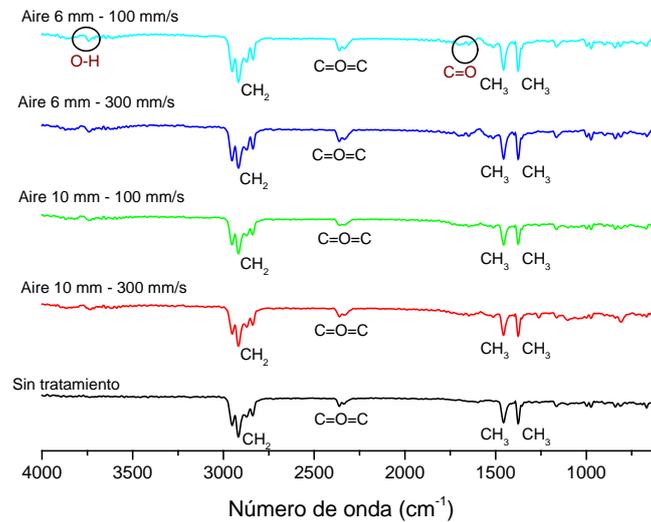


Figura 104.- Comparación de los espectros FTIR-ATR de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a distintas distancias sustrato/boquilla y velocidades de pasada con la muestra sin tratamiento.

De la Figura 104 se pueden destacar la banda correspondiente a una longitud de onda situada entre los 2800 y los 2948 cm^{-1} (vibración tensional simétrica), correspondiente a una unión química del tipo CH_2 . Dicha banda posee la mayor profundidad en transmitancia debido a la simplicidad química del polipropileno, cuya estructura química está compuesta por enlaces del tipo CH_2 , CH y CH_3 . Por tanto, debido a la abundancia de este tipo de enlaces (CH_2), la banda situada en esta longitud de onda es la más representativa. Del mismo modo, se obtienen picos en torno a los 2340 y 2360 cm^{-1} (vibración tensional asimétrica), correspondientes a enlaces del tipo $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. También se puede destacar los picos situados entre los 1370 y 1455 cm^{-1} (vibración de flexión simétrica y asimétrica respectivamente), correspondientes a uniones de enlaces CH_3 y CH_3 respectivamente. Como se observa en la Figura 104 estos cuatro picos se repiten de forma simultánea en toda la serie de espectros obtenidos tanto en el espectro de la muestra sin tratamiento atmosférico como en las muestras tratadas en distintas condiciones de tratamiento atmosférico. Sin embargo al comparar el espectro de la muestra sin tratamiento atmosférico con los espectros de las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire se observa que aparecen unas ondas de banda ancha en torno a 1738 cm^{-1} (vibración tensional simétrica), correspondiente a enlaces de tipo $\text{C}=\text{O}$ y ondas de banda ancha en torno a 3650 y 3300 cm^{-1} (vibración tensional asimétrica), correspondientes a enlaces de tipo $\text{O}-\text{H}$, estos enlaces son

característicos en las muestras tratadas con plasma atmosférico y tienen mayor intensidad conforme el tratamiento con plasma atmosférico es más agresivo. (M. Mikula et al. 2003, R. Morent et al. 2008, E. Gonzalez and R. F. Hicks 2010, V. Fombuena-Borras et al. 2012, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

Por otra parte, a nivel cuantitativo, tomando como referencia el pico más característico del espectro FTIR-ATR del polipropileno, correspondiente al enlace CH_2 con longitud de onda situada en 2916 cm^{-1} , se puede obtener la intensidad normalizada del pico C=O con longitud de onda situada en 1738 cm^{-1} para cada uno de los espectros. En la Figura 105 se muestra la intensidad relativa del pico C=O con respecto al pico CH_2 para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. Se puede observar que las muestras tratadas en condiciones más agresivas (distancia sustrato/boquilla de 6 mm), son aquellas que muestran las intensidades relativas superiores. También se puede observar que para una misma distancia, la velocidad de tratamiento está correlacionada con una menor intensidad relativa del pico con presencia de oxígeno C=O . Estos resultados son coherentes con los obtenidos tras la caracterización hidrofóbica de las muestras, donde la velocidad de tratamiento y distancia sustrato/boquilla estaban relacionadas de forma inversa con la energía superficial de las muestras tratadas.

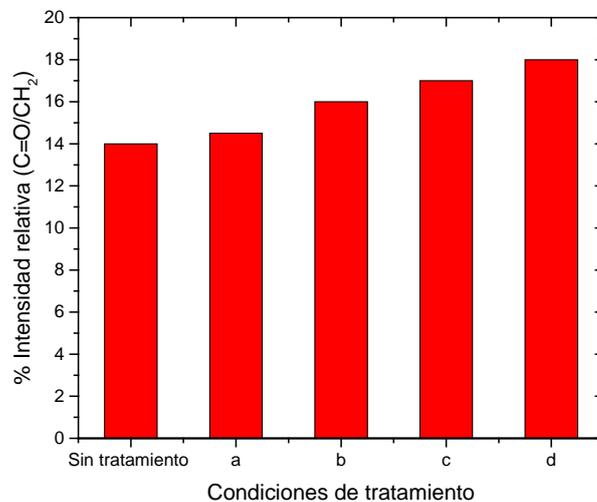


Figura 105.- Comparación en % de los enlaces CH_2 y C=O de la muestra sin tratamiento y las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire en distintas condiciones de tratamiento: a) 10 mm, 300 mm/s, b) 10 mm, 100 mm/s, c) 6 mm, 300 mm/s, d) 6 mm, 100 mm/s.

A continuación se hace el mismo estudio que anteriormente pero para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. En la Figura 106 se observa la comparación de los espectros FTIR-ATR de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico

en atmósfera de nitrógeno a distintas distancias y velocidades de tratamiento con la muestra sin tratamiento.

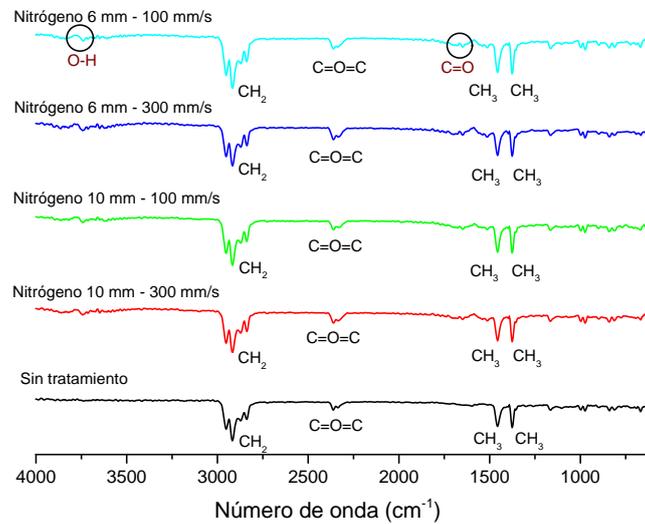


Figura 106.- Comparación de los espectros FTIR-ATR de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a distintas distancias sustrato/boquilla y velocidades de pasada con la muestra sin tratamiento.

Si comparamos la Figura 106 correspondiente a los espectros obtenidos con el tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno con la Figura 104 correspondiente a los espectros obtenidos con el tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire, vemos que tenemos los mismos cuatro picos correspondientes a enlaces tipo CH_2 , $\text{C}=\text{O}=\text{C}$, CH_3 y CH_3 característicos de las muestras de polipropileno estudiadas, y que se vuelve a observar una diferencia entre la muestra sin tratamiento con las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno. Si comparamos el espectro de la muestra sin tratamiento atmosférico con los espectros de las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno (Figura 106), se observa que vuelven a aparecer unas ondas de banda ancha en torno a 1738 cm^{-1} (vibración tensional simétrica) correspondiente a enlaces de tipo $\text{C}=\text{O}$ y ondas de banda ancha en torno a 3650 y 3300 cm^{-1} (vibración tensional asimétrica) correspondientes a enlaces de tipo $\text{O}-\text{H}$, estos enlaces son característicos en las muestras tratadas con plasma atmosférico y tienen mayor transmitancia conforme el tratamiento con plasma atmosférico es más agresivo.

A nivel cuantitativo, si tomamos como referencia el pico más característico del espectro FTIR-ATR del polipropileno, correspondiente al enlace CH_2 con longitud de onda situada en 2916 cm^{-1} , obtenemos la intensidad normalizada del pico $\text{C}=\text{O}$ con longitud de onda situada en 1738 cm^{-1} para cada uno de los espectros. En la Figura 107 se muestra la intensidad relativa del pico $\text{C}=\text{O}$ con respecto al pico CH_2 para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla de 6 y

10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, como se puede observar en las muestras tratadas en condiciones más agresivas (distancia sustrato/boquilla de 6 mm), son aquellas que muestran las intensidades relativas superiores. También se puede observar que para una misma distancia, la velocidad de tratamiento está correlacionada con una menor intensidad relativa del pico con presencia de oxígeno C=O. Estos resultados son coherentes con los obtenidos tras la caracterización hidrofóbica de las muestras, donde la velocidad de tratamiento y distancia sustrato/boquilla estaban relacionadas de forma inversa con la energía superficial de las muestras tratadas. Al comparar la Figura 107 correspondiente a las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno con la Figura 105 correspondiente a las muestras tratadas con atmósfera de aire, se observa que la intensidad relativa C=O/CH₂ es superior en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno, estos resultados son coherentes con los obtenidos tras la caracterización de la humectabilidad del polipropileno tratado con plasma atmosférico. La componente polar asociada a la activación superficial es mayor en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno, por tanto la presencia de especies activas representada por la especie C=O, es mayor en condiciones bajo atmósfera de nitrógeno que con atmósfera de aire.

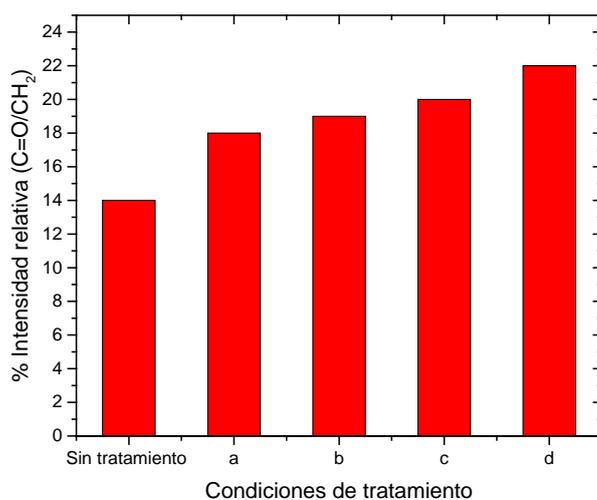


Figura 107.- Comparación en % de los enlaces CH₂ y C=O de la muestra sin tratamiento y las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno en distintas condiciones de tratamiento: a) 10 mm, 300 mm/s, b) 10 mm, 100 mm/s, c) 6 mm, 300 mm/s, d) 6 mm, 100 mm/s.

Una vez identificadas las bandas de absorción más destacadas, la principal característica de los espectros estudiados es la similitud de sus picos y absorciones. Mediante un estudio detallado se aprecia que en las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno aparecen unas bandas que diferencian estas muestras con respecto a la muestra sin tratamiento atmosférico. Se observa como aparecen nuevos picos correspondientes a grupos polares que contribuyen a aumentar la naturaleza hidrofílica de la superficie del PP. Mediante el

análisis del espectro FTIR-ATR se observan las especies características de la estructura del PP y aparecen picos correspondientes a especies polares, correspondientes a la inserción de dichas moléculas debido al tratamiento mediante plasma atmosférico. (R. Kumar 2007)

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). (K. Krishnan et al. 1990) Existe una limitación de la técnica FTIR-ATR que viene dada por la profundidad de penetración del FTIR-ATR, alrededor de $1 \mu\text{m}$, donde está prácticamente camuflada la información del tratamiento de la superficie con plasma atmosférico que está alrededor de 10-20 nm, 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. (C. Q. Wang and X. N. He 2006, M. Pascual et al. 2008, C. S. Ren et al. 2008, Y. K. Jung et al. 2010, J. Balart et al. 2012)

1.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (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 atmosférico (J. Grimblot et al. 2000, F. Leroux et al. 2006, Sarra-Bournet et al. 2006, E. Gonzalez and R. F. Hicks 2010)

La marcada disminución del ángulo de contacto en las muestras tratadas con plasma atmosférico comparándolas con las muestras sin tratar, y el aumento considerable de la humectabilidad que ello conlleva, puede ser debido a una fuerte polarización de la superficie o una alta activación superficial. El tratamiento de plasma atmosférico ioniza las especies presentes en el gas utilizado en el tratamiento del plasma atmosférico (en nuestro caso aire y nitrógeno), siendo estas, las que dan lugar a la rotura de radicales libres. Como consecuencia de esta interacción, se produce un importante aumento de la hidrofiliidad de la superficie tratada con plasma atmosférico, efecto que se analizará

seguidamente con los datos obtenidos durante el análisis XPS de las muestras de polipropileno. (Y. J. Hwang et al. 2003, Y. J. Hwang et al. 2004, C. Cheng et al. 2006, F. Teraoka et al. 2006, De Geyter N et al. 2008)

En el análisis de la variación de la energía superficial de la lámina de polipropileno 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 atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, a priori cabe esperar que la funcionalización se produzca mayoritariamente por la inserción de especies con oxígeno y nitrógeno, dependiendo del gas utilizado en el tratamiento con plasma atmosférico. (J. Borris et al. 2009)

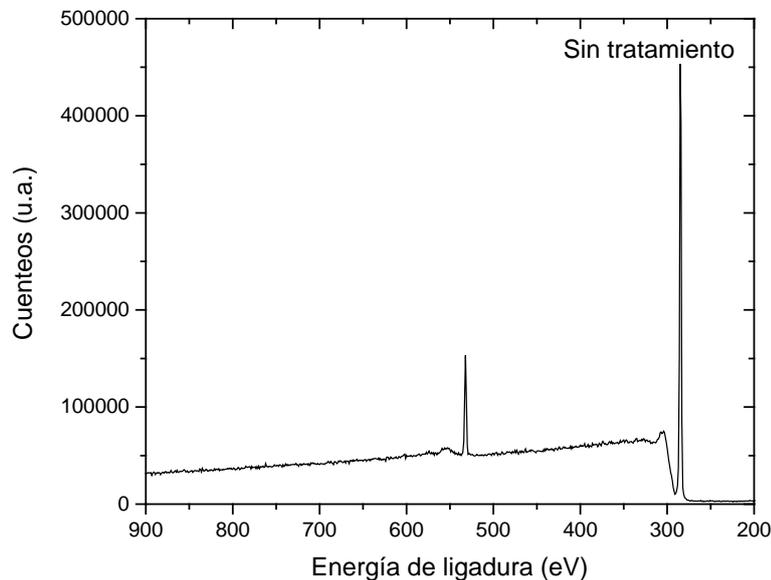


Figura 108.- Espectro XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno sin tratamiento.

La Figura 108 muestra el espectro XPS de baja resolución de una muestra de polipropileno sin tratamiento con plasma atmosférico en la que se observan 2 picos situados, uno muy acentuado con una energía de ligadura de alrededor de 285 eV que corresponde a la contribución del carbono C1s, propio de la naturaleza química del polipropileno, y otro con energía de ligadura de alrededor de 532 eV correspondiente a la contribución de la presencia de oxígeno O1s.

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 con una energía de ligadura de alrededor de 285 eV, esta pequeña

cantidad de oxígeno presente en la muestra de polipropileno 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. (M. Quitzau et al. 2009)

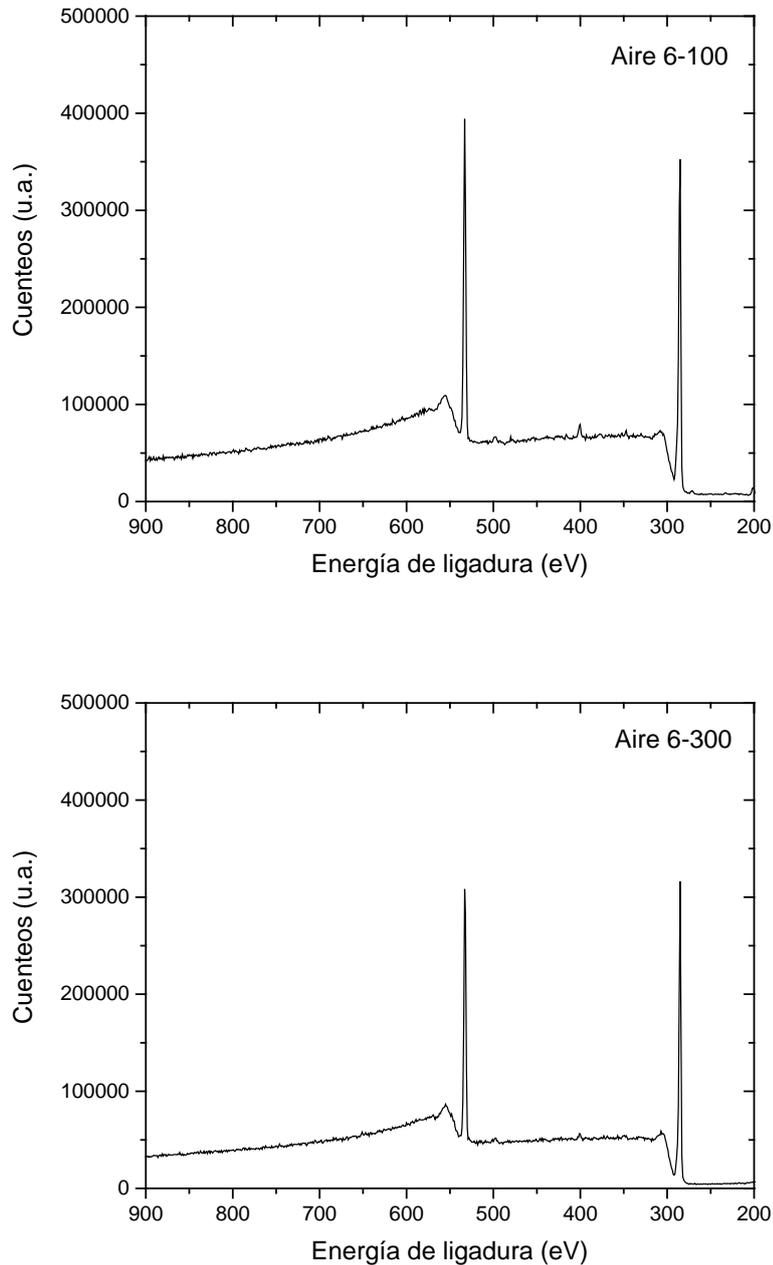


Figura 109.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

En la Figura 109 se representan los espectros XPS de baja resolución de las muestras de polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, si la comparamos con la Figura 108 correspondiente al espectro XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno sin tratar se observa claramente un incremento del pico correspondiente a la transición O1s de oxígeno, con una energía de ligadura de aproximadamente 532 eV y un decremento del pico correspondiente a la transición C1s de carbono, con una energía de ligadura de 285 eV aproximadamente. Además, se aprecia la aparición de un pequeño pico que corresponde a la contribución del nitrógeno N 1s, para una energía de ligadura alrededor de 400 eV que disminuye conforme se incrementa la velocidad de tratamiento con plasma atmosférico, y en la muestra sin tratar no aparecía. Esto es debido a que al tratarse de tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire, la funcionalización se producirá por la inserción de especies presentes en el aire, principalmente especies ricas en oxígeno, y en menor proporción, especies con presencia de nitrógeno. (J. Grimblot et al. 2000, F. Leroux et al. 2008, Okubo Masaaki et al. 2008, J. Borris et al. 2009, N. S. Gomathi N. 2009, T. Lee Keun et al. 2009)

Por otra parte en la Figura 109 se observa que para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm, y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, conforme se incrementa la velocidad de pasada todos los picos disminuyen en intensidad, el pico correspondiente a la transición de N1s con energía de ligadura de alrededor de 400 eV disminuye conforme se incrementa la velocidad de tratamiento con plasma atmosférico, y los picos correspondientes a las transiciones O1s y C1s con energías de ligadura de 532 y 285 eV alcanzan una intensidad muy similar.

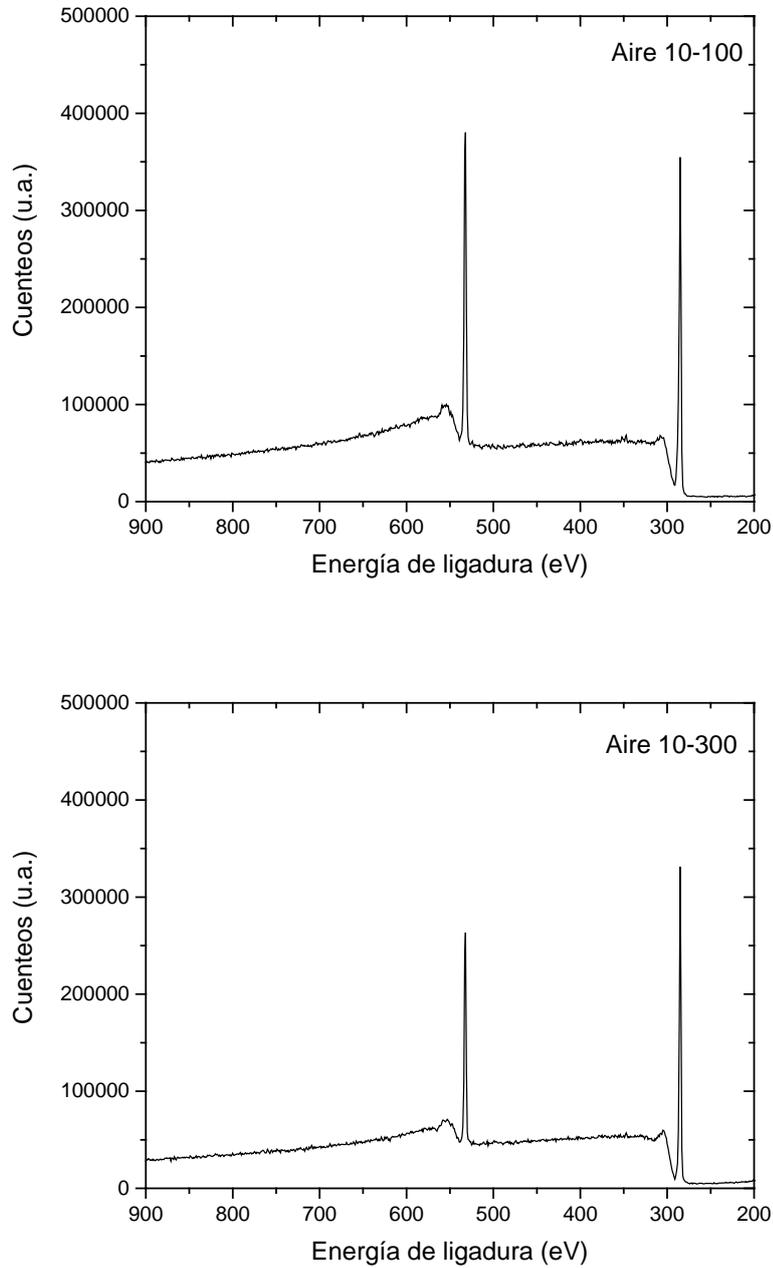


Figura 110.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

Si observamos los espectros de la Figura 110 que representan los espectros XPS de baja resolución de las muestras de polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidades de pasada

de 100 y 300 mm/s, presentan variaciones similares a las muestras tratadas a menor distancia sustrato/boquilla (Figura 109), un alto incremento de los picos correspondientes a las transiciones de O1s y C1s con energías de ligadura de alrededor de 533 y 285 eV respectivamente, sin embargo apenas se aprecia la aparición del pico correspondiente a la contribución del nitrógeno N1s hasta prácticamente desaparecer en las muestras tratadas a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s, esto es debido a que el tratamiento con plasma atmosférico apenas influye en la contribución del nitrógeno N1s, por otra parte disminuye el pico correspondiente a la transición del oxígeno O1s con energía de ligadura de 533 eV, y que se incrementa el pico correspondiente a la transición del carbono C1s con energía de ligadura de 285 eV, debido a que hay menor inserción de especies de oxígeno sobre la superficie del polipropileno.

Tabla 34.- Composición de la superficie del polipropileno (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas en atmósfera de aire a distintas distancias y velocidades de tratamiento.

Atmósfera de aire					
Tratamiento	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
Sin tratamiento	91,54	8,28	0,18	0,090	0,002
6 mm 100 mm/s	68,90	29,10	2,00	0,422	0,029
6 mm 300 mm/s	70,13	28,61	1,26	0,407	0,018
10 mm 100 mm/s	72,11	27,18	0,71	0,376	0,009
10 mm 300 mm/s	76,92	22,82	0,26	0,297	0,003

En la Tabla 34 se muestra la composición de la superficie del polipropileno en porcentaje atómico obtenido mediante el análisis XPS del polipropileno sin tratar y tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, en la que se aprecia claramente como a medida que varían las condiciones de tratamiento, se produce un incremento sustancial del porcentaje de oxígeno presente en la superficie del polipropileno, destacar valores superiores al 27% en muestras tratadas a 6 mm de distancia sustrato/boquilla con velocidades de 100 y 300 mm/s y 10 mm de distancia sustrato/boquilla y velocidad de 100 mm/s, mientras que en el sustrato de polipropileno sin tratar, el valor del porcentaje atómico del oxígeno es del 8,28%. En cuanto a la contribución atómica del carbono en una muestra sin tratamiento es del 91,54%, en todas las muestras tratadas el porcentaje es menor, llegando hasta el 68,90% para la muestra tratada a 6 mm de distancia sustrato/boquilla con velocidad de 100 mm/s. Esta reducción del porcentaje del carbono se debe al incremento de otras especies activas en la superficie con presencia de oxígeno y nitrógeno. Destacar que la presencia de especies de nitrógeno en la superficie del polipropileno aparecen con mayor intensidad en las muestras de tratamiento a la distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s alcanzando un valor

máximo del 2%, siendo inapreciable la presencia de nitrógeno para la muestra sin tratamiento y la muestra tratada a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada. 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 en atmósfera de aire se basa en la inserción de diferentes especies que contiene oxígeno. (M. Matsunaga et al. 2000, M. R. Sanchis et al. 2007, N. Bhatnagar et al. 2012, V. Fombuena-Borras et al. 2012, O. G. Armagan et al. 2014)

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. (K. T. Lee et al. 2009) Como puede apreciarse, el ratio de oxidación superficial de una muestra sin tratamiento se sitúa en 0,09, mientras que el máximo valor de oxidación se produce en una muestra tratada a 100 mm/s cuyo ratio asciende hasta 0,422. 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.

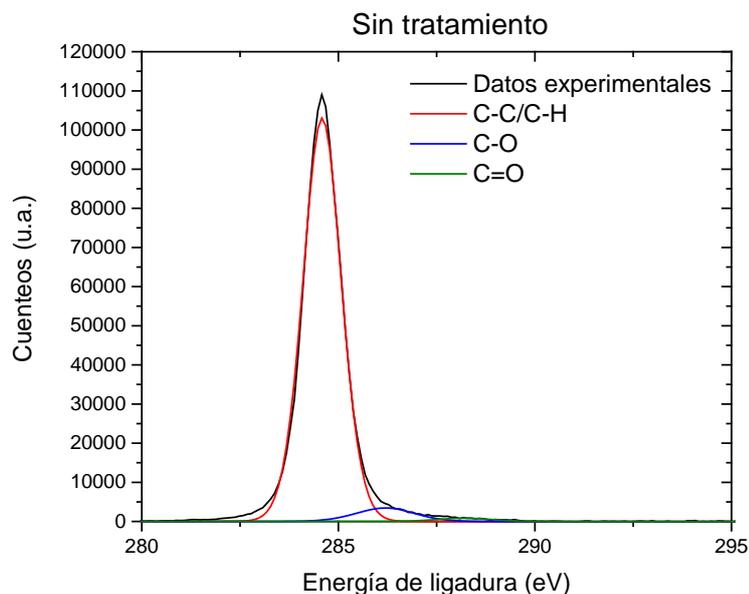


Figura 111.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno sin tratar.

Una vez analizados los espectros de baja resolución del XPS, y reconocidos los diferentes picos con los elementos presentes, se analiza el espectro de alta resolución correspondiente a la contribución del carbono C1s, mediante la deconvolución se permite el análisis de las funcionalidades y los tipos de especies químicas del pico C1s que las provocan a través de sus energías de enlace características.

La Figura 111 representa la deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s con energía de ligadura entorno a 285 eV de la muestra de polipropileno sin tratar, en la que se observan tres picos característicos, el primero de ellos entorno a 284,6 eV, se ajusta perfectamente a la contribución de las especies del tipo C-C y C-H, el segundo pico alrededor de 286 eV corresponde a especies formadas por átomos de carbono con enlaces sencillos con átomos de oxígeno del tipo C-O, y finalmente aparece un tercer pico más pequeño con energías de ligadura superiores a 288,5 eV correspondiente a especies en las que el átomo de carbono se une con enlaces dobles a átomos de oxígeno (C=O). (F. Teraoka et al. 2006, C. Q. Wang and X. N. He 2006, J. Abenojar et al. 2009, N. De Geyter et al. 2009, K. G. Kostov et al. 2013)

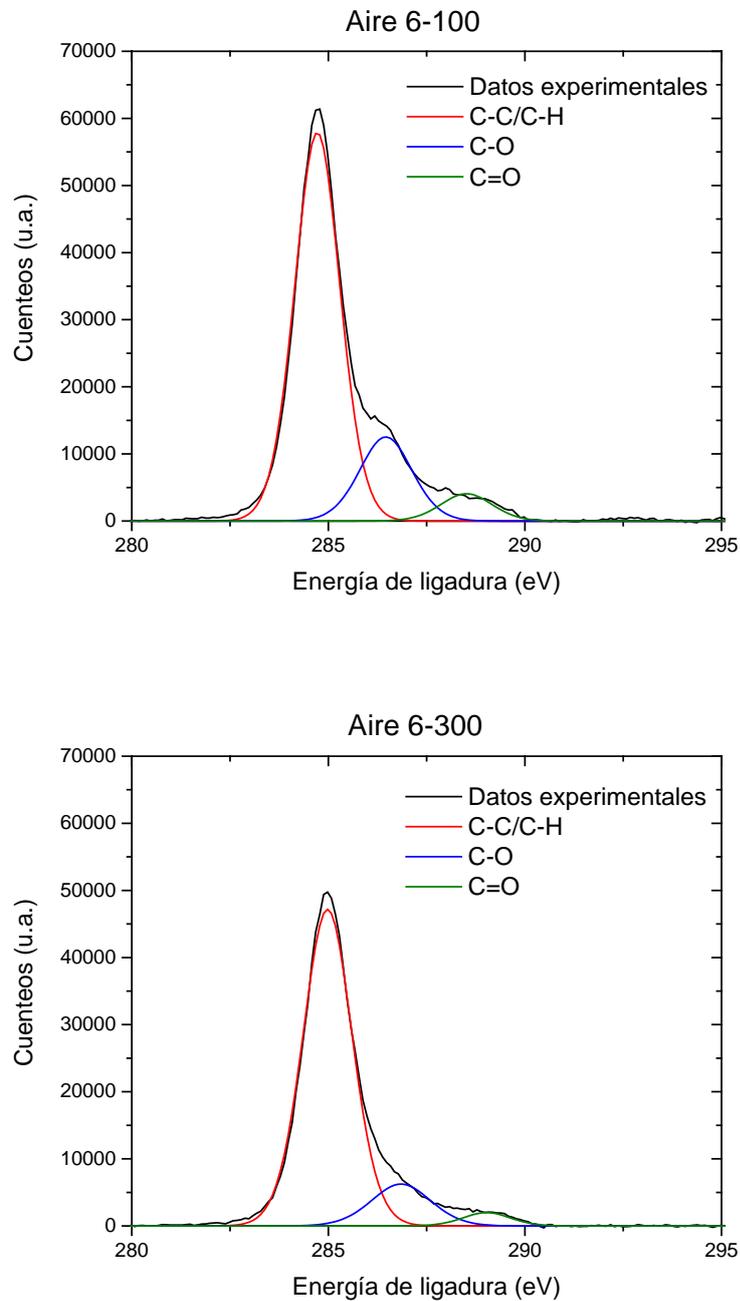


Figura 112.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 6 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.

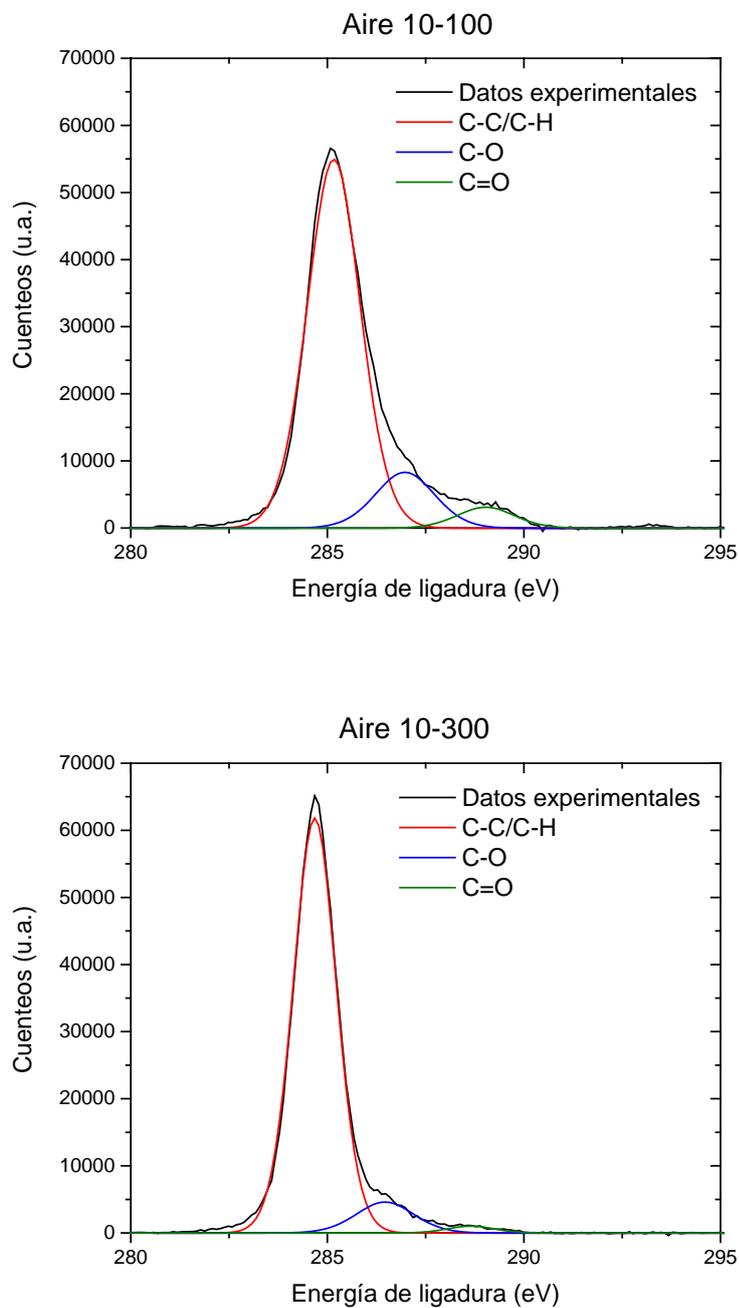


Figura 113.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 10 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.

La Figura 112 y Figura 113 representan la deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 6 y 10 mm de distancia sustrato/boquilla y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, en la que al compararlas con la muestra de polipropileno sin tratar (Figura 111), se observa un fuerte incremento de las especies de tipo C-O correspondientes a una energía de ligadura de 286 eV, por otro lado también sufren un incremento las especies de tipo C=O correspondientes a una energía de ligadura de 288,5 eV. (T. M. C. Nishime et al. 2012) Por otra parte en la Figura 112 y la Figura 113 correspondientes a la deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para las muestra de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 6 y 10 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, se observa que conforme aumenta la agresividad del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire mayores son los picos de la especies C-O correspondientes a una energía de ligadura de 286 eV y los picos de las especies C=O correspondientes a una energía de ligadura de 283,5 eV, lo que justifica el incremento de humectabilidad de las superficies de polipropileno, este incremento de humectabilidad se produce con mayor intensidad a bajas distancias y bajas velocidades de pasada, cuando la oxidación de las superficies de polipropileno es mayor.

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 CH; un segundo pico, C_{II} con energía de ligadura en torno a 287 eV, que corresponde a especies del tipo C-O formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces sencillos a átomos de oxígeno (hidróxilos, hidroperóxidos, éter, etc.). (G. Borgia et al. 2003, E. Gonzalez and R. F. Hicks 2010, N. Bhatnagar et al. 2012) Finalmente un tercer pico, C_{III} con una energía de ligadura en torno a 289 eV, indica la presencia de especies de oxígeno C=O con mayor polaridad, como especies que contengan enlaces dobles entre carbón y oxígeno (grupos carbonilo de aldehídos y cetonas y algún grupo carboxílico. (J. Friedrich et al. 2010)

En la Tabla 35 se cuantifica el porcentaje en carbono de la presencia de especies de los picos C_I, C_{II} y C_{III}.

Tabla 35.- Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C1s para una muestra de polipropileno sin tratamiento y muestras tratadas en atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

Atmósfera de aire			
Tratamiento	% C _I C-C, C-H	%C _{II} C-O	%C _{III} C=O
Sin tratamiento	94	5	1
6 mm 100 mm/s	75	19	6
6 mm 300 mm/s	81	14	5
10 mm 100 mm/s	84	13	3
10 mm 300 mm/s	89	9	2

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 35 cómo existe un elevado porcentaje de especies pertenecientes a enlaces C-C y CH, debido a la propia naturaleza del sustrato polimérico. No obstante el porcentaje perteneciente a especies C-O, llegan hasta valores del 19% en muestras tratadas en atmósfera de aire con una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s. 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 polipropileno de grupos carboxílicos (bien ácidos o ésteres). (S. I. Hong et al. 2009) Este porcentaje disminuye a medida que desciende la velocidad y la distancia sustrato/boquilla de tratamiento como consecuencia de la menor intensidad del tratamiento hasta alcanzar un valor del 9% para las muestras tratadas con menor agresividad (distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s). En el caso del polipropileno sin tratamiento el porcentaje de especies C-O llega a un 5% esto se debe a posibles especies oxidadas o suciedad de la superficie. Por último la contribución de especies del tipo C=O es mucho menor llegando a valores máximos del 6% en las muestras tratadas en atmósfera de aire con una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s, esta contribución de especies que contienen doble enlace oxígeno es muy baja y va descendiendo hasta alcanzar un valor del 2% en las condiciones de mayor velocidad y distancia.

Siguiendo con el estudio de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de las muestras de polipropileno a continuación se representan en las Figura 114 y Figura 115 los espectros de baja resolución de las muestras con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno para las muestras tratadas en condiciones de distancia sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

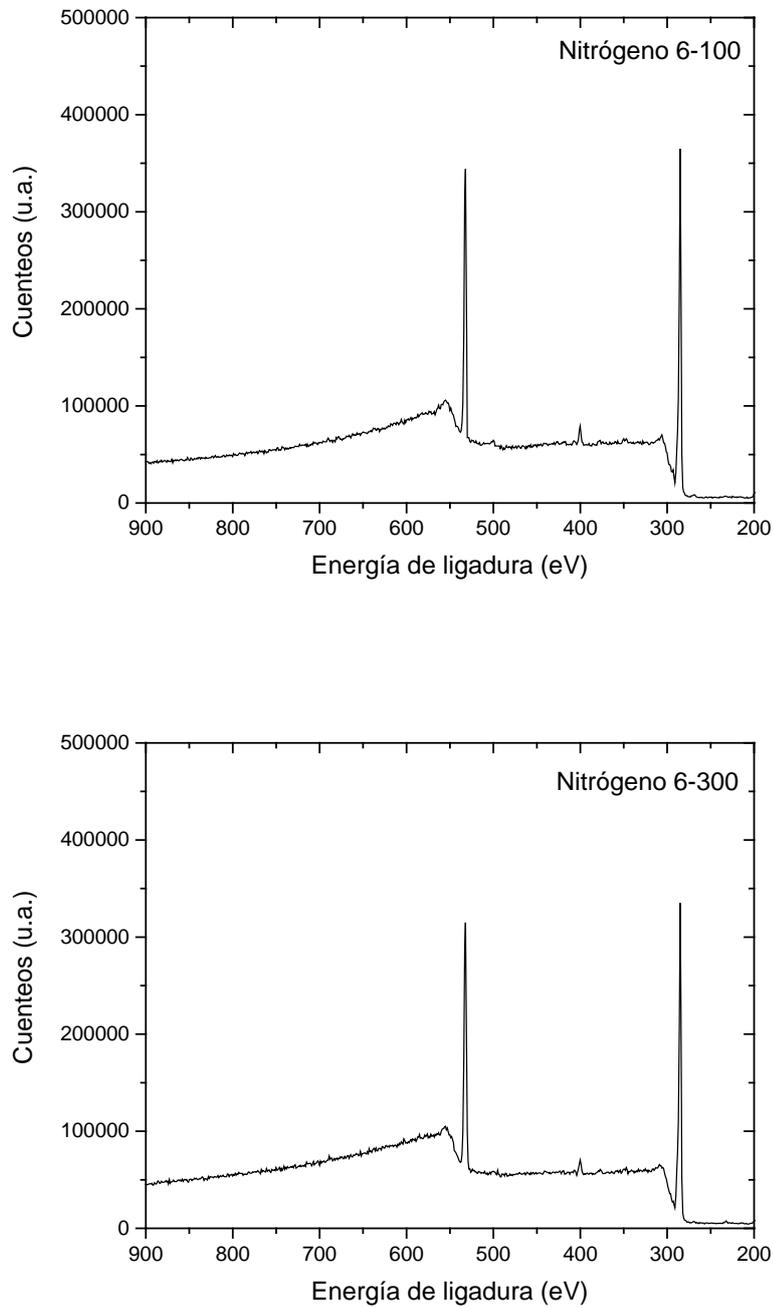


Figura 114.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

En la Figura 114 se representan los espectros XPS de baja resolución de las muestras de polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, si la comparamos con la Figura 108 correspondiente al espectro XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno sin tratar se vuelve a observar, al igual que en el caso de la muestra tratada en atmósfera de aire, un incremento del pico correspondiente a las transiciones de oxígeno O1s con energía de ligadura de 532 eV. También se aprecia la aparición de un pico que corresponde a la contribución del nitrógeno N 1s, para una energía de ligadura alrededor de 400 eV que disminuye conforme se incrementa la velocidad de tratamiento con plasma atmosférico. Como se puede apreciar, pese a realizar el tratamiento con atmósfera de nitrógeno, la presencia de especies de oxígeno Os1 se hace evidente principalmente por la posible oxidación superficial del polipropileno sin tratar y por la contaminación con oxígeno durante el tratamiento, si bien las especies contenedoras de nitrógeno aparecen en mayor medida que en el tratamiento realizado con atmósfera de aire. (C. Wang and C. Wang 2010, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014, S. Li et al. 2014)

Por otra parte en la Figura 114 se observa que para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm, y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, conforme se incrementa la velocidad de pasada todos los picos disminuyen en intensidad, el pico correspondiente a la transición de N1s con energía de ligadura de alrededor de 400 eV disminuye conforme se incrementa la velocidad de tratamiento con plasma atmosférico, y los picos correspondientes a las transiciones O1s y C1s con energías de ligadura de 532 y 285 eV alcanzan una intensidad muy similar.

Si comparamos la Figura 114 correspondiente al espectro XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s con la Figura 109 tratada en las mismas condiciones pero con atmósfera de aire, se observa que para el tratamiento a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s, al tratar la muestra con atmósfera de nitrógeno se incrementa el pico correspondiente a especies de N1s con una energía de ligadura de 400 eV, además disminuye al pico correspondiente al oxígeno O1s con energía de ligadura de 532 eV, y se incrementa el pico correspondiente a especies de carbono de C1s con energía de ligadura de 285 eV.

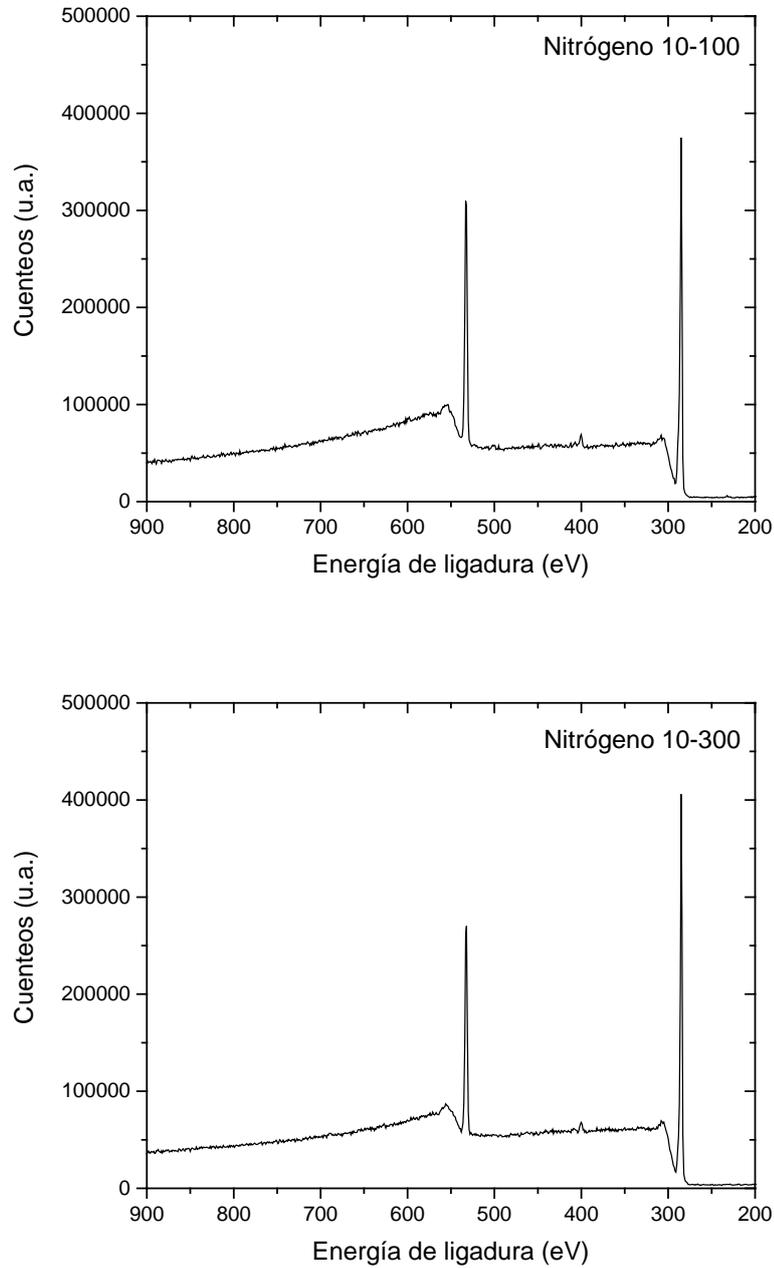


Figura 115.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

Al observar la Figura 115 que representa los espectros XPS de baja resolución de las muestras de polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, presentan variaciones similares a las muestras tratadas a menor distancia sustrato/boquilla (Figura 114 y Figura 109), un alto incremento del pico correspondiente a la transición de O1s con energía de ligadura de alrededor de 533 eV, el pico N1s correspondiente a la transición del nitrógeno con una energía de ligadura de 400 eV disminuye conforme el tratamiento con plasma atmosférico es menos agresivo. (C. S. Wong et al. 2009) También se puede observar que hay mayor cantidad de especies de nitrógeno N1s al compararla con la muestra tratada con atmósfera de aire, por otra parte disminuye el pico correspondiente a la transición del oxígeno O1s con energía de ligadura de 533 eV, y que se incrementa el pico correspondiente a la transición del carbono C1s con energía de ligadura de 285 eV, debido a una mayor presencia de enlaces de oxígeno (C-O; C=O) presente en este pico.

Tabla 36.- Composición de la superficie del polipropileno (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno a distintas distancias y velocidades de tratamiento.

Atmósfera de nitrógeno					
Tratamiento	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
Sin tratamiento	91,54	8,28	0,18	0,090	0,002
6 mm 100 mm/s	72,22	25,01	2,76	0,346	0,038
6 mm 300 mm/s	73,48	24,37	2,15	0,332	0,029
10 mm 100 mm/s	74,47	23,51	2,01	0,316	0,027
10 mm 300 mm/s	78,89	19,22	1,88	0,244	0,024

En la Tabla 36 se muestra la composición de la superficie del polipropileno en porcentaje atómico obtenido mediante el análisis XPS del polipropileno sin tratar y tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s en la que se aprecia claramente como a medida que varían las condiciones de tratamiento, se produce un incremento sustancial del porcentaje de oxígeno presente en la superficie del polipropileno pero inferiores a las muestras tratadas con atmósfera de aire (valores superiores al 27%). Destacar valores superiores al 23% en muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia sustrato/boquilla con velocidades de 100 y 300 mm/s y 10 mm de distancia sustrato/boquilla y velocidad de 100 mm/s, mientras que en el sustrato de polipropileno sin tratar, el valor del porcentaje atómico del oxígeno es del 8,28%. En cuanto a la contribución atómica del carbono en una muestra sin tratamiento es del 91,54%, en todas las muestras tratadas el porcentaje es menor, llegando hasta el 72,22% para la muestra tratada a 6 mm de distancia sustrato/boquilla con velocidad de 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 polipropileno aparecen con mayor intensidad en las muestras de tratamiento a la distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s alcanzando un valor máximo del 2,76%, reduciendo su valor hasta alcanzar el 1,88% en la muestra tratada con menos agresividad (distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s). Por último, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que induce el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno se basa en la inserción de diferentes especies que contiene principalmente oxígeno y en menor medida nitrógeno; (N^2 , N, N^+ , N^{2+} ...) (J. Grimblot et al. 2000, H. S. Choi et al. 2006, M. R. Sanchis et al. 2007, M. R. Sanchis et al. 2007, G. Bhat et al. 2008, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013) (amino $-C-NH_2$, $-C=N-$, imina, nitrilo $-CN$ nitrilo) pero en cantidad significativamente mayor en comparación al tratamiento con atmósfera de aire.

El ratio O/C nos proporciona una idea del estado real de oxidación, como puede apreciarse, el ratio de oxidación superficial de una muestra sin tratamiento se sitúa en 0,09, mientras que el máximo valor de oxidación se produce en una muestra tratada a 100 mm/s cuyo ratio asciende hasta 0,346, este porcentaje es inferior al obtenido en el tratamiento de la muestra de polipropileno con atmósfera de aire. 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. (N. De Geyter et al. 2009)

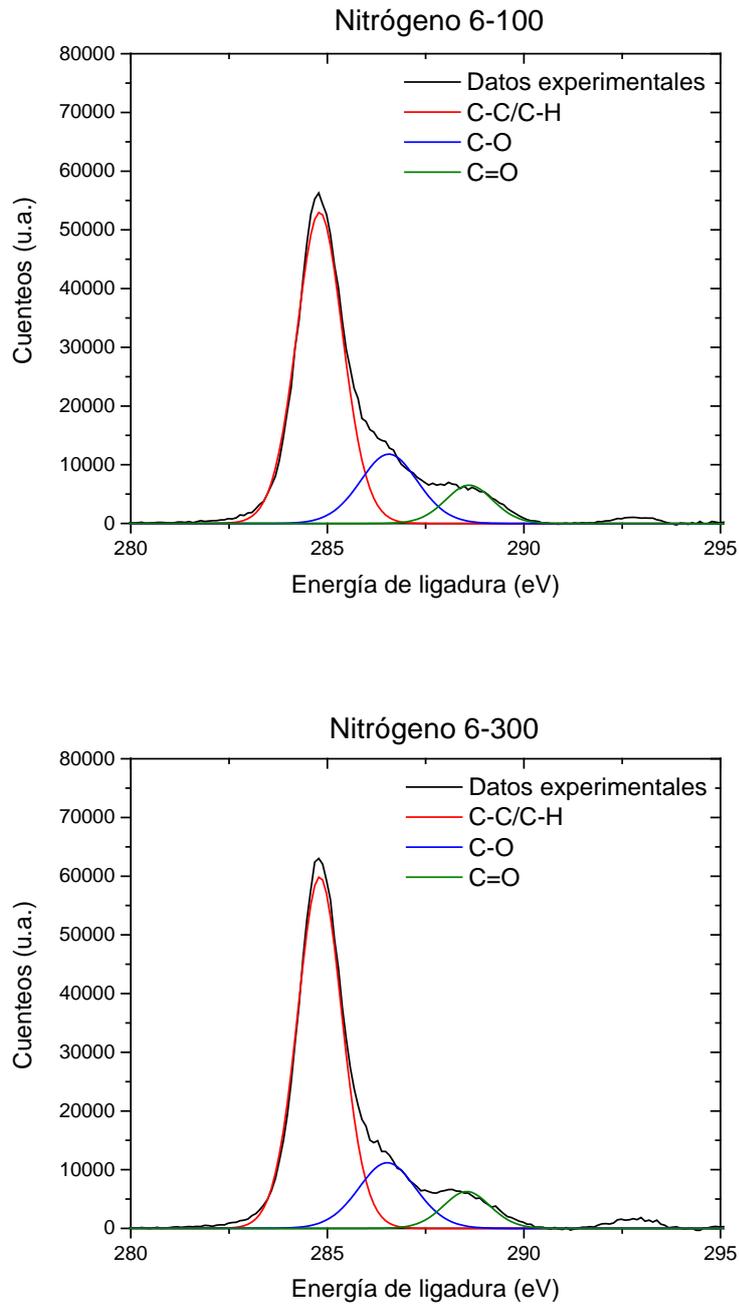


Figura 116.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.

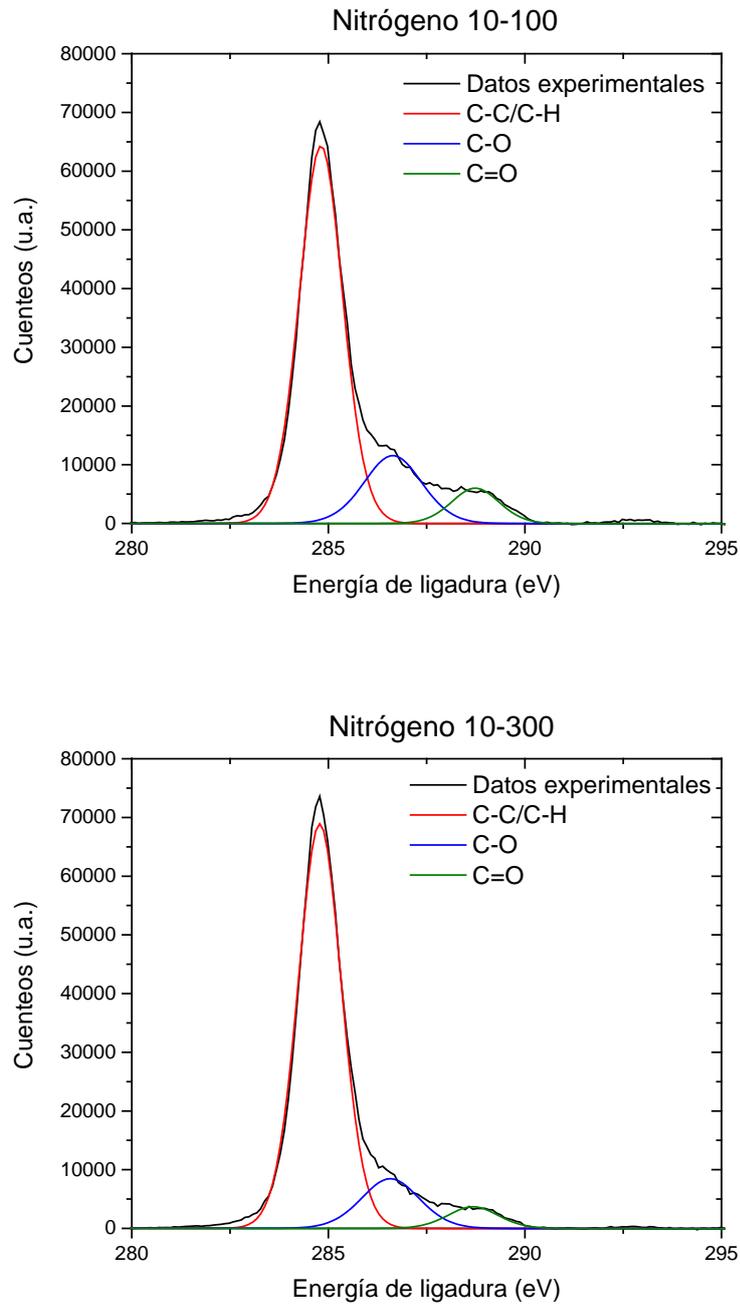


Figura 117.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.

La Figura 116 y Figura 117 representan la deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 6 y 10 mm de distancia sustrato/boquilla y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, en la que al compararlas con la muestra de polipropileno sin tratar (Figura 111), se observa un fuerte incremento de las especies de tipo C-O correspondientes a una energía de ligadura de 286 eV, por otro lado también sufren un incremento las especies de tipo C=O correspondientes a una energía de ligadura de 288,5 eV. Por otra parte en la Figura 116 y la Figura 117 correspondientes a la deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para las muestra de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 6 y 10 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, se observa que conforme aumenta la agresividad del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno mayores son los picos de la especies C-O correspondientes a una energía de ligadura alrededor de 287 eV y los picos de las especies C=O correspondientes a una energía de ligadura alrededor de 289 eV, lo que justifica el incremento de humectabilidad de las superficies de polipropileno, este incremento de humectabilidad se produce con mayor intensidad a bajas distancias y bajas velocidades de pasada, cuando la oxidación de las superficies de polipropileno es mayor.

La Tabla 37 se cuantifica el porcentaje en carbono de la presencia de especies de los picos C_I, C_{II} y C_{III}, para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 37.- Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C1s para una muestra de polipropileno sin tratamiento y muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.

Atmósfera de nitrógeno			
Tratamiento	% C _I C-C, C-H	%C _{II} C-O	%C _{III} C=O
Sin tratamiento	94	5	1
6 mm 100 mm/s	71	20	9
6 mm 300 mm/s	74	18	8
10 mm 100 mm/s	75	17	8
10 mm 300 mm/s	81	13	5

Se observa en la Tabla 37 que el porcentaje perteneciente a especies C-O, llegan hasta valores del 20% en muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno con una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s. Este porcentaje es superior a las muestras tratadas con atmósfera de aire en las mismas condiciones de tratamiento y alcanza un valor del 13% para las muestras tratadas con menor

agresividad (distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s). Por último la contribución de especies del tipo C=O es mucho menor llegando a valores máximos del 9% en las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno con una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s. Esta contribución de especies que contienen doble enlace oxígeno es muy baja y va descendiendo hasta alcanzar un valor del 5% en las condiciones de mayor velocidad y distancia. Si comparamos estos valores con los obtenidos en las muestras tratadas con atmósfera de aire, observamos que se ha incrementado el porcentaje de especies C=O al tratar las muestras de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de nitrógeno. La utilización de nitrógeno como gas durante el tratamiento con plasma atmosférico provoca un incremento de especies activas con presencia de oxígeno en mayor medida que especies que contienen nitrógeno, la presencia de nitrógeno favorece la inserción del oxígeno presente en la superficie de la muestra, activando de esta forma el sustrato con especies principalmente C=O. No obstante, el nitrógeno también permite la inserción de especies con nitrógeno en mayor medida que en el tratamiento con atmósfera de aire.

1.5. CONCLUSIONES PARCIALES.

En la cuantificación de los ángulos de contacto de las muestras de polipropileno se observa que al aumentar la distancia sustrato/boquilla y la velocidad de pasada, aumenta el valor del ángulo de contacto, por lo que repercute sobre la humectabilidad de las muestras de polipropileno. Para pequeñas distancias sustrato/boquilla y bajas velocidades de pasada el valor del ángulo de contacto es menor, tanto en el tratamiento con atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno. Esta disminución de los ángulos de contacto en la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico, en comparación con la superficie no tratada, repercute en un importante aumento de la humectabilidad superficial, más acusado al utilizar atmósfera de nitrógeno.

Al observar las muestras tratadas con atmósfera de aire obtenemos los mejores resultados de energía superficial para distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de entre 100 y 300 mm/s, obteniéndose incrementos del 310% de la energía superficial (γ_s) con respecto a la muestra sin tratar. Por otro lado al observar las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno se siguen obteniendo los mejores resultados para las mismas condiciones de tratamiento, obteniéndose un incremento de la energía superficial (γ_s) del 368%.

Al analizar las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial (γ_s), se comprueba que la componente polar (γ_s^p) es la que más influencia presenta sobre el valor de la energía superficial total (γ_s), mientras que la componente dispersiva (γ_s^d) de la misma se mantiene en valores prácticamente invariantes para todas las condiciones

de proceso estudiadas. Este aumento de la componente polar (γ_s^p) incrementa considerablemente la hidrofiliidad de las muestras. Al observar las muestras tratadas con atmósfera de aire obtenemos los mejores resultados para distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de entre 100 y 300 mm/s, obteniéndose incrementos de hasta el 702% de la componente polar (γ_s^p) con respecto a la muestra sin tratar. Por otro lado al observar las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno se siguen obteniendo los mejores resultados para las mismas condiciones de tratamiento, obteniéndose un incremento de la componente polar (γ_s^p) de hasta el 990%. El aumento de las propiedades hidrófilas es mayor en muestras tratadas a bajas velocidades y bajas distancias, por lo que estas condiciones serán consideradas los parámetros óptimos del tratamiento, destacando que este incremento es mayor en las superficies tratadas en atmósfera de nitrógeno.

El estudio de pérdida de masa demuestra que se ha producido un arranque de material por la acción abrasiva que posee el tratamiento con plasma atmosférico sobre la superficie del polipropileno. La agresividad del tratamiento es mayor a bajas distancias sustrato/tobera y con bajas velocidades de pasada, ya que el tiempo de permanencia de la superficie de la muestra de polipropileno bajo la tobera generadora de plasma es mayor. Si comparamos los valores de las muestras tratadas con atmósfera de aire con los valores de las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno podemos decir que en el tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno, el porcentaje de pérdida de masa es mayor para todas las distancias y velocidades de tratamiento con respecto a las muestras tratadas con atmósfera de aire.

Al cuantificar numéricamente los cambios en la topografía superficial del polipropileno mediante el análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) se puede destacar que la rugosidad producida para las condiciones optimizadas del estudio del tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre los sustratos de polipropileno (distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s) se produce un incremento de la rugosidad del 916% para las muestras tratadas con atmósfera de aire y un incremento del 736% en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. Para las muestras tratadas a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada el incremento de rugosidad es del 354% para las muestras tratadas en atmósfera de aire y del 231% para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. 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 tratamiento con plasma atmosférico.

El estudio de la actividad superficial mediante FTIR-ATR es una técnica apta para evaluar posibles modificaciones químicas y estructurales llevadas a cabo en las muestras tratadas mediante plasma atmosférico. Al comparar el espectro de la muestra sin tratamiento atmosférico con los espectros de las muestras tratadas con plasma

atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno se observa que aparecen unas ondas de banda ancha en torno a 1738 cm^{-1} , correspondiente a enlaces de tipo C=O y ondas de banda ancha en torno a 3650 y 3300 cm^{-1} correspondientes a enlaces de tipo O-H, estos enlaces son característicos en las muestras tratadas con plasma atmosférico y tienen mayor intensidad conforme el tratamiento con plasma atmosférico es más agresivo.

Mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se han estudiado las muestras tratadas a diferentes velocidades y distancias observándose un elevado incremento del pico correspondiente a las transiciones de O1s con energía de ligadura de alrededor de 533 eV tanto para las muestras tratadas en atmósfera de aire como en las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno. Esto es debido a la inserción de especies de oxígeno sobre la superficie del polipropileno. Se aprecia la aparición del pico correspondiente a la contribución del nitrógeno N1s hasta prácticamente desaparecer en las muestras tratadas a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s para las muestras tratadas en atmósfera de aire y, éste pico correspondiente a la contribución de nitrógeno N1s es superior en las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno. Esto es debido a que el tratamiento con plasma atmosférico apenas influye en la contribución del nitrógeno N1s en el tratamiento con atmósfera de aire. También se puede observar que las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno hay mayor cantidad de especies de nitrógeno N1s al compararla con la muestra tratada con atmósfera de aire, estas especies están relacionadas con enlaces tipo C-N presentes en la superficie de la muestra.

Teniendo en cuenta que el ratio O/C mide el estado de oxidación de la superficie del polipropileno, se observa que en las muestras tratadas con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno el ratio O/C disminuye conforme el tratamiento es menos agresivo, sin embargo el ratio O/C es menor en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno que en las obtenidas en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Cabe destacar que el ratio N/C es superior en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno que en las muestras tratadas en atmósfera de aire, por lo que es indicativo de una mayor actividad superficial por parte del nitrógeno que en el caso de las muestras tratadas con atmósfera de aire.

La mejora de la hidrofiliadad superficial del polipropileno al tratarlo con plasma atmosférico en distintas condiciones, y cuantificada por el importante aumento de la energía superficial (γ_s), es debida al aumento de la polaridad de la superficie (γ_s^p) por la inserción de especies químicamente activas ricas en oxígeno principalmente, junto con el aumento de la rugosidad superficial por el efecto de microarranque. La sinergia de estos dos efectos, químicos y físicos, del tratamiento de plasma atmosférico, es la responsable del importante aumento de humectabilidad de la superficie del polipropileno.

2. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, CON ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DEL POLIPROPILENO.

Se ha evaluado el incremento de humectabilidad superficial del polipropileno al tratarlo con plasma atmosférico, con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, y distintas condiciones de procesado. Este incremento de humectabilidad favorece la aplicación de adhesivos y por tanto mejorará las propiedades de adhesión de las superficies del sustrato de polipropileno.

La cuantificación de la variación de la rugosidad de los sustratos de polipropileno, ha permitido comprobar que el tratamiento con plasma atmosférico para las dos atmósferas estudiadas, incrementa la rugosidad por microarranque de material sobre la superficie del polipropileno. Este aumento de rugosidad también favorece la mejora de la adhesión.

En este apartado, se va a comprobar como la mejora de la humectabilidad en las superficies del polipropileno mediante el tratamiento de plasma atmosférico, con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, incrementan las propiedades adhesivas utilizando un adhesivo reactivo de poliuretano, seleccionado para este estudio.

En primer lugar se determina el tiempo de curado óptimo del adhesivo sobre los sustratos de polipropileno mediante ensayos mecánicos de pelado en "T". En segundo lugar se realizarán ensayos mecánicos de pelado en "T" y ensayos mecánicos de cizalla, de las muestras de polipropileno tratadas en las condiciones más favorables del tratamiento con plasma atmosférico, tanto con atmósfera de aire como de nitrógeno, y se determinarán los parámetros óptimos de distancia sustrato/tobera y velocidad de pasada. (S. Garg et al. 2007, F. Awaja et al. 2009, V. Fombuena-Borras et al. 2012)

2.1. OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO DE POLIURETANO.

Al utilizar como adhesivo un poliuretano reactivo se va a evaluar el tiempo de curado para que la resistencia mecánica del mismo llegue a su nivel óptimo de resistencia. Para ello se va a realizar el ensayo de pelado en "T" de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en las condiciones más agresivas: distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s. Las propiedades mecánicas de la

adhesión del polipropileno se evalúan en tiempos de 4, 12, 24 y 48 horas, después de la aplicación del adhesivo sobre el sustrato de polipropileno y a temperatura ambiente, en uniones adhesivas PP/PP.

En la Figura 118 se representa gráficamente la variación de la fuerza máxima de la unión adhesiva obtenida en las muestras de polipropileno pegadas, después de distintos tiempos de curado. Se observa que la fuerza se incrementa conforme aumenta el tiempo, los valores máximos de la resistencia de la unión adhesiva PP/PP se obtienen para 24 horas de curado del adhesivo. Tras este tiempo, la resistencia disminuye ligeramente. Por lo que el tiempo de curado óptimo es después de 24 horas. Deberá transcurrir como mínimo 24 horas para que las muestras de polipropileno, pegadas con el adhesivo de poliuretano ofrezcan el máximo rendimiento mecánico.

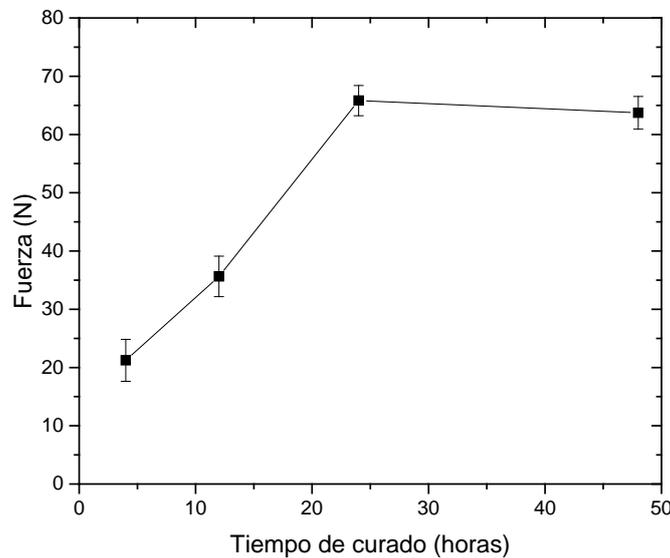


Figura 118.- Fuerza máxima de la unión adhesiva obtenida en los ensayos de pelado en "T" en función del tiempo de curado del adhesivo.

2.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO, MEDIANTE ENSAYO DE PELADO EN "T".

Para ver reflejada la efectividad del tratamiento de modificación superficial con plasma atmosférico sobre las muestras de polipropileno en aplicaciones tecnológicas, que

requieren buenas características de adhesión, se han realizado ensayos de pelado en “T”, de las muestras tratadas para las condiciones más favorables, es decir, para velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s y distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm.

En dicho ensayo se va a cuantificar la respuesta mecánica de las uniones adhesivas PP/PP, para las diferentes condiciones del tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

En primer lugar se ha realizado el ensayo de pelado en “T” sobre uniones PP/PP en probetas de polipropileno sin tratamiento de plasma atmosférico, obteniendo una fuerza de adhesión de 21,2 N tras 24 horas de tiempo de curado. Seguidamente se realizan ensayos de pelado en “T” sobre probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

En la gráfica de la Figura 119 que representan los resultados obtenidos de los ensayos de pelado en “T” de las probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada. Se observa que se obtienen mejores resultados para las probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, que en las probetas tratadas en atmósfera de aire. Por otra parte se obtienen, como era previsto, mejores resultados para las probetas ensayadas con tratamiento de plasma atmosférico a velocidades de 100 y 300 mm/s. Para una velocidad de 100 mm/s el incremento de la fuerza con respecto a la probeta ensayada sin tratamiento con plasma atmosférico es de un 279%, para las probetas tratadas en atmósfera de nitrógeno y de un 187% en las probetas tratadas con atmósfera de aire. Para altas velocidades cae considerablemente la fuerza máxima de la unión respecto a las probetas tratadas a bajas velocidades, siendo menos acusado el descenso de la fuerza en las probetas tratadas con atmósfera de nitrógeno. No obstante, aunque la resistencia de la unión adhesiva es menor en condiciones de alta velocidad de paso, continúan siendo muy superiores a la de la muestra sin tratamiento de plasma. (M. Noeske et al. 2004, J. Balart et al. 2012) Por ejemplo, para 1000 mm/s de velocidad de pasada la fuerza de unión adhesiva PP/PP es de 38,2 N y 69,7 N para atmósfera de aire y de nitrógeno respectivamente, en comparación de 21,2 N de la muestra sin tratamiento de plasma. Esto pone de manifiesto la efectividad del tratamiento de plasma atmosférico respecto a la mejora de la adhesión, en cualquiera de las condiciones estudiadas. (H. M. Hyeop et al. 2007, M. R. Sanchis et al. 2007, Okubo Masaaki et al. 2008, Bin Lee S et al. 2009, Gao Zhiqiang et al. 2009, C. E. Nwankire and D. P. Dowling 2010, V. Fombuena-Borras et al. 2012, O. G. Armagan et al. 2013, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013, O. G. Armagan et al. 2014) Hay que tener en cuenta los mejores resultados con la utilización de atmósfera de nitrógeno.

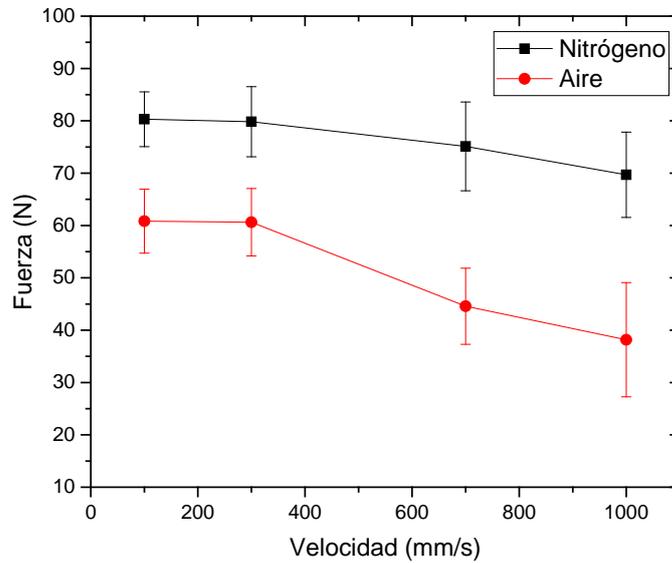


Figura 119.- Variación de la fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T” de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada.

Con el mismo planteamiento anterior, a continuación se estudia la fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T” de las probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y distintas velocidades de pasada. En la Figura 120 se observa cómo se sigue la tendencia anterior. Se obtienen los mejores resultados en las probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, y los valores óptimos se obtienen a velocidades de pasada bajas de 100 y 300 mm/s. Para una velocidad de 100 mm/s con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno la fuerza se incrementa un 258%, valor muy similar a la probeta ensayada a una distancia de 6 mm en las mismas condiciones. Para la misma velocidad de 100 mm/s con tratamiento en atmósfera de aire la fuerza se incrementa un 103% con respecto a la probeta sin tratamiento de plasma atmosférico. A medida que aumenta la velocidad de pasada durante la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, se observa una tendencia decreciente en la resistencia obtenida en las uniones PP/PP, tanto al utilizar atmósfera de aire como de nitrógeno. Además, de la misma forma que en el estudio con distancias de pasada de 6 mm, en todas las condiciones de velocidad analizadas, las resistencias del pelado son mayores para atmósfera de nitrógeno. También se observa que el resultado obtenido en las probetas ensayadas a una distancia de 10 mm con tratamiento en atmósfera de aire es prácticamente un 50% inferior al obtenido con atmósfera de nitrógeno.

Para las condiciones más desfavorables, que presentan menos resistencia de la unión adhesiva PP/PP, 1000 mm/s, ésta es 37,7 N y 61,3 N para atmósfera de aire y de nitrógeno respectivamente. En comparación con la muestra sin tratar, 21,2 N, las resistencias adhesivas con superficies que han sufrido el pre-tratamiento con plasma atmosférico, continúan siendo mejores. Este fenómeno es indicativo de la idoneidad del tratamiento de plasma atmosférico con cualquiera de las atmósferas analizadas, en aplicaciones tecnológicas con necesidades de adhesión.

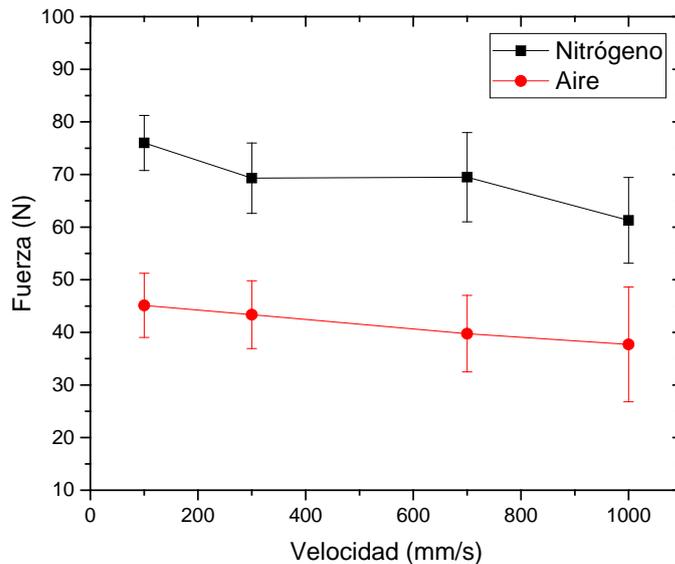


Figura 120.- Variación de la fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T” de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y distintas velocidades de pasada.

Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de las uniones adhesivas PP/PP, en superficies tratadas con plasma atmosférico en distintas condiciones y distintas atmósferas, ponen de manifiesto que la mejora de la fuerza de adhesión por pelado es óptima en condiciones de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s, en atmósfera de nitrógeno, con valores alrededor de 80 N.

Para 10 mm de distancia, y las mismas velocidades, los resultados son muy buenos, pero algo menores que el caso anterior, entre 76 y 70 N.

En el caso de la utilización de atmósfera de aire, los resultados óptimos también se obtienen con 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s de velocidad de pasada, pero la fuerza de la unión adhesiva disminuye hasta alrededor de 60 N.

2.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO, EN ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO, MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA.

Otra herramienta experimental para la caracterización mecánica de las uniones adhesivas PP/PP, es la cuantificación de la resistencia adhesiva de las mismas mediante ensayo de cizalla. Para ello se realizan los ensayos de cizalla para las mismas velocidades, distancias y atmósferas de tratamiento con plasma atmosférico que en el apartado anterior.

En primer lugar se ensayan una serie de probetas de uniones adhesivas PP/PP sin tratamiento con plasma atmosférico, obteniéndose un valor medio de la resistencia a la cizalla de 0,16 MPa.

A continuación las muestras han sido ensayadas después de la aplicación del tratamiento superficial con plasma atmosférico en distintas condiciones, y tras la adhesión de las dos probetas, manteniendo el tiempo de curado optimizado anteriormente, después de 24 horas y a temperatura ambiente.

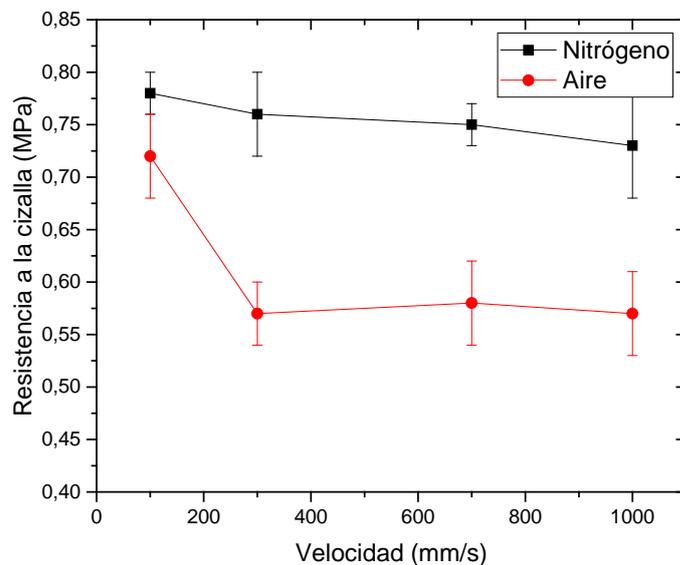


Figura 121.- Variación de la resistencia a la cizalla del ensayo de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada.

En la Figura 121 se representa la gráfica de la variación de la resistencia a la cizalla de las probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada. Se observa que las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno presentan valores de resistencia a la cizalla bastante superiores a las muestras tratadas con atmósfera de aire. (N. Bhatnagar et al. 2012) Para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno y velocidad de pasada de 100 mm/s se obtiene un incremento de la resistencia a la cizalla del 388% con respecto a las muestras sin tratamiento con plasma atmosférico y del 350% en las muestras tratadas con atmósfera de aire. La resistencia de la unión adhesiva PP/PP en cizalla es de 0,72 y 0,78 MPa para atmósfera de aire y de nitrógeno respectivamente. Para mayores velocidades de aplicación del tratamiento de plasma con atmósfera de nitrógeno, el rango de variación de la resistencia adhesiva a cizalla está [0,78; 0,73] MPa. En el caso de utilizar atmósfera de aire, este rango es [0,72; 0,57] MPa. En las probetas tratadas con atmósfera de nitrógeno la disminución de la resistencia a la cizalla es menos acusada que la disminución de la resistencia a la cizalla de las probetas ensayadas en atmósfera de aire.

Hay que tener en cuenta que aunque las resistencias a cizalla disminuyen al aumentar la velocidad de pasada, estas continúan siendo muy superiores a las de la unión PP/PP sin tratamiento. Para atmósfera de aire y 1000 mm/s, el aumento de la resistencia adhesiva a cizalla continua siendo del 256%; mientras que con atmósfera de nitrógeno del 356%. De la misma forma que en el estudio del ensayo de pelado en "T", estos resultados ponen de manifiesto la efectividad del tratamiento de plasma atmosférico respecto a la mejora de la adhesión, en cualquiera de las condiciones estudiadas. Hay que tener en cuenta los mejores resultados con la utilización de atmósfera de nitrógeno.

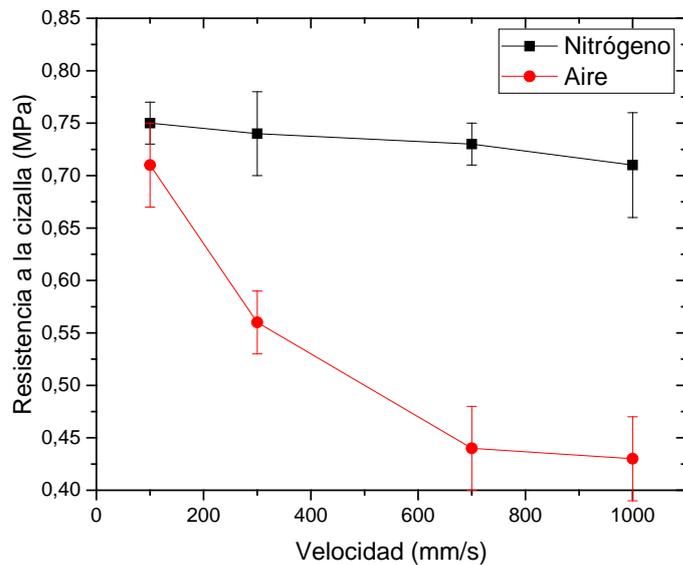


Figura 122.- Variación de la fuerza obtenida en el ensayo de cizalla de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y distintas velocidades de pasada.

La Figura 122 representa gráficamente la variación de la resistencia a la cizalla de las probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s en la que se puede observar que como en el caso anterior, los valores de resistencia a la cizalla con atmósfera de nitrógeno son mejores que los obtenidos en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Para el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno y una velocidad de pasada de 100 mm/s se obtiene un incremento del 369% respecto a las muestras sin tratamiento atmosférico y un 343% de incremento para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire. Estos incrementos son algo inferiores a los obtenidos para 6 mm de distancia. Gráficamente se observa una pérdida muy pronunciada de la resistencia adhesiva a cizalla al aumentar la velocidad de pasada para atmósfera de aire. Por el contrario, esta disminución es muy pequeña en el caso de utilizar atmósfera de nitrógeno.

Hay que tener en cuenta que aunque las resistencias a cizalla disminuyen al aumentar la velocidad de pasada, estas continúan siendo muy superiores a las de la unión PP/PP sin tratamiento. Para atmósfera de aire y 1000 mm/s, el aumento de la resistencia adhesiva a cizalla continua siendo del 169%; mientras que con atmósfera de nitrógeno del 344%. De la misma forma que en el estudio del ensayo de pelado en "T", estos resultados ponen de manifiesto la efectividad del tratamiento de plasma atmosférico respecto a la mejora de la adhesión, en cualquiera de las condiciones estudiadas. Hay que tener en cuenta los mejores resultados con la utilización de atmósfera de nitrógeno.

Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de las uniones adhesivas PP/PP, en superficies tratadas con plasma atmosférico en distintas condiciones y distintas atmósferas, ponen de manifiesto que la mejora de la fuerza de adhesión por cizalla es óptima en condiciones de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s, en atmósfera de nitrógeno, con valores alrededor de 0,77 MPa.

Para 10 mm de distancia, y las mismas velocidades, los resultados son muy buenos, pero algo menores que el caso anterior, entre 0,74 y 0,75 MPa.

En el caso de la utilización de atmósfera de aire, los resultados óptimos también se obtienen con 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s de velocidad de pasada, pero la fuerza de la unión adhesiva disminuye hasta alrededor de 0,72 MPa.

2.4. ANÁLISIS DE LAS MORFOLOGÍAS DE LAS SUPERFICIES DE ROTURA DE LAS UNIONES ADHESIVAS PP/PP.

La observación y análisis de las distintas morfologías que presentan las superficies de rotura de las uniones adhesivas PP/PP con adhesivo de poliuretano, permite determinar e identificar los mecanismos de adhesión en las interfases sustrato/adhesivo y poder así explicar la variación de las resistencias obtenidas. El aspecto visual de las morfologías obtenidas tras las roturas de las uniones adhesivas en las muestras ensayadas es diferente, lo que es indicativo de un diferente comportamiento del material en función de las condiciones en las que se le aplica el tratamiento de plasma atmosférico.

En la Figura 123 se observa la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, para las superficies de las probetas de PP sin tratamiento de plasma atmosférico. En primer lugar, se observa que todo el adhesivo utilizado en la unión PP/PP se encuentra sobre una de las dos mitades de la probeta del ensayo de pelado en T, mientras que la otra está totalmente limpia. Y en segundo lugar, la superficie del adhesivo de poliuretano se caracteriza por ser totalmente lisa y uniforme, sin ninguna característica especial y de relevancia, debido a que ha “copiado” la superficie polimérica a la que estaba adherido antes del ensayo de pelado. Este tipo de superficie es indicativa de una importante falta de adherencia sustrato/adhesivo, por lo que correspondería a rotura adhesiva, y presenta muy poca resistencia mecánica. (F. Awaja et al. 2009)



Figura 123.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, sin pretratamiento de plasma atmosférico.

Cuando las uniones adhesivas se realizan sobre superficies de PP que han sido tratadas con plasma atmosférico, el aspecto superficial de las mismas es distinto. Aparece una morfología del adhesivo más irregular y con rugosidades marcadas, y con presencia de poliuretano en las dos mitades de las probetas ensayadas a pelado. En este segundo tipo de morfologías observado, no hay diferencias entre las muestras tratadas con plasma atmosférico con atmósfera de aire o con atmosférico de nitrógeno. En la Figura 124 se observa un ejemplo de este tipo de morfologías superficiales irregulares y poco homogéneas. Existe una importante zona con rotura cohesiva del adhesivo, y zonas de bajo agarre donde no se observan restos de adhesivo. Este tipo de morfologías se corresponde con buenas resistencias mecánicas de la unión adhesiva PP/PP. (Bin Lee S and Kim Y. K. 2009)



Figura 124.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, con tratamiento de plasma atmosférico (atmósfera de aire, distancia tobera/sustrato 6 mm y 700 mm/s de velocidad de pasada).

Finalmente, en algunas muestras ensayadas a pelado se observa una morfología de la superficie de rotura donde aparecen los dos tipos de morfologías anteriores. Corresponde a resistencias mecánicas de la unión adhesiva PP/PP intermedias. La Figura 125 es un ejemplo de este tipo de morfologías intermedias. La zona de PU más a la izquierda presenta una superficie lisa y uniforme, correspondiente a rotura de tipo adhesivo; mientras que la zona más a la derecha es más irregular, con rugosidad y que corresponde a una rotura de tipo cohesivo del poliuretano. (R. M. Thurston et al. 2007)



Figura 125.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, con tratamiento de plasma atmosférico (atmósfera de aire, distancia tobera/sustrato 14 mm y 700 mm/s de velocidad de pasada).

Respecto al ensayo de cizalla de las uniones adhesivas PP/PP, los tipos de morfología observados en las superficies de las roturas son los mismos que en el ensayo de pelado en "T". Se observa una primera morfología muy lisa, homogénea y uniforme, con todo el adhesivo en una única superficie de las dos mitades de la probeta, Figura 126. Este tipo de superficie se corresponde a fallo de tipo adhesivo, y presenta muy bajas resistencias a la rotura. El segundo tipo de morfología observado es el irregular, con rugosidad superficial y poco homogéneo, que se corresponde a fallo de tipo cohesivo, y presenta buenas resistencias a la rotura, Figura 127. Y de la misma forma que en los ensayos de pelado, aparece un tercer tipo de superficies donde se combinan los dos tipos de morfologías anteriores, y que se corresponden con resistencias mecánicas de las uniones adhesivas intermedias. Además, al igual que en el caso anterior, no hay diferencias en las morfologías de las superficies de adhesión PP/PP con poliuretano en condiciones de cizalla, entre probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire o en atmósfera de nitrógeno.

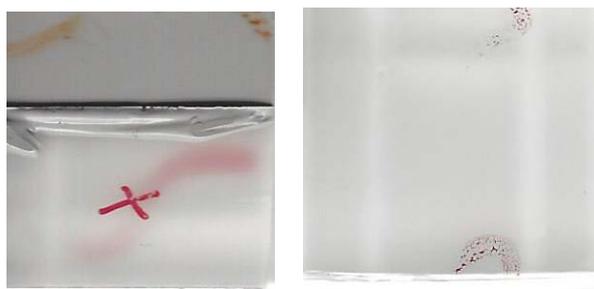


Figura 126.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de cizalla, sin pretratamiento de plasma atmosférico (probeta 25x25 mm).



Figura 127.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de cizalla, con pretratamiento de plasma atmosférico (atmósfera de aire, distancia tobera/sustrato 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada).

A la vista de los resultados obtenidos en el análisis de las superficies de rotura tras el ensayo de pelado en "T" y/o de cizalla, la mayoría de ellas presentan fallos intermedios, es decir, mezcla de los dos tipos de morfologías, y por lo tanto parte de rotura tipo

cohesiva junto con parte de tipo adhesiva. En ninguno de los casos estudiados se ha obtenido rotura por fallo de sustrato.

Para analizar con más detalle los tres tipos de morfologías superficiales observados en las uniones adhesivas PP/PP, se realiza una observación de las mismas a mayores aumentos. En la Figura 128 se observa a 50 aumentos el aspecto de las morfologías lisas correspondientes a bajas resistencias mecánicas en la unión PP/PP. No se observa ninguna irregularidad importante en este tipo de morfologías totalmente uniformes y carentes de rugosidad. Puesto que la lámina de PP de las que proceden las probetas del ensayo, se obtiene por inyección en molde de acabado espejo, la superficie del PP es muy lisa. Puesto que la falta de adhesión del PU hace que se separe completamente de la superficie de la probeta polimérica, este “copia” exactamente la superficie de la que se despega adquiriendo este tipo de morfología. Incluso haciendo un análisis mediante SEM, a mayores aumentos, la topografía superficial del adhesivo continua siendo lisa, uniforme, homogénea y plana, como se observa en la Figura 129 y que se corresponde a rotura de tipo adhesivo. Este tipo de morfologías se encuentran principalmente y ocupando toda la superficie de rotura, en las probetas de adhesión con bajo comportamiento resistente en la unión. El adhesivo, literalmente se despega presentando muy poca resistencia. (M. R. Sanchis et al. 2007)

En los casos ensayados donde se obtiene una mejora en las propiedades de adhesión, esta morfología también está presente en la superficie de rotura, pero en menor proporción y junto con la morfología de tipo rugoso.



Figura 128.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva PP/PP sin pretratamiento de plasma atmosférico. Rotura de tipo adhesivo (50X).

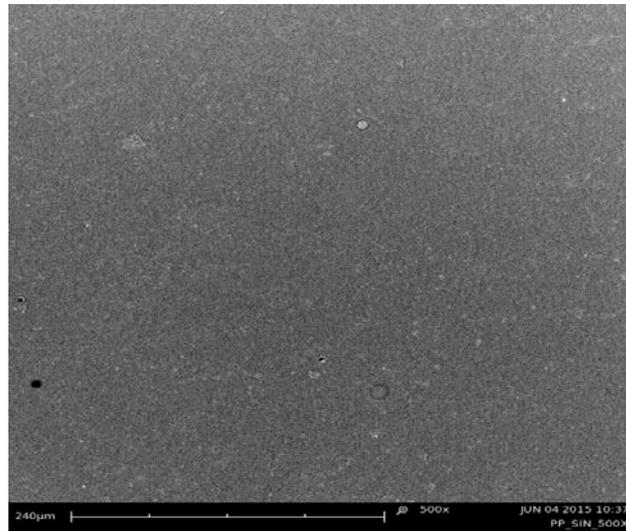


Figura 129.- Micrografía de la “morfología lisa” del adhesivo de poliuretano. Rotura de tipo adhesivo (500X).

El segundo tipo de morfologías definido en el análisis macroscópico anterior es la denominada morfología rugosa. De la misma forma que en el estudio de la morfología lisa, se toma algunas micrografías representativas de este tipo de superficies para analizar con detalle sus características principales. En la Figura 130 se observa a 50 aumentos cómo es la topografía abrupta de este tipo de morfologías. El aspecto superficial es altamente rugoso, sin uniformidad y con una marcada irregularidad.

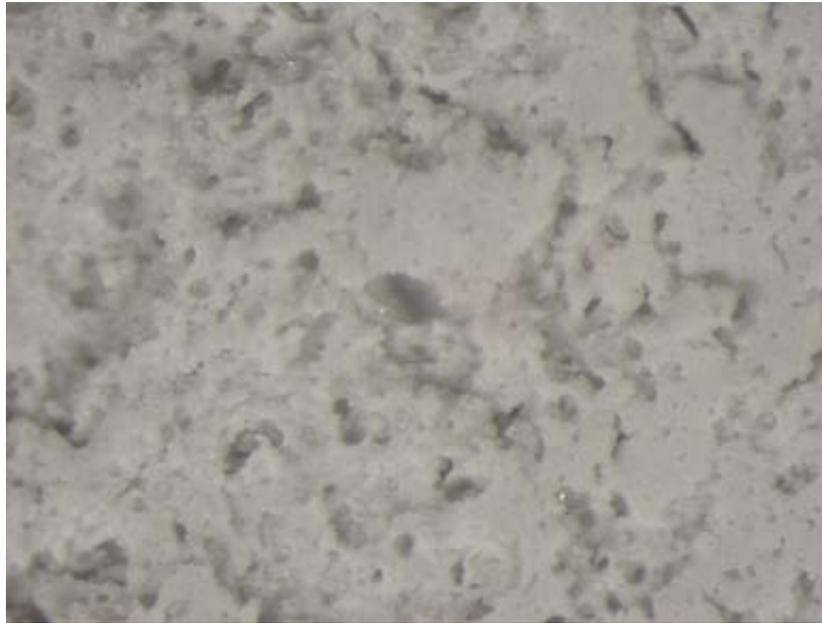


Figura 130.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva PP/PP con pretratamiento de plasma atmosférico. Rotura de tipo cohesivo (50X).

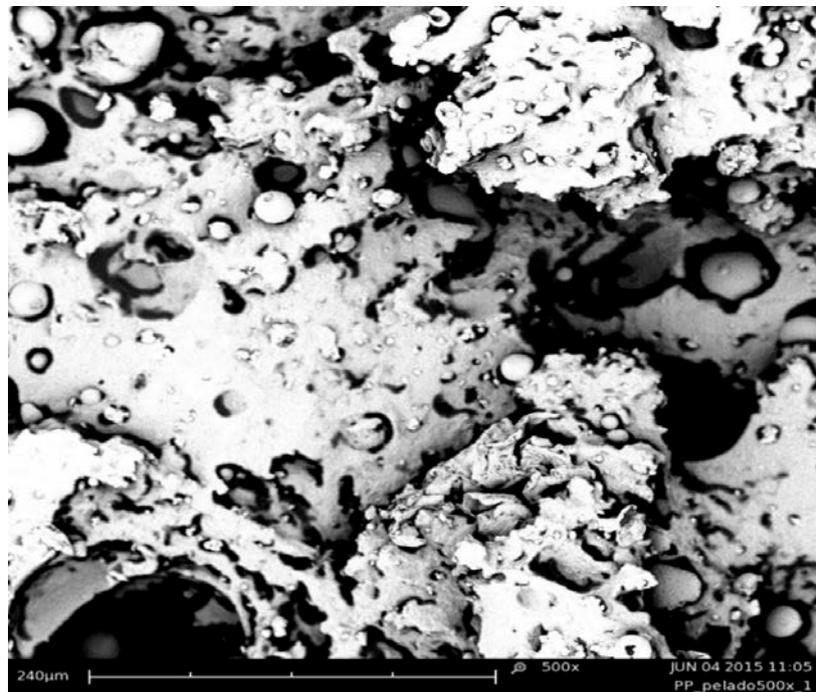


Figura 131.- Micrografía de la “morfología rugosa” del adhesivo de poliuretano. Rotura de tipo cohesivo (500X).

La misma superficie a mayores aumentos pone de manifiesto que esta densa rugosidad es producida por la rotura del propio adhesivo de poliuretano: rotura cohesiva. Se observan distintas alturas en la superficie de la fractura del propio adhesivo y que dan lugar a una marcada rugosidad. Para que se produzca este mecanismo de rotura, hacen falta mayores esfuerzos externos, por lo que este tipo de fractura se corresponde con las mayores respuestas mecánicas resistentes cuantificadas en el apartado anterior, tanto en el ensayo de pelado en "T" como en cizalla. (S. Bronco et al. 2004)

Para respuestas mecánicas intermedias en la unión adhesiva PP/PP, se obtienen unas superficies de rotura donde la capa de adhesivo presenta los dos tipos de morfologías analizadas. En la Figura 132 se observa a 50 aumentos cómo aparecen en una misma probeta los dos tipos de superficies de fractura del poliuretano. En la parte superior de la imagen hay una topografía más abrupta, con una marcada rugosidad y mucha irregularidad. En la parte inferior de la misma imagen, el aspecto superficial es mucho más liso, con algún poro de forma redondeada. Esta misma superficie a 500 aumentos pone de manifiesto con mayor detalle, la coexistencia de las dos morfologías analizadas.

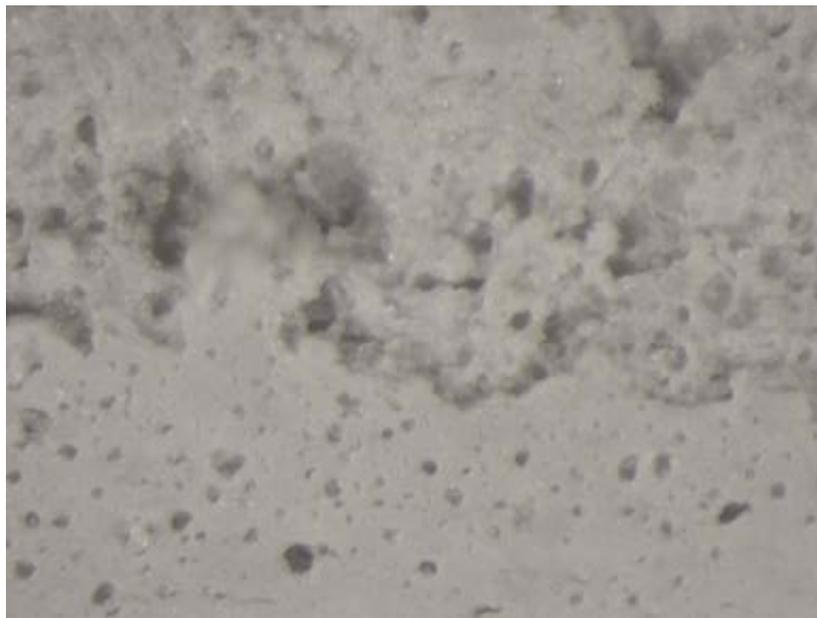


Figura 132.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva PP/PP con pretratamiento de plasma atmosférico. Rotura de tipo mixto (50X).

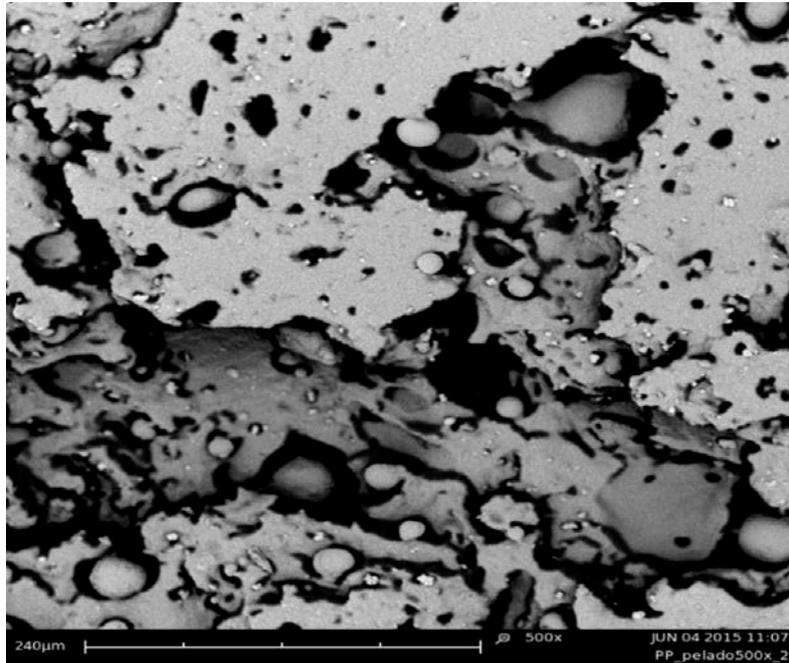


Figura 133.- Micrografía de la “morfología mixta” del adhesivo de poliuretano (500X).

Este estudio de las superficies de rotura de las uniones adhesivas PP/PP tras el ensayo de pelado en “T” y el ensayo de cizalla ha permitido identificar dos tipos de morfologías características: una primera de aspecto liso, homogéneo y uniforme; y una segunda más irregular y con aspecto rugoso. Estos dos tipos de morfologías coexisten en muchas de las superficies de fractura analizadas en el presente estudio. Se han tomado imágenes representativas sobre probetas experimentales, ya que este tipo de morfología es igual en las superficies de rotura por cizalla o por pelado en las que se forma, y no depende de las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. La variación de estas condiciones de proceso: distancia boquilla/sustrato, velocidad de pasada y atmósfera utilizada, sólo influye en la cantidad de superficie de rotura que cubre la morfología lisa o la morfología rugosa, y consecuentemente en la respuesta resistente de la unión adhesiva. En general, las superficies de morfología lisa correspondientes a fallo de tipo adhesivo se observan en las uniones PP/PP con poliuretano de baja resistencia mecánica alrededor de 21,2 N, valores obtenidos en el ensayo de pelado en “T” y alrededor de 0,16 MPa para los valores obtenidos en el ensayo de cizalla para muestras tratadas tanto con atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno. Principalmente se corresponden a superficies de PP sin tratamiento de plasma atmosférico o las tratadas a altas distancias y alta velocidad de pasada. Las superficies de morfología rugosa correspondientes a fallo de tipo cohesivo se observan en las uniones PP/PP con poliuretano de alta resistencia mecánica alrededor de [70-60 N], valores obtenidos en el ensayo de pelado en “T” y alrededor de 0,70 MPa para los valores obtenidos en el ensayo de cizalla. Principalmente se corresponde a superficies

de PP tratadas a 6 mm y 10 mm de distancia, y entre 100 y 300 mm/s de velocidad de pasada, para atmósfera de aire y/o nitrógeno. Y las superficies de morfología mixta se observan en las uniones PP/PP con poliuretano con resistencias mecánicas intermedias, para superficies de PP tratadas en condiciones intermedias de distancia boquilla/sustrato, y velocidades de pasada también intermedia e indistintamente en atmósfera de aire y/o nitrógeno.

2.5. CONCLUSIONES PARCIALES.

En anteriores apartados se ha demostrado que a bajas velocidades de pasada y bajas distancias sustrato/tobera se modifica notablemente la humectabilidad de las muestras de polipropileno e insertan una cantidad considerable de especies polares en la superficie del sustrato de polipropileno, dando lugar, a unas características mecánicas de la unión adhesiva muy superiores a la de dos sustratos de polipropileno sin tratamiento. Estas especies polares insertadas en la superficie del sustrato de polipropileno, junto con un aumento de la rugosidad, actúan como puente de unión entre la naturaleza polar del adhesivo de poliuretano y el sustrato de polipropileno. Mediante el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire se consiguen incrementos de la fuerza de pelado del 187% para las muestras tratadas a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada, mientras para las mismas condiciones de tratamiento pero con atmósfera de nitrógeno se obtienen incrementos del 279% respecto a las probetas ensayadas sin tratamiento atmosférico (21,2 N), por lo que se llega a la conclusión de que el tratamiento con atmósfera de nitrógeno es más efectivo que el tratamiento con atmósfera de aire.

Para ratificar los valores obtenidos en el ensayo de pelado se realiza el ensayo de cizalla, obteniéndose incrementos en la resistencia a la cizalla del 350% para las muestras tratadas a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s en atmósfera de aire e incrementos del 388% en las probetas tratadas con atmósfera de nitrógeno.

Este aumento de las propiedades mecánicas de la unión adhesiva se observa morfológicamente en la superficie del poliuretano tras someter las probetas a ensayos de pelado y de cizalla. A medida que se aumenta la velocidad de paso y la distancia boquilla/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 debido a la baja adhesión entre el sustrato y el adhesivo. El caso más significativo de este tipo de rotura adhesiva se da en la muestra de polipropileno sin tratamiento. Las bajas velocidades de pasada y bajas distancias sustrato/boquilla dan lugar a una rotura del tipo cohesivo, caracterizada por una homogeneidad en la superficie rugosa del poliuretano.

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. Por otra parte el tratamiento con atmósfera de nitrógeno es más efectivo que el tratamiento con atmósfera de aire. Esta importante mejora de las propiedades adhesivas del polipropileno con tratamiento de plasma atmosférico es indicativo de la idoneidad del tratamiento de plasma atmosférico con cualquiera de las atmósferas analizadas, en aplicaciones tecnológicas con necesidades de adhesión.

3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, CON ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO.

Las superficies de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico, aumentan su polaridad al anclarse sobre su superficie especies polares. Sin embargo este aumento de la polaridad 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 repercuten de forma negativa en las propiedades de humectabilidad alcanzadas con el tratamiento de plasma atmosférico. (R. Stewart et al. 2005, F. Leroux et al. 2006, M. R. Sanchis et al. 2007, M. R. Sanchis et al. 2007, T. Jacobs et al. 2009, C. H. Wanke et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013, V. Fombuena et al. 2014) El principal mecanismo de actuación del tratamiento con plasma atmosférico es la funcionalización, por lo que hay que tener en cuenta determinar la durabilidad del tratamiento y evaluar los cambios de humectabilidad con el paso del tiempo.

Para determinar el proceso de variación de la humectabilidad con el paso del tiempo se ha realizado un estudio del envejecimiento de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico, en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, midiendo el ángulo de contacto de las muestras a diferentes tiempos de tratamiento en condiciones atmosféricas de 25° C y una humedad relativa del 25%. Esta pérdida de humectabilidad se ha evaluado usando 4 líquidos de contacto de distinta polaridad a distintos tiempos de tratamiento. En primer lugar se han evaluado las muestras en periodos de 2, 4, 6, 8, y 10 horas y periodos de 1, 3, 6, 9, 15, 20, 25 y 30 días.

Es importante obtener este factor de envejecimiento ya que puede afectar a la hora de implantar esta tecnología de plasma atmosférico en un proceso industrial pues determinará el tiempo de almacenaje que pueden estar las muestras después de ser tratadas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en apartados anteriores desde el punto de vista de humectabilidad, modificación superficial, topográfica o de las propiedades adhesivas, las condiciones más favorables de tratamiento son bajas velocidades de pasada y bajas distancias sustrato/boquilla, tanto para las muestras tratadas con atmósfera de aire como las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno.

3.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO MEDIANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS DE POLIPROPILENO TRATADAS CON ATMÓSFERA DE AIRE Y NITRÓGENO.

El estudio de envejecimiento se va a realizar sobre muestras tratadas en las condiciones más óptimas, como se ha comentado con anterioridad, se ha tomado una distancia fija de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, utilizando atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, para evaluar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre las muestras de polipropileno.

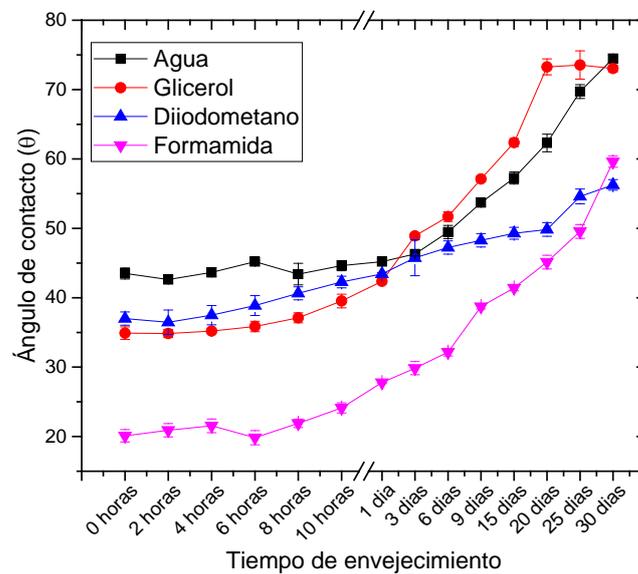


Figura 134.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.

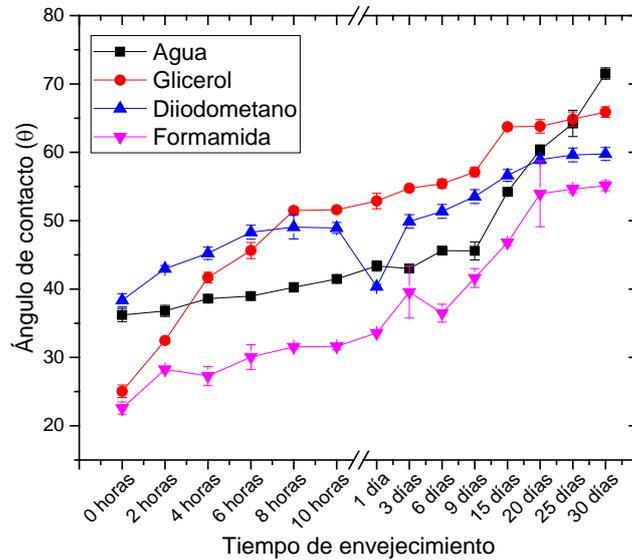


Figura 135.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.

Las Figura 134 y Figura 135 muestran la variación de los ángulos de contacto para los cuatro líquidos de medida en función del tiempo de envejecimiento, de las muestras de polipropileno tratadas a 6 mm de distancia sustrato/boquilla y 100 mm/s de velocidad de pasada tratadas con plasma atmosférico, en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno respectivamente. Se puede observar que la recuperación hidrofóbica de la superficie se produce prácticamente desde el principio del tratamiento, para todos los ensayos, independientemente del líquido de contacto utilizado. También se observan dos zonas claramente diferenciadas por las pendientes en su representación gráfica. Una zona comprendida entre las muestras observadas inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico y las medidas a 3 días después del mismo, y otra zona con una pendiente más pronunciada, comprendida entre las muestras observadas a más de 3 días desde la aplicación del tratamiento con plasma atmosférico hasta los 30 días de envejecimiento. Estas dos zonas se observan claramente tanto para las medidas en cualquiera de los cuatro líquidos de contacto utilizados, como en las muestras tratadas con atmósfera de aire o en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno.

Si tomamos como referencia el agua como líquido de contacto se observa que entre las muestras tratadas inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico y los 3 días de haber hecho el tratamiento con plasma atmosférico, hay un pequeño incremento de ángulo de contacto del 6,4% con respecto a las muestras observadas inmediatamente después de hacerle el tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire. Para las probetas tratadas con plasma en atmósfera de nitrógeno, en el periodo comprendido entre las muestras tratadas inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico y los 3 días después del tratamiento con plasma

atmosférico, el ángulo de contacto se incrementa un 18,7%. Comparativamente, la recuperación hidrofóbica es más rápida en este periodo de 3 días de envejecimiento, para muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. Pero hay que tener en cuenta que inicialmente hay mayor humectabilidad con la utilización de atmósfera de nitrógeno.

En la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico teníamos un ángulo de contacto de $103,78^\circ$ y en la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y con velocidad de pasada de 100 mm/s tenemos un ángulo de contacto de 43° a los 3 días de tratamiento, por lo que el porcentaje de variación del ángulo de contacto es del 141% con respecto a la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico. Esto indica que durante este periodo de tiempo de 3 días se produce una reorientación de las especies inestables generadas por el tratamiento de plasma atmosférico en la superficie del material y/o migración de éstas hacia el interior, reduciéndose la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia su humectabilidad. (G. Bhat et al. 2008, F. Leroux et al. 2008, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014) No obstante, los valores de ángulo de contacto siguen siendo bajos, por lo que las superficies de las muestras de polipropileno siguen contando con una elevada activación superficial, al compararlas con la superficie del polipropileno sin tratamiento.

Por otra parte, en la segunda zona comprendida entre los 3 y los 30 días de envejecimiento se observa que la pendiente es mucho mayor, independientemente del líquido de contacto utilizado, ya que las pendientes son muy similares tanto para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire como con atmósfera de nitrógeno. Para las muestras tratada con atmósfera de aire, y tomando el agua como líquido de contacto de referencia se obtiene un valor máximo de ángulo de contacto de $74,48^\circ$ lo que supone un incremento del 71% con respecto a la muestra medida inmediatamente después de realizar el tratamiento con plasma atmosférico. Esto supone que transcurridos 30 días después del tratamiento con plasma atmosférico hay una importante reducción de la humectabilidad de la superficie del polipropileno.

Para la muestra tratada con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s, el ángulo de contacto tras un envejecimiento de 30 días y es de $71,53^\circ$, lo que supone un aumento del 98%. Comparativamente, la recuperación hidrofóbica es más rápida en este periodo de 30 días de envejecimiento, para las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno. Después de 30 días de envejecimiento el ángulo de contacto es de $71,53^\circ$, por lo que se pierde mucha humectabilidad en las superficies del polipropileno, pero continúa siendo más alta que las muestras sin tratamiento con plasma atmosférico ($103,78^\circ$).

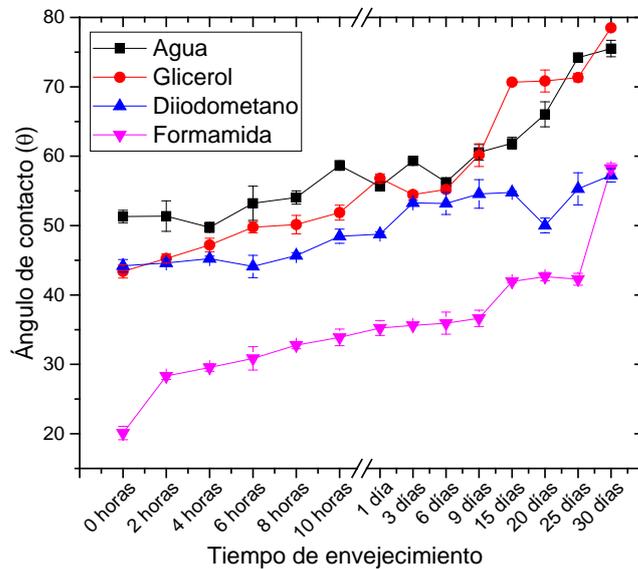


Figura 136.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire.

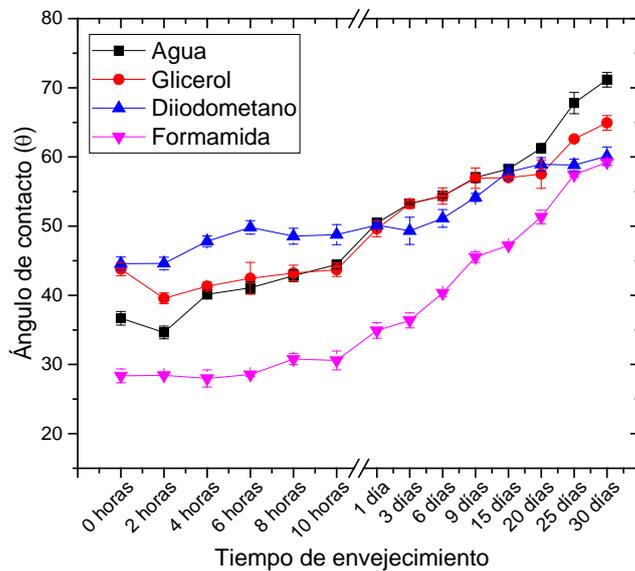


Figura 137.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de nitrógeno.

Las Figura 136 y Figura 137 representan la recuperación hidrofóbica de las superficies de polipropileno tratado a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno respectivamente, en las que se observa como en el caso anterior, dos zonas claramente diferenciadas por tener

distinta pendiente la representación gráfica. En primer lugar para las muestras de polipropileno tratadas con atmósfera de aire (Figura 136), si se considera el agua como líquido de contacto de referencia, tenemos una primera zona comprendida entre las muestras tratadas inmediatamente después de la aplicación del plasma atmosférico hasta las muestras tratadas a 3 días después del tratamiento, en la que el ángulo de contacto alcanza un máximo de $58,20^\circ$. Esto supone un incremento del ángulo de contacto del 13,4%, lo que indica una baja variación de la humectabilidad de la superficie del polipropileno.

Por otra parte para las muestras de polipropileno tratadas con las mismas condiciones pero con atmósfera de nitrógeno hay una primera zona comprendida entre las muestras tratadas inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico hasta las muestras tratadas a 10 h después de la aplicación del tratamiento con plasma atmosférico, en la que el ángulo de contacto alcanza un máximo de $44,44^\circ$. Esto supone un incremento del ángulo de contacto del 21%, indicativo de que las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno pierden antes la humectabilidad en la superficie que las muestras tratadas con atmósfera de aire. También cabe destacar que este primer intervalo donde la variación de humectabilidad es baja, en el caso de las muestras tratadas con nitrógeno es menor (10 horas) que en el caso de las muestras tratadas con atmósfera de aire (24 horas). Pero comparativamente los valores de los ángulos de contacto son menores con atmósfera de nitrógeno.

Por otra parte tenemos una segunda zona en la que la pendiente de la gráfica es mucho mayor tanto en las muestras tratadas con atmósfera de aire como en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. En el caso de las muestras tratadas con atmósfera de aire, transcurridos 30 días de envejecimiento, el ángulo disminuye hasta alcanzar un valor de $75,52^\circ$, lo que supone un aumento del 47,2% con respecto a la muestra medida inmediatamente después del tratamiento. Si lo comparamos la muestra después de 30 días de envejecimiento con la muestra de PP sin tratamiento de plasma ($103,78^\circ$), la muestra envejecida continua teniendo mayor humectabilidad porque el ángulo de contacto es un 27% menor.

Por otra parte para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno, el ángulo alcanza un valor de $71,17^\circ$, lo que supone una disminución del 94% con respecto a las muestras observadas inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico. Si lo comparamos la muestra después de 30 días de envejecimiento con la muestra de PP sin tratamiento de plasma ($103,78^\circ$), la muestra envejecida continua teniendo mayor humectabilidad porque el ángulo de contacto es un 31% menor.

3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE POLIPROPILENO TRATADA CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

De la misma forma que en apartado anterior, a partir del estudio de los ángulos de contacto para cuatro líquidos de distinta polaridad, se obtienen los valores correspondientes a la energía superficial (γ_s), y de sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d).

Las Figura 138 y Figura 139 representan la variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno respectivamente. Se observa una disminución de la energía superficial (γ_s) con el aumento del tiempo debido a la reestructuración de especies químicamente activas producida en la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico. Los valores de energía superficial (γ_s) disminuyen progresivamente en las superficies de las muestras tratadas con plasma atmosférico tanto con atmósfera de aire como con atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de tiempo entre inmediatamente después de someterla al proceso del tratamiento con plasma atmosférico y 30 días de envejecimiento.

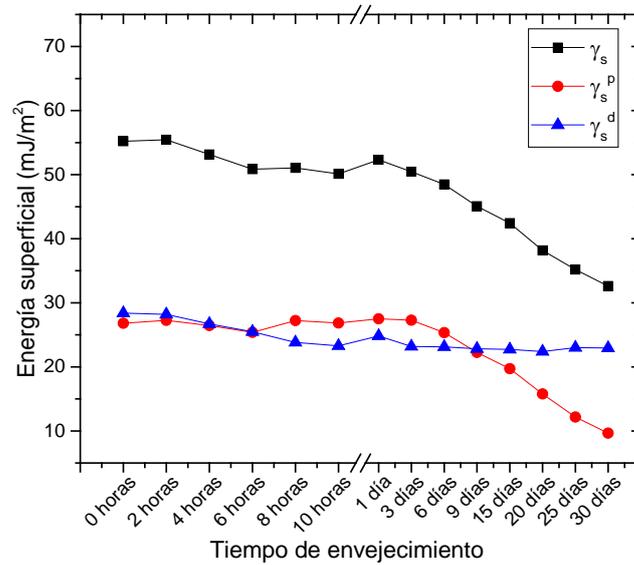


Figura 138.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada.

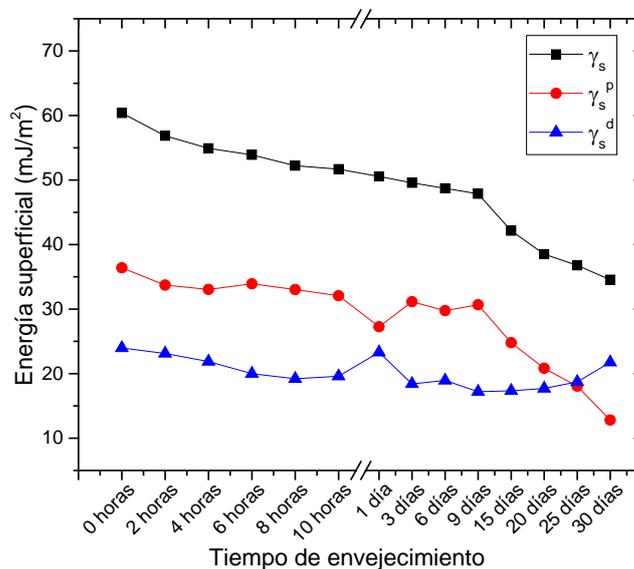


Figura 139.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada.

En concreto pasa de tener una energía superficial (γ_s) máxima de 55,2 mJ/m² a un valor mínimo de 32,6 mJ/m², lo que supone una disminución del 41% en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno y en las mismas condiciones que anteriormente, el valor máximo de la energía superficial (γ_s) es de 60,37 mJ/m² y el valor mínimo es de 34,55 mJ/m², lo que supone una disminución del 42,76%. Comparativamente, el efecto de recuperación hidrofóbica en la superficie de PP por envejecimiento tras el tratamiento de plasma atmosférico, es ligeramente más acentuada cuando se utiliza atmósfera de nitrógeno que con aire. No obstante los valores de la energía superficial tras 30 días desde el procesado con plasma presenta los mismos rangos de valores con nitrógeno, 34,55 mJ/m², y con aire, 32,6 mJ/m².

Al analizar la variación de la componente (γ_s^p) polar, es la que mayor disminución sufre, debido a que la reestructuración molecular se produce básicamente en moléculas que contienen componentes polares como el oxígeno. (J. X. Lei and X. Liao 2001, S. Guimond et al. 2004, C. S. Wong et al. 2009) Esta disminución de la componente polar se produce prácticamente por igual en las muestras tratadas con aire como en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno (Figura 140). Para las muestras tratadas con atmósfera de aire tenemos un valor máximo de la componente polar (γ_s^p) de 26,81 mJ/m² y un valor mínimo de 9,65 mJ/m², lo que supone una disminución de la componente polar (γ_s^p) del 64%. Por otro lado, las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno presentan un valor máximo de la componente polar (γ_s^p) es de 36,39 mJ/m² y el valor mínimo es de 12,80 mJ/m², lo que supone una disminución del 65%. La disminución de la componente (γ_s^p) polar de la energía superficial por el efecto del envejecimiento en condiciones atmosféricas es muy similar tanto para atmósferas de aire como de nitrógeno.

Si se analiza comparativamente la componente polar (γ_s^p) tras 30 días de envejecimiento, se obtiene un valor de 9,65 mJ/m² para las muestras tratadas con aire y un valor de 12,80 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno. Estos valores son mucho mayores que los obtenidos para la componente polar (γ_s^p) en la muestra sin tratamiento: 3,34 mJ/m².

La componente dispersiva (γ_s^d) apenas sufre variación con el paso del tiempo, pasando de un valor máximo de 28,4 mJ/m² a un valor mínimo de 22,9 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de aire lo que supone una disminución del 19%. Para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno se obtiene un valor máximo de la componente dispersiva (γ_s^d) de 23,98 mJ/m² y un valor mínimo de 21,74 mJ/m² lo que supone un decremento del 9,3%. En el caso de la componente dispersiva (γ_s^d) se obtiene un valor de 22,94 mJ/m² para las muestras tratadas con aire y un valor de 21,75 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno, tras 30 días envejecimiento en condiciones atmosféricas. Mientras que para la muestra sin tratamiento atmosférico γ_s^d presenta un valor más de dos veces inferior, 9,48 mJ/m².

Estos resultados ponen de manifiesto la relación existente entre la recuperación hidrofóbica y la pérdida de la componente polar de la energía superficial (γ_s^p) con el tiempo de envejecimiento. Hay que recordar que uno de los principales mecanismos de actuación del plasma atmosférico es el incremento de especies activas en la superficie polimérica tratada. Este mecanismo se cuantifica con el aumento de la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial, y que influye notablemente en el aumento de la humectabilidad. Por lo tanto, la disminución de la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial con el tiempo, significa que van disminuyendo las especies activas en la superficie del polímero tratado con plasma, disminuyendo a su vez la humectabilidad de la misma. (J. X. Lei et al. 2001, N. Inagaki et al. 2004, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014) Este fenómeno se denomina recuperación hidrofóbica. Pero al final del periodo de envejecimiento analizado, 30 días, la energía superficial (γ_s) de las muestras tratadas en atmósfera de aire (32,6 mJ/m²) y atmósfera de nitrógeno (34,55 mJ/m²) son mayores a la energía superficial (γ_s) de la muestra sin tratamiento (12,82 mJ/m²). Hay una importante pérdida de mojabilidad con el paso del tiempo desde la aplicación del tratamiento, pero la superficie del PP tratado continúa teniendo mejor hidrofiliidad que la muestra sin tratamiento. (S. Zanini et al. , S. Guimond and M. R. Wertheimer 2004) Además esta hidrofiliidad es ligeramente superior al tratar las muestras con atmósfera de nitrógeno.

El fenómeno de microabrasión también contribuye a un aumento de los ángulos de contacto, debido al aumento de la rugosidad superficial que provoca este fenómeno. Este efecto físico del tratamiento de plasma atmosférico, tanto con atmósfera de aire como de nitrógeno, y que supone arranque de material no se recupera con el transcurso del tiempo, es permanente. Lo que significa que aunque la energía superficial (γ_s) disminuya mucho con el tiempo transcurrido desde el tratamiento superficial con plasma atmosférico, continúa siendo superior a la energía superficial (γ_s) de las superficies de polipropileno no tratadas. (N. Inagaki et al. 2004, L. Liu et al. 2006, M. R. Sanchis et al. 2007, R. Morent et al. 2008, M. Quitzau et al. 2009)

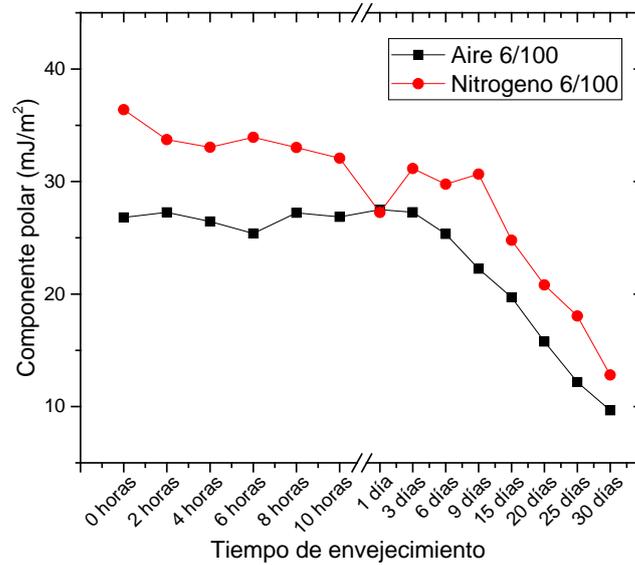


Figura 140.- Variación de la componente polar (γ_s^P) sobre superficies de polipropileno tratado con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

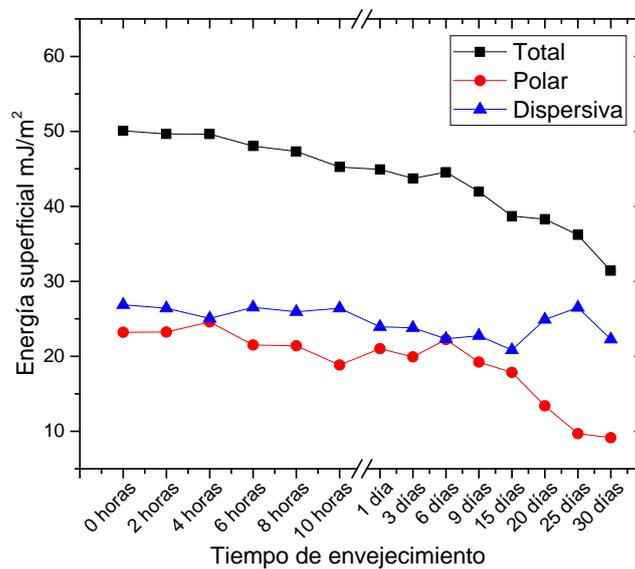


Figura 141.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada.

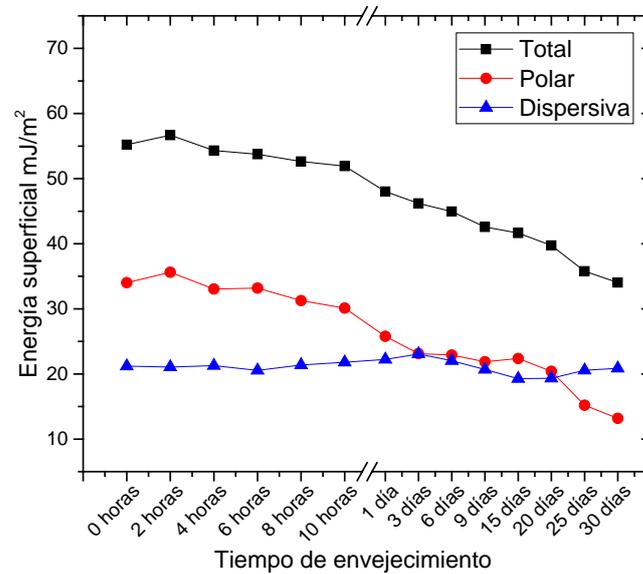


Figura 142.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada.

De la misma forma que en el caso anterior, en las figuras Figura 141 y Figura 142 se representa la variación de la energía superficial, y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) respecto al tiempo transcurrido desde la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Concretamente las condiciones del tratamiento son con distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 300mm/s, con atmósfera de aire (Figura 141) y con atmósfera de nitrógeno (Figura 142).

Gráficamente se puede observar una continua disminución de la energía superficial (γ_s) del polipropileno con el aumento del tiempo transcurrido desde la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Los valores de energía superficial (γ_s) disminuyen progresivamente en las superficies de las muestras tratadas tanto con atmósfera de aire como con atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de tiempo entre inmediatamente después de someterla al proceso del tratamiento con plasma atmosférico y 30 días de envejecimiento.

En concreto pasa de tener una energía superficial (γ_s) de 50,1 mJ/m² a un valor de 31,4 mJ/m² tras 30 días en condiciones atmosféricas, lo que supone una disminución del 37% en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno y en las mismas condiciones que anteriormente, el valor inicial de la energía superficial (γ_s) es de 55,2 mJ/m² y tras 30 días de envejecimiento es de 34,04 mJ/m², lo que supone una disminución del 38%. Comparativamente, el efecto de

recuperación hidrofóbica en la superficie de PP por envejecimiento tras el tratamiento de plasma atmosférico, es prácticamente la misma tanto si se utiliza atmósfera de nitrógeno como de aire. Los valores de la energía superficial tras 30 días desde el procesado con plasma presenta los mismos rangos de valores con nitrógeno, 34 mJ/m², y con aire, 31,4 mJ/m².

Al analizar la variación de la componente (γ_s^p) polar, es la que mayor disminución sufre, debido a que la reestructuración molecular se produce básicamente en moléculas que contienen componentes polares como el oxígeno. (J. X. Lei and X. Liao 2001, S. Guimond and M. R. Wertheimer 2004, C. S. Wong et al. 2009, D. S. Won et al. 2010) Esta disminución de la componente polar se produce prácticamente por igual en las muestras tratadas con aire como en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno (Figura 143). Para las muestras tratadas con atmósfera de aire tenemos un valor inicial de la componente polar (γ_s^p) de 23,2 mJ/m² y un valor tras el envejecimiento de 9,13 mJ/m², lo que supone una disminución de la componente polar (γ_s^p) del 60%. Por otro lado, las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno presentan un valor inicial de la componente polar (γ_s^p) es de 34 mJ/m² y el valor final es de 13,2 mJ/m², lo que supone una disminución del 61%. La disminución de la componente (γ_s^p) polar de la energía superficial por el efecto del envejecimiento en condiciones atmosféricas es muy similar tanto para atmósferas de aire como de nitrógeno.

Si se analiza comparativamente la componente polar (γ_s^p) tras 30 días de envejecimiento, se obtiene un valor de 9,13 mJ/m² para las muestras tratadas con aire y un valor de 13,2 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno. Estos valores son mucho mayores que los obtenidos para la componente polar (γ_s^p) en la muestra sin tratamiento: 3,34 mJ/m².

Al igual que ocurría en el caso anteriormente analizado, la componente dispersiva (γ_s^d) apenas sufre variación con el paso del tiempo, pasando de un valor inicial de 26,9 mJ/m² a un valor tras 30 días de envejecimiento de 22,3 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de aire, lo que supone una disminución del 17%. Para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno se obtiene un valor de la componente dispersiva (γ_s^d) sobre la muestra recién tratada con plasma de 21,2 mJ/m² y un valor de 20,8 mJ/m² tras el periodo de envejecimiento atmosférico, lo que supone un decremento de solo el 1,6%. En el caso de la componente dispersiva (γ_s^d) se obtiene un valor de 22,3 mJ/m² para las muestras tratadas con aire y un valor de 20,8 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno, tras 30 días envejecimiento en condiciones atmosféricas. Mientras que para la muestra sin tratamiento atmosférico γ_s^d presenta un valor más de dos veces inferior, 9,48 mJ/m².

Estos resultados vuelven a corroborar la relación existente entre la recuperación hidrofóbica y la pérdida de la componente polar de la energía superficial (γ_s^p) con el

tiempo de envejecimiento. Como ya se ha visto anteriormente, la disminución de la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial con el tiempo, significa que van disminuyendo las especies activas en la superficie del polímero tratado con plasma, disminuyendo a su vez la humectabilidad de la misma. (J. X. Lei and X. Liao 2001, S. Guimond and M. R. Wertheimer 2004, N. Inagaki et al. 2004, L. Liu et al. 2006, M. R. Sanchis et al. 2007, U. Little et al. 2009, M. Quitzau et al. 2009, V. Fombuena et al. 2014) No obstante, al final del periodo de envejecimiento analizado, 30 días, la energía superficial (γ_s) de las muestras tratadas en atmósfera de aire (31,4 mJ/m²) y atmósfera de nitrógeno (34,04 mJ/m²) son mayores a la energía superficial (γ_s) de la muestra sin tratamiento (12,82 mJ/m²). Hay una importante pérdida de mojabilidad con el paso del tiempo desde la aplicación del tratamiento, pero la superficie del PP tratado continúa teniendo mejor hidrofiliidad que la muestra sin tratamiento. (S. Zanini et al. , S. Guimond and M. R. Wertheimer 2004, R. Morent et al. 2008) Además esta hidrofiliidad es ligeramente superior al tratar las muestras con atmósfera de nitrógeno, y ligeramente inferior a las muestras tratadas en condiciones de menor velocidad de pasada, 100 mm/s, como se ha visto con anterioridad.

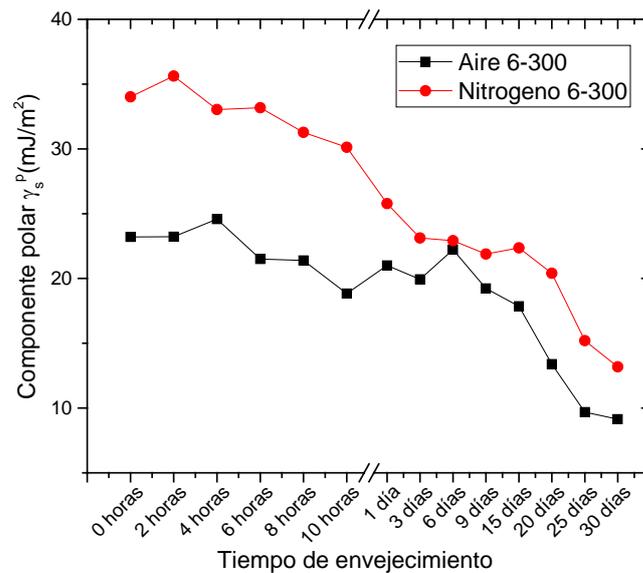


Figura 143.- Variación de la componente polar (γ_s^p) sobre superficies de polipropileno tratado con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

3.3. CONCLUSIONES PARCIALES.

La variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento mediante el estudio de los cambios que sufren las energías superficiales, pone de manifiesto que los efectos de mejora de hidrofiliidad conseguidos en la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno no presentan durabilidad a lo largo del tiempo. En condiciones normales de temperatura y humedad relativa (25°C; 25%HR) hay una importante pérdida de mojabilidad superficial a medida que transcurre el tiempo. La componente polar (γ_s^P) de la energía superficial (γ_s) es la que más repercute en esta pérdida de humectabilidad, debido a la pérdida de la funcionalización y/o activación superficial del polipropileno conseguida con el tratamiento de plasma atmosférico. La inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma atmosférico es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el aire o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura del polipropileno, 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 recuperación hidrofóbica.

En el estudio del envejecimiento sobre las condiciones más favorables de tratamiento (distancia sustrato/boquilla 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s) tanto para atmósferas de aire como de nitrógeno, se observa una disminución de la energía superficial (γ_s) con el aumento del tiempo debido a la reestructuración de especies químicamente activas producida en la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico. Los valores de energía superficial (γ_s) disminuyen progresivamente en las superficies de las muestras tratadas con plasma atmosférico tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de tiempo entre inmediatamente después de someterla al proceso del tratamiento con plasma atmosférico y 30 días de envejecimiento.

Al final del periodo de envejecimiento analizado, 30 días, la energía superficial (γ_s) de las muestras tratadas en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno son mayores a la energía superficial (γ_s) de la muestra sin tratamiento. Hay una importante pérdida de mojabilidad con el paso del tiempo desde la aplicación del tratamiento, pero la superficie del PP tratado continúa teniendo mejor hidrofiliidad que la muestra sin tratamiento. Además esta hidrofiliidad es ligeramente superior al tratar las muestras con atmósfera de nitrógeno.

El fenómeno de microabrasión también contribuye a un aumento de los ángulos de contacto, debido al aumento de la rugosidad superficial que provoca este fenómeno. Este efecto físico del tratamiento de plasma atmosférico, tanto con atmósfera de aire

como de nitrógeno, y que supone arranque de material no se recupera con el transcurso del tiempo, es permanente. Lo que significa que aunque la energía superficial (γ_s) disminuya mucho con el tiempo transcurrido desde el tratamiento superficial con plasma atmosférico, continúa siendo superior a la energía superficial (γ_s) de las superficies de polipropileno no tratadas

El tiempo óptimo de almacenamiento del sustrato de polipropileno en una implantación industrial después de ser tratado con la tecnología de plasma atmosférico dependerá de las necesidades requeridas por la pieza. Pero a nivel general las piezas tratadas con plasma atmosférico, tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno, pueden ser almacenadas durante un periodo de 3 días ya que en este periodo se produce una baja disminución de la energía superficial (γ_s) y su componente polar (γ_s^P), manteniendo propiedades de hidrofiliidad del polipropileno adecuadas para aplicaciones en adhesión óptimas.

V. CONCLUSIONES.

1. CONCLUSIONES.

Según los resultados obtenidos en el presente estudio y a la vista de los resultados obtenidos se puede llegar a las siguientes conclusiones.

- Se ha cuantificado el efecto del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno en la mejora de las propiedades adhesivas del polipropileno.
- Las distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y las velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s en la utilización del tratamiento de plasma atmosférico tanto con atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno son las que tienen una mayor eficiencia en cuanto a la activación superficial del sustrato de polipropileno.
- La funcionalización de la superficie proporciona un aumento de la humectabilidad de las muestras de polipropileno por injerto de especies polares en la superficie del polipropileno.
- Mediante los ensayos de pelado y cizalla se demuestra que el tratamiento con plasma atmosférico tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno incrementa las propiedades adhesivas del sustrato de polipropileno.
- Mediante el estudio de envejecimiento del sustrato de polipropileno después de ser tratado con plasma atmosférico tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno se llega a la conclusión de que la modificación superficial producida en el tratamiento con plasma atmosférico no es un proceso permanente en el tiempo.
- Se ha demostrado que el tratamiento con plasma atmosférico es un método eficaz desde un punto de vista técnico y medioambiental por no generar residuos y no contaminar el medioambiente. Estos mecanismos favorecen posteriores procesos requeridos por la industria como impregnación de tintes, pinturas o mejora de propiedades adhesivas del polipropileno.

RESPECTO A LA OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL POLIPROPILENO.

Se ha estudiado la influencia de la distancia sustrato/boquilla y velocidad de pasada mediante el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

- La humectabilidad de la superficie del polipropileno mejora con el tratamiento con plasma atmosférico utilizando tanto atmósfera de aire como atmósfera de nitrógeno. Tomando como referencia el agua como líquido de contacto, las

medidas del ángulo de contacto varían desde un valor inicial de $103,74^\circ$ para la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico hasta un valor de $43,50^\circ$ después del tratamiento más agresivo de velocidad de pasada y distancia sustrato/boquilla, lo que supone un descenso del 58% para el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire. Para el caso del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno se obtiene un valor de $32,90^\circ$ después del tratamiento más agresivo de distancia sustrato/boquilla y velocidad de pasada, lo que supone un descenso del 68%. Por tanto 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.

- El valor inicial de energía superficial (γ_s) para la muestra sin tratamiento es de $12,82 \text{ mJ/m}^2$ y se incrementa hasta $55,20 \text{ mJ/m}^2$ para las muestras tratadas en atmósfera de aire y $60,41 \text{ mJ/m}^2$ para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno después de tratamientos a bajas velocidades y bajas distancias. Al igual que en los ángulos de contacto, la mejora en los valores de energía superficial (γ_s) se consigue para bajas velocidades de tratamiento y bajas distancias entre la fuente generadora de plasma y el sustrato.
- El incremento de la componente polar (γ_s^p) es indicativo de que uno de los principales mecanismos de actuación del tratamiento con plasma atmosférico es la activación de la superficie mediante inserción de grupos polares. Numéricamente se observan incrementos desde $3,14 \text{ mJ/m}^2$ de la muestra del polipropileno sin tratamiento a valores de $26,80 \text{ mJ/m}^2$ para las muestras tratadas con atmósfera de aire y valores de $36,40 \text{ mJ/m}^2$ para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno, después del tratamiento a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s.

RESPECTO A LA IDENTIFICACIÓN DE MECANISMOS DE ACTUACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA SUPERFICIE DEL POLIPROPILENO.

- Se pone de manifiesto que la funcionalización de la superficie no es el único mecanismo de actuación del tratamiento con plasma atmosférico mediante el estudio de la pérdida de peso de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico. 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 sustrato 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 peso del 0,065‰ para las muestras tratadas con atmósfera de aire y una pérdida de peso del 0,097‰ para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. A medida que el tratamiento se vuelve

menos agresivo, la pérdida de peso es inferior. La pérdida de peso es más significativa con el tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno.

- A medida que se disminuye la velocidad de pasada y la distancia sustrato/boquilla del tratamiento con plasma atmosférico se produce un incremento de los valores de la rugosidad superficial (R_{rms}) de 18,14 nm para una muestra sin tratamiento hasta valores de 184,43 nm para las muestras tratadas en atmósfera de aire y de 151,74 nm para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno, para el sustrato de polipropileno tratado a 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad. A medida que aumentan las distancias sustrato/boquilla y velocidad de pasada, se observa una disminución de la rugosidad.
- En el estudio de la actividad superficial mediante FTIR-ATR, al comparar el espectro de la muestra sin tratamiento atmosférico con los espectros de las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno se observa que aparecen unas ondas de banda ancha en torno a 1738 cm^{-1} , correspondiente a enlaces de tipo C=O y ondas de banda ancha en torno a 3650 y 3300 cm^{-1} correspondientes a enlaces de tipo O-H, estos enlaces son característicos en las muestras tratadas con plasma atmosférico y tienen mayor intensidad conforme el tratamiento con plasma atmosférico es más agresivo.
- El estudio de los espectros XPS obtenidos en las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico, 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 400 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, debido al incremento en la superficie de la muestra de especies activas con presencia de oxígeno. Por otro lado la cantidad de especies activas con presencia de nitrógeno es significativamente menor siendo mayor en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno 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 en atmósfera de aire se basa en la inserción de diferentes especies que contienen oxígeno. Cuantitativamente la inserción de oxígeno llega a valores del 29% atómico para una muestra tratada a 6 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 polipropileno.

Con respecto a las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno, al igual que en las muestras tratadas con atmósfera de aire, la activación superficial es producida por la inserción de especies activas que contienen oxígeno y nitrógeno. En este caso el valor máximo de oxígeno es de un 25% para la muestra tratada en atmósfera de aire y en condiciones de tratamiento de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y velocidad de pasada de 100 mm/s, para la muestra tratada en atmósfera de nitrógeno el porcentaje de oxígeno es del 29,1% en las mismas condiciones de tratamiento. Por su parte, los mayores niveles de nitrógeno se obtienen también en las condiciones de mayor agresividad del tratamiento (distancias sustrato/boquilla de 6 mm, velocidad de pasada de 100 mm/s) alcanzando un 2,76% en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. A medida que aumenta la distancia y la velocidad, el porcentaje de oxígeno y nitrógeno disminuye a un valor del 19,2 % y 1,8% respectivamente.

- 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 O/C aumenta, superando el 0,42% en las muestras tratadas con atmósfera de aire y se incrementa hasta 0,35% para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. 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 los distintos tipos de tratamiento con plasma atmosférico.

RESPECTO A LA CUANTIFICACIÓN DE LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES ADHESIVA DEL POLIPROPILENO.

- Al realizar el tratamiento con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s, se consigue pasar de una fuerza de pelado de 21,2 N para las muestras de polipropileno sin tratamiento, a valores de 60,81 N para las muestras tratadas en atmósfera de aire y un valor de 80,31 N para las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno. Todas las condiciones de tratamiento con plasma atmosférico mejoran las propiedades adhesivas respecto a las muestras sin tratamiento, aunque a medida que se incrementan las distancias sustrato/boquilla y las velocidades de pasada la fuerza de pelado necesaria para separar los dos sustratos de polipropileno es menor.
- Mediante la realización de ensayos de cizalla se observa la misma tendencia. Mientras que la unión de dos sustratos de polipropileno sin tratamiento posee una resistencia a la cizalla de 0,16 MPa, la muestra tratada a 6 mm de distancia

sustrato/boquilla y velocidad de pasada de 100 mm/s, consigue un valor de 0,72 MPa para las muestras tratadas en atmósfera de aire y un valor de 0,78 MPa para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno. De nuevo, todas las condiciones de velocidad y distancia consiguen mejorar las propiedades adhesivas de los sustratos de polipropileno. A medida que se aumenta la velocidad y la distancia las fuerzas máximas de las uniones adhesivas registradas es menor.

- Mediante el estudio morfológico de la superficie del polipropileno después de realizar los ensayos de pelado en “T” y cizalla, se aprecia como a bajas velocidades y distancias la superficie del poliuretano se caracteriza por ser rugosa, 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.
- 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 y 300 mm/s son las condiciones que mejores propiedades adhesivas aportan al sustrato de polipropileno.

RESPECTO AL ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS DE POLIPROPILENO TRATADAS MEDIANTE EL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

- Al realizar el estudio de envejecimiento de las muestras de polipropileno tratadas previamente a diferentes condiciones de velocidad de pasada y distancia sustrato/boquilla, 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 tomando el agua como líquido de contacto de referencia, que en una muestra analizada inmediatamente después del tratamiento y una envejecida a 25°C de temperatura y 25% de humedad relativa durante 30 días, pasa de un valor de 43,5° para la muestra de polipropileno medida inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire y 36,2° en las muestras tratadas con nitrógeno, a valores de 74,48° para la muestra tratada con atmósfera de aire y valor de 71,53° para la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s. 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 (γ_s) disminuye conforme aumenta el tiempo de envejecimiento de las muestras, lo que repercute en una pérdida de hidrofiliidad. Para el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire se tiene un valor de la energía superficial (γ_s) inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico de $55,21 \text{ mJ/m}^2$ y transcurridos 30 días después del tratamiento el valor de la energía superficial (γ_s) disminuye hasta $32,60 \text{ mJ/m}^2$. Por otra parte para el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico, se tiene un valor de la energía superficial (γ_s) de $60,37 \text{ mJ/m}^2$ y transcurridos 30 días después del tratamiento el valor de la energía superficial (γ_s) disminuye hasta $34,55 \text{ mJ/m}^2$ en condiciones de tratamiento de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y 100 mm/s de velocidad de desplazamiento.
- Al comparar la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial (γ_s) de las superficies del polipropileno tratadas con atmósfera de aire en el periodo comprendido entre inmediatamente después del tratamiento y los 3 días de tratamiento, en las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire la componente polar (γ_s^p) se reduce un 1,7%, mientras que para las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno en las mismas condiciones de tratamiento hay una reducción de la componente polar (γ_s^p) del 14%. Se observa que transcurridos 3 días de envejecimiento aunque el porcentaje de disminución de la componente polar (γ_s^p) es mayor en las muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno el valor de la componente polar (γ_s^p) ($31,15 \text{ mJ/m}^2$) es mayor que en las muestras tratadas con atmósfera de aire ($26,35 \text{ mJ/m}^2$), por lo que se deduce que es más idóneo el tratamiento con atmósfera de nitrógeno.
- Del análisis de la recuperación hidrofóbica de las muestras de polipropileno se demuestra la vital importancia de tener en cuenta el proceso de envejecimiento a la hora de implantar la técnica de tratamiento con plasma atmosférico en posteriores procesos industriales, ya que se demuestra como el tratamiento con plasma atmosférico 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 polipropileno tratado mediante plasma atmosférico va a depender de las solicitaciones a las que esté destinada la unión adhesiva final.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Abdel-Bary (2003). "Handbook of Plastic Films." Rapra Technology Limited.

Abenojar, J., R. Torregrosa-Coque, M. A. Martinez and J. M. Martin-Martinez (2009). "Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma." Surface & Coatings Technology **203**(16): 2173-2180.

Albella, J. M. (2004). Láminas Delgadas y Recubrimientos.

Allen, K. W. (1992). Joining of Plastics.

Anders, A. (2005). "Plasma and ion sources in large area coating: A review." Surface & Coatings Technology **200**(5-6): 1893-1906.

Armagan, O. G., B. K. Kayaoglu, H. C. Karakas and F. S. Guner (2013). "Improving the Adhesion Strength of Polypropylene Nonwoven Laminated Fabrics Using Low-Pressure Plasma." Fibres & Textiles in Eastern Europe **21**(3): 96-101.

Armagan, O. G., B. K. Kayaoglu, H. C. Karakas and F. S. Guner (2014). "Adhesion strength behaviour of plasma pre-treated and laminated polypropylene nonwoven fabrics using acrylic and polyurethane-based adhesives." Journal of Industrial Textiles **43**(3): 396-414.

Ashby, M. (2008). Engineering Materials 1. An Introduction to Properties, Applications and Design.

Awaja, F., M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, R. Brynolf and P. J. Pigram (2008). "Surface properties of polypropylene following a novel industrial surface-treatment process." Surface and Interface Analysis **40**(11): 1454-1462.

Awaja, F., M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox and P. J. Pigram (2009). "Adhesion of polymers." Progress In Polymer Science **34**(9): 948-968.

Balart, J., V. Fombuena, J. M. España, L. Sanchez-Nacher and R. Balart (2012). "Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment." Materials & Design **33**: 1-10.

Baltazar-Y-Jimenez, A. and A. Bismarck (2007). "Surface modification of lignocellulosic fibres in atmospheric air pressure plasma." Green Chemistry **9**(10): 1057-1066.

Bewilogua, K. (2009). "Surface technology for automotive engineering." Cirp Annals-Manufacturing Technology **58**(2): 608-627.

Bhat, G., R. R. Hegde, M. G. Kamath and B. Deshpande (2008). "Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens." Journal of Engineered Fibers and Fabrics **3**(3): 22-34.

Bhatnagar, N., S. Jha, S. Bhowmik, G. Gupta, J. B. Moon and C. G. Kim (2012). "Physico-chemical characteristics of high performance polymer modified by low and atmospheric pressure plasma." Surface Engineering and Applied Electrochemistry **48**(2): 117-126.

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.

Bonizzoni, G. and E. Vassallo (2002). "Plasma physics and technology; industrial applications." Vacuum **64**(3-4): 327-336.

Borcia, C., G. Borcia and N. Dumitrascu (2008). "Plasma induced surface modification in relation to polymer characteristics." Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **10**(3): 675-679.

Borcia, G. and A. Anderson (2003). "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II." Applied Surface Science **225**(1-4): 203-214.

Borcia, G., C. A. Anderson and N. M. D. Brown (2004). "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II." Applied Surface Science **225**(1-4): 186-197.

Borcia, G. and N. M. D. Brown (2007). "Hydrophobic coatings on selected polymers in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge." Journal of Physics D-Applied Physics **40**(7): 1927-1936.

Borris, J., A. Dohse, A. Hinze, M. Thomas, C.-P. Klages, A. Moebius, D. Elbick and E.-R. Weidlich (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.

Borris, J., A. Dohse, A. Hinze, M. Thomas, C. P. Klages, A. Mobius, D. Elbick and E. R. Weidlich (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.

Bozaci, E., K. Sever, A. Demir, Y. Seki, M. Sarikanat and E. Ozdogan (2009). "Effect of the Atmospheric Plasma Treatment Parameters on Surface and Mechanical Properties of Jute Fabric." Fibers And Polymers **10**(6): 781-786.

Bronco, S., M. Bertoldo, E. Taburoni, C. Cepek and M. Sancrotti (2004). "The effects of cold plasma treatments on LDPE wettability and curing kinetic of a polyurethane adhesive." Macromolecular Symposia **218**: 71-80.

Brzezinski, S., S. Polowinski, D. Kowalczyk and G. Malinowska (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.

Bullett, N. A., D. P. Bullett, F. E. Truica-Marasescu, S. Lerouge, F. Mwale and M. R. Wertheimer (2004). "Polymer surface micropatterning by plasma and VUV-photochemical modification for controlled cell culture." Applied Surface Science **235**(4): 395-405.

Camacho, W. and S. Karlsson (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.

Canal, C. (2008). "Low temperature plasma treatments of textiles." Informacije Midem-Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials **38**(4): 244-251.

Centro español de plasticos (2014). Estudio del sector plástico edición 2014. Barcelona, Centro español del plástico.

Coats, A. W. and J. P. Redfern (1965). Kinetic parameters from thermogravimetric data. II.

- Cui, N. Y. and N. M. D. Brown (2002). "Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma." Applied Surface Science **189**(1-2): 31-38.
- Cui, N. Y., D. J. Upadhyay, C. A. Anderson, B. J. Meenan and N. M. D. Brown (2007). "Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement." Applied Surface Science **253**(8): 3865-3871.
- Charsley, E. L. and S. Warrington (1992). Thermal analysis, techniques and applications.
- Chen, T.-H., C.-H. Liu, J.-t. Teng, C.-H. Su, C. Huang, H.-L. Sheu and S. Lin (2009). "Atmospheric-pressure spin plasma jets processing of polymethylmethacrylate surface using experimental design methodology." Surface and Interface Analysis **41**(11): 886-892.
- Chen, T. H., C. H. Liu, J. T. Teng, C. H. Su, C. Huang, H. L. Sheu and S. Lin (2009). "Atmospheric-pressure spin plasma jets processing of polymethylmethacrylate surface using experimental design methodology." Surface And Interface Analysis **41**(11): 886-892.
- Cheng, C., L. Y. Zhang and R. J. Zhan (2006). "Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet." Surface & Coatings Technology **200**(24): 6659-6665.
- Choi, H. S., V. V. Rybkin, V. A. Titov, T. G. Shikova and T. A. Ageeva (2006). "Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene." Surface & Coatings Technology **200**(14-15): 4479-4488.
- Chung, Y. M., M. J. Jung, J. G. Han, M. W. Lee and Y. M. Kim (2004). "Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property." Thin Solid Films **447**: 354-358.
- De Geyter N, Morent R, Leys C, L. Gengembre, E. Payen, S. Van Vlierberghe and E. Schacht (2008). "DBD treatment of polyethylene terephthalate: Atmospheric versus medium pressure treatment." Surface & Coatings Technology **202**(13): 3000-3010.
- De Geyter, N., R. Morent, T. Jacobs, F. Axisa, L. Gengembre, C. Leys, J. Vanfleteren and E. Payen (2009). "Remote Atmospheric Pressure DC Glow Discharge Treatment for Adhesion Improvement of PDMS." Plasma Processes and Polymers **6**: S406-S411.
- De Geyter, N., R. Morent and C. Leys (2008). "Pressure dependence of helium DBD plasma penetration into textile layers." Ieee Transactions on Plasma Science **36**(4): 1308-1309.
- Debnath Subir, Ranade Rahul, Wunder StephanienL., Baran George R. and Z. Jianming (2004). "Chemical Surface Treatment of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Improved Adhesión to Methacrylate Resins." Wiley InterScience.
- Denes, F. S. and S. Manolache (2004). "Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science." Progress in Polymer Science **29**(8): 815-885.
- Douglas, C. H. (1999). "High velocity flame surface treatment: effect of intensity, fuel mix, and web speed on surface energy." Polymers, laminations and coating conference: 445-450.
- 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.
- Duan, Y. X., C. Huang and Q. S. Yu (2007). "Cold plasma brush generated at atmospheric pressure." Review Of Scientific Instruments **78**(1).

Dubreuil, M. F. and E. M. Bongaers (2008). "Use of atmospheric pressure plasma technology for durable hydrophilicity enhancement of polymeric substrates." Surface & Coatings Technology **202**(20): 5036-5042.

Dudek, M. M., R. P. Gandhiraman, C. Volcke, S. Daniels and A. J. Killard (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.

Dunn, D. J. (2003). Adhesives and Sealants - Technology, Applications and Markets.

Ebnesajjad, S. (2011). Handbook of Adhesives and Surface Preparation, Technology, Applications and Manufacturing.

Encinas, N. (2009). Estudio Estadístico del comportamiento mecánico de adhesivos elásticos sobre superficies poliméricas. M. Universidad Carlos III. Alacant.

Esen, P., C. Riccardi, S. Zanini, M. Tontini, G. Poletti and F. Orsini (2005). "Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure." Surface & Coatings Technology **200**(1-4): 664-667.

Esen, P., S. Zanini and C. Riccardi (2007). "Plasma processing for surface optical modifications of PET films." Vacuum **82**(2): 232-235.

Farris, S., S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duo, S. Mancinelli and L. Piergiovanni (2010). "The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review." Polymer **51**(16): 3591-3605.

Fombuena-Borras, V., T. Boronat-Vitoria, O. Fenollar-Gimeno, L. Sanchez-Nacher and D. Garcia-Sanoguera (2012). "Optimization of atmospheric plasma treatment of LDPE sheets." Dyna **87**(5): 549-557.

Fombuena, V., D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, R. Balart and T. Boronat (2014). "Optimization of atmospheric plasma treatment of LDPE films: influence on adhesive properties and ageing behavior." Journal of Adhesion Science and Technology **28**(1): 97-113.

Friedrich, J., R. Mix, R. D. Schulze and A. Rau (2010). "Ultra-Thin Polymer Layer Deposition by Aerosol-Dielectric Barrier Discharge (DBD) and Electro spray Ionization (ESI) at Atmospheric Pressure." Journal of Adhesion Science and Technology **24**(7): 1329-1350.

Gancarz (2003). "Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization - II. Amines plasma." European Polymer Journal.

Gao, S. H., K. S. Zhou, M. K. Lei and L. S. Wen (2009). "Comparative Study of the Superhydrophobic-Modification of Silicone Rubber Surfaces by CF₄ ICP and CCP." Plasma Processes And Polymers **6**(8): 530-536.

Gao Zhiqiang, Sun Jie, Peng Shujing, Yao Lan and Q. Yiping (2009). "Surface Modification of a Polyamide 6 Film by He/cF₄ Plasma Using Atmospheric Pressure Plasma Jet." Applied Surface Science **256**: 1496-1501.

Gao, Z. Q., J. Sun, S. J. Peng, L. Yao and Y. P. Qiu (2009). "Surface modification of a polyamide 6 film by He/CF₄ plasma using atmospheric pressure plasma jet." Applied Surface Science **256**(5): 1496-1501.

García-Martín, C., V. Andreu-Gómez and J. M. Martín Martínez (2010). "Surface modification of vulcanized styrene-butadiene rubber with trichloroisocyanuric acid solutions of different active chlorine contents." Adhesion and adhesives **30**: 550-558.

Garg, S., C. Hurren and A. Kaynak (2007). "Improvement of adhesion of conductive polypyrrole coating on wool and polyester fabrics using atmospheric plasma treatment." Synthetic Metals **157**(1): 41-47.

Gesche, R., R. Kovacs and J. Scherer (2005). "Mobile plasma activation of polymers using the plasma gun." Surface & Coatings Technology **200**(1-4): 544-547.

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 Politécnica de Valencia.

Gomathi, N., D. Mishra, T. K. Maiti and S. Neogi (2009). "Enhanced Cell Adhesion to Helium Plasma-Treated Polypropylene." Journal of Adhesion Science and Technology **23**(13-14): 1861-1874.

Gomathi N., N. S. (2009). "Surface Modification of Polypropylene Using Argon Plasma: Statistical Optimization of The Process Variables." Applied Surface Science **255**: 7590-7600.

Gonzalez, E. and R. F. Hicks (2010). "Surface Analysis of Polymers Treated by Remote Atmospheric Pressure Plasma." Langmuir **26**(5): 3710-3719.

Gorgieva, S., M. Modic, B. Dovgan, M. Kaisersberger-Vincek and V. Kokol (2015). "Plasma-activated polypropylene mesh-gelatin scaffold composite as potential implant for bioactive hernia treatment." Plasma Processes and Polymers **12**(3): 237-251.

Green, M. D., F. J. Guild and R. D. Adams (2002). "Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M." International Journal of Adhesion and Adhesives **22**(1): 81-90.

Grimblot, J., B. Mutel, V. Moineau, T. Colson, O. Dessaux and P. Goudmand (2000). "Comparative study by XPS of nitrogen and oxygen implantation in different carbonaceous polymers using flowing nitrogen plasma." Surface and Interface Analysis **30**(1): 415-419.

Guimond, S. and M. R. Wertheimer (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.

Han, G.-J., S.-N. Chung, B.-H. Chun, C.-K. Kim, K.-H. Oh and B.-H. Cho (2012). "Effect of the Applied Power of Atmospheric Pressure Plasma on the Adhesion of Composite Resin to Dental Ceramic." Journal of Adhesive Dentistry **14**(5): 461-469.

Hellerich, W., G. Harsch and S. Haenle (1992). Guia de materiales plásticos. Barcelona, Hanser.

Heyse, P., R. Dams, S. Paulussen, K. Houthofd, K. Janssen, P. A. Jacobs and B. F. Sels (2007). "Dielectric barrier discharge at atmospheric pressure as a tool to deposit versatile organic coatings at moderate power input." Plasma Processes and Polymers **4**(2): 145-157.

Hollander, A. and S. Kropke (2009). "Surface Modification with Pressure Pulse Plasmas." Plasma Processes And Polymers **6**(6-7): 451-459.

Hong, S. I., K. B. Kim, Y. Lee, S. Y. Cho, J. A. Ko, S. K. Hong and H. J. Park (2009). "Surface Modification of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Treated with Plasma Source Ion Implantation." Journal Of Applied Polymer Science **113**(5): 2988-2996.

Hossain, M. M., A. S. Herrmann and D. Hegemann (2006). "Plasma hydrophilization effect on different textile structures." Plasma Processes and Polymers **3**(3): 299-307.

Hruska, Z. and X. Lepo (2000). "Ageing of the oxyfluorinated polypropylene surface: evolution of the acid-base surface characteristics with time." Journal of Fluorine Chemistry.

Huang, C., Y. C. Chang and S. Y. Wu (2010). "Contact angle analysis of low-temperature cyclonic atmospheric pressure plasma modified polyethylene terephthalate." Thin Solid Films **518**(13): 3575-3580.

Hwang, Y. J., S. Matthews, M. McCord and M. Bourham (2004). "Surface modification of organic polymer films treated in atmospheric plasmas." Journal of the Electrochemical Society **151**(7): C495-C501.

Hwang, Y. J., Y. Qiu, C. Zhang, B. Jarrard, R. Stedeford, J. Tsai, Y. C. Park and M. McCord (2003). "Effects of atmospheric pressure helium/air plasma treatment on adhesion and mechanical properties of aramid fibers." Journal of Adhesion Science and Technology **17**(6): 847-860.

Hyeop, H. M., P. Jegal Jong, W. Park Ki, H. Choi Jai and K. Baik Hong (2007). "Surface Modification for Adhesion Enhancement of PET-Laminated Steel Using Atmospheric Pressure Plasma." Surface & Coatings Technology **201**: 4948-4952.

IHC (1990). Materials Handbook "Adhesives and Sealants".

Inagaki, N., K. Narushim, N. Tuchida and K. Miyazak (2004). "Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces." Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics **42**(20): 3727-3740.

Ionita, E. R., M. D. Ionita, E. C. Stancu, M. Teodorescu and G. Dinescu (2009). "Small size plasma tools for material processing at atmospheric pressure." Applied Surface Science **255**(10): 5448-5452.

Jacobs, T., R. Morent, N. De Geyter and C. Leys (2009). "Effect of He/CF₄ DBD Operating Parameters on PET Surface Modification." Plasma Processes And Polymers **6**: S412-S418.

Jorda-Vilaplana, A., V. Fombuena, D. Garcia-Garcia, M. D. Samper and L. Sanchez-Nacher (2014). "Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment." European Polymer Journal **58**: 23-33.

Jung, Y. K., T. Y. Kim, S. J. Park and S. Y. Lee (2010). "Metabolic Engineering of Escherichia coli for the Production of Polylactic Acid and Its Copolymers." Biotechnology and Bioengineering **105**(1): 161-171.

Takei, R., A. Ogino, F. Iwata and M. Nagatsu (2010). "Production of ultrafine atmospheric pressure plasma jet with nano-capillary." Thin Solid Films **518**(13): 3457-3460.

Kaminsky, W. (2013). Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I Polyethylene and Polypropylene Preface. Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene. W. Kaminsky. **257**: V-VI.

- Kan, C. W. and C. W. M. Yuen (2009). "A comparative study of wool fibre surface modified by physical and chemical methods." Fibers And Polymers **10**(5): 681-686.
- Keidar, M. and Beilis, II (2009). "Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes." Journal Of Applied Physics **106**(10).
- Khunova, V., J. Hurst, I. Janigova and V. Smatko (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.
- Kilic, B., A. C. Aksit and M. Mutlu (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.
- Kinloch., A. J. (1987). " Adhesion and adhesives science and technology." Chapman and hall: 101-139.
- Ko, T. M. and S. L. Cooper (1993). "Serface-properties and platelet-adhesion characteristics of acrylic-acid and allylamine plasma-treated polyetilene." Journal Of Applied Polymer Science **47**(9): 1601-1619.
- Kostov, K. G., T. M. C. Nishime, L. R. O. Hein and A. Toth (2013). "Study of polypropylene surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies." Surface & Coatings Technology **234**: 60-66.
- Krishnan, K. and S. L. Hill (1990). Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy. San Diego.
- Kumar, R. (2007). "Comparative study of surface free energy and surface resistivity of polypropylene and polystyrene thin films after DC plasma treatment." Polimery **52**(5): 336-339.
- Kumar, R., R. K. Singh, M. Kumar and S. K. Barthwal (2007). "Effect of DC glow discharge treatment on the surface energy and surface resistivity of thin film of polypropylene." Journal of Applied Polymer Science **104**(2): 767-772.
- Kurek , A. P., M. E. Rosso Dotto, N. Sellin and H. d. A. P. Henrique (2015). "Chemical surface treatment and metallization of ABS, PCV and PVC/ABS blends." Polímeros **25**: 212-218.
- Labay, C., C. Canal and M. J. Garcia-Celma (2010). "Influence of Corona Plasma Treatment on Polypropylene and Polyamide 6.6 on the Release of a Model Drug." Plasma Chemistry and Plasma Processing **30**(6): 885-896.
- Lachmann, K., B. Michel and C. P. Klages (2009). "Density and Aging Behavior of Primary Amino Groups on Afterglow Plasma-Treated Low-Density Polyethylene (LDPE)." Plasma Processes And Polymers **6**: S401-S405.
- Lee Keun, T., J. M. Gaddard and H. J. H. (2009). "Plasma Modification of Polyolefin Surfaces." Packaging Technology and Science **32**: 139-150.
- Lee, K. T., J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss (2009). "Plasma Modification of Polyolefin Surfaces." Packaging Technology And Science **22**(3): 139-150.
- Lei, J. X. and X. Liao (2001). "Surface craft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto low-density polyethylene film through corona discharge in air." Journal of Applied Polymer Science **81**(12): 2881-2887.

Lei, J. X. and X. Liao (2001). "Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge." European Polymer Journal **37**(4): 771-779.

Lei, J. X., X. Liao and J. Gao (2001). "Surface structure of low density polyethylene films grafted with acrylic acid using corona discharge." Journal of Adhesion Science and Technology **15**(8): 993-999.

Leroux F, Campagne C, A. Perwuelz and L. Gengembre (2008). "Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure." Journal of Colloid and Interface Science **328**(2): 412-420.

Leroux, F., C. Campagne, A. Perwuelz and L. Gengembre (2008). "Polypropylene Film Chemical and Physical Modifications by Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment at Atmospheric Pressure." Journal of Colloid and Interface Science **328**: 412-420.

Leroux, F., A. Perwuelz, C. Campagne and N. Behary (2006). "Atmospheric air-plasma treatments of polyester textile structures." Journal Of Adhesion Science And Technology **20**(9): 939-957.

Li, S., K. Han, H. Rong, X. Li and M. Yu (2014). "Surface Modification of Aramid Fibers via Ammonia- Plasma Treatment." Journal of Applied Polymer Science **131**(10).

Lindland, H. T. (2010). "Flame surface treatment." Coatings technology handbook: 343-350.

Little, U., F. Buchanan, E. Harkin-Jones, B. Graham, B. Fox, A. Boyd, B. Meenan and G. Dickson (2009). "Surface modification of poly(epsilon-caprolactone) using a dielectric barrier discharge in atmospheric pressure glow discharge mode." Acta Biomaterialia **5**(6): 2025-2032.

Liu (2003). "Surface modification of microporous polypropylene membranes by the grafting of poly(gammastearyl-L-glutamate)." European Polymer Journal.

Liu, L., Q. Jiang, T. Zhu, X. Guo, Y. Sun, Y. Guan and Y. Qiu (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.

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.

Ma, Z. H., H. S. Han, K. L. Tan, E. T. Kang and K. G. Neoh (1999). "Surface graft copolymerization induced adhesion of polyaniline film to polytetrafluoroethylene film and copper foil." European Polymer Journal **35**(7): 1279-1288.

Martín Martínez, J. M. and A. C. Orgilés Barceló, Eds. (2005). Adhesión. Tecnología y Fundamentos.

Martin, P. M. (2010). Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings.

Martinez-Martinez, M. and M. D. Romero-Sanchez (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.

Martinez, J. M. M. (1988). Adhesión y uniones adhesivas. Red cyted VIII.D: 15-30.

Martinez, J. M. M., Ed. (2001). II Jornadas sobre Adhesivos. Alacant.

Mathot, V. (1994). Calorimetry and thermal analysis of polymers.

Matsunaga, M. and P. J. Whitney (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.

Mikula, M., Z. Jakubikova and A. Zahoranova (2003). "Surface and adhesion changes of atmospheric barrier discharge-treated polypropylene in air and nitrogen." Journal of Adhesion Science and Technology **17**(15): 2097-2110.

Mitchel Shen, A. T. B. (1979). Plasma Polymerization.

Moreno-Couranjou, M., P. Choquet, J. Guillot and H. N. Migeon (2009). "Surface Modification of Natural Vulcanized Rubbers by Atmospheric Dielectric Barrier Discharges Plasma Treatments." Plasma Processes And Polymers **6**: S397-S400.

Morent, R., N. De Geyter, L. Gengembre, C. Leys, E. Payen, S. Van Vlierberghe and E. Schacht (2008). "Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure." European Physical Journal-Applied Physics **43**(3): 289-294.

Morent, R., N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre and E. Payen (2008). "Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces." Surface and Interface Analysis **40**(3-4): 597-600.

Mukhopadhyay, S. and R. Fanguero (2009). "Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites - A Review." Journal of Thermoplastic Composite Materials **22**(2): 135-162.

Navaneetha Pandiyaraj, K., V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, P. Yoganand, S. Balasubramanian and S. Maruthamuthu (2013). "Low Pressure DC Glow Discharge Air Plasma Surface Treatment of Polyethylene (PE) Film for Improvement of Adhesive Properties." Plasma Science & Technology **15**(1): 56-63.

Nersisyan, G. and W. G. Graham (2005). "Fast imaging of an atmospheric pressure glow discharge in helium with a polymer film." IEEE Transactions on Plasma Science **33**(2): 286-287.

Nihlstrand, A., T. Hjertberg and K. Johansson (1997). "Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition. 2. Lacquer adhesion and locus of failure." Polymer **38**(14): 3591-3599.

Nishime, T. M. C., A. Toth, L. R. O. Hein and K. G. Kostov (2012). "Surface characteristics analysis of polypropylene treated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure." 14th Latin American Workshop on Plasma Physics (Lawpp 2011) **370**.

Noeske, M., J. Degenhardt, S. Strudthoff and U. Lommatzsch (2004). "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion." International Journal Of Adhesion And Adhesives **24**(2): 171-177.

Norihiro Inagaki, S. U., Japan (1996). Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization.

Nwankire, C. E. and D. P. Dowling (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.

O'Connell, C., R. Sherlock, M. D. Ball, B. Aszalos-Kiss, U. Prendergast and T. J. Glynn (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.

Odian, G. (2010). Principles of polymerization.

Ogata, K. and K. Terashima (2009). "Development of a Transformable Plasma Device for Materials Processing." Ieee Transactions On Plasma Science **37**(7): 1203-1207.

Okubo Masaaki, Tahara Mitsuru, Saeki Noboru and Y. Toshiaki (2008). "Surface Modification of Fluorocarbon Polymer films for Improved Adhesion Using Atmospheric-Pressure Nonthermal Plasma Graft-Polymerization." Thin Solid Films **51**: 6592-6597.

Pandiyaraj, K. N., V. Selvarajan, R. R. Deshmukh and M. Bousmina (2008). "The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film." Surface & Coatings Technology **202**(17): 4218-4226.

Park, J. K., W. T. Ju, K. H. Paek, Y. H. Kim, Y. H. Choi, J. H. Kim and Y. S. Hwang (2003). "Pre-treatments of polymers by atmospheric pressure ejected plasma for adhesion improvement." Surface & Coatings Technology **174**: 547-552.

Park, S. J. and H. Y. Lee (2005). "Effect of atmospheric-pressure plasma on adhesion characteristics of polyimide film." Journal Of Colloid And Interface Science **285**(1): 267-272.

Pascual, M., R. Sanchis, L. Sanchez, D. Garcia and R. Balart (2008). "Surface Modification of Low Density Polyethylene (LDPE) Film Using Corona Discharge Plasma for Technological Applications." Journal of Adhesion Science and Technology **22**(13): 1425-1442.

Payrow, Pouria Nokken, M. R. and D. e. á. Banu (2011). "Effect of surface treatment on the post-peak residual strength and toughness of polypropylene/polyethylene-blended fiber-reinforced concrete." Journal of composite materials **45**: 2047-2054.

Prat, R., Y. J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki and M. Kodama (2000). "Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge." Polymer **41**(20): 7355-7360.

Press, O. (1998). Polymer Data Handbook.

Quitau, M., M. Wolter and H. Kersten (2009). "Plasma Treatment of Polyethylene Powder Particles in a Hollow Cathode Glow Discharge." Plasma Processes And Polymers **6**: S392-S396.

Raffaele-Addamo, A., E. Selli, R. Barni, C. Riccardi, F. Orsini, G. Poletti, L. Meda, M. R. Massafra and B. Marcandalli (2006). "Cold plasma-induced modification of the dyeing properties of poly(ethylene terephthalate) fibers." Applied Surface Science **252**(6): 2265-2275.

Razavi, A. (2013). Syndiotactic Polypropylene: Discovery, Development, and Industrialization via Bridged Metallocene Catalysts. Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta Ii: Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts. W. Kaminsky. **258**: 43-116.

Reichen, P., A. Sonnenfeld and P. R. von Rohr (2009). "Remote Plasma Device for Surface Modification at Atmospheric Pressure." Plasma Processes And Polymers **6**: S382-S386.

Ren, C. S., K. Wang, Q. Y. Nie, D. Z. Wang and S. H. Guo (2008). "Surface modification of PE film by DBD plasma in air." Applied Surface Science **255**(5): 3421-3425.

Romero-Sanchez, M. D. and J. M. Martín-Martínez (2006). "Surface Modifications of Vulcanized SBR Rubber by Treatment with Atmospheric Pressure Plasma Torch." International Journal of Adhesion and Adhesives **24**: 345-354.

Sancaktar, E., E. Sancaktar and H. Lu (2004). "The effects of excimer laser irradiation on the surface morphology and self-adhesion properties of some engineering polymers as evaluated by ultrasonic welding." Polymer surface modification **3**: 183-242.

Sanchis, M. R., O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia and R. Balart (2007). "Surface modification of a polyurethane film by low pressure glow discharge oxygen plasma treatment." Journal Of Applied Polymer Science **105**(3): 1077-1085.

Sanchis, M. R., O. Calvo, O. Fenollar, D. García and R. Balart (2007). "Surface modification of a polyurethane film by low pressure nitrogen plasma for improved adhesion to polyethylene foam for automotive industry laminates." Plasma Processes and Polymers **4**: 1091-1097.

Sapieha, S., J. Cerny, J. E. Klembergsapieha and L. Martinu (1993). "Corona versus low-pressure plasma treatment-effect on surface-properties and adhesion of polymers." Journal of Adhesion **42**(1-2): 91-102.

Sarantopoulou, E., Z. Kollia, A. C. Cefalas and K. Manoli (2008). "Surface nano/micro functionalization of PMMA thin film by 157 nm irradiation for sensing applications." Applied Surface Science.

Sarra-Bournet, C. Lippitz and S. Turgeon (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.

Saxena, N., C. Prabhavathy, S. De and S. DasGupta (2009). "Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes." Separation And Purification Technology **70**(2): 160-165.

Schultz, J. and M. Nardin (1994). "Theories and Mechanisms of adhesion." Handbook of adhesive technology.: 19-33.

Shahidi, S., M. Ghoranneviss and B. Moazzenchi (2014). "New Advances in Plasma Technology for Textile." Journal of Fusion Energy **33**(2): 97-102.

Shenton, M. J., G. C. Stevens, N. P. Wright and X. Duan (2002). "Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas." Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry **40**(1): 95-109.

Simon, D., J. Liesegang, P. J. Pigram, N. Brack and J. L. Pura (2001). "XPS and surface resistivity measurements of plasma-treated LDPE and ageing effects." Surface And Interface Analysis **32**(1): 148-153.

Socrates, G. (1997). Infrared characteristic group frequencies: tables and charts. Chichester.

Stewart, R., V. Goodship, F. Guild, M. Green and J. Farrow (2005). "Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers." International Journal of Adhesion and Adhesives **25**(2): 93-99.

Stohr, U., A. Dohse, P. Hoppe, A. Gehringer, M. Thomas, C. P. Klages and H. Reinecke (2010). "Porous Photoresist Stamps for Selective Plasma Treatment." Plasma Processes And Polymers **7**(1): 9-15.

Takemura, Y., N. Yamaguchi and T. Hara (2008). "Study on surface modification of polymer films by using atmospheric plasma jet source." Japanese Journal of Applied Physics **47**(7): 5644-5647.

Tang, S., N. Lu, S. W. Myung and H. S. Choi (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.

Taniike, T. and M. Terano (2013). The Use of Donors to Increase the Isotacticity of Polypropylene. Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene. W. Kaminsky. **257**: 81-97.

Temmerman, E., Y. Akishev, N. Trushkin, C. Leys and J. Verschuren (2005). "Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime." Journal of Physics D-Applied Physics **38**(4): 505-509.

Tendero, C. (2005). "Atmospheric pressure plasmas: A review." Spectrochimica Acta Part A.

Tendero, C., T. Christelle, T. Pascal, D. Jean and L. Philippe (2005). "Atmospheric pressure plasmas: A review." Spectrochimica Acta Part B.

Teodoru, S., Y. Kusano, N. Rozlosnik and P. K. Michelsen (2009). "Continuous Plasma Treatment of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) Fibres for Adhesion Improvement." Plasma Processes And Polymers **6**: S375-S381.

Teraoka, F., M. Nakagawa and M. Hara (2006). "Surface modification of poly(L-lactide) by atmospheric pressure plasma treatment and cell response." Dental Materials Journal **25**(3): 560-565.

Thurston, R. M., J. D. Clay and M. D. Schulte (2007). "Effect of atmospheric plasma treatment on polymer surface energy and adhesion." Journal of Plastic Film & Sheeting **23**(1): 63-78.

Tran, N. D., N. K. Dutta and N. R. Choudhury (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.

Troughton, M. J. (2008). Handbook of Plastic Joining 2nd Edition.

Turney, K. and W. W. Harrison (2006). "Corona discharge secondary ionization of laser desorbed neutral molecules from a liquid matrix at atmospheric pressure." Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **61**(6): 634-641.

Urbanial-Domagala, W. (2011). "Pretreatment of Polypropylene films for following technological processes, part 2: The use of low temperature plasma method." Journal Of Applied Polymer Science **122**: 2529-2541.

Urushihara, Y. and T. Nishino (2009). "Surface properties of O-2-plasma-treated thermoplastic fluoroelastomers under mechanical stretching." Polymer **50**(14): 3245-3249.

Waldemar, F. M., D. Martins, F. M. Fúcio, M. S and W. S. Wiggers (2010). "Flame Surface Treatment of Polyamide 11 Tubes for the Deposition of Biomedical Hydrophilic Coatings." Polímeros **20**: 205-209.

Walsh, J. L., D. X. Liu, F. Iza, M. Z. Rong and M. G. Kong (2010). "Contrasting characteristics of sub-microsecond pulsed atmospheric air and atmospheric pressure helium-oxygen glow discharges." Journal Of Physics D-Applied Physics **43**(3).

- Wang, A. X., J. Z. Gao, L. Yuan and W. Yang (2009). "Synthesis and Characterization of Polymethylmethacrylate by Using Glow Discharge Electrolysis Plasma." Plasma Chemistry And Plasma Processing **29**(5): 387-398.
- Wang, C. and C. Wang (2010). "Surface Pretreatment of Polyester Fabric for Ink Jet Printing with Radio Frequency O-2 Plasma." Fibers and Polymers **11**(2): 223-228.
- Wang, C. Q. and X. N. He (2006). "Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge." Surface & Coatings Technology **201**(6): 3377-3384.
- Wang, H., X. Z. Sun and P. Seib (2002). "Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate." Journal of Applied Polymer Science **84**(6): 1257-1262.
- Wanke, C. H., L. G. Barbosa, J. V. M. Huebner, F. Horowitz, R. S. Mauler and R. V. B. de Oliveira (2012). "Hydrophobic Regeneration of Polypropylene with VUV and Plasma Treatments." Polimeros-Ciencia E Tecnologia **22**(2): 158-163.
- Waugh, D. G., J. Lawrence and C. D. e. á. Walton (2009). "On the effects of using c02 and F-2 lasers to modify the wettability of a polymeric biomaterial." Optics and laser technology **42**: 347-356.
- Wei, Q. F., Q. Li, X. Q. Wang, F. L. Huang and W. D. Gao (2006). "Dynamic water adsorption behaviour of plasma-treated polypropylene nonwovens." Polymer Testing **25**(5): 717-722.
- Wertheimer, M. R. and R. Bartnikas (1997). Degradation effects of plasma and corona on polymers. Plasma Processing of Polymers. R. F. P. F. F. Dagostino. Dordrecht, Springer. **346**: 435-450.
- Wiegemann, M. and B. Watermann (2003). "Peculiarities of barnacle adhesive cured on non-stick surfaces." Journal of Adhesion Science and Technology **17**(14): 1957-1977.
- Won, D. S., T. K. Kim and W. G. Lee (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.
- Wong, C. S., H. P. Lem, B. T. Goh and C. W. Wong (2009). "Electroless Plating of Copper on Polyimide Film Modified by 50 Hz Plasma Graft Polymerization with 1-Vinylimidazole." Japanese Journal Of Applied Physics **48**(3).
- Yamada, K., J. Kimura and M. Hirata (2003). "Autohesive properties of polyolefins photografted with hydrophilic monomers." Journal Of Applied Polymer Science **87**(14): 2244-2252.
- Yanagisawa, Y. and Y. Yoshioka (2009). "Remote Surface Modification of Plastics by Atmospheric Barrier Discharge." Electrical Engineering in Japan **167**: 303-308.
- Yang, J., G. X. Shi, J. Z. Bei, S. G. Wang, Y. L. Cao, Q. X. Shang, G. G. Yang and W. J. Wang (2002). "Fabrication and surface modification of macroporous poly(L-lactic acid) and poly(L-lactic-co-glycolic acid) (70/30) cell scaffolds for human skin fibroblast cell culture." Journal of Biomedical Materials Research **62**(3): 438-446.
- Yang, S. and M. C. Gupta (2004). "Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source." Surface & Coatings Technology **187**(2-3): 172-176.
- Yang, S. J. and H. Yin (2007). "Two atmospheric-pressure plasma sources for polymer surface modification." Plasma Chemistry And Plasma Processing **27**(1): 23-33.

Yousefi, H. R., M. Ghoranneviss, A. R. Tehrani and S. Khamseh (2003). "Investigation of glow discharge plasma for surface modification of polypropylene." Surface and Interface Analysis **35**(12): 1015-1017.

Zanini, S., C. Riccardi, E. Grimoldi, C. Colombo, A. M. Villa, A. Natalello, P. Gatti-Lafranconi, M. Lotti and S. M. Doglia "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.

Zenkiewicz, M., J. Richert, P. Rytlewski and K. Moraczewski (2009). "Some Effects of Corona Plasma Treatment of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposite Films." Plasma Processes And Polymers **6**: S387-S391.

Zhang, S. Z., C. Cheng, Y. Lan and Y. D. Meng (2009). "A Comparative Study of Hydrophilic Modification of Polypropylene Membranes by Remote and Direct Ar Plasma." Plasma Science & Technology **11**(5): 576-581.

Zhang, Y. L., X. H. Ren, S. C. Liu, J. W. Dai, L. L. Hao and Q. Y. Jiang (2007). "Overexpression of GRF encapsulated in PLGA microspheres in animal skeletal muscle induces body weight gain." Animal Biotechnology **18**(3): 163-175.

Zhou, Z., X. Liu, B. Hu, J. Wang, D. Xin, Z. Wang and Y. Qiu (2011). "Hydrophobic surface modification of ramie fibers with ethanol pretreatment and atmospheric pressure plasma treatment." Surface & Coatings Technology **205**(17-18): 4205-4210.

Zou, J., Y. C. Zhang, J. N. Huang, H. Y. Wu and Y. P. Qiu (2009). Preparation and Properties of PP/PLA/multiwall Carbon Nanotube Composites Filaments Obtained by Melt Compounding. Eco-Materials Processing and Design X. H. Y. J. F. S. T. L. S. W. Kim. Stafa-Zurich, Trans Tech Publications Ltd. **620-622**: 465-468.

VII. APÉNDICES.

1. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.- Propiedades físicas del polipropileno.	28
Tabla 2.- Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma.....	49
Tabla 3.- Resumen comparativo de las principales características de las distintas técnicas de plasma utilizadas en modificación superficial de polímeros mediante funcionalización.....	54
Tabla 4.- Características físicas del polipropileno utilizado.	71
Tabla 5.- Propiedades de los líquidos de contacto.	72
Tabla 6.- Ficha técnica del adhesivo utilizado: "Poliuretano 801 gris".....	72
Tabla 7.- Ficha técnica del equipo de plasma, Plasma Jet RD 1004.	75
Tabla 8.- Características técnicas del equipo DSC.....	79
Tabla 9.- Características técnicas del equipo TGA.....	80
Tabla 10.- Características técnicas del equipo DMA.	81
Tabla 11.- Características técnicas del equipo FTIR-ATR.....	82
Tabla 12.- Características del microscopio electrónico de barrido PHENOM.	84
Tabla 13. Bandas de absorción para el espectro FTIR-ATR del polipropileno.....	95
Tabla 14.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el polipropileno sin tratar en función del líquido utilizado.	96
Tabla 15.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 6 mm.	97
Tabla 16.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 6 mm.	99
Tabla 17.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 10 mm.	101
Tabla 18.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 10 mm.	102
Tabla 19.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 14 mm.	104
Tabla 20.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 14 mm.	105

Tabla 21.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una altura de 20 mm.....	107
Tabla 22.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PP en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 20 mm.	108
Tabla 23.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PP sin tratar.....	114
Tabla 24.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad variable.....	114
Tabla 25.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad variable.....	116
Tabla 26.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad variable.....	118
Tabla 27.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad variable.....	120
Tabla 28.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 14 mm y velocidad variable.....	122
Tabla 29.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 14 mm y velocidad variable.....	123
Tabla 30.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 20 mm y velocidad variable.....	125
Tabla 31.- Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 20 mm y velocidad variable.....	126
Tabla 32.- Media de la pérdida de masa en % de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla diferentes y una velocidad de pasada variable.....	142
Tabla 33.- Media de la pérdida de masa en % de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla diferentes y una velocidad de pasada variable.....	144
Tabla 34.- Composición de la superficie del polipropileno (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas en atmósfera de aire a distintas distancias y velocidades de tratamiento.....	184

Tabla 35.- Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C1s para una muestra de polipropileno sin tratamiento y muestras tratadas en atmósfera de aire a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. 190

Tabla 36.- Composición de la superficie del polipropileno (% atómico) obtenido mediante análisis XPS de una muestra sin tratamiento y de muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno a distintas distancias y velocidades de tratamiento. 194

Tabla 37.- Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C1s para una muestra de polipropileno sin tratamiento y muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno a distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. 198

2. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.- Molécula de propeno.	24
Figura 2.- Mecanismo de polimerización del polipropileno.	24
Figura 3.- Estructura 3D del polipropileno. Color rojo: Carbono; color amarillo: Hidrógeno.....	24
Figura 4.- Adición cabeza-cola del propileno en la cadena principal.	25
Figura 5.- Adición cola-cola del propileno en la cadena principal.....	25
Figura 6.- Estereoisómeros de polipropileno.	26
Figura 7.- Producción de Plásticos (1950-2013).....	32
Figura 8.- Consumo de plásticos por regiones (2013).	33
Figura 9.- Producción europea de polímeros (2013).	33
Figura 10.- Polímeros por sector de aplicación en Europa sobre 46.3 MTn. (2013).	34
Figura 11.- Producción y consumo de PP en el mundo (2013).	34
Figura 12.- Modelo de adhesión mecánica.	37
Figura 13.- Modelo de adhesión eléctrica.	37
Figura 14. Modelo de adhesión por difusión.	38
Figura 15.- Fuerzas de cohesión y adhesión.	40
Figura 16. Modos de fallo de una unión adhesiva.	40
Figura 17.- Efectos de modificación superficial del plasma.	47
Figura 18.- Principio de funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o plasma a baja presión.	51
Figura 19.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga corona.	52
Figura 20.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica.	52
Figura 21.- Principio de funcionamiento de una boquilla de un sistema de plasma atmosférico.	53
Figura 22.- Tratamiento del plasma atmosférico en superficies distintas "PLASMA TREAT", GmbH.	57
Figura 23.- Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.	68
Figura 24.- Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico (esquema Plasmatreat GmbH).	73
Figura 25.- Fotografía del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.	74
Figura 26.- Goniómetro óptico EASYDROP STANDARD.	76
Figura 27.- Dimensiones de las probetas de pelado en "T" según la normativa.	87

Figura 28.- Vistas de la colocación de las muestras en 2D y simulación de las muestras en 3D.	87
Figura 29.- Termograma (DSC) de la muestra de polipropileno.	92
Figura 30.- Análisis termo dinámico-mecánico DMA de la muestra de polipropileno.	93
Figura 31.- Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra de polipropileno.	94
Figura 32.- Espectro por FTIR-ATR de la muestra del polipropileno.	95
Figura 33.- Imágenes de las gotas de cada líquido de medida sobre la superficie del polipropileno.	97
Figura 34.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 6 mm.	98
Figura 35.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una distancia de 6 mm.	100
Figura 36.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 10 mm.	101
Figura 37.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una distancia de 10 mm.	103
Figura 38.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 14 mm.	105
Figura 39.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una distancia de 14 mm.	106
Figura 40.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de aire y para una distancia de 20 mm.	107
Figura 41.- Variación del ángulo de contacto en la superficie de PP para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma con atmósfera de nitrógeno y para una altura de 20 mm.	109
Figura 42. Variación de la disminución de los ángulos de contacto (%) en atmósferas de nitrógeno y aire, con distintas velocidades de pasada y 6 mm de distancia tobera/sustrato de PP.	111
Figura 43. Variación de la disminución de los ángulos de contacto (%) en atmósferas de nitrógeno y aire, con distintas velocidades de pasada y 20 mm de distancia tobera/sustrato de PP.	112
Figura 44. Aspecto físico de la llama de plasma generada en la tobera: (a) con atmósfera de aire y (b) con atmósfera de nitrógeno.	113

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 PP tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad variable.	115
Figura 46.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PP tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad variable.	117
Figura 47.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad variable.	118
Figura 48.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad variable.	120
Figura 49.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 14 mm y velocidad variable.	123
Figura 50.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^d) y dispersiva (γ_s^p), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 14 mm y velocidad variable.	124
Figura 51.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 20 mm y velocidad variable.	126
Figura 52.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 20 mm y velocidad variable.	127
Figura 53.- Incremento en porcentaje, de la energía superficial total (γ_s) para una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.	128
Figura 54.- Incremento en porcentaje de la energía superficial total (γ_s) para una distancia de 20 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.	129
Figura 55.- Incremento en porcentaje, de la componente polar (γ_s^p) para una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.	130
Figura 56.- Incremento en porcentaje, de la componente polar (γ_s^p) para una distancia de 20 mm y velocidades de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s.	130
Figura 57.- Gráfico de la variación de la energía superficial total (γ_s) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de aire.	132
Figura 58.- Gráfico de la variación de la energía superficial total (γ_s) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno.	133
Figura 59.- Gráfico de la variación de la componente polar (γ_s^p) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de aire.	134

Figura 60.- Gráfico de la variación de la componente polar (γ_s^p) visto en 3D para las distintas condiciones de aplicación del plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno.	135
Figura 61.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.	137
Figura 62.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.	137
Figura 63.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.	138
Figura 64.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.	138
Figura 65.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 14 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.	139
Figura 66.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 14 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.	139
Figura 67.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 20 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire.	140
Figura 68.- Imagen obtenida con la cámara termográfica a una distancia de 20 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno.	140
Figura 69.- Pérdida de masa en porcentaje para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire.	143
Figura 70.- Pérdida de masa en porcentaje para las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno.	144
Figura 71.- Micrografía de la superficie de polipropileno sin tratamiento de plasma atmosférico (500 x).	146
Figura 72.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).	147
Figura 73.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).	148
Figura 74.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).	148
Figura 75.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).	149
Figura 76.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).	150
Figura 77.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).	150
Figura 78.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).	151

Figura 79.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x)..	152
Figura 80.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).	152
Figura 81.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).	153
Figura 82.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).	154
Figura 83.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).	154
Figura 84.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s (500 x).	155
Figura 85.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s (500 x).	156
Figura 86.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 700 mm/s (500 x).	156
Figura 87.- Micrografía de la superficie de polipropileno tratado con plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 1000 mm/s (500 x).	157
Figura 88.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP sin tratar (escala: 20µm x 20µm).....	159
Figura 89.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20µm x 20µm).	159
Figura 90.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20µm x 20µm).	160
Figura 91.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20µm x 20µm).	161
Figura 92.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20µm x 20µm).	161

Figura 93.- Rugosidad de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s..... 162

Figura 94.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20µm x 20µm). 163

Figura 95.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de aire a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20µm x 20µm). 164

Figura 96.- Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s. (escala: 20µm x 20µm). 165

Figura 97. - Imagen en 3D obtenida mediante AFM, de la superficie de la muestra de PP con tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia y velocidades de pasada de 700 y 1000 mm/s. (escala: 20µm x 20µm). 165

Figura 98.- Rugosidad de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada de 100, 300, 700 y 1000 mm/s..... 166

Figura 99.- Perfil de rugosidad de la superficie de PP sin tratar. (Escala 20µm x 20µm). 167

Figura 100.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm. (Escala 20µm x 20µm). 168

Figura 101.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 6 mm. (Escala 20µm x 20µm). 169

Figura 102.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 10 mm. (Escala 20µm x 20µm). 171

Figura 103.- Perfil de rugosidades de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a diferentes velocidades de pasada y para una distancia sustrato/boquilla de 10 mm. (Escala 20µm x 20µm). 172

Figura 104.- Comparación de los espectros FTIR-ATR de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a distintas distancias sustrato/boquilla y velocidades de pasada con la muestra sin tratamiento. 175

Figura 105.- Comparación en % de los enlaces CH₂ y C=O de la muestra sin tratamiento y las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire en distintas condiciones de tratamiento: a) 10 mm, 300 mm/s, b) 10 mm, 100 mm/s, c) 6 mm, 300 mm/s, d) 6 mm, 100 mm/s. 176

Figura 106.- Comparación de los espectros FTIR-ATR de las muestras de polipropileno tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a distintas distancias sustrato/boquilla y velocidades de pasada con la muestra sin tratamiento. 177

Figura 107.- Comparación en % de los enlaces CH ₂ y C=O de la muestra sin tratamiento y las muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno en distintas condiciones de tratamiento: a) 10 mm, 300 mm/s, b) 10 mm, 100 mm/s, c) 6 mm, 300 mm/s, d) 6 mm, 100 mm/s.....	178
Figura 108.- Espectro XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno sin tratamiento.	180
Figura 109.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.....	181
Figura 110.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de aire a una distancia de 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.....	183
Figura 111.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno sin tratar.	186
Figura 112.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 6 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.....	187
Figura 113.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 10 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.....	188
Figura 114.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 6 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.....	191
Figura 115.- Espectros XPS de baja resolución de la muestra de polipropileno con tratamiento atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia de 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s.....	193
Figura 116.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 6 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.....	196
Figura 117.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C1s para la muestra de polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a 10 mm de distancia entre boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 y 300 mm/s.....	197
Figura 118.- Fuerza máxima de la unión adhesiva obtenida en los ensayos de pelado en “T” en función del tiempo de curado del adhesivo.....	203
Figura 119.- Variación de la fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T” de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada.....	205
Figura 120.- Variación de la fuerza obtenida en el ensayo de pelado en “T” de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y distintas velocidades de pasada.....	206

Figura 121.- Variación de la resistencia a la cizalla del ensayo de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y distintas velocidades de pasada. 207

Figura 122.- Variación de la fuerza obtenida en el ensayo de cizalla de probetas tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm y distintas velocidades de pasada. 209

Figura 123.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, sin pretratamiento de plasma atmosférico. 211

Figura 124.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, con tratamiento de plasma atmosférico (atmósfera de aire, distancia tobera/sustrato 6 mm y 700 mm/s de velocidad de pasada). 211

Figura 125.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de pelado en T, con tratamiento de plasma atmosférico (atmósfera de aire, distancia tobera/sustrato 14 mm y 700 mm/s de velocidad de pasada). 211

Figura 126.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de cizalla, sin pretratamiento de plasma atmosférico (probeta 25x25 mm). 212

Figura 127.- Macroscopía de la superficie de la muestra PP/PP tras el ensayo de cizalla, con pretratamiento de plasma atmosférico (atmósfera de aire, distancia tobera/sustrato 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada). 212

Figura 128.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva PP/PP sin pretratamiento de plasma atmosférico. Rotura de tipo adhesivo (50X)..... 213

Figura 129.- Micrografía de la “morfología lisa” del adhesivo de poliuretano. Rotura de tipo adhesivo (500X). 214

Figura 130.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva PP/PP con pretratamiento de plasma atmosférico. Rotura de tipo cohesivo (50X). 215

Figura 131.- Micrografía de la “morfología rugosa” del adhesivo de poliuretano. Rotura de tipo cohesivo (500X)..... 215

Figura 132.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva PP/PP con pretratamiento de plasma atmosférico. Rotura de tipo mixto (50X)..... 216

Figura 133.- Micrografía de la “morfología mixta” del adhesivo de poliuretano (500X)..... 217

Figura 134.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire. 221

Figura 135.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de nitrógeno. 222

Figura 136.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire. 224

Figura 137.- Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de nitrógeno. 224

Figura 138.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma

atmosférico en atmósfera de aire a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada.	227
Figura 139.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada.	227
Figura 140.- Variación de la componente polar (γ_s^p) sobre superficies de polipropileno tratado con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.	230
Figura 141.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada.	230
Figura 142.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 300 mm/s de velocidad de pasada.	231
Figura 143.- Variación de la componente polar (γ_s^p) sobre superficies de polipropileno tratado con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.	233